

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Marcos Vinícios Barp

**EXCITAÇÃO ROTACIONAL MOLECULAR POR  
IMPACTO DE PÓSITRONS**

Florianópolis

2018



Marcos Vinícios Barp

**EXCITAÇÃO ROTACIONAL MOLECULAR POR  
IMPACTO DE PÓSITRONS**

Dissertação submetido ao Programa  
de Pós-Graduação em Física para a  
obtenção do Grau de Mestre em Física.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina:  
Prof. Dr. Felipe Arretche

Florianópolis

2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Barp, Marcos Vinícios  
Excitação Rotacional Molecular por Impacto de  
Pósitrons / Marcos Vinícios Barp ; orientador,  
Felipe Arretche, 2018.  
109 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e  
Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física,  
Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

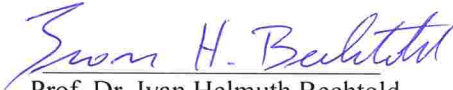
1. Física. 2. Seção de choque rotacional. 3.  
Pósitron. 4. Moléculas tetraédricas. 5. Nitrogênio  
molecular. I. Arretche, Felipe. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Física. III. Título.

Marcos Vinícios Barp

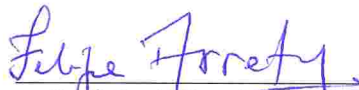
**Excitação Rotacional Molecular por Impacto de Póstrons**


Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de MESTRE EM FÍSICA na área de concentração Física Atômica e Molecular e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Física.

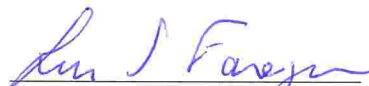
Florianópolis, 27 de julho de 2018.


  
Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

  
Prof. Dr. Felipe Aretche  
(presidente) - UFSC/FSC

  
Prof. Dr. Ezequiel Costa  
Siqueira  
(membro externo) - UTFPR

  
Prof. Dr. Lucio Sartori  
Farenzena  
(membro titular) - UFSC/FSC

  
Prof. Dr. Jorge Douglas  
Massayuki Kondo  
(membro suplente) -  
UFSC/FSC



À minha família.





## AGRADECIMENTOS

Destino, neste espaço, meu muito obrigado aos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conclusão desta etapa. Em especial, agradeço:

Ao Prof. Felipe Arretche, orientador, mentor e amigo. O qual ensinou a mim, e ao grupo de pesquisa, a lidar com fatos do mundo acadêmico que não estão no manual. Muito obrigado pela orientação e pelo suporte;

Aos professores que contribuíram para minha formação. Em particular ao Prof. Ivan Bechtold pelo apoio ao Grupo de Física Atômica e Molecular;

Aos servidores que cooperam para o funcionamento do departamento, principalmente ao Antônio Marcos Machado;

À minha família, pelo carinho, suporte e confiança. Agradecimento e admiração à Edite, Cátia, Francisco, Ado e Elio. Muito obrigado, de coração;

À Juliana, por seu companheirismo, amizade e carinho;

Aos amigos e colegas do departamento de física. Principalmente ao amigo Eliton Seidel pelas discussões e parceria, da mesma forma agradeço ao amigo Adolfo Scheidt pelo chimarrão e o acordeon. Ao Eduardo, Leandro, Wagner, ... , e todos os astrofísicos. À Larissa, Michelle, ..., e todos da física experimental. Ao João Pedro (JP), João Saldanha, ..., e todos da física matemática.

Aos outros e outras que foram importante de alguma forma, deixo meu muito obrigado;

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela contribuição financeira.



*“A great deal of my work is just playing  
with equations and seeing what they give.”*

(Paul Adrien Maurice Dirac, 1933)



## RESUMO

Seções de choque rotacionais de moléculas por impacto de pósitrons de baixa energia é o tema deste trabalho. Em especial, desenvolvemos um modelo de espalhamento baseado na primeira aproximação de Born juntamente com um potencial espalhador advindo da formulação multipolar. Escolhemos as moléculas  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$  como sistemas modelo para ilustrar a teoria aplicada. Obtivemos expressões analíticas para transições de octopolo e hexadecapolo nas formulações de momento relativo e de ondas parciais. A dependência das seções de choque com os momentos multipolares e com a energia da partícula incidente é explicitamente obtida. A comparação com o modelo *ab initio* disponível na literatura apresenta bom acordo para pósitron- $\text{CH}_4$ . Concomitantemente, apresentamos seções de choque de excitação rotacional de  $\text{N}_2$  por pósitrons de 1 a 10 eV. As seções de choque foram calculadas na aproximação rotacional adiabática com a aplicação do formalismo de muitos corpos conhecido como método Schwinger multicanal. Para a transição quadrupolar, os resultados apresentam um acordo fortuito com o cálculo *rovibrational close-coupling* e são maiores em magnitude quando comparados com outros métodos que consideram a aproximação de rotor rígido. A convergência do tratamento estático e estático com polarização sugere que a dependência da polarização para a transição de hexadecapolo pode ser negligenciada, ao menos para moléculas diatômicas homonucleares.

**Palavras-chave:** Excitação rotacional. Seção de choque. Pósitrons. Moléculas tetraédricas. Nitrogênio molecular.



## ABSTRACT

Rotational cross sections of molecules caused by low energy positron impact is the subject of this work. In special, we developed a scattering model to compute rotational excitation of tetrahedral molecules, it is based on the Born approximation combined to multipole formulation for the scattering potential. We have chosen the  $\text{CH}_4$  and  $\text{CF}_4$  molecules as model systems to illustrate the theory. We obtained analytical expressions for octupole and hexadecapole transitions in relative momentum and partial waves formulations. The dependence of the cross sections on the molecular multipole moments, as well as the incident particle energy is directly identified. Comparison to the *ab initio* results found in literature exhibits good agreement for positron- $\text{CH}_4$  rotational cross sections. Concomitantly, we presented the rotational excitation cross sections of  $\text{N}_2$  by positron impact from 1 to 10 eV. The cross sections were computed in the adiabatic rotational approximation within the many-body formalism of the Schwinger multichannel method. To the transition due to quadrupole, our results show fortuitous agreement with previous rovibrational close-coupling calculation and are higher in magnitude when compared to other similar calculations performed within the rigid rotor approximation. The convergence of static and static plus polarisation treatments suggests that dependence of polarisation for hexadecapole transitions may be neglected, at least for homonuclear diatomic molecules.

**Keywords:** Rotational excitation. Cross section. Positrons. Tetrahedral molecules. Molecular nitrogen.





## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representação pictórica da distribuição de carga do metano. A origem das coordenadas coincide com o carbono central. Os eixos rotacionais  $C_3$  e  $C_2$  estão ligados às regras de seleção para a excitação rotacional. .... 35
- Figura 2 Representação ilustrativa para o cálculo da seção de choque rotacional através do momento relativo. Os vetores de onda final e inicial são  $\vec{k}_f$  e  $\vec{k}_i$ , respectivamente. O vetor relativo  $\vec{\xi} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  e o ângulo entre os vetores de onda inicial e final  $\theta$  também são mostrados. .... 41
- Figura 3 Seções de choque rotacionais em unidades de  $a_0^2$  como função da energia incidente da partícula em  $eV$ . Para  $CF_4$ , a linha sólida representa a transição de octopolo ( $0 \rightarrow 3$ ) e a linha traço-ponto as relativas ao hexadecapolo ( $0 \rightarrow 4$ ). Para  $CH_4$ , a transição de octopolo é representada pela linha tracejada e a transição de hexadecapolo pela linha pontilhada. O sub-gráfico representa o citado acima, porém para energias até  $5.0 eV$ . As linhas pontilhadas verticais representam a abertura do canal vibracional para ambas moléculas  $CF_4$  ( $0.0539 eV$ ) e  $CH_4$  ( $0.1619 eV$ ). .... 45
- Figura 4 Decomposição de ondas parciais da seção de choque rotacional octopolar para  $CH_4$  até  $0.05 eV$ . Linha sólida representa a contribuição de todas ondas parciais. As ondas parciais são representadas por  $(l_i : l_f)$ :  $(2 : 1)$  linha tracejada;  $(1 : 2)$  linha tracejada com quadrados;  $(3 : 0)$  linha pontilhada;  $(0 : 3)$  linha pontilhada com quadrados;  $(4 : 1)$  linha traço-ponto;  $(1 : 4)$  linha traço-ponto com quadrados. .... 46
- Figura 5 Mesma legenda da figura 4, porém para energia longe da abertura do canal rotacional. .... 48
- Figura 6 A decomposição em ondas parciais para seção de choque rotacional hexadecapolar de  $CH_4$  é apresentada até  $0.1 eV$ . A notação para os pares  $(l_i : l_f)$  é a mesma empregada na figura 4. Linha sólida representa a contribuição de todas ondas parciais.  $(2 : 2)$  linha traço-ponto;  $(3 : 1)$  linha tracejada;  $(1 : 3)$  linha tracejada com quadrados;  $(4 : 0)$  linha pontilhada. .... 49
- Figura 7 A decomposição de ondas parciais para seção de choque rotacional de  $CH_4$  é apresentada até  $5.0 eV$ . A notação para os pares  $(l_i : l_f)$  é a mesma da figura 4. Linha sólida representa a con-

tribuição de todas ondas parciais. (2 : 2) linha traço-ponto; (3 : 1) linha tracejada; (1 : 3) linha tracejada com quadrados. (3 : 3) linha pontilhada com círculos; (4 : 2) linha tracejada com triângulos; (2 : 4) linha tracejada com triângulos invertidos; (4 : 0) linha pontilhada; (0 : 4) linha pontilhada com quadrados..... 50

Figura 8 Seções de choque de octopolo comparadas com outros modelos de espalhamento para elétrons. Neste gráfico consideramos os valores máximo (TURNER et al., 1964) ( $\Omega_{max} = 8.3 ea_0^3$ ) e mínimo (SINAI, 1964) ( $\Omega_{min} = 2.08 ea_0^3$ ) para o momento de octopolo disponíveis na literatura. Linha tracejada com rótulos representa nosso resultados para  $\Omega_{max}$  e  $\Omega_{min}$ ; A linha tracejada entre esses é o valor escolhido para este trabalho. Linha traço-ponto de (JAIN; THOMPSON, 1984); linha traço-ponto com quadrados representa (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990); losango são os dados de (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989). ..... 51

Figura 9 Seções de choque de octopolo comparadas com outros modelos de espalhamento para pósitrons desde a abertura do canal até 1 eV. Neste gráfico consideramos os valores máximo (TURNER et al., 1964) ( $\Omega_{max} = 8.3 ea_0^3$ ) e mínimo (SINAI, 1964) ( $\Omega_{min} = 2.08 ea_0^3$ ) para o momento de octopolo disponíveis na literatura. Linha tracejada com rótulos representa nosso resultados para  $\Omega_{max}$  e  $\Omega_{min}$ ; A linha tracejada entre esses é o valor escolhido para este trabalho. Linha sólida é a seção de choque de (JAIN; THOMPSON, 1984). O sub-gráfico representa o mesmo, porém para energias até 5 eV. .. 52

Figura 10 Seções de choque para transição de hexadecapolo. Nossos resultados são representados pela linha pontilhada para  $\Phi_{min} = 11.4 ea_0^4$  (como na tabela 2) e por  $\Phi_{max} = 20.57 ea_0^4$  de (TURNER et al., 1964). A linha cheia e ponto-traço são de (JAIN; THOMPSON, 1984), respectivamente, para pósitrons e elétrons. Exclusivamente para elétrons, linha traço-ponto com quadrados representa (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990) e losango são os dados de (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989). ..... 54

Figura 11 Convergência das inserções  $k$  ( $\sigma^k$ ) e  $3dk$  ( $\sigma^{3dk}$ ) para o cálculo de seções de choque de excitação rotacional considerando as transições  $0 \rightarrow 2$  e  $0 \rightarrow 4$  nas aproximações estática (ST) e estática com polarização (SP). Legendas são: linhas tracejadas, ST; linhas cheias, SP ; quadrados,  $\sigma^k$ ; triângulos,  $\sigma^{3dk}$ . ..... 65

Figura 12 Comparação com outros cálculos para transição rotacional  $0 \rightarrow 2$ . Legendas são: linha cheia e tracejada, SP e ST para SMC; linha traço-ponto, nosso cálculo PCOP; linha cheia com cír-

culos, SF-RCC de (VALLE; GIANTURCO, 2005); linha pontilhada, LFCC de (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991) e linha cheia com losango, RVCC de (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015). . . . .	68
Figura 13 Comparação com outros cálculos para transição rotacional $0 \rightarrow 4$ . As legendas são idênticas à da figura 12. . . . .	70



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Constantes rotacionais ( $B_0$ ), limiares rotacionais e menor valor para excitação vibracional para $\text{CH}_4$ e $\text{CF}_4$ . Constantes rotacionais de (HERZBERG, 1966) e (LOLCK, 1981). Frequências vibracionais foram obtidas de (SHIMANOUCI, 1972). . . . .	38
Tabela 2	Momentos multipolares para $\text{CH}_4$ e $\text{CF}_4$ usados neste trabalho. Para $\text{CH}_4$ , os valores de $\Omega$ foram extraídos de (ISNARD; ROBERT; GALATRY, 1976), enquanto os valores de $\Phi$ vêm de (COHEN; BIRNBAUM, 1977). Os valores de $\Omega$ e $\Phi$ para $\text{CF}_4$ foram obtidos de (BIRNBAUM; COHEN, 1976). . . . .	39
Tabela 3	Funções de base gaussianas cartesianas usadas neste trabalho. O conjunto de base foi extraído de (NETO et al., 2005). Originalmente sua estrutura era dada por 5s3p2d, porém, para o espalhamento foram adicionadas uma função do tipo p e uma tipo d para a melhor descrição do processo colisional. . . . .	62
Tabela 4	Momento de quadrupolo referente ao conjunto de funções de base da tabela 3 comparado com os dados teóricos e o valor experimental. O dado experimental foi reportado por (GRAHAM; IMRIE; RAAB, 1998). Os dados teóricos são o cálculo numérico Hartree-Fock de (SUNDHOLM; PYYKKO; LAAKSONEN, 1985) e o <i>coupled cluster singles and doubles</i> (CCSD) de (HALKIER; CORIANI; JORGENSEN, 1998). . . . .	63
Tabela 5	Componentes do tensor de polarizabilidade para o conjunto de funções de base da tabela 3 comparadas com o cálculo CI (LANGHOFF; BAUSCHLICHER; CHONG, 1983) e o dado experimental de (BRIDGE; BUCKINGHAM, 1966). . . . .	64
Tabela 6	Valores energéticos para a abertura dos canais rotacional, vibracional, de formação de positrônio e ionização. . . . .	87
Tabela 7	Valores energéticos para a abertura dos canais rotacional referentes às transições de octopolo ( $0 \rightarrow 3$ ) e hexadecapolo ( $0 \rightarrow 4$ ) para $\text{CH}_4$ e $\text{CF}_4$ , além dos valores para transições devido ao quadrupolo ( $0 \rightarrow 2$ ) e hexadecapolo ( $0 \rightarrow 4$ ) para $\text{N}_2$ . As constantes rotacionais para estes sistemas também constam. . . . .	87
Tabela 8	Expressões explícitas para a integral de onda plana na formulação de momento relativo para $l = 3$ e $l = 4$ . . . . .	92



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CH <sub>4</sub>	Metano
CF <sub>4</sub>	Tetrafluorometano
N <sub>2</sub>	Nitrogênio molecular
H <sub>2</sub>	Hidrogênio molecular
K	Kelvin
keV	Quilo elétron-Volt
BF	Referencial do corpo
LF	Referencial de laboratório
eV	Elétron-Volt
Td	Tetraédrica
C	Carbono
H	Hidrogênio
F	Flúor
meV	Mili elétron-Volt
<i>i. e.</i>	<i>id est</i> (Ou seja)
SMC	Método Schwinger multicanal
PVS	Princípio variacional de Schwinger
CGF	Funções gaussianas cartesianas
ARA	Aproximação rotacional adiabática
RHF	Hartree-Fock restrito.
UHF	Hartree-Fock irrestrito.
CCSD	<i>Coupled cluster singles and doubles</i>
CI	Configuração de interação
BSBA	<i>Basis set Born approximation</i>
ST	estática
SP	estática com polarização
PCOP	<i>Parameter-free positron-correlation-polarization</i>
MCF	Método de frações continuadas
LFCC	<i>Lab-frame close-coupling</i>
SF-RCC	<i>Space frame-rotational close-coupling</i>
RVCC	<i>Rovibrational close-coupling</i>
$E_h$	Hartree

K Kelvin



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\varphi$	Letra grega variada fi
$\Phi$	Letra grega fi maiúscula
$\Upsilon$	Letra grega upsilon maiúscula
$\Psi$	Letra grega psi maiúscula
$\Omega$	Letra grega ômega maiúscula
$\int$	Integral
$\Sigma$	Somatório
$\rho$	Letra grega rô minúscula
$\gg$	Muito maior que
$\infty$	Infinito
$\delta$	Letra grega delta minúscula
$\alpha$	Letra grega alfa minúscula
$\beta$	Letra grega beta minúscula
$\gamma$	Letra grega gama minúscula
$\pi$	Letra grega pi minúscula
$\Delta$	Letra grega delta maiúscula
$\mu$	Letra grega mi minúscula
$\theta$	Letra grega teta minúscula
$\xi$	Letra grega csi minúscula
$\ll$	Muito menor que
$\sim$	Similar
$a_0$	Raio de Bohr
$e$	Carga elementar
$\leq$	Menor igual
$\geq$	Maior igual
$\Xi$	Letra grega csi maiúscula
$\epsilon$	Letra grega épsilon
$\varepsilon$	Letra grega variada épsilon
$\phi$	Letra grega fi minúscula
$\oint$	Soma com integral
$\lim$	Limite
$\chi$	Letra grega chi minúscula

$\equiv$  Equivalente  
 $\approx$  Aproximadamente

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	27
2	MODELO BORN-MULTIPOLAR PARA MOLÉ- CULAS TETRAÉDRICAS .....	31
2.1	FORMULAÇÃO TEÓRICA .....	31
2.1.1	A primeira aproximação de Born .....	32
2.1.2	Potencial de espalhamento e a expansão multipolar	33
2.1.3	Momentos multipolares para simetria tetraédrica .	34
2.1.4	Função de onda rotacional .....	37
2.1.5	Limiares rotacionais e vibracionais .....	38
2.1.6	Valores para momentos de octopolo e hexadecapolo	39
2.2	SEÇÃO DE CHOQUE DE EXCITAÇÃO ROTACIONAL	39
2.2.1	Transições de octopolo .....	42
2.2.2	Transições de hexadecapolo .....	42
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	43
2.3.1	Considerações sobre o modelo Born-multipolar ...	55
3	EXCITAÇÃO ROTACIONAL DE N <sub>2</sub> POR IM- PACTO DE PÓSITRONS .....	57
3.1	AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO A NÚCLEOS FI- XOS .....	57
3.2	APROXIMAÇÃO ROTACIONAL ADIABÁTICA .....	59
3.3	DETALHES COMPUTACIONAIS .....	61
3.4	RESULTADOS .....	64
4	CONCLUSÃO .....	71
4.1	CONCLUSÕES SOBRE O MODELO BORN-MULTIPOLAR PARA MOLÉCULAS TETRAÉDRICAS .....	71
4.2	CONCLUSÕES SOBRE A EXCITAÇÃO ROTACIONAL DE N <sub>2</sub> .....	72
4.3	CONCLUSÕES GERAIS .....	72
	REFERÊNCIAS .....	75
	APÊNDICE A – Limiares dos canais colisionais das moléculas CH <sub>4</sub> , CF <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> .....	87
	APÊNDICE B – Tratamento da Integração de Onda Plana .....	91
	APÊNDICE C – Método Schwinger Multicanal ...	97



# 1 INTRODUÇÃO

A colisão de pósitrons com átomos e moléculas é central no entendimento de vários fenômenos em diversas áreas da física e química. Por exemplo, pósitrons são usados como uma ferramenta na identificação de vacâncias em redes cristalinas (BOUARISSA; AL-ASSIRI, 2013). Além disto, a perda de energia de pósitrons em matéria condensada é um tema de investigação (ASHLEY, 1990). No estudo da astrofísica, pósitrons e elétrons têm um importante papel em erupções solares (MURPHY et al., 2005; SMITH, 2015), supernovas (MILNE et al., 2002; KOBAYASHI et al., 2004), no estudo de auroras (MCCLEMENTS, 1999) e caracterização de atmosferas de planetas (MA et al., 2011).

Dentre vários canais colisionais, o processo de excitação rotacional tem uma importância especial no estudo de termalização de pósitrons em gases (AL-QARADAWI et al., 2000; COLEMAN, 1981). O primeiro modelo para o cálculo de seções de choque de excitação rotacional para moléculas diatômicas, originalmente formulado para impacto de elétrons, foi desenvolvido por (GERJUOY; STEIN, 1955). Posteriormente, (DALGARNO; MOFFETT, 1963) melhoraram o modelo incluindo o efeito de polarização. A diferença entre as seções de choque de excitação rotacional para nitrogênio e hidrogênio por pósitrons foi estudada por (TAKAYANAGI; INOKUTI, 1967). Todas estas investigações pioneiras foram baseadas na aproximação de Born combinada com algum modelo de interação partícula-alvo.

Em particular, o estudo de transições rotacionais de moléculas tetraédricas por impacto de pósitrons é de grande importância para a física de plasma (NATISIN; DANIELSON; SURKO, 2014) e para o desenvolvimento de armadilhas de pósitrons (MARJANOVIC et al., 2016).

Ao fazer uma revisão bibliográfica sobre excitação rotacional da molécula de metano por impacto de elétrons e pósitrons, destacamos os trabalhos de (SHIMAMURA, 1980, 1983) que desenvolveram uma teoria para obter seções de choque para transições rotacionais conectando a aproximação rotacional adiabática (ARA) ao espectro de perda de energia de elétrons. Além destes, (JAIN; THOMPSON, 1984) consideraram um potencial espalhador construído pela superposição de um potencial estático mais um potencial de polarização *ab initio*<sup>1</sup> não paramétrico para pósitrons e elétrons, sendo esta a única referência para o cálculo de excitação rotacional pósitron-CH<sub>4</sub> que encontramos na literatura. (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989) aplicaram uma formulação varia-

---

<sup>1</sup>De primeiros princípios.

cional *ab initio* de muitos corpos conhecida como método Schwinger multicanal, e calcularam a seção de choque rotacional considerando a aproximação rotacional adiabática. Encontramos também resultados reportados por (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990) que trataram o potencial de troca de forma exata.

Dentre moléculas desta geometria, o sistema  $\text{CF}_4$  tem atraído considerável atenção da comunidade de pósitrons nos últimos anos (NATISIN; DANIELSON; SURKO, 2014). Isto é devido ao fato de que todas as armadilhas de pósitrons até o presente momento usam  $\text{N}_2$  como *buffer gas* (gás amortecedor). Recentemente, (MARJANOVIC et al., 2016) sugeriram o uso de  $\text{CF}_4$  como gás amortecedor, explorando a excitação vibracional como o processo inelástico principal de captura. Previamente, (BANKOVIC et al., 2014) investigaram o transporte de pósitrons em  $\text{CF}_4$  gasoso. Neste último artigo, os autores desconsideraram o canal rotacional, da mesma forma como é feito para elétrons em gás de  $\text{CF}_4$ . Apesar disso, eles chamam atenção para os resultados reportados por (VARELLA et al., 1999a) para a excitação rotacional de  $\text{CF}_4$  por impacto de elétrons: estes autores obtiveram seções de choque relativamente altas<sup>2</sup> ( $\sim 35.7 a_0^2$ ) para excitações rotacionais (em altas energias), de tal forma que (BANKOVIC et al., 2014) declaram explicitamente que “a importância da excitação rotacional em moléculas com grande grau de simetria ainda é uma questão em aberto”. Em relação à perda de energia de pósitrons por moléculas, a tabela 6 do apêndice A apresenta os limiares de abertura dos canais colisionais. Acreditamos que os resultados desta investigação podem ser de grande utilidade para pesquisadores que necessitam de expressões efetivas e analíticas, como os que trabalham nos campos de física de plasma (ITIKAWA, 2007), termalização e aprisionamento de pósitrons (MARJANOVIC et al., 2016).

No que se refere ao espalhamento de pósitrons por molécula de nitrogênio, do ponto de vista experimental, destacamos que o  $\text{N}_2$  não é um gás tóxico e é de fácil aquisição e manipulação. No contexto teórico, o  $\text{N}_2$ , juntamente com o  $\text{H}_2$ , serve como sistema modelo na verificação de teorias e aproximações devido ao moderado número de elétrons e às simples estruturas vibracional e rotacional.

Em 1970, resultados experimentais para aniquilação de pósitrons foram apresentados por (TAO, 1970) em função da densidade do gás nitrogênio. Após, o espectro de tempo de vida de pósitrons em nitrogênio molecular foi medido por (COLEMAN, 1981) e (GRIFFITH; HEYLAND, 1978) à temperatura ambiente. No mesmo período, (SHARMA; MCNUTT, 1978) apresentaram resultados para o espectro de aniquila-

---

<sup>2</sup>Para fins de comparação,  $35.7 a_0^2 \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

ção à temperatura de 77 K ( $\approx 0.0066$  eV). Todas estas investigações mostraram que uma quantidade significativa de pósitrons, criados originalmente pelo decaimento radioativo com energias da ordem de keV's (GREEN; LEE, 1964; MURPHY; SURKO, 1992), sobrevivem às energias abaixo do limiar de formação de positrônio ( $\approx 10$  eV). Tornou-se evidente que um entendimento satisfatório dos resultados experimentais demandava, primordialmente, a compreensão da dinâmica da termalização de pósitrons no sistema gasoso.

Abaixo do limiar de formação de positrônio, pósitrons perdem energia para o gás através da transferência de momento, excitação vibracional e excitação rotacional. A dinâmica da termalização de pósitrons em nitrogênio molecular foi estudada por (COLEMAN, 1981) através de um simples modelo de resfriamento. Este autor trabalhou com energias abaixo do primeiro limiar vibracional ( $\approx 0.290$  eV). Seções de choque efetivas rotacionais e de transferência de momento foram inferidas comparando o modelo de resfriamento com o espectro dependente do tempo de aniquilação.

Quanto à criação de feixes de pósitrons de baixas energias, sabe-se que para o desenvolvimento destes em alta resolução é necessário um aparato experimental capaz de resfriar e aprisionar estas partículas. Para a produção dos feixes, os pósitrons são criados por decaimento<sup>3</sup>  $\beta^+$ , com energia da ordem de keV's (GREEN; LEE, 1964; MURPHY; SURKO, 1992). Como o objetivo é trabalhar com um feixe da ordem de  $10^{-3}$  a 1 eV, estes são resfriados até a temperatura desejada. O resfriamento, ou perda de energia, dá-se pela colisão elástica e inelástica dos pósitrons em um gás, este chamado de gás amortecedor.

(MURPHY; SURKO, 1992) apresentaram uma armadilha modificada do tipo *penning* na qual nitrogênio molecular foi utilizado como gás amortecedor. Com o passar dos anos, este aparato foi sendo aperfeiçoado. Para uma revisão do estado da arte veja (NATISIN; DANIELSON; SURKO, 2015). Ao longo do tempo, a performance da armadilha de pósitrons de Surko tem sido modelada através de formulações empíricas. Para a elaboração de um modelo consistente para resfriamento de pósitrons em N<sub>2</sub>, as seções de choque vibracionais e rotacionais são cruciais, principalmente às baixas energias (MARJANOVIC; PETROVIC, 2017).

Recentemente, (NATISIN; DANIELSON; SURKO, 2014) mediram a curva de resfriamento de pósitrons com temperaturas iniciais da ordem de 1200 K ( $\approx 0.1$  eV) em N<sub>2</sub> à temperatura ambiente ( $\approx 0.02$  eV).

---

<sup>3</sup>O decaimento  $\beta^+$  é caracterizado quando um próton é convertido em um nêutron liberando um pósitron e um neutrino eletrônico. Por exemplo,  $F_9^{18} \rightarrow O_8^{18} + e^+ + \nu_e$ .

Neste contexto, praticamente todas moléculas estão no estado vibracional fundamental, de tal forma que o dado experimental serve, no domínio de baixas energias, como uma medida indireta da seção de choque rotacional.

Até onde sabemos, medidas diretas da seção de choque rotacional de pósitron- $N_2$  não foram efetuadas. Entretanto, o tema tem atraído a atenção de teóricos (HARA, 1972; DAREWYCH; BAILLE, 2014; GILLESPIE; THOMPSON, 1975) desde os anos 70 e, de tempos em tempos, cálculos mais sofisticados têm sido reportados na literatura. São de grande interesse, para este trabalho, as seções de choque reportadas por (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991), (VALLE; GIANTURCO, 2005) e (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015). Apesar de estes autores utilizarem potenciais de correlação-polarização similares, as seções de choque rotacionais são significativamente diferentes no regime energético que consideramos. Desta forma, entendemos que as seções de choque rotacionais pósitron- $N_2$  não estão bem definidas e que uma investigação teórica com diferentes metodologias comparada aos resultados anteriores pode contribuir substancialmente para o problema.

No presente trabalho, especificamente no capítulo 2, desenvolvemos e discutimos um modelo analítico para o cálculo de seções de choque rotacionais de moléculas de simetria tetraédrica por impacto de pósitrons. Ao final apresentamos a análise dos resultados e comparamos com o único dado reportado na literatura. No capítulo 3, discutimos e apresentamos resultados para excitação rotacional de  $N_2$  por pósitrons através de dois métodos, a saber: um método variacional *ab initio* e um método com o potencial de interação modelo. Ambos são comparados com outros cálculos disponíveis na literatura. Por fim, no capítulo 4 expomos nossas conclusões a respeito das seções de choque rotacionais para os sistemas moleculares. No que segue são utilizadas unidades atômicas, a menos que se informe o contrário.



## 2 MODELO BORN-MULTIPOLAR PARA MOLÉCULAS TETRAÉDRICAS

Em um cenário ideal, as seções de choque rotacionais para moléculas tetraédricas seriam calculadas usando uma metodologia que, simultaneamente, incorporaria a dinâmica rotacional e os efeitos de correlação-polarização presentes no regime de baixas energias. Infelizmente, tal metodologia não existe para sistemas desta simetria. Na ausência de dados experimentais e de escassos resultados teóricos para comparação, parece razoável atacar o problema utilizando um modelo de espalhamento simples como o proposto aqui.

Assumimos que a seção de choque rotacional pode ser calculada através de uma abordagem perturbativa (aproximação de Born) já que as transições rotacionais são relativamente fracas, quando comparadas com outros canais colisionais, como o elástico e o vibracional. Logo, decidimos aplicar a aproximação de Born combinada com a interação multipolar assintótica (TAKAYANAGI; INOKUTI, 1967; ITIKAWA, 1972). A razão para escolhermos esta técnica está no fato de conter os ingredientes essenciais presentes em modelos de espalhamento mais elaborados e a possibilidade de obter resultados analíticos. Além disto, ele pode ser utilizado como referência para entender como modelos mais sofisticados afetam a seção de choque rotacional.

### 2.1 FORMULAÇÃO TEÓRICA

O modelo para excitação rotacional induzida por impacto de pósitrons (e elétrons) apresentado aqui é baseado em três premissas básicas:

1. A amplitude de espalhamento pode ser calculada na aproximação de Born;
2. Um potencial efetivo de interação de um corpo pode ser deduzido a partir da expansão multipolar, originalmente oriunda de um potencial de muitos corpos;
3. Termos de ordem superior que o primeiro momento não nulo podem ser desconsiderados.

### 2.1.1 A primeira aproximação de Born

A primeira consideração do modelo Born-multipolar é que o processo de excitação rotacional pode ser calculado através da primeira aproximação de Born. Nesta aproximação, a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V(\vec{x}, \vec{r}_j, \vec{R}_A) | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (2.1)$$

onde  $S_{\vec{k}}$  é a solução homogênea da equação de Lippmann-Schwinger associada ao Hamiltoniano

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_p + \hat{H}_{mol} + V \quad (2.2)$$

sendo  $\hat{T}_p$  o operador energia cinética para a partícula incidente,  $\hat{H}_{mol}$  é o Hamiltoniano molecular e  $V$  é o potencial de espalhamento. As coordenadas da partícula incidente são representadas por  $\vec{x}$ , as coordenadas eletrônicas do alvo por  $\{\vec{r}_j\}$  e as coordenadas referentes ao núcleo do alvo por  $\{\vec{R}_A\}$ .

A solução homogênea é dada por

$$S_{\vec{k}_i} = \varphi(\vec{r}_j, \vec{R}_A) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}} \quad (2.3)$$

onde  $\varphi(\vec{r}_j, \vec{R}_A)$  é a função de onda molecular, *i. e.*, é autofunção de  $\hat{H}_{mol}$  e  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$  denota a função de onda no contínuo para a partícula incidente. Como a partícula incidente é representada por uma onda plana, o modelo pode ser aplicado tanto para pósitrons como para elétrons. A diferença vem, primeiramente, do sinal algébrico do potencial e pelo fato de desconsiderar os efeitos de troca entre os elétrons moleculares e o incidente. Note que os estados moleculares dependem das coordenadas eletrônicas  $\{\vec{r}_j\}$  e nucleares  $\{\vec{R}_A\}$ . Os graus de liberdade nucleares estão associados aos estados moleculares vibracionais e rotacionais.

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1996), os estados moleculares podem ser escritos como o produto direto das funções de onda eletrônicas, vibracionais e rotacionais:

$$\varphi(\vec{r}_j, \vec{R}_A) = \Phi_0(\vec{r}_j; \vec{R}_A) \times \Upsilon_n(\vec{q}) \times \Psi_{KM}^J(\Omega). \quad (2.4)$$

Nesta expressão,  $\Phi_0$  é a função de onda eletrônica do estado fundamental molecular,  $\Upsilon_n$  é a função de onda vibracional,  $n = (n_1, \dots, n_N)$  é o conjunto de números quânticos que especificam o estado vibracio-

nal dos  $N$  modos normais e  $\vec{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$  representa a coordenada do respectivo modo normal,  $\Psi_{KM}^J(\Omega)$  é a função de onda rotacional, onde  $(J, K, M)$  denota os números quânticos rotacionais e  $\Omega$  descreve a orientação da molécula no espaço, através dos ângulos de Euler.

### 2.1.2 Potencial de espalhamento e a expansão multipolar

A principal interação entre uma partícula carregada, como pósitrons e elétrons, e uma molécula é a eletrostática. Classicamente, este potencial pode ser escrito como

$$V(\vec{x}, \{\vec{r}_j\}, \{\vec{R}_A\}) = \mp \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{x} - \vec{R}_A|} \pm \sum_j \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_j|}. \quad (2.5)$$

Nesta expressão,  $Z_A$  denota o número atômico do  $A$ -ésimo núcleo, o sinal superior é referente a elétrons e o inferior a pósitrons.

Consideremos, agora, que os núcleos são mantidos fixos na configuração de equilíbrio da molécula. Isto significa que as coordenadas nucleares  $\{\vec{R}_A\}$  podem ser consideradas como parâmetros. O valor esperado do operador  $V$ , dado acima no estado eletrônico fundamental da molécula, resulta no potencial estático  $V_{st}(\vec{x}, \{\vec{R}_A\})$ :

$$V_{st}(\vec{x}, \{\vec{R}_A\}) = \int d^3\vec{r}_j \Phi_0^*(\vec{r}_j; \vec{R}_A) \left[ \mp \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{x} - \vec{R}_A|} \pm \sum_j \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_j|} \right] \Phi_0(\vec{r}_j; \vec{R}_A) \quad (2.6)$$

onde a integração é feita somente nas coordenadas eletrônicas (espaço e spin) do alvo. Tomando o estado eletrônico fundamental da molécula como um determinante de Slater  $|\Phi_0\rangle = |\Psi_1 \bar{\Psi}_1 \Psi_2 \bar{\Psi}_2 \dots \Psi_{N/2} \bar{\Psi}_{N/2}\rangle$  onde  $\{\Psi_m(\vec{r})\}$  são os orbitais moleculares, podemos ver que (SZABO; OSTLUND, 1996)

$$V_{st}(\vec{x}, \{\vec{R}_A\}) = \mp \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{x} - \vec{r}|} d^3\vec{r}. \quad (2.7)$$

A densidade de carga da molécula é a superposição da densidade de carga nuclear

$$\rho_{nuc}(\vec{r}) = \sum_A Z_A \delta(\vec{r} - \vec{R}_A) \quad (2.8)$$

e da eletrônica

$$\rho_{elec}(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\Psi_a(\vec{r})|^2 \quad (2.9)$$

de tal forma que  $\rho(\vec{r}) = \rho_{nuc}(\vec{r}) - \rho_{elec}(\vec{r})$ . Assumindo que somente a componente assintótica do potencial de espalhamento contribui substancialmente para o processo, para  $x \gg r$ , consideramos a expansão multipolar (JACKSON, 1998)

$$\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{x}) \frac{r^l}{x^{l+1}}, \quad (2.10)$$

de tal forma que o potencial de espalhamento  $V(\vec{x})$  pode ser escrito como

$$V(\vec{x}) = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} \left[ \int d^3\vec{r} r^l \rho(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}) \right] \frac{Y_{lm}(\hat{x})}{x^{l+1}}. \quad (2.11)$$

Os termos entre colchetes são os momentos multipolares  $q_{lm}$ :

$$q_{lm} = \int d^3\vec{r} r^l \rho(\vec{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}) \quad (2.12)$$

de tal forma que a partícula incidente sente um potencial efetivo

$$V(\vec{x}) = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\hat{x})}{x^{l+1}}. \quad (2.13)$$

Para prosseguirmos, necessitamos determinar os coeficientes  $q_{l,m}$  para o sistema em questão.

### 2.1.3 Momentos multipolares para simetria tetraédrica

Com o intuito de determinar quais momentos multipolares são não nulos para sistemas tetraédricos (Td) como CH<sub>4</sub>, consideramos uma densidade de carga efetiva da forma

$$\begin{aligned} \rho(x, y, z) &= 4e[\delta(x)\delta(y)\delta(z)] - e[\delta(x-1)\delta(y-1)\delta(z-1) \\ &+ \delta(x-1)\delta(y+1)\delta(z+1) + \delta(x+1)\delta(y+1)\delta(z-1) \\ &+ \delta(x+1)\delta(y-1)\delta(z+1)], \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde  $e$  é o valor absoluto da carga fundamental e os átomos de hidrogênio assumem posições normalizadas. Perceba que esta abordagem (de cargas pontuais) é utilizada apenas e tão somente para observarmos os momentos multipolares existentes neste grupo de simetria. Reiteramos que não consideramos cargas pontuais na fenomenologia descrita de forma alguma, este simbolismo é utilizado para facilitar o entendimento e visualização dos momentos multipolares diferentes de zero.

Na figura 1 apresentamos a representação pictórica de  $\rho(x, y, z)$ , dada pela equação (2.14). Calculando os momentos multipolares apresentados na equação (2.12) e considerando o modelo de cargas efetivas apresentado acima, é fácil ver que os momentos multipolares diferentes de zero são  $q_{3,2}$ ,  $q_{4,0}$  e  $q_{4,4}$ . Estes estão relacionados aos momentos de octopolo e hexadecapolo. Note que para o  $\text{CF}_4$  existe uma inversão de sinal entre o átomo central e os átomos das arestas, já que o flúor é mais eletronegativo que o carbono.

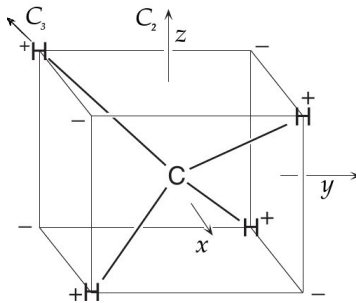


Figura 1 – Representação pictórica da distribuição de carga do metano. A origem das coordenadas coincide com o carbono central. Os eixos rotacionais  $C_3$  e  $C_2$  estão ligados às regras de seleção para a excitação rotacional.

A definição padrão dos tensores de momento de octopolo e hexadecapolo usualmente encontrados em referências de física molecular (STOGRYN; STOGRYN, 1966; BUCKINGHAM, 1959; STONE, 2013) são, respectivamente,

$$\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \int \left[ \frac{5}{2}(r_\alpha r_\beta r_\gamma) - \frac{1}{2}r^2(r_\alpha \delta_{\beta,\gamma} + r_\beta \delta_{\gamma,\alpha} + r_\gamma \delta_{\alpha,\beta}) \right] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.15)$$

e

$$\begin{aligned} \Phi_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{1}{8} \int & \left[ 35r_\alpha r_\beta r_\gamma r_\delta - 5r^2 (r_\alpha r_\beta \delta_{\gamma,\delta} + r_\alpha r_\gamma \delta_{\beta,\delta} \right. \\ & + r_\alpha r_\delta \delta_{\beta,\gamma} + r_\beta r_\gamma \delta_{\alpha,\delta} r_\beta r_\delta \delta_{\alpha,\gamma} + r_\gamma r_\delta \delta_{\alpha,\beta}) \\ & \left. + r^4 (\delta_{\alpha,\beta} \delta_{\gamma,\delta} + \delta_{\alpha,\gamma} \delta_{\beta,\delta} + \delta_{\alpha,\delta} \delta_{\beta,\gamma}) \right] \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Considerando somente os momentos multipolares  $q_{l,m}$  não nulos, podemos associá-los aos elementos dos tensores de octopolo e hexadecapolo descritos pelas equações (2.15) e (2.16) respectivamente. Existe somente (STOGRYN; STOGRYN, 1966) um elemento não nulo no tensor de momento de octopolo ( $\Omega_{xyz}$ ). Para o hexadecapolo, os elementos não nulos estão associados por  $\Phi_{zzzz} = \Phi_{xxxx} = \Phi_{yyyy} = -16\Phi_{xxyy} = -16\Phi_{zzxx} = -16\Phi_{zzyy}$ . Portanto,

$$q_{3,2} = -\frac{1}{5} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} (i\Omega_{xyz}) \quad (2.17)$$

$$q_{4,0} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \Phi_{zzzz} \quad (2.18)$$

$$q_{4,4} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{1}{70\pi}} \left( \frac{19}{8} \Phi_{zzzz} \right). \quad (2.19)$$

Os  $q_{l,m}$  possuem a propriedade  $q_{l,-m} = (-1)^m q_{l,m}^*$  de onde os coeficientes com valores negativos de  $m$  podem ser diretamente calculados.

Neste trabalho, para o  $\text{CH}_4$  utilizamos valores de momento de octopolo e hexadecapolo oriundos de dados experimentais, e para  $\text{CF}_4$  estimativas teóricas de espectroscopia (veja subseção 2.1.6). Perceba que as equações (2.17), (2.18) e (2.19) foram derivadas considerando uma configuração estática da molécula, em outras palavras, não existe qualquer informação a respeito dos graus de liberdade vibracionais. Para levá-los em conta, pelo menos em princípio, uma função de onda vibracional deve ser considerada. Observando a amplitude de espalhamento (2.1) e a forma da função de onda molecular (2.4), os graus de liberdade vibracionais devem ser incorporados nos elementos do tensor de momento de octopolo e hexadecapolo. Note que, da mecânica quântica estatística, os dados utilizados na seção 2.1.6 são descritos, matematicamente, como a média da medida das quantidades acima ( $\Omega_{xyz}$  e  $\Phi_{zzzz}$ ) no ensemble de estados não puros. Seja o operador densidade  $\varrho = \sum_i \varrho_i |\Upsilon_{n_i}(\vec{q})\rangle \langle \Upsilon_{n_i}(\vec{q})|$ , onde  $\varrho_i$  é a fração de cada ensemble

no estado puro  $|\Upsilon_{n_i}(\vec{q})\rangle$ , tal que  $\sum_i \varrho_i = 1$ , pode-se afirmar que,

$$\langle \bar{\Omega} \rangle = \sum_i \varrho_i \langle \Upsilon_{n_i}(\vec{q}) | \Omega_{xyz} | \Upsilon_{n_i}(\vec{q}) \rangle = \Omega \quad (2.20)$$

$$\langle \bar{\Phi} \rangle = \sum_i \varrho_i \langle \Upsilon_{n_i}(\vec{q}) | \Phi_{zzzz} | \Upsilon_{n_i}(\vec{q}) \rangle = \Phi, \quad (2.21)$$

onde assumimos que os valores de  $\Omega$  e  $\Phi$ , sendo obtidos de dados experimentais, carregam informação na forma de uma média sobre os estados vibracionais. Veja que sob condições experimentais (ao contrário de cálculos *ab initio*) os graus de liberdade vibracionais não podem ser eliminados (AMOS, 1979).

### 2.1.4 Função de onda rotacional

Na aproximação de corpo rígido, o Hamiltoniano rotacional de uma molécula pode ser escrito como

$$\hat{H}_{rot} = \frac{L_x^2}{2I_{xx}} + \frac{L_y^2}{2I_{yy}} + \frac{L_z^2}{2I_{zz}} \quad (2.22)$$

onde assumimos os eixos cartesianos do sistema de referência coincidentes com os eixos principais do corpo. Moléculas tetraédricas possuem a propriedade de degenerescência completa das componentes do tensor de inércia:

$$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz} \equiv I. \quad (2.23)$$

Por causa disto, são chamados de piões esféricos.

Seguindo a dedução de (DAVYDOV, 2013) e (ROSE, 2011), as funções de onda rotacionais de moléculas pertencentes à simetria Td podem ser escritas como

$$\Psi_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma) = \left( \frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} [\mathcal{D}_{KM}^J(\alpha, \beta, \gamma)]^*, \quad (2.24)$$

onde  $\mathcal{D}$  é uma matriz de Wigner. O rótulo  $J$  denota a magnitude do momento angular, enquanto os rótulos  $K$  e  $M$  representam a projeção de  $\vec{J}$  no eixo  $z$  do referencial de laboratório (LF) e a projeção de  $\vec{J}$  no eixo  $z$  do referencial do corpo (BF). As variáveis  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  são os ângulos de Euler que conectam os sistemas de coordenadas LF e BF.

Os estados rotacionais de piões esféricos têm energias

$$E_J = J(J + 1)B_0. \quad (2.25)$$

$B_0$  é chamada constante rotacional da molécula. A conservação de energia, para este problema específico, nos mostra que

$$\frac{k_i^2}{2} + J_i(J_i + 1)B_0 = \frac{k_f^2}{2} + J_f(J_f + 1)B_0, \quad (2.26)$$

onde  $k_i$  e  $k_f$  são os valores absolutos dos vetores de onda incidente e espalhado da partícula respectivamente.  $J_i$  e  $J_f$  representam, no mesmo espírito, os estados rotacionais inicial e final da molécula.

### 2.1.5 Limiares rotacionais e vibracionais

Na tabela 1 apresentamos as constantes rotacionais, os limiares rotacionais e o valor mais baixo para excitação vibracional para as moléculas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$ . Os momentos multipolares não nulos implicam que somente as transições onde  $J_f = J_i \pm 3$  (transições de octopolo) e  $J_f = J_i \pm 4$  (transições de hexadecapolo) são permitidas. É interessante observar que tais regras de seleção estão intimamente associadas aos eixos rotacionais  $C_3$  e  $C_2$  indicados na figura 1. Por esta tabela, podemos visualizar o espectro de energia onde um pósitron (ou elétron) perderá energia em um gás de moléculas tetraédricas exclusivamente pelos mecanismos rotacional e de transferência de momento.

Tabela 1 – Constantes rotacionais ( $B_0$ ), limiares rotacionais e menor valor para excitação vibracional para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$ . Constantes rotacionais de (HERZBERG, 1966) e (LOLCK, 1981). Frequências vibracionais foram obtidas de (SHIMANOUCI, 1972).

Molécula	$B_0$ (meV)	Transição ( $J_i \rightarrow J_f$ )	$\Delta E$ (meV)	$\Delta E_{vib}$ (meV)
$\text{CH}_4$	0.65000	$0 \rightarrow 3$	7.8000	161.9
		$0 \rightarrow 4$	13.000	
$\text{CF}_4$	0.02370	$0 \rightarrow 3$	0.2844	53.9
		$0 \rightarrow 4$	0.4740	



## 2.1.6 Valores para momentos de octopolo e hexadecapolo

Existe uma vasta literatura sobre momentos multipolares moleculares. Para uma boa revisão do assunto recomendamos os artigos de (BUCKINGHAM, 1959) e (STOGRYN; STOGRYN, 1966). Sendo o foco deste trabalho o cálculo de seções de choque rotacionais, e não uma discussão detalhada sobre os valores de momentos multipolares destas moléculas, assumimos para  $\Omega$  e  $\Phi$  valores extraídos diretamente ou indiretamente de dados experimentais. Na tabela 2 apresentamos os valores usados nos cálculos efetuados neste trabalho.

Tabela 2 – Momentos multipolares para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$  usados neste trabalho. Para  $\text{CH}_4$ , os valores de  $\Omega$  foram extraídos de (ISNARD; ROBERT; GALATRY, 1976), enquanto os valores de  $\Phi$  vêm de (COHEN; BIRNBAUM, 1977). Os valores de  $\Omega$  e  $\Phi$  para  $\text{CF}_4$  foram obtidos de (BIRNBAUM; COHEN, 1976).

Momentos	$\text{CH}_4$	$\text{CF}_4$
$\Omega$ (e $a_0^3$ )	3.23	4.63
$\Phi$ (e $a_0^4$ )	11.4	39.49

Com os ingredientes básicos (funções de onda rotacionais, parâmetros multipolares, energias e limiares energéticos), procederemos para o cálculo das seções de choque de excitação rotacional.

## 2.2 SEÇÃO DE CHOQUE DE EXCITAÇÃO ROTACIONAL

A amplitude de espalhamento para uma transição  $\{J_i, K_i, M_i\} \equiv i \rightarrow \{J_f, K_f, M_f\} \equiv f$  é dada por

$$f^{i \rightarrow f}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = -\frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{x} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}} \int d\Omega \Psi_{J_f K_f M_f}^*(\Omega) \times \langle \Upsilon_n(\vec{q}) \Phi_0(\vec{r}_j; \vec{R}_A) | V | \Phi_0(\vec{r}_j; \vec{R}_A) \Upsilon_n(\vec{q}) \rangle \Psi_{J_i K_i M_i}(\Omega). \quad (2.27)$$

Da equação (2.13), o potencial efetivo vem da expansão multipolar:

$$\langle \Upsilon_n(\vec{q}) \Phi_0(\vec{r}_j; \vec{R}_A) | V | \Phi_0(\vec{r}_j; \vec{R}_A) \Upsilon_n(\vec{q}) \rangle = \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l+1} q_{lm} \frac{Y_{lm}(\hat{x})}{x^{l+1}}. \quad (2.28)$$

Este potencial é escrito no BF porém as transições rotacionais são medidas no LF. Portanto, transformamos  $V(\hat{x})$  do BF para o LF através de (ROSE, 2011)

$$Y_{lm}(\hat{x}) = \sum_{\mu} [D_{m\mu}^l(\Omega)]^* Y_{l\mu}(\hat{x}'), \quad (2.29)$$

onde “linha” denota as coordenadas no LF.

Inserindo a forma explícita dos estados rotacionais (2.24) e rearranjando os termos encontramos

$$\begin{aligned} f^{i \rightarrow f}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] &= -\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2J_f + 1}{8\pi}} \sqrt{\frac{2J_i + 1}{8\pi}} \sum_{lm} \frac{4\pi}{2l + 1} q_{lm} \\ &\quad \times \sum_{\mu} \int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{x^{l+1}} Y_{l\mu}(\hat{x}') \\ &\quad \times \int d\Omega D_{K_f M_f}^{J_f}(\Omega) [D_{m\mu}^l(\Omega)]^* [D_{K_i M_i}^{J_i}(\Omega)]^*. \end{aligned} \quad (2.30)$$

A integral nos ângulos de Euler é bem conhecida (ROSE, 2011; VARSHALOVICH; MOSKALEV; KHERSONSKII, 1988)

$$\begin{aligned} \int d\Omega D_{K_f M_f}^{J_f}(\Omega) [D_{m\mu}^l(\Omega)]^* [D_{K_i M_i}^{J_i}(\Omega)]^* &= \frac{8\pi^2}{2J_f + 1} \\ &\quad \times C(lJ_i J_f; mK_i K_f) C(lJ_i J_f; \mu M_i M_f) \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde  $C(j_1 j_2 j_3; m_1 m_2 m_3)$  são coeficientes de Clebsch-Gordan.

A expressão para a amplitude fica

$$\begin{aligned} f^{i \rightarrow f}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] &= -\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2J_i + 1}{2J_f + 1}} \int d^3\vec{x} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}} \\ &\quad \times \sum_{lm} \sum_{\mu} q_{lm} \frac{4\pi}{2l + 1} \frac{Y_{l\mu}(\hat{x}')}{x^{l+1}} \\ &\quad \times C(lJ_i J_f; mK_i K_f) C(lJ_i J_f; \mu M_i M_f). \end{aligned} \quad (2.32)$$

No apêndice B apresentamos o tratamento para a integração da onda plana

$$I_x = \int d^3\vec{x} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}} \frac{Y_{l\mu}(\hat{x}')}{x^{l+1}} \quad (2.33)$$

na formulação de momento relativo e de ondas parciais.

Uma vez que a amplitude de espalhamento é definida, a seção de

choque de excitação rotacional é calculada por

$$\sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{(2J_i + 1)^2} \sum_{M_i K_i} \sum_{M_f K_f} \left[ \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i \int d\hat{k}_f |f^{i \rightarrow f}[\vec{k}_f, \vec{k}_i]|^2 \right] \quad (2.34)$$

na formulação de ondas parciais e por

$$\sigma^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{(2J_i + 1)^2} \sum_{M_i K_i} \sum_{M_f K_f} \left[ \frac{1}{4\pi} \int d\theta \int d\hat{\xi} |f^{i \rightarrow f}[\vec{\xi}, \vec{\theta}]|^2 \right] \quad (2.35)$$

na formulação de momento relativo ( $\vec{\xi} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ ). Note que o termo  $1/4\pi$  vem da média sobre as direções de  $\hat{k}_i$ . A variável  $\theta$  presente nesta expressão denota o ângulo<sup>1</sup> entre os vetores  $\vec{k}_f$  e  $\vec{k}_i$ , na figura 2 apresentamos uma representação destes vetores e do ângulo. O termo

$$\left( \frac{1}{(2J_i + 1)^2} \sum_{M_i K_i} \right) \sum_{M_f K_f} \quad (2.36)$$

vem do fato de que, experimentalmente, as transições rotacionais não são resolvidas nas projeções  $K$  e  $M$ , portanto tomamos uma média sobre os estados rotacionais iniciais  $\{M_i, K_i\}$  e somamos sobre os estados rotacionais finais  $\{M_f, K_f\}$ .

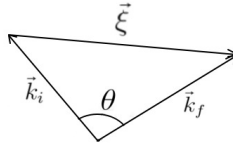


Figura 2 – Representação ilustrativa para o cálculo da seção de choque rotacional através do momento relativo. Os vetores de onda final e inicial são  $\vec{k}_f$  e  $\vec{k}_i$ , respectivamente. O vetor relativo  $\vec{\xi} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  e o ângulo entre os vetores de onda inicial e final  $\theta$  também são mostrados.

Após o desenvolvimento das integrações da onda plana e as somas sobre os rótulos (usando as propriedades de ortogonalidade dos coeficientes de Clebsch-Gordan), encontramos a expressão de trabalho para o cálculo das seções de choque.

<sup>1</sup>Esta integral é tomada de 0 até  $\pi$ , pois este é o domínio do ângulo entre  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_f$ .

### 2.2.1 Transições de octopolo

Para transições de octopolo, temos  $l = 3$  na expansão multipolar do potencial de espalhamento. A regra de seleção associada a este tipo de transição é  $J_f = J_i \pm 3$ . Na formulação de momento relativo encontramos

$$\sigma_{RM}^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{4}{(15)^2} \left(\frac{4\pi}{7}\right)^3 [k_i^2 + k_f^2] \left(\frac{2J_f + 1}{2J_i + 1}\right) \left[\sum_m |q_{3m}|^2\right] \quad (2.37)$$

e na formulação de ondas parciais

$$\sigma_{PW}^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \left[4 \left(\frac{4\pi}{7}\right)^3\right] \left(\frac{2J_f + 1}{2J_i + 1}\right) \left[\sum_m |q_{3m}|^2\right] F(3, k_f, k_i) \quad (2.38)$$

onde definimos

$$F(l, k_f, k_i) \equiv \sum_{l_i}^{l_{max}} \sum_{l_f}^{l_{max}} (2l_i + 1) [C(l l_i l_f; 000)]^2 \mathcal{U}(l - 1, l_f, l_i; k_f, k_i) \quad (2.39)$$

e

$$\sum_m |q_{3m}|^2 = \frac{21}{5\pi} \Omega^2. \quad (2.40)$$

A função  $\mathcal{U}(l - 1, l_f, l_i; k_f, k_i)$  é dada pela equação (B.11) do apêndice B.

### 2.2.2 Transições de hexadecapolo

Transições de hexadecapolo correspondem ao conjunto  $l = 4$  da expansão multipolar do potencial de espalhamento. Após desenvolver a integração da onda plana e a soma sobre os rótulos, encontramos, na formulação de momento relativo

$$\sigma_{RM}^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \frac{4}{(105)^2} \left(\frac{4\pi}{9}\right)^3 \left[ (k_i^2 + k_f^2)^2 + \frac{4}{3} k_f^2 k_i^2 \right] \times \left(\frac{2J_f + 1}{2J_i + 1}\right) \left[\sum_m |q_{4m}|^2\right] \quad (2.41)$$

enquanto que na formulação de ondas parciais

$$\sigma_{PW}^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \left[ 4 \left( \frac{4\pi}{9} \right)^3 \right] \left( \frac{2J_f + 1}{2J_i + 1} \right) \left[ \sum_m |q_{4m}|^2 \right] F(4, k_f, k_i) \quad (2.42)$$

onde

$$\sum_m |q_{4m}|^2 = \left[ \frac{9}{4\pi} + \frac{1}{70\pi} \left( \frac{57}{16} \right)^2 \right] \Phi^2 \quad (2.43)$$

e  $F(4, k_f, k_i)$  é a função definida na equação (2.39).

Estas expressões podem ser aplicadas para excitação e desexcitação. É fácil verificar que o princípio do balanço detalhado<sup>2</sup> (SHIMAMURA; TAKAYANAGI, 1984) é satisfeito. Como ambas expressões para transição de octopolo e hexadecapolo são proporcionais a  $\Omega^2$  e  $\Phi^2$ , os resultados obtidos nesta formulação são totalmente similares para elétrons e pósitrons.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, apresentamos e discutimos nossos resultados. Especificamente, focamos em processos de excitação rotacional, fixando o alvo molecular em seu estado rotacional fundamental  $J_i = 0$  e considerando sua promoção para os estados excitados disponíveis pelas regras de seleção, *i. e.*,  $J_f = 3$  para transições de octopolo e  $J_f = 4$  para transições de hexadecapolo.

É bem estabelecido que pósitrons (ou elétrons) podem ser aproximados por ondas planas no cálculo de excitação rotacional quando o comprimento de onda é significativamente maior que o diâmetro molecular (GERJUOY; STEIN, 1955; TAKAYANAGI; ITIKAWA, 1970). Matematicamente isto significa que  $kd \ll 1$ , onde  $d$  é o diâmetro molecular. Como estimativa, se tomarmos para  $\text{CH}_4$  (HIRSCHFELDER; CURTISS; BIRD, 1954) ( $d = 7.49 a_0$ ) e para  $\text{CF}_4$  (BATSANOV, 2001) ( $d = 5.852 a_0$ ), encontramos que a onda plana é uma boa aproximação para energias abaixo de  $0.05 eV$ . Apesar disto, estenderemos nossos resultados até  $5.0 eV$ . Isto nos permitirá ver como o modelo apresentado aqui se compara com outros cálculos mais sofisticados. Para tanto, dividiremos

---

<sup>2</sup>O princípio do balanço detalhado para piões esféricos resulta, de forma breve, em  $[g(J_i)]^2 \left[ \frac{d\sigma(E)}{dk_f} \right]^{J_i \rightarrow J_f} = [g(J_f)]^2 \left[ \frac{d\sigma(E)}{dk_f} \right]^{J_f \rightarrow J_i}$ , onde a densidade de estados  $J$  é  $[g(J)]^2$  e o outro termo é referente à seção de choque diferencial rotacional, para mais detalhes veja página 101 de (SHIMAMURA; TAKAYANAGI, 1984).

nossa análise em dois regimes energéticos:

1. Energias muito próximas ao limiar (abertura do canal<sup>3</sup>) de excitação rotacional:  $k_f \ll k_i$ ;
2. Energias longe do limiar de excitação rotacional:  $k_f \sim k_i$ .

Na figura 3, as seções de choque rotacionais para transições de octopolo e hexadecapolo são apresentadas para ambas moléculas desde a abertura do canal rotacional até 5.0 eV. O eixo ordenado está em escala logarítmica com o intuito de visualizar os efeitos em energias muito baixas. Da equação (2.37), vemos que a seção de choque de octopolo é essencialmente a mesma para CH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>. A diferença em magnitude dentre elas, linha sólida para CF<sub>4</sub> e linha tracejada para CH<sub>4</sub>, vem do quadrado da razão dos momentos de octopolo

$$\frac{\sigma_{CH_4}}{\sigma_{CF_4}} = \left( \frac{\Omega_{CH_4}}{\Omega_{CF_4}} \right)^2. \quad (2.44)$$

A mesma análise pode ser aplicada para a transição de hexadecapolo, porém a diferença é muito maior. O grande valor do momento de hexadecapolo para CF<sub>4</sub> quando comparado com CH<sub>4</sub>, veja tabela 2, pode estar associado ao fato de a eletronegatividade do carbono e do hidrogênio serem muito próximas ( C = 2.5 e H = 2.1 ), enquanto a eletronegatividade do flúor apresentar um valor duas vezes maior ( F = 4.0). Isto deve deslocar a carga eletrônica para próximo do átomo flúor, causando um aumento no momento de hexadecapolo.

Note que longe do limiar de excitação rotacional, a transição octopolar possui uma dependência linear com a energia incidente. Por outro lado, pela equação (2.41), a seção de choque rotacional devido ao momento de hexadecapolo apresenta uma dependência quadrática com a energia incidente.

No sub-gráfico da figura 3 são comparadas as seções de choque rotacionais próximas ao limiar de excitação rotacional. As linhas pontilhadas verticais marcam os valores da abertura dos canais vibracionais para CF<sub>4</sub> e CH<sub>4</sub> respectivamente. É importante notar que antes da abertura do canal vibracional, a excitação rotacional e a transferência de momento são os únicos processos responsáveis pela perda de energia de pósitrons (e elétrons) nestes gases.

Não nos ocupamos com o cálculo de seções de choque vibracionais neste trabalho, porém, elas podem ser encontradas no artigo

---

<sup>3</sup>Para mais detalhes e valores dos canais colisionais veja o apêndice A.

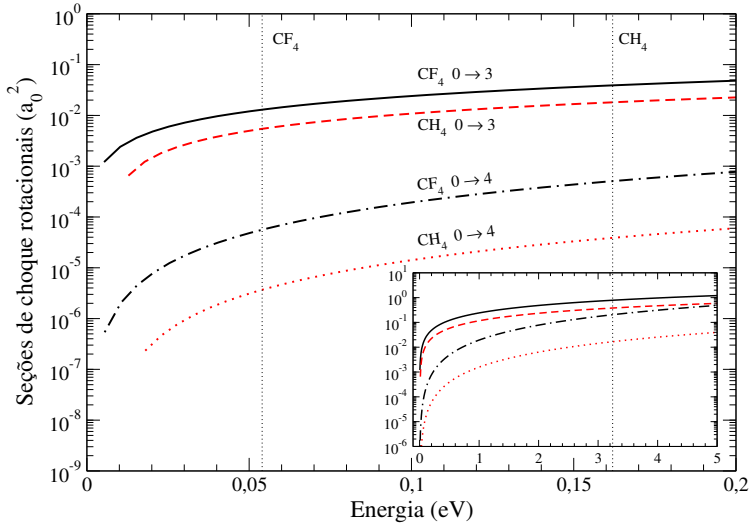


Figura 3 – Seções de choque rotacionais em unidades de  $a_0^2$  como função da energia incidente da partícula em  $eV$ . Para  $CF_4$ , a linha sólida representa a transição de octopolo ( $0 \rightarrow 3$ ) e a linha traço-ponto as relativas ao hexadecapolo ( $0 \rightarrow 4$ ). Para  $CH_4$ , a transição de octopolo é representada pela linha tracejada e a transição de hexadecapolo pela linha pontilhada. O sub-gráfico representa o citado acima, porém para energias até  $5.0$   $eV$ . As linhas pontilhadas verticais representam a abertura do canal vibracional para ambas moléculas  $CF_4$  ( $0.0539$   $eV$ ) e  $CH_4$  ( $0.1619$   $eV$ ).

(MARLER; GRIBAKIN; SURKO, 2006) para estas mesmas moléculas. É interessante observar que as seções de choque reportadas por estes autores foram também calculadas na aproximação de Born (*Born-dipole model*), levando a um tratamento similar para elétrons e pósitrons.

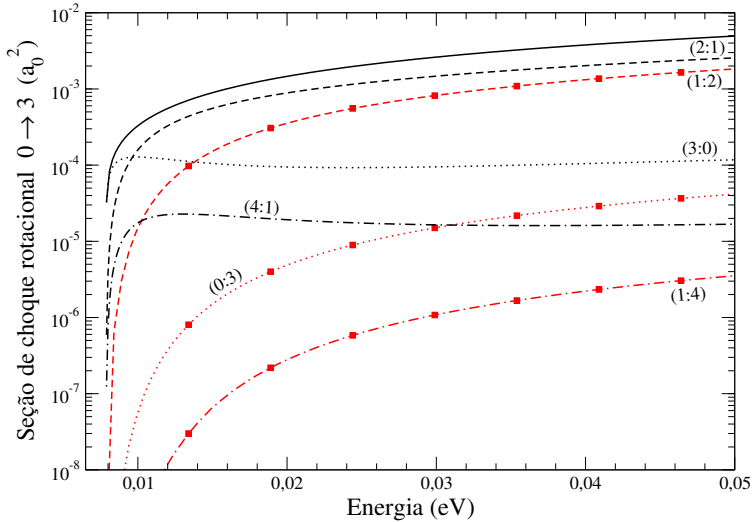


Figura 4 – Decomposição de ondas parciais da seção de choque rotacional octopolar para  $\text{CH}_4$  até  $0.05 \text{ eV}$ . Linha sólida representa a contribuição de todas ondas parciais. As ondas parciais são representadas por  $(l_i : l_f)$ : (2 : 1) linha tracejada; (1 : 2) linha tracejada com quadrados; (3 : 0) linha pontilhada; (0 : 3) linha pontilhada com quadrados; (4 : 1) linha traço-ponto; (1 : 4) linha traço-ponto com quadrados.

Outra característica que difere entre estes sistemas é a constante rotacional  $B_0$  apresentada na tabela 1. Estas constantes não afetam apreciavelmente as seções de choque rotacionais, contudo têm um papel fundamental na abertura dos canais rotacionais (veja equação (2.25)). A linguagem tradicional de ondas parciais, usualmente encontrada em livros textos, não é aplicável diretamente no contexto de potenciais não-centrais. É possível demonstrar que quando o potencial tem simetria esférica tem-se  $l_i = l_f$ . Potenciais não-centrais, por outro lado, automaticamente acoplam as ondas parciais incidente  $l_i$  e espalhada  $l_f$ . Esta análise é feita para o  $\text{CH}_4$  na figura 4 para energias próximas do limiar, todavia é válida para o  $\text{CF}_4$  também. Perceba que as ondas parciais incidente  $l_i$  e espalhada  $l_f$  são referentes às equações (2.38) e (2.39), de uma forma explícita a seção de choque de transição octopolar



é representada por:

$$\sigma_{PW}^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \left[ 4 \left( \frac{4\pi}{7} \right)^3 \right] \left( \frac{2J_f + 1}{2J_i + 1} \right) \left[ \frac{21}{5\pi} \Omega^2 \right] \times \\ \times \sum_{l_i}^{l_{max}} \sum_{l_f}^{l_{max}} (2l_i + 1) [C(3 l_i l_f; 0 0 0)]^2 \mathcal{U}(2, l_f, l_i; k_f, k_i), \quad (2.45)$$

onde a função  $\mathcal{U}(2, l_f, l_i; k_f, k_i)$  é dada pela equação (B.11) do apêndice B. Perceba que desta forma podemos calcular e analisar a seção de choque para cada onda parcial ( $l_i : l_f$ ). A contribuição das ondas (3 : 0) (linha pontilhada), (2 : 1) (linha tracejada) e (4 : 1) (linha traço-ponto) é dominante imediatamente após a abertura do canal rotacional até 9.3 meV.

Este resultado sustenta uma visão “semi-clássica” sobre o mecanismo de excitação rotacional. Como, em um caso “semi-clássico”, é possível<sup>4</sup> relacionar o parâmetro de impacto  $b$  com a onda parcial  $l_i$ , através do momento angular  $L$  e o momento  $p$ , por

$$b = \frac{L}{p} \simeq \frac{\sqrt{l_i(l_i + 1)}}{k_i}, \quad (2.46)$$

intuitivamente esperamos que a onda (partícula) que atinja a molécula com momento angular maior (maior parâmetro de impacto em uma visão clássica) comandará a troca de momento angular (aplicação de torque sobre o alvo).

---

<sup>4</sup>Veja equação (4.80) de (JOACHAIN, 1984).

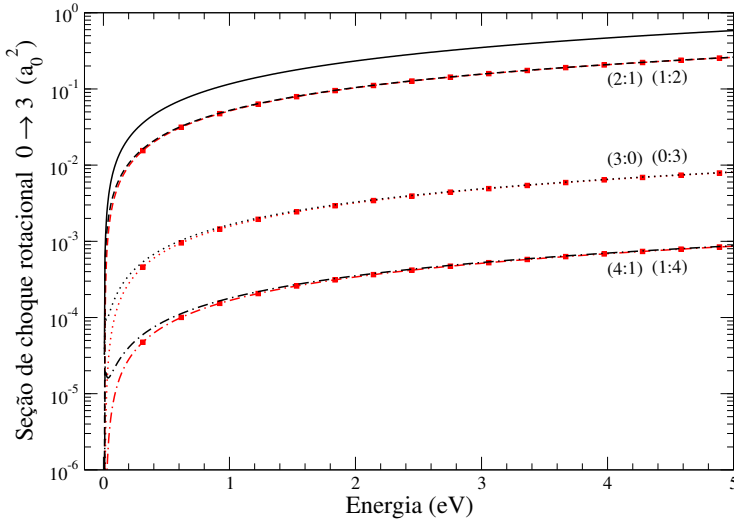


Figura 5 – Mesma legenda da figura 4, porém para energia longe da abertura do canal rotacional.

Para energias mais altas a contribuição dos pares  $(l_i : l_f)$ ,  $(2 : 1)$   $(1 : 2)$  e  $(3 : 0)$   $(0 : 3)$ , torna-se mais próxima em magnitude e domina a seção de choque rotacional (veja figura 5). Para energias próximas de  $0.395 \text{ eV}$  os valores de  $k_f$  e  $k_i$  são praticamente iguais ( $k_f/k_i \approx 0.99$ ), e os pares de ondas parciais listados acima assumem o mesmo valor. Este comportamento é facilmente explicado através da integração (B.11). Note que para  $k_f \sim k_i$  o argumento da integração pode ser intercambiado

$$j_{l_i}(k_i x) j_{l_f}(k_f x) x^{2-s} = j_{l_i}(k_f x) j_{l_f}(k_i x) x^{2-s}, \quad (2.47)$$

levando ao mesmo valor, e conseqüentemente à mesma contribuição para a seção de choque rotacional.

Pela figura 5 vemos que as ondas parciais  $(2 : 1)$  e  $(1 : 2)$  são responsáveis por 90% da seção de choque rotacional, sendo uma boa aproximação para um futuro cálculo de onda distorcida, como o apresentado em (HARA, 1972) para pósitron- $\text{H}_2$ .

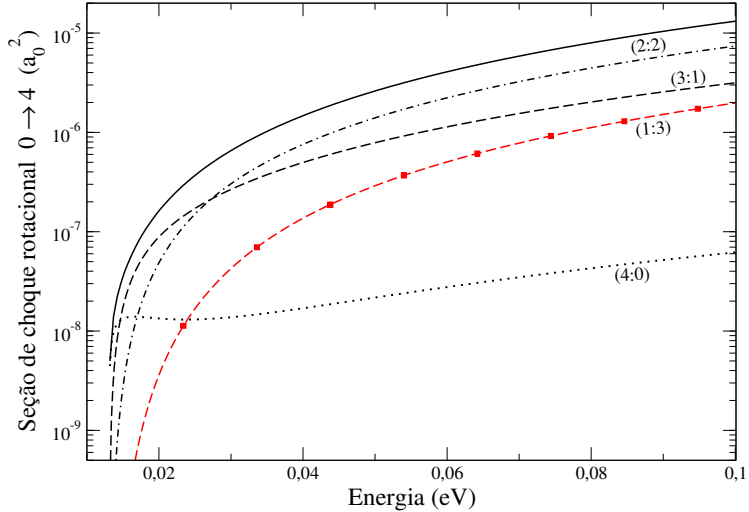


Figura 6 – A decomposição em ondas parciais para seção de choque rotacional hexadecapolar de  $\text{CH}_4$  é apresentada até  $0.1 \text{ eV}$ . A notação para os pares  $(l_i : l_f)$  é a mesma empregada na figura 4. Linha sólida representa a contribuição de todas ondas parciais. (2 : 2) linha traço-ponto; (3 : 1) linha tracejada; (1 : 3) linha tracejada com quadrados; (4 : 0) linha pontilhada.

Na figura 6, a decomposição de ondas parciais é apresentada para a transição de hexadecapolo para energias próximas ao limiar rotacional. Analogamente ao apresentado para a transição octopolar, podemos representar, explicitamente, a dependência da seção de choque hexadecapolar com as ondas parciais  $(l_i : l_f)$ . Pelas equações (2.42) e (2.39) obtemos:

$$\sigma_{PW}^{J_i \rightarrow J_f} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \left[ 4 \left( \frac{4\pi}{9} \right)^3 \right] \frac{(2J_f + 1)}{(2J_i + 1)} \left\{ \left[ \frac{9}{4\pi} + \frac{1}{70\pi} \left( \frac{57}{16} \right)^2 \right] \Phi^2 \right\} \times \sum_{l_i}^{l_{max}} \sum_{l_f}^{l_{max}} (2l_i + 1) [C(4l_i l_f; 000)]^2 \mathcal{U}(3, l_f, l_i; k_f, k_i). \quad (2.48)$$

A função  $\mathcal{U}(3, l_f, l_i; k_f, k_i)$  é descrita pela equação (B.11) do apêndice B.

Desde a abertura do canal rotacional até  $0.1 \text{ eV}$  outras ondas parciais apresentam contribuição muito pequena e não são mostradas aqui. A onda parcial (4 : 0) domina a seção de choque rotacional

próximo ao limiar, sendo a principal contribuição até  $14 \text{ meV}$ . Como observado na transição de octopolo, as ondas incidentes com momento angular maior são mais efetivas na alteração do estado rotacional da molécula. Após, as ondas parciais  $(3 : 1)$  e  $(2 : 2)$  são dominantes na transição de hexadecapolo. Próximo ao limiar vibracional ( $161.9 \text{ meV}$ ),  $k_f$  e  $k_i$  possuem basicamente o mesmo valor, tornando as contribuições de  $(3 : 1)$  e  $(1 : 3)$  iguais. Este comportamento também é observado em outros pares de ondas ( $l_i : l_f$ ). Como comentado anteriormente, isto é explicado matematicamente observando a integração na equação (B.11).

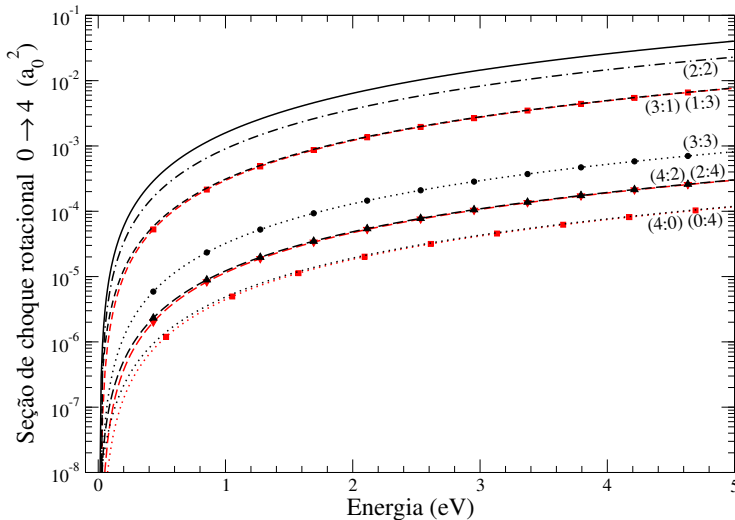


Figura 7 – A decomposição de ondas parciais para seção de choque rotacional de  $\text{CH}_4$  é apresentada até  $5.0 \text{ eV}$ . A notação para os pares  $(l_i : l_f)$  é a mesma da figura 4. Linha sólida representa a contribuição de todas ondas parciais.  $(2 : 2)$  linha traço-ponto;  $(3 : 1)$  linha tracejada;  $(1 : 3)$  linha tracejada com quadrados.  $(3 : 3)$  linha pontilhada com círculos;  $(4 : 2)$  linha tracejada com triângulos;  $(2 : 4)$  linha tracejada com triângulos invertidos;  $(4 : 0)$  linha pontilhada;  $(0 : 4)$  linha pontilhada com quadrados.

A convergência das ondas parciais para energias bem acima do limiar rotacional é mostrada na figura 7. Vemos que todas ondas parciais relacionadas possuem o mesmo valor. Este é um ponto de checagem importante para o cálculo.

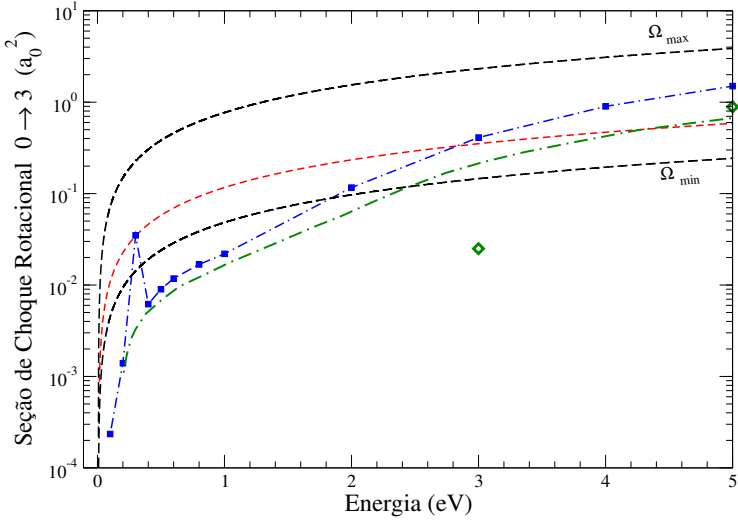


Figura 8 – Seções de choque de octopolo comparadas com outros modelos de espalhamento para elétrons. Neste gráfico consideramos os valores máximo (TURNER et al., 1964) ( $\Omega_{max} = 8.3 ea_0^3$ ) e mínimo (SINAI, 1964) ( $\Omega_{min} = 2.08 ea_0^3$ ) para o momento de octopolo disponíveis na literatura. Linha tracejada com rótulos representa nossos resultados para  $\Omega_{max}$  e  $\Omega_{min}$ ; A linha tracejada entre esses é o valor escolhido para este trabalho. Linha traço-ponto de (JAIN; THOMPSON, 1984); linha traço-ponto com quadrados representa (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990); losango são os dados de (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989).

Apresentamos, nas figuras 8, 9 e 10, como nossos resultados se comparam com outros cálculos mais elaborados. Primeiro consideremos os resultados reportados por (JAIN; THOMPSON, 1984) para excitação rotacional de  $\text{CH}_4$  por pósitrons e elétrons. Estes autores consideraram um potencial de espalhamento constituído pela superposição de um potencial estático mais um potencial de polarização *ab initio* não paramétrico. Exclusivamente para elétrons, comparamos com os resultados de (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989) que aplicaram a formulação variacional *ab initio* de muitos corpos conhecida como método Schwinger multicanal, já que este é baseado no princípio variacional de Schwinger. Neste método os efeitos de correlação entre os elétrons incidente e moleculares são feitos na abordagem de muitos corpos, levando a uma descrição mais completa do processo. Finalmente, apresentamos

os resultados reportados por (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990). Neste trabalho são apresentadas seções de choque rotacionais de  $\text{CH}_4$  por impacto de elétrons tratando o potencial de troca de forma exata. Não encontramos medidas experimentais ou cálculos de excitação rotacional para  $\text{CF}_4$ .

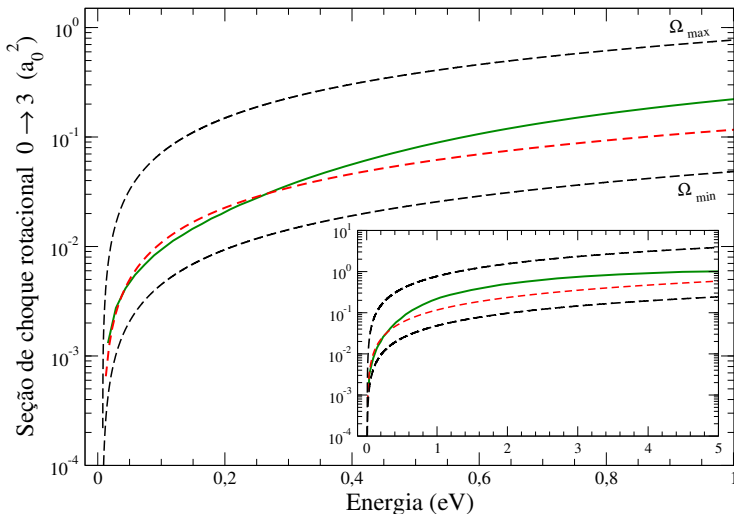


Figura 9 – Seções de choque de octopolo comparadas com outros modelos de espalhamento para pósitrons desde a abertura do canal até 1 eV. Neste gráfico consideramos os valores máximo (TURNER et al., 1964) ( $\Omega_{max} = 8.3 ea_0^3$ ) e mínimo (SINAI, 1964) ( $\Omega_{min} = 2.08 ea_0^3$ ) para o momento de octopolo disponíveis na literatura. Linha tracejada com rótulos representa nossos resultados para  $\Omega_{max}$  e  $\Omega_{min}$ ; A linha tracejada entre esses é o valor escolhido para este trabalho. Linha sólida é a seção de choque de (JAIN; THOMPSON, 1984). O sub-gráfico representa o mesmo, porém para energias até 5 eV.

Em todas as referências citadas, a seção de choque rotacional é feita considerando-se a aproximação rotacional adiabática. Em tal aproximação, é suposto que a partícula incidente atravessa o campo do alvo tão rapidamente que a orientação da molécula não se altera apreciavelmente durante o processo, mais detalhes sobre este procedimento é encontrado na seção 3.2. Na prática, isto permite desacoplar os estados rotacionais do alvo e efetuar um cálculo direto de dois canais.

Nas figuras 8 e 9 apresentamos as seções de choque para transi-

ção rotacional devido ao octopolo considerando o menor (SINAI, 1964) ( $\Omega_{min} = 2.08 ea_0^3$ ) e o maior valor (TURNER et al., 1964) ( $\Omega_{max} = 8.3 ea_0^3$ ) para os momentos de octopolo de  $\text{CH}_4$  disponíveis na literatura. Primeiramente é importante notar que os resultados reportados por (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989) (formulação *ab initio* de muitos corpos) são dados em forma de tabela e, para o espectro de energia considerado aqui, somente os resultados de 3 e 5 eV são úteis. Os resultados para elétron- $\text{CH}_4$  de (JAIN; THOMPSON, 1984) e (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990) são muito similares em magnitude e dependência de energia. No espalhamento por elétrons é bem estabelecido que o efeito de troca é bastante importante em baixas energias. Vemos pela figura 8 que os resultados de (JAIN; THOMPSON, 1984) e de (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990) são similares aos reportados aqui acima  $\sim 2 eV$ . O resultado de (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989) para 5 eV também está dentro dos limites que obtemos com o modelo Born-multipolar. Desta forma, é razoável atribuir a discrepância para baixas energias à ausência do efeito de troca no modelo empregado.

É importante observar que (JAIN; THOMPSON, 1984) não reportam os valores de momento de octopolo e hexadecapolo nem a constante rotacional utilizados em seus cálculos. Com o objetivo de fazermos uma comparação justa entre este cálculo Born-multipolar e seus resultados *ab initio*, deslocamos sua seção de choque octopolar em direção à energias mais baixas para que a abertura do canal se dê na mesma energia. A figura 9 mostra que, próximo à abertura do canal rotacional, ambas seções de choque são similares em magnitude e dependência energética, ilustrando a validade da aproximação de Born para grandes comprimentos de onda. Quando comparadas em um espectro de energia maior, *i. e.*, até 5 eV, é nítido que ambas possuem o mesmo comportamento qualitativo.

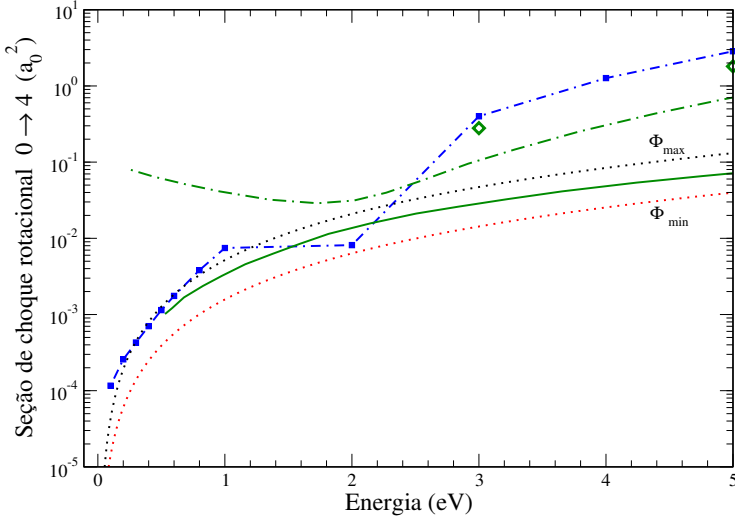


Figura 10 – Seções de choque para transição de hexadecapolo. Nossos resultados são representados pela linha pontilhada para  $\Phi_{min} = 11.4 ea_0^4$  (como na tabela 2) e por  $\Phi_{max} = 20.57 ea_0^4$  de (TURNER et al., 1964). A linha cheia e ponto-traço são de (JAIN; THOMPSON, 1984), respectivamente, para pósitrons e elétrons. Exclusivamente para elétrons, linha traço-ponto com quadrados representa (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990) e losango são os dados de (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989).

Considerando exclusivamente os canais rotacionais inelásticos, o octopolo prevalece ao hexadecapolo. Ou seja, o cálculo das transições de hexadecapolo é o ajuste fino da excitação rotacional. Na figura 10 vemos que os resultados para elétrons de (JAIN; THOMPSON, 1984), (MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990) e (BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989) apresentam discrepância com o Born-multipolar. Assim como comentado anteriormente, esta discrepância é esperada e deve-se à ausência do potencial de troca.

Em contrapartida, quando comparamos o resultado de (JAIN; THOMPSON, 1984) para pósitrons com os obtidos neste trabalho nota-se que são muito similares. Ambos resultados apresentam o mesmo comportamento em baixas energias, mostrando, assim como vimos para a transição de octopolo, a validade das aproximações feitas no modelo Born-multipolar. Além disto, é notável o acordo para energias mais altas, mostrando que mesmo para energias  $\approx 5 eV$  obtemos uma seção de



choque de transição hexadecapolar de similar magnitude e semelhante dependência energética.

### 2.3.1 Considerações sobre o modelo Born-multipolar

A aproximação de Born para espalhamento por potenciais de dipolo e quadrupolo foi estudada em detalhes em meados de 1950 e 1960 para modelar as transições rotacionais e vibracionais em colisões elétron-molécula (GERJUOY; STEIN, 1955; ITIKAWA, 1972).

Pode-se argumentar que, quando ordens maiores do potencial de multipolo, como o de octopolo e hexadecapolo considerados aqui, outros potenciais de curto alcance, como o eletrostático de curto alcance, troca e de polarização, poderiam tornar-se mais importantes que o potencial de multipolo (TAKAYANAGI; ITIKAWA, 1970). A aproximação de Born deve falhar em tais circunstâncias. Em verdade esta suposição é adequada quando trata-se de espalhamento elétron-molécula. De fato, isto motivou uma série de investigações sobre a excitação rotacional de  $\text{CH}_4$  por impacto de elétrons (JAIN; THOMPSON, 1984; BRESCANSIN; LIMA; MCKOY, 1989; MCNAUGHTEN; THOMPSON; JAIN, 1990). A comparação das seções de choque rotacionais obtidas nestes trabalhos com as calculadas aqui exhibe simplesmente acordo marginal, como esperado (veja figura 8). Em particular, o potencial de troca tem um papel proeminente no regime de baixas energias, tornando-se um efeito que não pode ser negligenciado.

Para pósitrons não há potencial de troca. O potencial efetivo aplicado ao pósitron pode ser escrito como a superposição de um termo estático repulsivo  $V_{st}(\vec{x})$  com o termo atrativo de correlação-polarização  $V_{cp}(\vec{x})$ . Digamos que o potencial efetivo de um corpo possa ser dividido em uma componente interna  $V^{int}(\vec{x})$  e uma externa  $V^{ext}(\vec{x})$  à molécula conectadas por um raio efetivo  $R$ :

$$V(\vec{x}) = \begin{cases} V_{st}^{int}(\vec{x}) + V_{corr}^{int}(\vec{x}) & x \leq R \\ V_{st}^{ext}(\vec{x}) + V_{pol}^{ext}(\vec{x}) & x \geq R \end{cases} \quad (2.49)$$

Da equação (2.27), a seção de choque rotacional poderia ser calculada a partir de

$$f^{i \rightarrow f}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = -\frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{x} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{x}} \Psi_{\vec{k}_i}(\vec{x}) \int d\Omega \Psi_{K_f M_f}^{J_f *}(\Omega) \times \\ \times V(\vec{x}; \Omega) \Psi_{K_i M_i}^{J_i}(\Omega). \quad (2.50)$$

onde  $\Psi_{\vec{k}_i}(\vec{x})$  é a função de onda obtida com o potencial (2.49). Dois pontos devem ser observados aqui.

Primeiro, a densidade do pósitron diminui rapidamente enquanto o mesmo penetra o campo da molécula. O efeito prático é que a integral em  $dx$  de 0 até  $R$  deve contribuir de forma negligenciável para a amplitude de espalhamento. Segundo, para transições de octopolo ( $J_f = J_i \pm 3$ ) e hexadecapolo ( $J_f = J_i \pm 4$ ) o operador deve ter a forma  $V(\vec{x}) \sim Y_{3m}(\hat{x})$  e  $V(\vec{x}) \sim Y_{4m}(\hat{x})$  respectivamente. Caso contrário, as regras de seleção não seriam obedecidas. Considerando a simetria tetraédrica, a polarizabilidade é isotrópica. Por consequência, o potencial de polarizabilidade assintótico não deve afetar apreciavelmente a amplitude de espalhamento rotacional.

É bem estabelecido que o canal elástico é dominante no regime de baixas energias (energias abaixo de 5 eV, por exemplo). Os canais inelásticos, como os rotacionais e vibracionais, são usualmente pelo menos uma ordem de magnitude menores que o elástico. Assumindo isto, a afirmação de (TAKAYANAGI; ITIKAWA, 1970) é correta, *i. e.*, espera-se que a distorção da função de onda de espalhamento seja pequena para potenciais mais fracos que o de quadrupolo. Pode-se concluir que um tratamento perturbativo, neste caso a aproximação de Born, é adequado para o cálculo das seções de choque rotacionais. Os fatos expostos aqui explicam o bom acordo, veja figura 9, entre o modelo Born-multipolar e os resultados de (JAIN; THOMPSON, 1984).

Não obstante, dois pontos podem ser melhorados no tratamento proposto aqui: a descrição do potencial de espalhamento e a função de onda de espalhamento. Uma descrição mais realística do potencial exige um modelo para a interação da partícula incidente dentro da região molecular, o chamado efeito de correlação. Em princípio, isto demanda um modelo físico oriundo de técnicas de muitos corpos. Até onde sabemos, o desenvolvimento de tais potenciais é um problema ainda sendo pesquisado (FRANZ, 2017). Finalmente, indo além da aproximação de onda plana para a função de onda incidente demandaria resolver a equação de Lippmann-Schwinger, por exemplo, ou usar uma aproximação de onda distorcida (MOTT; MASSEY, 1965) assim como (HARA, 1972) usou para a excitação rotacional de  $H_2$  por impacto de elétrons.

### 3 EXCITAÇÃO ROTACIONAL DE N<sub>2</sub> POR IMPACTO DE PÓSITRONS

Para o cálculo de seções de choque rotacionais de N<sub>2</sub> por impacto de pósitrons aplicamos o método Schwinger multicanal (SMC) juntamente com a aproximação rotacional adiabática.

Primeiramente, as amplitudes de espalhamento foram calculadas a núcleos fixos através do método Schwinger multicanal. Este é um método *ab initio* originalmente desenvolvido para cálculos de seções de choque elétron-molécula. Foi inspirado no Princípio Variacional de Schwinger (PVS) e na sua natureza multicanal, a qual permite o estudo de competições entre canais energeticamente acessíveis em uma dada colisão. O sucesso da aplicação deste método está intimamente atrelado à descrição do alvo molecular e da partícula incidente assim como o espalhamento em si. É importante ressaltar que, com o aumento da complexidade do alvo molecular, aumenta-se a dificuldade computacional desta descrição, muitas vezes sendo este o maior gargalo do método.

Após o cálculo das amplitudes a núcleos fixos, de forma que a configuração nuclear permanece constante durante o processo de colisão, é aplicada a aproximação rotacional adiabática. Esta permite o desacoplamento dos graus de liberdade eletrônicos e rotacionais da molécula, assim pode-se obter as seções de choque rotacionais.

Em princípio, as seções de choque rotacionais podem ser calculadas sem o uso da aproximação rotacional adiabática utilizando somente o método Schwinger multicanal. Para isto deve-se levar em conta os estados rotacionais desde o início no conjunto de funções de base variacional e considerar uma Hamiltoniana referente à dinâmica rotacional. Para tal, é necessária uma grande reformulação nos códigos já implementados, tornando-se inviável para o período compreendido no mestrado.

#### 3.1 AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO A NÚCLEOS FIXOS

A formulação do método Schwinger multicanal está descrita de forma completa no apêndice C. Todas colocações desta seção podem ser verificadas com mais clareza no apêndice descrito. O método Schwinger multicanal é utilizado por este grupo de pesquisa, porém não é a principal parte deste trabalho. Em verdade foi utilizado somente para

a obtenção das amplitudes de espalhamento a núcleos fixos.

O método Schwinger multicanal é um método variacional no qual a amplitude de espalhamento é descrita por:

$$\begin{aligned}
 f^{i \rightarrow f} &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n=1}^d \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \langle \chi_m | (\mathbb{P}V\mathbb{P} + \mathbb{Q}\hat{\mathcal{H}}\mathbb{Q} - VG_P^{(+)}V)^{-1} | \chi_n \rangle \times \\
 &\quad \times \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \\
 &= -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | \mathcal{T}^{(d)} | S_{\vec{k}_i} \rangle.
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Nesta expressão  $\mathbb{P}$  e  $\mathbb{Q}$  dizem respeito aos subespaços de canais abertos e fechados, respectivamente. Ainda, o potencial de interação pósitron-molécula é denotado por  $V$ ,  $\hat{\mathcal{H}} \equiv E - \hat{H}$  (autoenergia menos o Hamiltoniano (C.1) do sistema), a função de Green projetada nos subespaço de canais abertos é representada por  $G_P^{(+)}$  e o conjunto de funções de base, devido à natureza variacional, é representado por  $\chi_m$  e  $\chi_n$ . Este conjunto de funções de base dá origem às funções tentativa para a onda de espalhamento da forma:

$$|\Xi_{\vec{k}_i}^+\rangle = \sum_{m=1}^d |\chi_m\rangle a_m^+(\vec{k}_i) \quad \text{e} \quad \langle \Xi_{\vec{k}_f}^-| = \sum_{n=1}^d a_n^-(\vec{k}_f) \langle \chi_n|,$$

para maiores detalhes veja as equações (C.26) e (C.27) da seção C.3. Por fim, a amplitude de espalhamento é relacionada com a matriz de transição  $\mathcal{T}^{(d)}$  como mostrado acima.

Os projetores (subespaços)  $\mathbb{P}$  e  $\mathbb{Q}$  formam um conjunto completo de autoestados moleculares. Esta separação possibilita o cálculo da função de Green somente sobre o subespaço de canais colisionais abertos, o que é uma grande vantagem computacional. Inclusive, foram desenvolvidos dois formalismos para o cálculo da função de Green no método e a convergência de ambos é utilizada para verificar a validade do cálculo.

A seção de choque elástica a núcleos fixos pode ser obtida tomando o módulo quadrado da amplitude de espalhamento e fazendo a integração angular dos vetores de onda, assim

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int dk_f \int d\hat{k}_i |f^{i \rightarrow f}|^2, \tag{3.2}$$

onde o fator  $\frac{1}{4\pi}$  vem da média sobre as orientações moleculares.

### 3.2 APROXIMAÇÃO ROTACIONAL ADIABÁTICA

Consideremos que o pósitron passe “rápido” o suficiente para que, durante o processo de espalhamento, a configuração nuclear molecular permaneça praticamente constante. Desta forma, a seção de choque de excitação rotacional pode ser calculada a partir de uma amplitude de espalhamento obtida por uma aproximação de núcleos fixos. Ou seja, a aproximação rotacional adiabática (CHANG; TEMKIN, 1969) permite o desacoplamento dos graus de liberdade dos estados rotacionais da molécula, de tal forma que a amplitude de espalhamento seja representada por

$$f^{J_i \rightarrow J_f} = \langle \Psi_{J_f M_f}(\alpha, \beta, \gamma) | \left[ -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Xi_{\vec{k}_i}^+ \rangle \right] | \Psi_{J_i M_i}(\alpha, \beta, \gamma) \rangle, \quad (3.3)$$

veja (VARELLA; BETTEGA; LIMA, 1997; VARELLA et al., 1999b). A amplitude de espalhamento no SMC é calculada considerando a molécula fixa no espaço, portanto a orientação molecular é constante durante a interação.

Na prática, após calcular a amplitude de espalhamento no referencial da molécula esta é expandida em ondas parciais:

$$f_{BF}[\vec{k}_f, \vec{k}_i] = \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) f_{l_f m_f}^{l_i m_i}[k_f, k_i] Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i). \quad (3.4)$$

Como as transições rotacionais são observadas no referencial de laboratório (referencial “linha”), utilizamos as matrizes de Wigner para rotacionar o harmônico esférico referente ao vetor de onda final, de forma análoga ao que foi feito em (2.24). Ou seja, aplicamos a rotação

$$Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) = \sum_{\mu_f} \left[ \mathcal{D}_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}_f'), \quad (3.5)$$

onde os ângulos da matriz de Wigner são os ângulos de Euler. Assumindo que  $\vec{k}_i \equiv (\beta, \alpha)$  obtemos:

$$\begin{aligned} f_{LF}[\vec{k}_f', \vec{k}_i] &= \sum_{\mu_f} \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} \left[ \mathcal{D}_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* Y_{l_f \mu_f}(\hat{k}_f') \\ &\quad \times f_{l_f m_f}^{l_i m_i}[k_f, k_i] Y_{l_i m_i}^*(\beta, \alpha). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Considerando as funções de onda rotacionais de moléculas diatômicas homonucleares como  $Y_{JM}$  e a integração no ângulo sólido

$\Omega \equiv (\beta, \gamma)^{-1}$  obtemos, veja a equação (3.3), a amplitude de espalhamento para a transição rotacional ( $J_i M_i \rightarrow J_f M_f$ ):

$$\begin{aligned} f^{J_i M_i \rightarrow J_f M_f}[\vec{k}'_f] &= \sum_{\mu_f} \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} Y_{l_f \mu_f}(k'_f) f_{l_f m_f}^{l_i m_i}[k_f, k_i] \\ &\times \int d\Omega Y_{J_f M_f}^*(\beta, \gamma) \left[ \mathcal{D}_{m_f \mu_f}^{l_f}(\alpha, \beta, \gamma) \right]^* Y_{l_i m_i}^*(\beta, \alpha) \\ &\times Y_{J_i M_i}(\beta, \gamma). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Tomando o módulo quadrado da amplitude de espalhamento, a soma sobre os estados finais  $\sum_{M_f}$ , a média sobre os estados iniciais  $\frac{1}{2J_i+1} \sum_{M_i}$ , a integração angular do vetor de onda final  $k'_f$  e levando em conta a simetria do sistema<sup>2</sup> a seção de choque para excitação rotacional pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \sigma^{J_i \rightarrow J_f} &= \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \sum_{l_f} \sum_{l_i} \sum_{m_n} (-1)^{m+n} (f_{l_f m}^{l_f m}) (f_{l_i n}^{l_f n}) \sum_j [C(J_i j J_f; 000)]^2 \\ &\times C(l_f l_i j; -m m 0) C(l_f l_i j; -n n 0), \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde o índice  $j$  diz respeito à desigualdade triangular nos coeficientes de Clebsch-Gordan. Esta é a expressão utilizada para a obtenção das seções de choque rotacionais apresentadas a seguir.

É importante destacar que o tempo de travessia do pósitron, pelo campo efetivo do alvo, comparado com o tempo associado à transição rotacional nos possibilita estimar que a ARA é uma boa aproximação para energias superiores à 1.0 eV. De forma geral, o tempo de travessia pode ser estimado por  $t_{trav} = \frac{R}{\sqrt{2E}}$ , onde  $R$  é o tamanho típico do campo do alvo e  $\sqrt{2E}$  é a velocidade do pósitron em unidades atômicas. Já o tempo associado à transição rotacional é obtida pelo princípio da incerteza, logo  $t_{rot} \approx \frac{1}{\Delta\epsilon_{rot}}$ , onde<sup>3</sup>  $\Delta\epsilon_{rot} = (4j+6)B_{rot}$ . Portanto, serão reportados resultados acima de 1.0 eV, sendo o valor de energia máximo 10 eV, onde há a abertura do canal de formação de positrônio.

<sup>1</sup>Aqui consideramos  $f \Omega = \int_0^{2\pi} d\gamma \int_0^\pi d\beta \sin\beta$  e para efetuar a integração usamos uma série de relações de matrizes de Wigner, harmônicos esféricos e coeficientes de Clebsch-Gordan.

<sup>2</sup>Para moléculas diatômicas moleculares, em relação à amplitude de espalhamento, temos:  $f_{l_i m_i}^{l_f m_f} \delta_{m_f m_i} = f_{l_i m_f}^{l_f m_f}$  e  $f_{l_i m}^{l_f m} = f_{l_i -m}^{l_f -m}$

<sup>3</sup>Para o caso específico de transições de quadrupolo, ou seja  $j \rightarrow j+2$ , temos  $\Delta\epsilon_{rot} = (4j+6)B_{rot} = (4j+6)0.249 \text{ meV}$  e  $B_{rot}$  é a constante rotacional (HERZBERG, 1950).

### 3.3 DETALHES COMPUTACIONAIS

Em princípio, para o cálculo *ab initio* apresentado neste capítulo, é necessário a seleção de um conjunto de base de funções gaussianas cartesianas. Este conjunto de funções é responsável por gerar a função de onda do estado molecular fundamental e os determinantes excitados associados às excitações virtuais da molécula. Os critérios de seleção para tais funções gaussianas é a descrição de algumas propriedades moleculares como a energia de estado fundamental, o momento de quadrupolo e a polarizabilidade.

Dentre várias funções de base testadas, selecionamos o conjunto de funções de base gaussianas descrita na tabela 3 por apresentar uma descrição razoável dos parâmetros moleculares e satisfazer condições importantes no espalhamento descritas a seguir.

Tabela 3 – Funções de base gaussianas cartesianas usadas neste trabalho. O conjunto de base foi extraído de (NETO et al., 2005). Originalmente sua estrutura era dada por 5s3p2d, porém, para o espalhamento foram adicionadas uma função do tipo p e uma tipo d para a melhor descrição do processo colisional.

tipo de função	Expoente	Coefficiente de contração
s	6711.76	0.001984
	1029.56	0.014862
	234.625	0.076129
	65.0861	0.286645
	20.6813	0.710844
s	7.35948	0.761736
	2.86133	0.268284
s	0.75772	1.000000
s	0.22278	1.000000
s	0.05511	1.000000
p	26.9531	0.018562
	6.01778	0.116576
	1.76063	0.381643
	0.56065	0.641238
p	0.17526	1.000000
p	0.04764	1.000000
p	0.02970	1.000000
d	0.89591	1.000000
	0.24164	1.000000
	0.09044	1.000000

A função de onda do estado fundamental molecular foi calculada na configuração de equilíbrio ( $R_{N_2} = 2.068 a_0$ ) utilizando a aproximação de Hartree-Fock restrito<sup>4</sup> (RHF), sendo esta<sup>5</sup>  $-108.969954 E_h$ . A descrição da distribuição de carga molecular e como esta interage com um campo elétrico externo são pontos fundamentais para o cálculo de espalhamento. Estas características são incorporadas pelo momento de quadrupolo ( $Q$ ) e pelas componentes isotrópica e anisotrópica do ten-

<sup>4</sup>Aplicável à sistemas de camada fechada, ou seja, com todos orbitais duplamente ocupados. Em oposição, o Hartree-Fock irrestrito (UHF) é aplicável à sistemas de camada aberta.

<sup>5</sup>Energia em Hartree, lembrando que  $1 E_h = 27.21 eV$ .



tor de polarizabilidade ( $\alpha_0$  e  $\alpha_2$ ). O momento de quadrupolo é comparado com os valores teóricos obtidos pelo cálculo numérico Hartree-Fock (SUNDHOLM; PYYKKO; LAAKSONEN, 1985) e o *coupled-cluster singles and doubles* (CCSD) (HALKIER; CORIANI; JORGENSEN, 1998). Ainda, apresenta um acordo aceitável, considerando as limitações do RHF, quando comparado com o dado experimental de (GRAHAM; IMRIE; RAAB, 1998). Estes valores estão sumarizados na tabela 4. As componentes do tensor de polarizabilidade são comparadas com o cálculo CI (Configuração de Interação) de (LANGHOFF; BAUSCHLICHER; CHONG, 1983) e os valores experimentais de (BRIDGE; BUCKINGHAM, 1966) na tabela 5.

Tabela 4 – Momento de quadrupolo referente ao conjunto de funções de base da tabela 3 comparado com os dados teóricos e o valor experimental. O dado experimental foi reportado por (GRAHAM; IMRIE; RAAB, 1998). Os dados teóricos são o cálculo numérico Hartree-Fock de (SUNDHOLM; PYYKKO; LAAKSONEN, 1985) e o *coupled cluster singles and doubles* (CCSD) de (HALKIER; CORIANI; JORGENSEN, 1998).

Referência	Momento de quadrupolo ( $ea_0^2$ )
Este trabalho	-0.967
Experimental	-1.03±0.02
Numérico HF	-0.940
CCSD	-1.12 ± 0.02

A polarizabilidade e o quadrupolo estão diretamente conectadas à forma assintótica do potencial espalhador para pósitron- $N_2$ , onde  $x$  representa o pósitron e  $\theta$  é o ângulo entre o pósitron e o eixo internuclear:

$$V \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \frac{Q}{x^3} P_2(\cos \theta) - \frac{1}{2} \left( \frac{\alpha_0}{x^4} + \frac{\alpha_2}{x^4} P_2(\cos \theta) \right). \quad (3.9)$$

Para mais detalhes veja (MORRISON; HAY, 1979) e (MORRISON; FELDT; AUSTIN, 1984).

A descrição do potencial na borda da molécula é muito importante para o cálculo da excitação rotacional, pois, intuitivamente, espera-se que pósitrons incidentes com maior momento angular, e consequentemente maior parâmetro de impacto, serão mais efetivos em transmitir momento angular para o sistema.

Tabela 5 – Componentes do tensor de polarizabilidade para o conjunto de funções de base da tabela 3 comparadas com o cálculo CI (LANGHOFF; BAUSCHLICHER; CHONG, 1983) e o dado experimental de (BRIDGE; BUCKINGHAM, 1966).

Referência	$\alpha_0$ ( $a_0^3$ )	$\alpha_2$ ( $a_0^3$ )
Este trabalho	11.48	3.47
Experimental	11.92	3.13
Cálculo CI	11.52	3.16

Como comentado anteriormente, além da descrição da molécula o conjunto de funções de base deve ser adequado para o espalhamento. Isto é devido ao fato de os mesmos orbitais moleculares usados para representar a molécula serem responsáveis por representar os orbitais de espalhamento. Esta é uma escolha conveniente para o cálculo dos elementos de matriz e para a implementação computacional, porém leva a problemas de dependência linear. Portanto, adotamos como critério para a escolha destas funções de base a convergência dos métodos de inserção da função de Green  $k$  e  $3dk$ , descritos na subseção C.5, assim como o parâmetro de aniquilação  $Z_{eff}$ .

De forma breve, o parâmetro de aniquilação, definido por

$$Z_{eff} = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{k}_i \langle \Xi(\vec{k}_i) | \sum_{N=1}^Z \delta(\vec{x} - r_{\vec{N}}) | \Xi(\vec{k}_i) \rangle$$

é igual a  $Z$  quando a função de onda de espalhamento  $\Xi(\vec{k}_i)$  é a solução homogênea. No cálculo através do SMC, desconsiderando os termos  $\mathbb{Q}\hat{\mathcal{H}}\mathbb{Q}$  e  $VG_P^{(+)}V$  da equação (3.1) a amplitude de espalhamento torna-se similar à primeira aproximação de Born. Ou seja, considerando um conjunto de funções de base de espalhamento que simule a primeira aproximação de Born (conhecido como *basis set Born approximation* (BSBA)), temos  $Z_{eff}^{BSBA} \approx Z$ .

### 3.4 RESULTADOS

Na figura 11, apresentamos as seções de choque para transições de quadrupolo ( $0 \rightarrow 2$ ) e de hexadecapolo ( $0 \rightarrow 4$ ) nas aproximações estática (ST) e estática com polarização (SP). A seção de choque asso-

ciada à transição de quadrupolo na aproximação SP apresenta valores maiores em magnitude comparadas à aproximação ST para todo o espectro energético analisado. Tal comportamento é esperado já que o valor do quadrupolo para o  $N_2$  é negativo, veja tabela 4. Desta forma, o termo referente ao quadrupolo  $Q$  e à polarizabilidade anisotrópica  $\alpha_2$  somam-se, como mostra a equação (3.9).

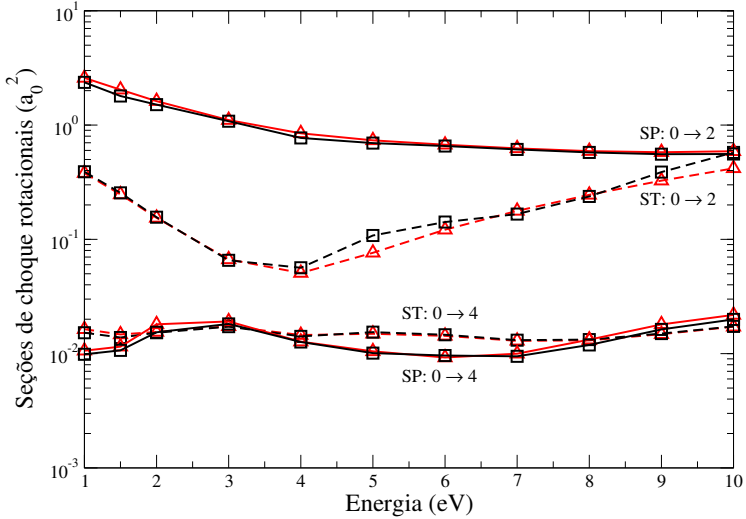


Figura 11 – Convergência das inserções  $k$  ( $\sigma^k$ ) e  $3dk$  ( $\sigma^{3dk}$ ) para o cálculo de seções de choque de excitação rotacional considerando as transições  $0 \rightarrow 2$  e  $0 \rightarrow 4$  nas aproximações estática (ST) e estática com polarização (SP). Legendas são: linhas tracejadas, ST; linhas cheias, SP; quadrados,  $\sigma^k$ ; triângulos,  $\sigma^{3dk}$ .

Por outro lado, a seção de choque para transição de hexadecapolo é praticamente igual quando calculada na aproximação ST e SP. Ou seja, parece não depender dos efeitos de correlação-polarização. Em verdade, as seções de choque associadas ao momento de hexadecapolo dependem, principalmente, do potencial estático. A pequena discrepância apresentada entre o cálculo ST e SP pode ser explicado pela pouca importância de termos da forma  $P_4(\cos\theta)$  no potencial de correlação-polarização, assim como as diferentes funções de onda de espalhamento geradas em cada uma destas aproximações.

Devido a falta de dados experimentais para comparação com os cálculos apresentados aqui, o que mostra como a seção de choque

rotacional é um problema em aberto na área de pósitrons, comparamos nossos resultados com os dados teóricos de (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991), (VALLE; GIANTURCO, 2005) e, recentemente, (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015). Desta forma, podemos ver como as seções de choque SMC+ARA comparam-se com os resultados baseados no potencial modelo *close-coupling* analisando estes resultados abaixo do limiar de formação de positrônio.

Existem dois aspectos de influência direta no resultado: a representação da interação pósitron- $N_2$  e o acoplamento entre os estados rotacionais e vibracionais da molécula. Nos cálculos baseados no *close-coupling* a interação é escrita considerando um potencial efetivo de um corpo, dado pela superposição das componentes estática  $V_{st}(\vec{x})$  e de correlação-polarização  $V_{cp}(\vec{x})$  conhecida na literatura (JAIN, 1990a, 1990b) como *positron correlation polarisation potential* (PCOP). Nesta modelagem,  $V_{cp}(\vec{x})$  é descrito por

$$V_{cp}(\vec{x}) = \begin{cases} V_{corr}(\vec{x}) & x \leq r_c \\ V_{pol}(\vec{x}) = -\frac{\alpha_0}{2x^4} - \frac{\alpha_2}{2x^4} P_2(\cos \theta) & x \geq r_c. \end{cases} \quad (3.10)$$

Em suma, a componente  $V_{corr}(\vec{x})$  é responsável pela descrição da interação quando o pósitron encontra-se dentro da nuvem molecular. Esta é derivada da energia de correlação de um pósitron em um gás homogêneo de elétrons assim como descrito na teoria de funcional densidade de (BORONSKI; NIEMINEN, 1986). Expressões explícitas para  $V_{corr}(\vec{x})$  podem ser encontradas em (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991) e (GIANTURCO; MUKHERJEE; PAIOLETTI, 1997). Como comentado anteriormente,  $V_{pol}(\vec{x})$  é a componente de polarização para a forma assintótica do potencial de espalhamento (veja equação (3.9)) e  $r_c$  é um raio de corte que conecta  $V_{corr}(\vec{x})$  e  $V_{pol}(\vec{x})$ .

No SMC, por outro lado, exceto na aproximação estática, o potencial não pode ser representado por uma expressão de um único corpo. De fato, os efeitos de correlação-polarização são oriundos do acoplamento do potencial com os vetores tentativa do subespaço de canais fechados, este representado pela equação (C.29).

Pela formulação *close-coupling*, o acoplamento entre os estados vibracionais e rotacionais é considerado desde o começo, tornando-o mais preciso neste aspecto. O potencial efetivo de um corpo é expandido em uma base que acopla os estados moleculares vibracionais ( $v$ ) e rotacionais ( $j$ ) com os estados de momento angular do pósitron ( $l$ ):  $\langle v' j' l' | V(\vec{x}, \vec{R}) | v'' j'' l'' \rangle$ .

Na metodologia considerada aqui (SMC+ARA), a amplitude de

espalhamento (3.1) é calculada na aproximação de núcleos fixos, desconsiderando qualquer tipo de acoplamento entre os estados moleculares vibracionais e rotacionais. À vista disso, é desenvolvida uma expressão efetiva para calcular as seções de choque rotacionais utilizando a ARA, considerando que os estados moleculares eletrônicos e rotacionais sejam completamente desacoplados, uma aproximação fisicamente correta para pósitrons com energias relativamente altas<sup>6</sup>.

Na figura 12 apresentamos a seção de choque de excitação  $0 \rightarrow 2$ . As linhas tracejada e cheia representam os resultados considerando a aproximação estática (ST) e estática com polarização (SP) obtidos neste trabalho. Além do cálculo *ab initio*, obtivemos seções de choque rotacionais fundamentadas com o método de frações continuadas (MCF) (TENFEN et al., 2012; HORACEK; SASAKAWA, 1983) combinando o potencial modelo PCOP e a ARA, representada pela linha traço-ponto. A linha pontilhada é o resultado de (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991) gerados através do *lab-frame close-coupling* (LFCC). A linha cheia com círculos é calculada com o *space frame-rotational close-coupling* (SF-RCC) reportada por (VALLE; GIANTURCO, 2005) e a linha cheia com losango é a seção de choque obtida por (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015) considerando uma formulação *rovibrational close-coupling* (RVCC). Note que, as seções de choque LFCC e SF-RCC foram calculadas na aproximação de rotor rígido, ou seja, os estados vibracionais  $v(R)$  são negligenciados na expansão do potencial de espalhamento.

---

<sup>6</sup>Energias altas no contexto deste trabalho, já que apresentamos resultados para pósitrons na ordem de  $10^{-3}$  eV.

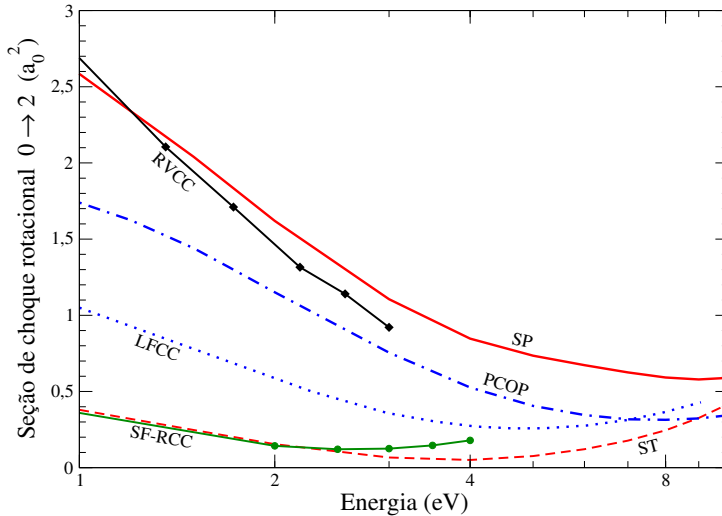


Figura 12 – Comparação com outros cálculos para transição rotacional  $0 \rightarrow 2$ . Legendas são: linha cheia e tracejada, SP e ST para SMC; linha traço-ponto, nosso cálculo PCOP; linha cheia com círculos, SF-RCC de (VALLE; GIANTURCO, 2005); linha pontilhada, LFCC de (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991) e linha cheia com losango, RVCC de (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015).

Pela figura 12, percebe-se que os três cálculos previamente reportados feitos com o PCOP oferecem três seções de choque rotacionais de quadrupolo diferentes. A discrepância apresentada entre os cálculos com aproximação de rotor rígido, estes sendo LFCC e SF-RCC, pode ser explicada pelos diferentes parâmetros usados na expansão do potencial e, também, pela diferença na grade radial escolhida para a integração. No cálculo LFCC foram considerados, na expansão do potencial espalhador, estados rotacionais de  $j = 0$  a  $j = 10$ , porém as equações foram desenvolvidas considerando o momento angular total máximo  $J_{max} = 12$ , onde  $\vec{J} = \vec{l} + \vec{j}$ . Por outro lado, os resultados baseados no SF-RCC foram calculados considerando uma expansão mais completa, considerando até  $\lambda_{max} = 26$  para os coeficientes multipolares da expansão do potencial e ondas parciais até  $l_{max} = 33$ .

Como comentado anteriormente, para a descrição das seções de choque ( $0 \rightarrow 0$ ) e ( $0 \rightarrow 2$ ), são de importante relevância os valores de  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$ , respectivamente. No trabalho de (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991) foram utilizados  $\alpha_0 = 11.74 a_0^3$  e  $\alpha_2 = 3.17 a_0^3$ , estes sendo um

pouco diferentes dos aplicados neste trabalho (veja tabela 5). A escolha dos valores de  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  influencia a determinação do raio de corte  $r_c$  (existe um raio de corte para a componente esférica do potencial e outro para a parte anisotrópica), afetando a contribuição da correlação e gerando, assim, potenciais diferentes para cada conjunto de parâmetros.

O acordo entre as seções de choque de transição  $0 \rightarrow 2$  entre SF-RCC e o cálculo estático SMC+ARA, principalmente para baixas energias, sugere que a descrição da polarização usada em (VALLE; GIAN-TURCO, 2005) é insatisfatória, ou, de alguma forma, o valor usado para o raio de corte suprimiu a contribuição da componente de correlação-polarização, gerando um potencial basicamente igual ao estático.

Recentemente, no trabalho de (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015) foi apresentado um aperfeiçoamento do modelo LFCC incorporando os estados vibracionais moleculares na expansão do potencial de espalhamento, sendo este referenciado como *rovibrational close coupling* (RVCC). Nossos resultados, aparentemente, corroboram o modelo RVCC até 3 eV (energias mais altas não são reportadas pelos autores). Tal acordo soa estranho devido à grande diferença entre os modelos. Perceba que, em nosso cálculo, os efeitos de correlação-polarização são oriundos de uma descrição *ab initio* e a dinâmica rotacional de uma combinação de aproximações de rotor rígido e adiabática. No trabalho de (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015), os efeitos de correlação-polarização são abordados via potencial modelo e as dinâmicas rotacional e vibracional são tomadas por completo.

Uma vez que vários fatores podem influenciar o comportamento e a magnitude de seções de choque rotacionais, nós realizamos um cálculo PCOP+ARA considerando o conjunto de base da tabela 3. Sob tais circunstâncias, os mesmos parâmetros moleculares (quadrupolo e polarizabilidade) e a componente estática do potencial espalhador são considerados no cálculo PCOP+ARA e SMC+ARA. É possível observar, de acordo com a figura 12, que a seção de choque SMC é sistematicamente maior em magnitude e ambas tem a mesma dependência energética. Isto mostra que a diferença entre as seções de choque rotacionais é devido à descrição da componente de correlação do potencial de interação. Esta análise sugere que a incorporação da dinâmica vibracional no cálculo através do SMC aumentará a magnitude da seção de choque rotacional. A importância deste efeito é, de fato, um tema para futuras investigações. Neste momento, podemos dizer que o aparente acordo do cálculo SMC com os resultados RVCC de (MUKHERJEE; MUKHERJEE, 2015) é, deveras, fortuito.

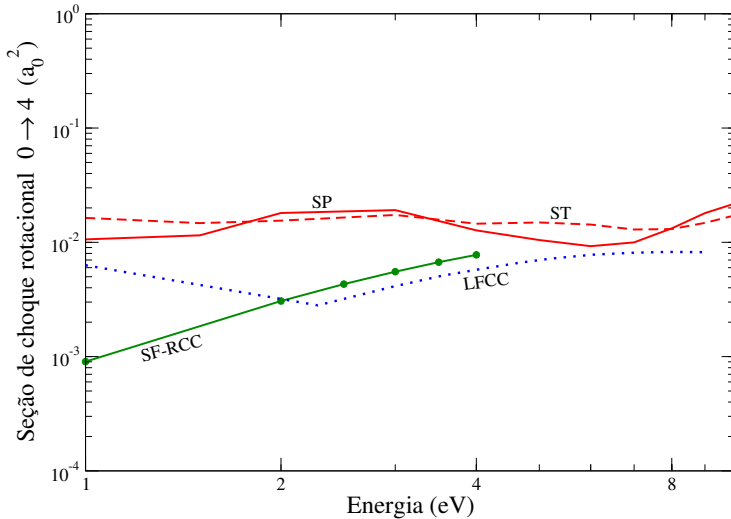


Figura 13 – Comparação com outros cálculos para transição rotacional  $0 \rightarrow 4$ . As legendas são idênticas à da figura 12.

Finalmente, na figura 13 apresentamos seções de choque para transição rotacional  $0 \rightarrow 4$  obtidas neste trabalho e comparamos com os modelos de espalhamento LFCC de (MUKHERJEE; GHOSH; JAIN, 1991) e SF-RCC de (VALLE; GIANTURCO, 2005). Resultados para esta transição não foram reportados no modelo RVCC. A transição de hexadecapolo depende, principalmente, de termos da forma  $P_4(\cos \theta)$  para o potencial. A convergência entre os cálculos ST e SP salientam o fato de estes termos serem negligenciáveis no potencial de correlação-polarização. Uma pequena discrepância é esperada pois a função de onda de espalhamento varia com a aproximação adotada para o cálculo da seção de choque rotacional. Em verdade, é fácil ver que não há acordo algum entre os diferentes modelos de espalhamento. Apesar da magnitude associada à seção de choque de hexadecapolo ser pequena, este resultado mostra que a determinação da seção de choque rotacional pósitron- $N_2$  merece mais investigações.



## 4 CONCLUSÃO

### 4.1 CONCLUSÕES SOBRE O MODELO BORN-MULTIPOLAR PARA MOLÉCULAS TETRAÉDRICAS

Apresentamos, primeiramente, um modelo baseado na primeira aproximação de Born para excitação rotacional de moléculas tetraédricas por impacto de pósitrons. Foram desenvolvidas expressões analíticas para transição de octopolo e hexadecapolo tendo como inspiração os trabalhos de (GERJUOY; STEIN, 1955; TAKAYANAGI; INOKUTI, 1967; TAKAYANAGI; ITIKAWA, 1970), os quais descrevem o processo de espalhamento considerando a combinação da aproximação de Born com a interação multipolar. As moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ) e tetrafluorometano ( $\text{CF}_4$ ) foram escolhidas como sistemas modelo por seus momentos multipolares serem facilmente encontrados e existirem, embora escassos, dados de espalhamento para comparação direta.

Os resultados para moléculas de simetria tetraédrica foram apresentados nas formulações de momento relativo e ondas parciais. Através da formulação de momento relativo o método permite identificar como as seções de choque rotacionais variam de acordo com a energia da partícula incidente, enquanto a formulação de ondas parciais permite analisar como cada onda parcial ( $l_i : l_f$ ) contribui para cada transição próximo e distante do limiar rotacional.

Apesar do escopo central do trabalho ser a interação de pósitrons com moléculas tetraédricas, é feita a comparação deste modelo para interação de elétrons com outros métodos disponíveis na literatura. Este mostra simplesmente um acordo marginal, principalmente pela ausência do potencial de troca. O efeito da troca pode, porém, ser incorporado em trabalhos futuros utilizando o potencial de troca de gás de elétrons livres como o aplicado em (MORRISON; COLLINS, 1978).

A comparação do modelo apresentado aqui apresenta bom acordo com o resultado *ab initio* de (JAIN; THOMPSON, 1984), é claro considerando a validade do modelo para baixas energias. Tal acordo é explicado pelo fato da distorção da função de onda espalhada ser pequena para potenciais mais fracos que o de quadrupolo, fazendo, desta forma, o tratamento perturbativo ser bastante adequado. Além disto, a polarizabilidade é isotrópica devido à simetria molecular e a penetração na região molecular é baixa devido ao regime energético, desta forma o potencial de polarização assintótico não deve afetar apreciavelmente a seção de choque rotacional.

## 4.2 CONCLUSÕES SOBRE A EXCITAÇÃO ROTACIONAL DE $N_2$

Além do cálculo para moléculas tetraédricas, foram calculadas as seções de choque rotacionais para a molécula de nitrogênio. Até onde sabemos, os resultados apresentados neste trabalho são as primeiras seções de choque de excitação rotacional pósitron- $N_2$  a partir de um cálculo *ab initio*. A dinâmica rotacional é tratada pelas aproximações de rotor rígido e adiabática considerando um potencial de correlação-polarização *ab initio*.

A transição de quadrupolo exibe um acordo fortuito com o método RVCC e valores maiores em magnitude quando comparado com outros modelos baseados na aproximação de rotor rígido. Após efetuar nosso cálculo com o potencial modelo através do MCF, utilizando os mesmos parâmetros moleculares do SMC, concluímos que a discrepância com os outros modelos de rotor rígido e o acordo com o modelo RVCC é explicado pelas diferentes formas como os efeitos de correlação são tratados em cada modelo. Para as transições de hexadecapolo, a comparação das seções de choque via SMC no cálculo estático e estático com polarização sugere que termos da forma  $P_4(\cos\theta)$  podem ser negligenciados no cálculo desta transição.

## 4.3 CONCLUSÕES GERAIS

Reiteramos que os resultados deste trabalho podem ser de grande interesse para pesquisadores das áreas de plasma, termalização e aprisionamento de pósitrons. Em especial, destacamos que foi desenvolvido um modelo para obtenção de expressões analíticas para transições rotacionais de moléculas tetraédricas. Pertencente a este grupo de simetria, o  $CF_4$  ganhou grande destaque recentemente no estudo de armadilhas de pósitrons (MARJANOVIC et al., 2016), sendo proposto como gás amortecedor. Neste, abaixo de  $0.0539 eV$  (ou temperaturas de  $625.5 K$ ) pósitrons somente perderão energia pelos mecanismos rotacionais e elástico. É importante destacar que atualmente as armadilhas de pósitrons são baseadas em  $N_2$ , também objeto de estudo desta investigação. Desta forma, a pesquisa apresentada aqui aborda importante parte do fenômeno envolvido no aparato experimental e certamente auxiliará no entendimento e modelagem do processo de perda energética de pósitrons por estas moléculas no contexto rotacional.

Perspectivas para a melhora do modelo aplicado à moléculas de simetria tetraédrica passam pela inclusão dos efeitos de correlação tal

como em (MORRISON; GIBSON; AUSTIN, 1984) e a melhor descrição da função de onda de espalhamento como a onda distorcida de (HARA, 1972).



## REFERÊNCIAS

- AL-QARADAWI, I. et al. Thermalization times of positrons in molecular gases. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 33, n. 14, p. 2725, 2000. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/33/i=14/a=309>>.
- AMOS, R. An accurate ab initio study of the multipole moments and polarizabilities of methane. **Molecular Physics**, v. 38, n. 1, p. 33–45, 1979. Cited By 93.
- ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J.; HARRIS, F. E. **Mathematical Methods for Physicists**. [S.l.]: Elsevier, 2012.
- ASHLEY, J. Energy loss rate and inelastic mean free path of low-energy electrons and positrons in condensed matter. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 50, n. 2, p. 323 – 334, 1990. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/036820489087075Y>>.
- BANKOVIC, A. et al. Positron transport in cf4 and n2/cf4 mixtures. **Eur. Phys. J. D**, v. 68, n. 5, p. 127, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjd/e2014-50087-5>>.
- BATSANOV, S. S. Van der waals radii of elements. **Inorganic Materials**, v. 37, n. 9, p. 871–885, Sep 2001. ISSN 1608-3172. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1011625728803>>.
- BIRNBAUM, G.; COHEN, E. R. Determination of molecular multipole moments and potential function parameters of non polar molecules from far infra red spectra. **Molecular Physics**, v. 32, n. 1, p. 161–167, 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268977600101691>>.
- BORONSKI, E.; NIEMINEN, R. M. Electron-positron density-functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 34, p. 3820, 1986.
- BOUARISSA, N.; AL-ASSIRI, M. Transport of electrons and positrons impinging on solid targets: A comparative study performed by using a monte carlo simulation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 191, p. 11 – 15, 2013. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204813002296>>.

BRESCANSIN, L. M.; LIMA, M. A. P.; MCKOY, V. Cross sections for rotational excitation of  $\text{CH}_4$  by 3–20-eV electrons. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 40, p. 5577–5582, Nov 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.40.5577>>.

BRIDGE, N. J.; BUCKINGHAM, A. D. The polarization of laser light scattered by gases. **Proc. R. Soc. London. Ser. A**, v. 295, p. 334, 1966.

BUCKINGHAM, A. D. Molecular quadrupole moments. **Q. Rev. Chem. Soc.**, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 183–214, 1959. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/QR9591300183>>.

CHANG, E. S.; TEMKIN, A. Rotational excitation of diatomic molecules by electron impact. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 23, p. 399–403, Aug 1969. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.23.399>>.

COHEN, E. R.; BIRNBAUM, G. Influence of the potential function on the determination of multipole moments from pressure induced far infrared spectra. **The Journal of Chemical Physics**, v. 66, n. 6, p. 2443–2447, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.434283>>.

COLEMAN, P. G. Rotational excitation and momentum transfer in slow positron-molecule collisions. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 14, n. 14, p. 2509, 1981. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3700/14/i=14/a=021>>.

DALGARNO, A.; MOFFETT, R. J. Rotational excitation by slow electrons. **Proc. Nat. Acad. Sci. India**, A34, p. 511, 1963.

DAREWYCH, J. W.; BAILLE, P. Comparison of one and two centre studies of low energy scattering by diatomic molecules. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 7, p. 1, 2014.

DAVYDOV, A. S. **Quantum Mechanics: International Series in Natural Philosophy**. [S.l.]: Pergamon, 2013. ISBN 978-1483172026.

FRANZ, J. **European Physics Journal D**, v. 71, p. 44, 2017.

GERJUOY, E.; STEIN, S. Rotational excitation by slow electrons. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 97, p. 1671–1679, Mar 1955. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.97.1671>>.

GIANTURCO, F. A.; MUKHERJEE, T.; PAIOLETTI, P. Positron scattering from polar molecules: Rotovibrationally inelastic collisions with co targets. **Phys. Rev. A**, v. 56, p. 3638, 1997.

GILLESPIE, E. S.; THOMPSON, D. G. Positron scattering by molecular nitrogen. **J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.**, v. 8, p. 2858, 1975.

GRAHAM, C.; IMRIE, D. A.; RAAB, R. E. Measurement of the electric quadrupole moments of co<sub>2</sub>, co, n<sub>2</sub>, cl<sub>2</sub> and bf<sub>3</sub>. **Mol. Phys.**, v. 93, p. 49, 1998.

GREEN, J.; LEE, J. **Positronium Chemistry**. [S.l.]: Academic Press, 1964.

GRIFFITH, T. C.; HEYLAND, G. R. Experimental aspects of the study of the interaction of low-energy positrons with gases. **Phys. Rev.**, v. 39, p. 169, 1978.

HALKIER, A.; CORIANI, S.; JORGENSEN, P. The molecular electric quadrupole moment of n<sub>2</sub>. **Chem. Phys. Lett.**, v. 294, p. 292, 1998.

HARA, S. Behaviour of positrons in molecular gases. i. rotational excitation of molecules by slow positrons. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 5, n. 3, p. 589, 1972.  
Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3700/5/i=3/a=026>>.

HERZBERG, G. **Molecular spectra and molecular structure I**. [S.l.]: Van Nostrand, 1950.

HERZBERG, G. **Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules**. [S.l.]: Van Nostrand, 1966. ISBN 9780442033873.

HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BIRD, R. B. **Molecular Theory of Gases and Liquids**. [S.l.]: Wiley, 1954.

HORACEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. **Phys. Rev. A**, v. 28, p. 2151, 1983.

ISNARD, P.; ROBERT, D.; GALATRY, L. On the determination of the intermolecular potential between a tetrahedral molecule and an atom or a linear or a tetrahedral molecule application to ch<sub>4</sub> molecule. **Molecular Physics**, v. 31, n. 6, p. 1789-1811, 1976.  
Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00268977600101421>>.

ITIKAWA, Y. Rotational transition in an asymmetric-top molecule by electron collision: Applications to h<sub>2</sub>o and h<sub>2</sub>co. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 32, n. 1, p. 217–226, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.32.217>>.

ITIKAWA, Y. **Molecular Processes in Plasmas**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-72609-8.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1998.

JAIN, A. Low-energy positron-argon collisions by using parameter-free positron correlation polarization potentials. **Phys. Rev. A**, v. 41, p. 2437, 1990.

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.**, v. 23, p. 863, 1990.

JAIN, A.; THOMPSON, D. G. Rotational excitation of ch<sub>4</sub> molecules by low-energy positrons. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 30, p. 1098–1100, Aug 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.1098>>.

JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1984. ISBN 978-0444867735.

KOBAYASHI, T. et al. The most likely sources of high-energy cosmic-ray electrons in supernova remnants. **The Astrophysical Journal**, v. 601, n. 1, p. 340, 2004. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0004-637X/601/i=1/a=340>>.

LANGHOFF, S. R.; BAUSCHLICHER, C. W.; CHONG, D. P. Theoretical study of the effects of vibrational-rotational interactions on the raman spectrum of n<sub>2</sub>. **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 5287, 1983.

LEVIN, D. A. et al. Gaussian matrix elements of the free-particle green's function. **Journal of Computational Physics**, v. 28, n. 3, p. 416 – 425, 1978. ISSN 0021-9991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021999178900621>>.

LIMA, M. A. P. et al. Applications of the schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. **Phys. Rev. A**, v. 41, p. 327, 1990.



LOLCK, J. The raman spectrum of cf4. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 11, n. 4, p. 294–301, 1981. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.1250110414>>.

MA, Y. J. et al. The importance of thermal electron heating in titan's ionosphere: Comparison with cassini t34 flyby. **Journal of Geophysical Research: Space Physics**, v. 116, n. A10, 2011. Disponível em: <<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2011JA016657>>.

MARJANOVIC, S. et al. A cf 4 based positron trap. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 49, n. 21, p. 215001, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/49/i=21/a=215001>>.

MARJANOVIC, S.; PETROVIC, Z. L. Monte carlo modeling and optimization of buffer gas positron traps. **Plasma Sources Sci. Technol.**, v. 26, p. 024003, 2017.

MARLER, J.; GRIBAKIN, G.; SURKO, C. Comparison of positron-impact vibrational excitation cross sections with the born-dipole model. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 247, n. 1, p. 87 – 91, 2006. ISSN 0168-583X. Low-Energy Positron and Positronium Physics. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X06000942>>.

MCCLEMENTS, K. Electron acceleration in the aurora and beyond. **Nuclear Fusion**, v. 39, n. 8, p. 1071, 1999. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0029-5515/39/i=8/a=702>>.

MCNAUGHTEN, P.; THOMPSON, D. G.; JAIN, A. Low-energy electron-ch 4 collisions using exact exchange plus parameter-free polarisation potential. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 23, n. 13, p. 2405S, 1990. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-4075/23/i=13/a=029>>.

MILNE, P. et al. Supernovae and positron annihilation radiation. **New Astronomy Reviews**, v. 46, n. 8, p. 553 – 558, 2002. ISSN 1387-6473. Proceedings of the International Workshop Astronomy with radioactivities III. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387647302002002>>.

MORRISON, M. A.; COLLINS, L. A. Exchange in low-energy electron-molecule scattering: Free-electron-gas model exchange potentials and applications to  $e$ - $\text{H}_2$  and  $e$ - $\text{N}_2$  collisions. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 17, p. 918–938, Mar 1978.  
Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.17.918>>.

MORRISON, M. A.; FELDT, A. N.; AUSTIN, D. **Physical Review A**, v. 29, p. 5, 1984.

MORRISON, M. A.; GIBSON, T. L.; AUSTIN, D. Polarisation potentials for positron-molecule collisions: positron- $\text{H}_2$  scattering. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, v. 17, n. 13, p. 2725, 1984. Disponível em:  
<<http://stacks.iop.org/0022-3700/17/i=13/a=018>>.

MORRISON, M. A.; HAY, P. J. Ab initio adiabatic polarization potentials for low-energy electron-molecule and positronmolecule collisions: The  $e$ - $\text{N}_2$  and  $e$ - $\text{CO}_2$  systems. **Phys. Rev. A**, v. 20, p. 740, 1979.

MOTT, N. F.; MASSEY, H. S. W. **The Theory of Atomic Collisions**. [S.l.]: Oxford: Clarendon Press, 1965. 349 p.

MUKHERJEE, T.; GHOSH, A. S.; JAIN, A. Low-energy positron collisions with  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  molecules by using a parameter-free positron-correlation-polarization potential. **Phys. Rev. A**, v. 43, p. 2538, 1991.

MUKHERJEE, T.; MUKHERJEE, M. Low-energy positron- $\text{N}_2$  nitrogen-molecule scattering: A rovibrational close-coupling study. **Phys. Rev. A**, v. 91, p. 062706, 2015.

MURPHY, R. J. et al. The physics of positron annihilation in the solar atmosphere. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 161, n. 2, p. 495, 2005. Disponível em:  
<<http://stacks.iop.org/0067-0049/161/i=2/a=495>>.

MURPHY, T. J.; SURKO, C. M. Positron trapping in an electrostatic well by inelastic collisions with nitrogen molecules. **Phys. Rev. A**, v. 46, p. 5696, 1992.

NATISIN, M. R.; DANIELSON, J. R.; SURKO, C. M. Positron cooling by vibrational and rotational excitation of molecular gases. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical**

**Physics**, v. 47, n. 22, p. 225209, 2014. Disponível em:  
<<http://stacks.iop.org/0953-4075/47/i=22/a=225209>>.

NATISIN, M. R.; DANIELSON, J. R.; SURKO, C. M. Formation of buffer-gas-trap based positron beams. **Physics of Plasma**, v. 22, p. 033501, 2015.

NETO, A. C. et al. Gaussian basis sets for correlated wave functions. hydrogen, helium, first- and second-row atoms. **Phys. Rev. A**, v. 718, p. 219, 2005.

ROSE, M. E. **Elementary Theory of Angular Momentum**. [S.l.]: Dover Publications, 2011. ISBN 978-0486684802.

SHARMA, S. C.; MCNUTT, J. D. Positron annihilation in gaseous nitrogen and nitrogen-neon mixtures at 77 k. **Phys. Rev. A**, v. 18, p. 1426, 1978.

SHIMAMURA, I. State-to-state rotational transition cross sections from unresolved energy-loss spectra. **Chemical Physics Letters**, v. 73, n. 2, p. 328 – 333, 1980. ISSN 0009-2614. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261480803836>>.

SHIMAMURA, I. Partial-sum rules for and asymmetry between rotational transitions  $j \pm \Delta j \leftarrow j$ . **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 28, p. 1357–1362, Sep 1983. Disponível em:  
<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.28.1357>>.

SHIMAMURA, I.; TAKAYANAGI, K. **Electron-Molecule Collisions**. [S.l.]: Springer, 1984. ISBN 978-0306415319.

SHIMANOUCI, T. **Tables of Molecular Vibrational Frequencies**. National Bureau of Standards, 1972. (NSRDS-NBS, v. 1). Disponível em:  
<<https://books.google.com.br/books?id=9NZEAAAIAAJ>>.

SINAI, J. J. **Journal fo Chemical Physics**, v. 40, p. 3596, 1964.

SMITH, K. T. Electron acceleration in solar flares. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 350, n. 6265, p. 1217–1217, 2015. ISSN 0036-8075. Disponível em:  
<<http://science.sciencemag.org/content/350/6265/1217.2>>.

STOGRYN, D. E.; STOGRYN, A. P. Molecular multipole moments. **Molecular Physics**, v. 11, n. 4, p. 371–393, 1966.

STONE, A. **The Theory of Intermolecular Forces**. [S.l.]: Oxford University Press, 2013. ISBN 978-0199672394.

SUNDHOLM, D.; PYYKKO, P.; LAAKSONEN, L. Two-dimensional, fully numerical molecular calculations: X. hartree-fock results for he2, li2, be2, hf, oh-, n2, co, bf, no+ and cn-. **Mol. Phys.**, v. 56, p. 1411, 1985.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry**. [S.l.]: Dover Publications, 1996. ISBN 978-0486691862.

TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 24, p. 2473–2480, Nov 1981. Disponível em:  
<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.2473>>.

TAKATSUKA, K.; MCKOY, V. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 30, p. 1734–1740, Oct 1984. Disponível em:  
<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.1734>>.

TAKAYANAGI, K.; INOKUTI, M. On the scattering of slow positrons by molecules. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 23, n. 6, p. 1412–1414, 1967. Disponível em:  
<<https://doi.org/10.1143/JPSJ.23.1412>>.

TAKAYANAGI, K.; ITIKAWA, Y. The rotational excitation of molecules by slow electrons. In: BATES, D.; ESTERRNAN, I. (Ed.). Academic Press, 1970, (Advances in Atomic and Molecular Physics, v. 6). p. 105 – 153. Disponível em:  
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065219908602043>>.

TAO, S. J. Annihilation of positrons in nitrogen. **Phys. Rev. A**, v. 2, p. 1669, 1970.

TENFEN, W. et al. Low-energy elastic positron cross sections for h2 and n2 using an ab initio target polarization. **Phys. Rev. A**, v. 86, p. 042706, 2012.

TURNER, A. G. et al. **Journal fo Chemical Physics**, v. 40, p. 1919, 1964.

VALLE, J. A. S. del; GIANTURCO, F. A. Collisional heating of molecular rotations by positron impact: a computational analysis of

the quantum dynamics. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 7, p. 318, 2005.

VARELLA, M. T. d. N.; BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A. P. Cross sections for rotational excitations of  $\text{ch}_4$ ,  $\text{sih}_4$ ,  $\text{geh}_4$ ,  $\text{snh}_4$  and  $\text{pbh}_4$  by electron impact. **Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters**, v. 39, n. 1, p. 59–67, Mar 1997. ISSN 1431-5866. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s004600050110>>.

VARELLA, M. T. d. N. et al. Low-energy electron scattering by  $\text{cf}_4$ ,  $\text{ccl}_4$ ,  $\text{sicl}_4$ ,  $\text{sibr}_4$ , and  $\text{sii}_4$ . **Phys. Rev. A**, American Physical Society, v. 60, p. 3684–3693, Nov 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.60.3684>>.

VARELLA, M. T. do N. et al. Cross sections for rotational excitations of  $\text{nh}_3$ ,  $\text{ph}_3$ ,  $\text{ash}_3$ , and  $\text{sbh}_3$  by electron impact. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 5, p. 2452–2464, 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.477951>>.

VARSHALOVICH, D.; MOSKALEV, A.; KHERSONSKII, V. **Quantum Theory of Angular Momentum**. [S.l.]: World Scientific Pub., 1988. ISBN 9789814578288.

WATSON, G. N. **A treatise on the Theory of Bessel Functions**. [S.l.]: Cambridge at the university press, 1944.

ZHANG, S.; JIN, J.-M. **Computation of Special Functions**. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1996.



**APÊNDICE A – Limiares dos canais colisionais das  
moléculas CH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>**





Este apêndice dedica-se à apresentação dos valores energéticos para a abertura dos canais colisionais dos sistemas moleculares abordados nesta dissertação.

Tabela 6 – Valores energéticos para a abertura dos canais rotacional, vibracional, de formação de positrônio e ionização.

	Rotacional (eV)	Vibracional (eV)	Positrônio (eV)	Ionização (eV)
CH <sub>4</sub>	$7.86 \times 10^{-3}$	$1.62 \times 10^{-1}$	5.81	12.61
CF <sub>4</sub>	$2.84 \times 10^{-4}$	$5.39 \times 10^{-2}$	7.90	14.70
N <sub>2</sub>	$1.49 \times 10^{-3}$	$2.92 \times 10^{-1}$	10.00	15.58

Além dos valores energéticos para a abertura dos canais da tabela 6, apresentamos, na tabela 7, os limiares para abertura das transições rotacionais apresentadas neste trabalho.

Tabela 7 – Valores energéticos para a abertura dos canais rotacional referentes às transições de octopolo ( $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{3}$ ) e hexadecapolo ( $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{4}$ ) para CH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>, além dos valores para transições devido ao quadrupolo ( $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{2}$ ) e hexadecapolo ( $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{4}$ ) para N<sub>2</sub>. As constantes rotacionais para estes sistemas também constam.

Limiares	rotacional (meV)	constante rotacional B <sub>0</sub> (eV)
N <sub>2</sub> $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{2}$	1.49	$2.49 \times 10^{-4}$
N <sub>2</sub> $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{4}$	4.98	
CF <sub>4</sub> $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{3}$	0.28	$2.37 \times 10^{-5}$
CF <sub>4</sub> $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{4}$	0.47	
CH <sub>4</sub> $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{3}$	7.86	$6.55 \times 10^{-4}$
CH <sub>4</sub> $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{4}$	13.10	



## APÊNDICE B – Tratamento da Integração de Onda Plana



Neste apêndice apresentamos a integração para o termo de onda plana.

## B.1 FORMULAÇÃO DE MOMENTO RELATIVO

Primeiramente definimos o momento relativo  $\vec{\xi} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  e a expansão do termo de onda plana como (JOACHAIN, 1984)

$$e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}} = e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{x}} = 4\pi \sum_{\lambda\gamma} (-i)^\lambda j_\lambda(\xi x) Y_{\lambda\gamma}(\hat{\xi}) Y_{\lambda\gamma}^*(\hat{x}'). \quad (\text{B.1})$$

A integral em  $d^3\vec{x}$  torna-se

$$I_x = \int d^3\vec{x} e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{x}} \frac{Y_{l\mu}(\hat{x}')}{x^{l+1}} = 4\pi (-i)^l Y_{l\mu}(\hat{\xi}) \times \int_0^\infty dx x^{1-l} j_l(\xi x). \quad (\text{B.2})$$

Fazendo a mudança de variáveis  $z = \xi x$  e considerando a propriedade das funções esféricas de Bessel (ARFKEN; WEBER; HARRIS, 2012)

$$\frac{d}{dz} [z^{-n} j_n(z)] = -z^{-n} j_{n+1}(z) \quad (\text{B.3})$$

obtemos

$$I_x = -4\pi (-i)^l Y_{l\mu}(\hat{\xi}) \xi^{l-2} \left[ \frac{j_{l-1}(z)}{z^{l-1}} \right]_0^\infty. \quad (\text{B.4})$$

Dos valores especiais da função esférica de Bessel

$$j_l(z) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \frac{1}{z} \sin(z - l\pi/2) \quad (\text{B.5})$$

e

$$\frac{j_l(z)}{z^l} \xrightarrow{z \rightarrow 0} \frac{1}{(2l+1)!!} \quad (\text{B.6})$$

finalmente vemos que

$$I_x = 4\pi (-i)^l Y_{l\mu}(\hat{\xi}) \frac{\xi^{l-2}}{(2l+1)!!}. \quad (\text{B.7})$$

Na tabela 8, apresentamos as expressões explicitas para  $l = 3$  e  $l = 4$ .

Tabela 8 – Expressões explícitas para a integral de onda plana na formulação de momento relativo para  $l = 3$  e  $l = 4$ .

Onda plana	$I_x$
$l = 3$	$i4\pi Y_{3\mu}(\hat{\xi}) \frac{\xi}{15}$
$l = 4$	$4\pi Y_{4\mu}(\hat{\xi}) \frac{\xi^2}{105}$

## B.2 FORMULAÇÃO DE ONDAS PARCIAIS

Agora, cada onda plana é expandida separadamente

$$e^{-i\hat{k}_f \cdot \hat{x}} e^{i\hat{k}_i \cdot \hat{x}} = (4\pi)^2 \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} (-i)^{l_f} i^{l_i} j_{l_f}(k_f x) j_{l_i}(k_i x) \\ \times Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i) Y_{l_f m_f}^*(\hat{x}') Y_{l_i m_i}(\hat{x}'). \quad (\text{B.8})$$

Logo, a integral torna-se

$$I_x = (4\pi)^2 \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} (-i)^{l_f} i^{l_i} Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i) \\ \times \int d\hat{x}' Y_{l_f m_f}^*(\hat{x}') Y_{l_f m_f}(\hat{x}') Y_{l_i m_i}^*(\hat{x}') \\ \times \int_0^\infty j_{l_i}(k_i x) j_{l_f}(k_f x) x^{2-(l+1)} dx. \quad (\text{B.9})$$

A integral nos harmônicos esféricos é bem conhecida:

$$\int d\hat{x}' Y_{l_f m_f}^*(\hat{x}') Y_{l_f m_f}(\hat{x}') Y_{l_i m_i}^*(\hat{x}') = \sqrt{\left(\frac{2l+1}{4\pi}\right) \frac{2l_i+1}{2l_f+1}} \\ \times C(ll_i l_f; 000) C(ll_i l_f; \mu m_i m_f). \quad (\text{B.10})$$

À medida que a integral do produto das funções esféricas de Bessel é

dada por (WATSON, 1944; MORRISON; FELDT; AUSTIN, 1984)

$$\begin{aligned}
 \mathcal{U}(s, l_f, l_i; k_f, k_i) &\equiv \int_0^\infty j_{l_i}(k_i x) j_{l_f}(k_f x) x^{2-s} dx \\
 &= \frac{\pi}{2^s} \frac{(k_f)_f^{l_f}}{(k_i)_i^{l_f-s+3}} \frac{\Gamma[(l_i + l_f - s + 3)/2]}{\Gamma[(l_i - l_f + s)/2] \Gamma[l_f + 3/2]} \\
 &\times {}_2F_1 \left[ \frac{l_i + l_f - s + 3}{2}, \frac{l_f - l_i - s + 2}{2}, l_f + \frac{3}{2}; \left( \frac{k_f}{k_i} \right)^2 \right] \quad (\text{B.11})
 \end{aligned}$$

com  $s = l - 1$ ,  $\Gamma[z]$  são funções gamma e  ${}_2F_1(a, b, c; d)$  é a função hipergeométrica confluyente. O cálculo da função  $\mathcal{U}(s, l_f, l_i; k_f, k_i)$  pode ser realizada com subrotinas disponíveis na literatura (ZHANG; JIN, 1996).

A partir destes desenvolvimentos, a integral  $I_x$  na formulação de ondas parciais dá-se por

$$\begin{aligned}
 I_x &= (4\pi)^2 \sum_{l_f m_f} \sum_{l_i m_i} (-i)^{l_f} i^{l_i} Y_{l_f m_f}(\hat{k}_f) Y_{l_i m_i}^*(\hat{k}_i) \\
 &\times \mathcal{U}(s, l_f, l_i; k_f, k_i) \sqrt{\left( \frac{2l+1}{4\pi} \right) \frac{2l_i+1}{2l_f+1}} \\
 &\times C(ll_i l_f; 000) C(ll_i l_f; \mu m_i m_f). \quad (\text{B.12})
 \end{aligned}$$





## APÊNDICE C – Método Schwinger Multicanal



## C.1 ASPECTOS GERAIS DO MÉTODO SCHWINGER MULTICANAL

O PVS via equação de Lippmann-Schwinger, incluindo colisões inelásticas, foi aplicado por (TAKATSUKA; MCKOY, 1981) no espalhamento de elétrons por átomos de Hidrogênio. Ao analisar as características de convergência dos deslocamentos de fase em comparação aos cálculos disponíveis na época observou-se que os principais aspectos positivos eram a rápida convergência nos deslocamentos de fase e a flexibilidade das funções de base.

A inclusão de efeitos de polarização *ab initio* e a aplicação à moléculas de geometria arbitrária, feito por (TAKATSUKA; MCKOY, 1984), representa o SMC mais próximo do que é utilizado atualmente.

Consideremos uma molécula neutra composta por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons. Sendo as coordenadas do  $A$ -ésimo núcleo por  $\{\vec{R}_A\}$ , as coordenadas do  $j$ -ésimo elétron por  $\{\vec{r}_j\}$  e a coordenada da partícula incidente como  $\vec{x}$ , definimos a Hamiltoniana de espalhamento  $\hat{\mathcal{H}}$  no referencial de repouso da molécula por

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_p + \hat{H}_{mol} + V, \quad (C.1)$$

onde  $\hat{T}_p$  é o operador de energia cinética do projétil incidente,  $\hat{H}_{mol}$  é a Hamiltoniana eletrônica molecular no sentido da aproximação de Born-Oppenheimer e  $V$  representa o potencial de interação entre o projétil e a molécula. Considerando o potencial de interação como puramente Coulombiano, podemos dizer que

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{x} - \vec{R}_A|} - \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}_j|}. \quad (C.2)$$

Nesta equação a interação entre o pósitron e o núcleo está representada no primeiro termo, o segundo termo refere-se à interação entre pósitrons e elétrons. O número atômico do  $A$ -ésimo núcleo é representado por  $Z_A$ .

Conhecendo os estados quânticos moleculares imediatamente antes da colisão e a energia do projétil (pósitron) incidente, desejamos obter as autofunções de espalhamento  $\Xi_{\vec{k}_i}$  que satisfazem a equação de Schrodinger

$$\hat{\mathcal{H}}|\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle = E|\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle, \quad (C.3)$$

$\vec{k}_i$  é um rótulo associado à função de espalhamento pois as soluções dependem da energia do projétil incidente.

Pela conservação de energia podemos afirmar que

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

onde  $i$  e  $f$  representam os estados inicial e final do sistema projétil-alvo, respectivamente, e  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_f$  são as autoenergias inicial e final do alvo molecular. Os módulos dos vetores de onda inicial e final da partícula espalhada são representados por  $k_i$  e  $k_f$ . Pela equação (C.4) é possível estabelecer os canais abertos (energeticamente acessíveis) e fechados (virtualmente<sup>1</sup> acessíveis) no processo colisional.

Vamos considerar conhecidas as autofunções e autoenergias do alvo molecular, representado pela Hamiltoniana  $\hat{H}_{mol}$

$$\hat{H}_{mol}|\varphi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle = \varepsilon_\alpha|\varphi_\alpha(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle. \quad (C.5)$$

Por se tratar de um processo de natureza quântica, há a probabilidade de que alvo e projétil não interajam. Neste caso devemos considerar o potencial  $V$  da equação (C.1) nulo. Assim, as autofunções da Hamiltoniana de espalhamento serão da forma

$$S_{\vec{k}_i} = \varphi_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \times e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{x}} \quad (C.6)$$

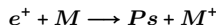
e  $S_{\vec{k}_i}$  é dita a solução homogênea ou sem interação.

Porém, havendo espalhamento, as partículas do feixe incidente serão defletidas formando um ângulo  $(\theta, \phi)$  com a direção de incidência. Desconsiderando canais de rearranjo<sup>2</sup>, impomos a seguinte condição de contorno para a função de onda de espalhamento

$$\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x}) \xrightarrow{|\vec{x}| \rightarrow \infty} S_{\vec{k}_i} + \sum_f^{\text{open}} f^{i \rightarrow f}(\theta, \phi) \times \varphi_f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \times \frac{e^{\pm i\vec{k}_f \cdot \vec{x}}}{|\vec{x}|}. \quad (C.7)$$

<sup>1</sup>Estados virtuais são aqueles que podem existir por um intervalo de tempo  $\Delta t \approx \frac{\hbar}{\Delta E}$ , mesmo que não sejam diretamente observáveis

<sup>2</sup>Canais de rearranjo são canais colisionais cujos produtos são diferentes dos reagentes. Por exemplo, o canal de formação do pósitronio real



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

Nesta equação temos, somado à solução sem interação, um termo que representa a onda espalhada, uma onda esférica, modulada por uma função complexa  $f^{i \rightarrow f}(\theta, \phi)$  chamada amplitude de espalhamento.

À densidade de corrente espalhada é associada a amplitude de espalhamento através da forma assintótica da função de onda de espalhamento (equação (C.7)). Com este procedimento (veja seção 3.3 de (JOACHAIN, 1984)), obtemos a expressão para a seção de choque diferencial<sup>3</sup> sendo

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{i \rightarrow f} = \frac{|\vec{k}_f|}{|\vec{k}_i|} |f^{i \rightarrow f}(\hat{k}_i, \hat{k}_f)|^2. \quad (\text{C.8})$$

## C.2 EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER

Partindo da Hamiltoniana de espalhamento (C.1), podemos reescrevê-la, sem perda de generalidade, como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_{mol} + \hat{T}_p + V = \hat{H}_0 + V, \quad (\text{C.9})$$

onde  $\hat{H}_0$  compreende o operador energia cinética do pósitron e a Hamiltoniana molecular, tal que os autovalores de  $\hat{H}_0$  são conhecidos

$$\hat{H}_0 |S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle = E |S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle. \quad (\text{C.10})$$

Recordemos que o objetivo é obter as autofunções de espalhamento  $\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})$ , de forma a descrever o processo. Note que, pela equação (C.1), de fato, desejamos encontrar a solução de uma equação diferencial (equação de Schrödinger). Ou seja, sua solução dar-se-á pela homogênea mais a particular, onde a homogênea é descrita pela ausência de interação.

Podemos escrever a equação de espalhamento (C.3) como

$$[E - \hat{H}_0] |\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle = V |\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle. \quad (\text{C.11})$$

De tal forma que identificamos diretamente a solução particular, ou

---

<sup>3</sup>Reescrevemos a dependência da amplitude de espalhamento para uma notação mais geral, de tal forma que

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

Não há perda de informação, já que os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  são definidos com relação às direções relativas entre os versores  $\hat{k}_i$  e  $\hat{k}_f$ .

inomogêneo, como:

$$[E - \hat{H}_0]^{-1} V |\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle. \quad (\text{C.12})$$

Assim, a representação geral da autofunção de espalhamento é dada pela soma da solução homogênea com a particular,

$$\begin{aligned} |\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle &= |S_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle \\ &+ [E - \hat{H}_0]^{-1} V |\Xi_{\vec{k}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{x})\rangle \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

que é a equação de Lippmann-Schwinger. Note que na ausência de um potencial ( $V \rightarrow 0$ ) a solução se resume à solução homogênea, ou seja, a onda plana  $S_{\vec{k}_i}$ .

Perceba que a Hamiltoniana  $\hat{H}_0$  está definida em um espaço que é dado pela soma direta dos autoestados moleculares<sup>4</sup> ( $\mathbb{1}_N$ ) e da partícula incidente ( $\mathbb{1}_{\vec{k}}$ ). Estes, por sua vez, formam um conjunto também completo de estados, portanto

$$\mathbb{1}_{\hat{H}_0} = \mathbb{1}_N \otimes \mathbb{1}_{\vec{k}} = \int_{\alpha} d^3 \vec{k} |\varphi_{\alpha} \vec{k}\rangle \langle \varphi_{\alpha} \vec{k}|. \quad (\text{C.14})$$

Analisando o termo referente ao operador  $\hat{H}_0$  da equação (C.13), utilizando a completeza (C.14) e a conservação de energia (C.4) temos,

$$[E - \hat{H}_0]^{-1} = \int_{\alpha} d^3 \vec{k} \frac{|\varphi_{\alpha} \vec{k}\rangle \langle \varphi_{\alpha} \vec{k}|}{E - \varepsilon_{\alpha} - \frac{k^2}{2}} = \int_{\alpha} d^3 \vec{k} \frac{|\varphi_{\alpha} \vec{k}\rangle \langle \varphi_{\alpha} \vec{k}|}{\frac{k_{\alpha}^2}{2} - \frac{k^2}{2}}. \quad (\text{C.15})$$

Perceba que esta integral tem solução por polos (contornando-os), porém é conveniente movê-los de tal forma a manter o caminho de integração no eixo real, ou seja incluir a solução homogênea  $\mathbf{k} = \pm \mathbf{k}_{\alpha}$  ao invés de evitá-la. Assim, adicionamos uma variação no eixo imaginário tal que  $\mathbf{k} = \pm(\mathbf{k}_{\alpha} + i\delta)$  com  $\delta \rightarrow 0$ . Considerando a primeira ordem na série de Maclaurin em  $\delta$  obtemos  $k^2 = k_{\alpha}^2 \pm i\delta$ . Dadas estas considerações podemos dizer que

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{\alpha} d^3 \vec{k} \frac{|\varphi_{\alpha} \vec{k}\rangle \langle \varphi_{\alpha} \vec{k}|}{\frac{k_{\alpha}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\delta} = [E - \hat{H}_0 \pm \delta]^{-1} = G_0^{(\pm)}, \quad (\text{C.16})$$

---

<sup>4</sup>Os autoestados moleculares em questão são os ligados e os do contínuo, *i. e.*, na ionização os autoestados do contínuo são responsáveis pela representação do elétron até um orbital que se sobrepõe à onda plana.

que é a representação integral da função de Green  $G_0^{(\pm)}$ .

Por fim, a equação de Lippmann-Schwinger<sup>5</sup> é representada como

$$|\Xi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Xi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{C.17})$$

A função de Green com o fator  $+i\delta$  representa uma onda esférica divergente ao centro espalhador no limite assintótico, enquanto que o fator  $-i\delta$  representa a onda esférica convergente. Os índices na equação de Lippmann-Schwinger são referentes a estas condições de contorno.

### C.3 PRINCÍPIO VARIACIONAL DE SCHWINGER

A equação de Lippmann-Schwinger (C.17) representa a função de onda de espalhamento como uma soma da solução homogênea com a solução particular. Pelo tratamento aplicado à última, através da representação integral da função de Green (C.16), obtemos duas condições de contorno distintas, dando origem a duas representações integrais para a amplitude de espalhamento:

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (\text{C.18})$$

e

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{C.19})$$

Considerando a solução homogênea da equação de Lippmann-Schwinger (C.17) e aplicando o potencial  $V$  obtemos

$$V | S_{\vec{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (\text{C.20})$$

onde  $A^{(\pm)} \equiv V - V G_0^{(\pm)} V$ . Desta forma, podemos reescrever a amplitude de espalhamento (C.19) como

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (\text{C.21})$$

Podemos, portanto, somar as equações (C.18) e (C.19) e subtrair a equação (C.21) para obter um princípio variacional para a amplitude

---

<sup>5</sup>A dependência nas coordenadas foi mostrada, até este ponto, por julgar necessário para a melhor compreensão da teoria. A partir deste momento ela será suprimida.

de espalhamento da forma

$$f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \quad (\text{C.22})$$

também conhecido como forma bilinear<sup>6</sup> do princípio variacional de Schwinger. No contexto do cálculo variacional, esta expressão pode ser entendida como um funcional das funções de onda de espalhamento. É importante notar que a equação (C.22) fornece a amplitude de espalhamento correta (não aproximada) se as funções de onda  $\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}$  e  $\Xi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  forem exatas.

Considerando a estabilidade do cálculo variacional, para uma variação nos valores das funções de onda de espalhamento, devemos obter  $\delta f^{i \rightarrow f} = 0$ . Para tal, supondo que conhecemos as soluções da equação de Lippmann-Schwinger, uma variação da forma  $|\delta \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  nos mostra que, pela equação (C.22),

$$\delta f^{i \rightarrow f} = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_{\vec{k}_f} | V | \delta \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle - \langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \delta \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \right]. \quad (\text{C.23})$$

De forma análoga ao desenvolvimento para a equação (C.20), obtemos  $\langle S_{\vec{k}_f} | V = \langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(-)\dagger}$ . Podemos concluir, portanto, que a condição de estabilidade variacional para o funcional  $f^{i \rightarrow f} [\Xi_{\vec{k}_f}^{(-)}, \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}]$  exige:

$$[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}. \quad (\text{C.24})$$

No cálculo variacional para a amplitude de espalhamento tomamos como funções tentativa para a onda de espalhamento uma combinação linear de um dado conjunto de funções de base. De forma geral,

$$|\Xi_{\vec{k}_i}^{+}\rangle = \sum_{m=1}^d |\chi_m\rangle a_m^{+}(\vec{k}_i) \quad (\text{C.25a})$$

$$\langle \Xi_{\vec{k}_f}^{-}| = \sum_{n=1}^d a_n^{-}(\vec{k}_f) \langle \chi_n|. \quad (\text{C.25b})$$

Em uma situação ideal, estas funções de base devem ser ortonormais e linearmente independentes, porém, no âmbito do cálculo numérico, isto

---

<sup>6</sup>Pelo fato de ser bilinear em  $|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$  e em  $\langle \Xi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ .



nem sempre é obedecido. Perceba que usamos o mesmo conjunto de estados para ambas funções tentativas, isto não é obrigatório, mas tem a vantagem de manter o resultado simétrico por reversão temporal.

Para determinar os coeficientes  $\mathbf{a}_m^+(\vec{k}_i)$  e  $\mathbf{a}_n^-(\vec{k}_f)$ , substituímos as funções tentativa (C.25) na forma bilinear do PVS (C.22). Considerando que a amplitude seja estacionária em relação às variações nos coeficientes de expansão, ou seja,  $\frac{\partial f^{i \rightarrow f}}{\partial \mathbf{a}_m^+} = \mathbf{0}$  e  $\frac{\partial f^{i \rightarrow f}}{\partial \mathbf{a}_n^-} = \mathbf{0}$ , obtemos:

$$\mathbf{a}_m^+ = \sum_{n=1}^d \langle \chi_m | (A^{(+)})^{-1} | \chi_n \rangle \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (\text{C.26a})$$

$$\mathbf{a}_n^- = \sum_{m=1}^d \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \langle \chi_m | (A^{(+)})^{-1} | \chi_n \rangle. \quad (\text{C.26b})$$

Sabendo, então, os coeficientes de expansão, reescrevemos as funções tentativa (C.25) da forma:

$$|\Xi_{\vec{k}_i}^+\rangle = \sum_{m,n=1}^d |\chi_m\rangle \langle \chi_m | (A^{(+)})^{-1} | \chi_n \rangle \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (\text{C.27a})$$

$$\langle \Xi_{\vec{k}_f}^- | = \sum_{m,n=1}^d \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \langle \chi_m | (A^{(+)})^{-1} | \chi_n \rangle \langle \chi_n |. \quad (\text{C.27b})$$

Através do conjunto de equações (C.27) e da forma bilinear do PVS (C.22) obtemos a amplitude de espalhamento de *rank*  $\mathbf{d}$ , que por sua vez está intimamente conectada com a matriz  $\mathcal{T}$  de Schwinger e é dada por:

$$\begin{aligned} f^{i \rightarrow f} &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n=1}^d \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \langle \chi_m | (A^{(+)})^{-1} | \chi_n \rangle \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \\ &= -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | \mathcal{T}^{(d)} | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (\text{C.28}) \end{aligned}$$

É importante notar que tomando a dimensão  $\mathbf{d} = \mathbf{1}$ , obtemos a forma fracional do princípio variacional de Schwinger. Portanto, o cálculo variacional apresentado aqui para o cálculo da matriz de transição de *rank*  $\mathbf{d}$  não é, formalmente, igual ao PVS como proposto originalmente.

A aplicação prática da amplitude de espalhamento (C.28) é inviável. O operador  $A^{(\pm)}$  está relacionado com a função de Green que inclui todo o espectro de autoestados do alvo, inclusive os do contínuo o que torna a implementação computacional impraticável.

## C.4 MÉTODO SCHWINGER MULTICANAL

Para superar a impossibilidade computacional de implementação, consideremos uma função de Green que leve em conta apenas os canais colisionais abertos. Formalmente esta função de Green pode ser construída considerando um operador de projeção definido no subespaço de canais abertos. Em verdade, este subespaço é definido juntamente com outro subespaço de canais fechados com o objetivo de formar um conjunto completo de estados em substituição<sup>7</sup> ao conjunto de estados moleculares  $\mathbb{1}_N$  da equação (C.14). Desta forma,

$$\mathbb{1}_N = P + Q = \sum_l^{\text{open}} |\varphi_l\rangle\langle\varphi_l| + \sum_q^{\text{closed}} |\varphi_q\rangle\langle\varphi_q|. \quad (\text{C.29})$$

Aplicando na equação de Lippmann-Schwinger (C.17) obtemos,

$$P|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P|S_{\vec{k}_i}^{+}\rangle + PG_0^{(+)}V|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}^{+}\rangle + G_P^{(+)}V|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (\text{C.30})$$

onde  $G_P^{(+)}$  é uma função de Green que considera exclusivamente canais abertos da forma

$$G_P^{(\pm)} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_l^{\text{open}} \int d^3\vec{k} \frac{|\phi_l\vec{k}\rangle\langle\vec{k}\phi_l|}{\frac{k_l}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\delta}. \quad (\text{C.31})$$

De forma análoga ao feito anteriormente, multiplicamos a equação de Lippmann-Schwinger projetada (C.30) pelo potencial  $V$  e obtemos então

$$(VP - VG_P^{(+)}V)|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}^{+}\rangle. \quad (\text{C.32})$$

Para que a amplitude de espalhamento seja um funcional variacional estável, como mostrado anteriormente, através da forma bilinear do PVS, é necessário que

$$(VP - VG_P^{(+)}V)^\dagger = (PV - VG_P^{(-)}V), \quad (\text{C.33})$$

o que será verdade somente se  $[V, P] = 0$ , o que em geral não é válido.

Consideremos, então, o projetor sobre o subespaço dos canais fechados do alvo  $Q$  da equação (C.29). Partindo da equação de Schrödinger (C.3), particionando a função de onda de espalhamento nos

<sup>7</sup>Em suma, desconsideramos os estados do contínuo e separamos os discretos em energeticamente acessíveis e virtuais.

subespaços de canais abertos e fechados

$$(E - \hat{\mathcal{H}})[P + Q]|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{\mathcal{H}}[P + Q]|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \mathbf{0} \quad (\text{C.34})$$

definindo

$$\hat{\mathcal{H}} \equiv E - \hat{\mathcal{H}} = E - \hat{H}_0 - V \equiv \hat{\mathcal{H}}_0 - V. \quad (\text{C.35})$$

Considerando o termo do subespaço de canais abertos em (C.34), e a equação (C.30) temos

$$\hat{\mathcal{H}}P|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{\mathcal{H}}[|S_{\vec{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle]. \quad (\text{C.36})$$

Usando as relações  $[\hat{\mathcal{H}}_0, P] = \mathbf{0}$  e  $\hat{\mathcal{H}}_0 G_0^{(+)} = \mathbf{1}$ , obtemos:

$$\hat{\mathcal{H}}P|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = PV|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle - V|S_{\vec{k}_i}\rangle - VG_P^{(+)}V|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (\text{C.37})$$

Observando o termo do subespaço de canais fechados em (C.34) temos

$$\hat{\mathcal{H}}Q|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = (P + Q)\hat{\mathcal{H}}Q|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P\hat{\mathcal{H}}Q|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + Q\hat{\mathcal{H}}Q|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (\text{C.38})$$

Desenvolvendo temos

$$\hat{\mathcal{H}}Q|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = -PV|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + PVP|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + Q\hat{H}Q|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (\text{C.39})$$

Somando (C.37) e (C.39), obtemos, considerando (C.34):

$$[PVP + Q\hat{\mathcal{H}}Q - VG_P^{(+)}V]|\Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_i}\rangle. \quad (\text{C.40})$$

Desta forma podemos reescrever o operador  $A^{(+)}$ ,

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{\mathcal{H}}Q - VG_P^{(+)}V. \quad (\text{C.41})$$

Perceba que a condição de estabilidade variacional para o funcional  $f^{i \rightarrow f}[\Xi_{\vec{k}_f}^{(-)}, \Xi_{\vec{k}_i}^{(+)}]$  é obedecida, já que  $[A^{(+)}]^\dagger = A^{(-)}$  pois  $[G_P^{(+)}]^\dagger = G_P^{(-)}$ . Portanto, a amplitude de espalhamento é dada por:

$$\begin{aligned}
f^{i \rightarrow f} &= -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n=1}^d \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle \langle \chi_m | (PVP + Q\hat{\mathcal{H}}Q - VG_P^{(+)}V)^{-1} | \chi_n \rangle \times \\
&\quad \times \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \\
&= -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | \mathcal{T}^{(d)} | S_{\vec{k}_i} \rangle
\end{aligned} \tag{C.42}$$

## C.5 FUNÇÃO DE GREEN

Para o cálculo *ab initio* apresentado neste capítulo, é necessário a seleção de um conjunto de base de funções gaussianas cartesianas (CGF)  $\{\alpha\}$  que, em princípio, são ligadas à geração de funções de onda molecular. A partir deste conjunto construímos os vetores de base variacional de espalhamento  $\{\chi_m\}$ .

Um dos principais desafios na implementação do SMC é o cálculo dos elementos de matriz ( $\langle \chi_m | VG_P^{(+)}V | \chi_n \rangle$ ) referentes à função de Green projetada presente na equação (C.42). Sua implementação é feita de duas formas no método, sendo, a convergência de ambos, um dos critérios para definir se o conjunto de funções de base gaussiana, que é o dado de entrada, mostra-se adequado ao espalhamento. Aqui será mostrado de forma breve ambos métodos, mostrando apenas os aspectos mais importante, uma vez que esta discussão está exposta no trabalho de (LIMA et al., 1990).

Considerando a forma integral da função de Green projetada (C.31), pelo método de valor principal de Cauchy o cálculo pode ser decomposto, respectivamente, em uma parcela de valor principal e outra de resíduo como

$$G_P^{(+)} = \sum_l^{\text{open}} \int dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} \int d\hat{k} |\phi_l \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \phi_l | + i\pi \sum_l^{\text{open}} k_l \int d\hat{k} |\phi_l \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \phi_l |. \tag{C.43}$$

Logo, os elementos de matriz em questão podem ser vistos como

$$\begin{aligned}
\langle \chi_m | VG_P^{(+)}V | \chi_n \rangle &= \langle \chi_m | VG_P^P V | \chi_n \rangle + \langle \chi_m | VG_P^R V | \chi_n \rangle \\
&= \sum_l^{\text{open}} \int dk \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} g_{mn}^l(k_l) + i\pi \sum_l^{\text{open}} k_l g_{mn}^l(k_l).
\end{aligned} \tag{C.44}$$

onde

$$g_{mn}^l(\mathbf{k}_l) = \int d\hat{\mathbf{k}} \langle \chi_m | V | \phi_l \vec{\mathbf{k}} \rangle \langle \vec{\mathbf{k}} \phi_l | V | \chi_n \rangle.$$

No método de inserção- $\mathbf{k}$  a parte referida ao resíduo (on-shell) é calculada numericamente por quadratura de Gauss-Legendre. Já, para a contribuição de valor principal (off-shell), considera-se a utilização de uma unidade construída a partir das CGF tal que  $\mathbb{1} \approx \sum_{\alpha} |\alpha\rangle\langle\alpha|$ . Desta forma, os elementos de matriz para o valor principal são dados por

$$\begin{aligned} \langle \chi_m | V G_P^P V | \chi_n \rangle &= \sum_{\alpha\beta} \sum_l^{\text{open}} \langle \chi_m | V | \phi_l \alpha \rangle \langle \beta \phi_l | V | \chi_n \rangle \\ &\quad \times \int d\mathbf{k} \frac{k^2}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2}} h_{mn}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (\text{C.45})$$

com

$$h_{mn}(\mathbf{k}) = \int d\hat{\mathbf{k}} \langle \alpha | \vec{\mathbf{k}} \rangle \langle \vec{\mathbf{k}} | \beta \rangle.$$

Veja que a função  $h_{mn}(\mathbf{k})$  está associada à decomposição espectral da onda plana na base finita de gaussianas e pode ser obtida analiticamente e, então, a integral de valor principal dá-se de forma fechada (LEVIN et al., 1978).

Em contrapartida, no método de inserção- $3d\mathbf{k}$  tanto a parte principal quanto o resíduo são calculados numericamente, sem necessidade da expansão da onda plana na base de gaussianas. Portanto, o método  $3d\mathbf{k}$  depende somente da completeza das funções tentativa  $\{\chi_m\}$ .