



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Marcos Vinícios Barp

Espalhamento de Póstrons por Átomos e Moléculas de Camada Aberta

Florianópolis
2022

Marcos Vinícios Barp

Espalhamento de Póstrons por Átomos e Moléculas de Camada Aberta

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de doutor em Física. Orientador: Prof. Felipe Arretche, Dr.

Florianópolis
2022

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

Barp, Marcos Vinícios
Espalhamento de Pósitrons por Átomos e Moléculas de
Camada Aberta / Marcos Vinícios Barp ; orientador, Felipe
Arretche, 2022.
120 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Física. 2. Espalhamento de pósitrons. 3. Sistemas de
camada aberta. 4. Potenciais modelo. 5. Métodos de
primeiros princípios. I. Arretche, Felipe. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

Marcos Vinícios Barp

Espalhamento de Pósitrons por Átomos e Moléculas de Camada Aberta

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. José Rafael Bordin, Dr.
Instituição UFPEL

Prof. Wagner Tenfen, Dr.
Instituição UFPEL

Prof. Roberto Kalbusch Saito, Dr.
Instituição UFSC

Prof. Tiago José Nunes da Silva, Dr.
Instituição UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Física.

Coordenação do Programa de
Pós-Graduação

Prof. Felipe Arretche, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2022.

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. Uma fusão de mestre Miyagi com General Patton, o qual ensinou a mim, e ao grupo de pesquisa, a lidar com fatos do mundo acadêmico que não estão no manual. Muito obrigado, de coração, pela ótima orientação ao longo destes anos e pelo imenso suporte dado em todos os momentos necessários;

Ao Grupo de Física Atômica e Molecular;

Aos professores que contribuíram para minha formação. Aos servidores técnicos que cooperam para o funcionamento do departamento. Destaco as contribuições do Antônio Marcos Machado (que já não está mais no departamento) e da Dona Maria, a qual move montanhas;

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

À Karol. Parte fundamental deste processo, e indispensável de todos os outros. Grande admiração pelas conquistas e autenticidade. Imenso agradecimento pelas incontáveis contribuições;

Aos amigos e colegas. Principalmente ao Eliton Seidel pelas discussões e parceria. Aos astrofísicos, experimentais e físicos matemáticos. Agradeço muito e desejo sucesso em nossas carreiras. Tiago, Gustavo, Eduardo e Letícia, incentivadores desta trajetória. Leandro e Fernando, que do além-mar auxiliaram nas discussões paralelas;

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.

*"I believe there is no philosophical high-road in science,
with epistemological signposts.
No, we are in a jungle and find our way by trial and error,
building our road behind us as we proceed.
We do not find signposts at crossroads,
but our own scouts erect them, to help the rest."
(Max Born, 1943)*

RESUMO

O propósito desta pesquisa de doutoramento é a compreensão e desenvolvimento de modelos físicos para interação de pósitrons com sistemas atômicos e moleculares de camada aberta em uma área com escassa disponibilidade de dados teóricos. Para tal, utilizamos a técnica de espalhamento por potencial modelo para investigar quais efeitos são fundamentais para a obtenção de resultados confiáveis no espalhamento de pósitrons por oxigênio molecular. A partir da definição de um potencial apropriado para baixas energias, constatou-se convergência quantitativa e qualitativa com os dados experimentais mais precisos disponíveis na literatura. Por um viés de primeiros princípios, estabelecemos cálculos que levem em conta as características eletrônicas do alvo desde sua concepção, possibilitando resultados precisos para átomos e moléculas. Os resultados são convergentes com dados teóricos recentes e o desenvolvimento do arcabouço matemático e computacional possibilita vislumbrar futuros projetos para sanar importantes questões em aberto na área. Desse modo, a presente tese traz contribuições positivas para o entendimento do fenômeno, tanto a nível de grupo de pesquisa quanto para a área de atuação.

Palavras-chave: Espalhamento de pósitrons. Sistemas de camada aberta. Potenciais modelo. Métodos de primeiros princípios.

ABSTRACT

The purpose of this doctoral research is the understanding and development of physical models for positron interaction with open-shell atoms and molecules in an area with scarce theoretical data. To do so, we used the model potential scattering technique to investigate which effects are fundamental for obtaining reliable results in positron scattering by molecular oxygen. From the definition of an appropriate potential for low energies, quantitative and qualitative convergence with the most accurate experimental data available in the literature was verified. From a first principles perspective, we established calculations that take into account the electronic characteristics of the target completely, allowing precise results for atoms and molecules. Such results are convergent with recent theoretical data. The development of these mathematical and computational frameworks may help future investigations to solve important open questions in the area. Thus, this thesis brings positive contributions to the understanding of the phenomenon, at research group level and to the research field.

Keywords: Positron scattering. open-shell systems. Model potentials. *Ab initio* methods.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Representação da parte esférica do potencial de interação pósitron- O_2 com diferentes níveis de polarizações. Tal interação segue a nomenclatura estabelecida na tabela 1. No *inset*, observa-se a diferença entre os modelos na região da borda (tamanho típico) molecular. O potencial estático, com legenda (*static*), é incluído para simples comparação. 31
- Figura 2 – Seções de choque integrais pósitron- O_2 . Nossos resultados para os diferentes níveis de polarização são apresentados: PG em linha cheia vermelha e PCOP em linha traço-ponto amarela. Outros modelos teóricos são: IAM-SCAR de (CHIARI *et al.*, 2012), traço-dois pontos azul; ANR e LFCC de (MUKHERJEE, T.; GHOSH, 1996), pontilhado preto e traço verde, respectivamente. Medidas experimentais são: (CHIARI *et al.*, 2012), círculo preto; (MARLER, 2005), losango verde; (DABABNEH *et al.*, 1988), triângulo invertido azul; (CHARLTON *et al.*, 1983), triângulo vermelho; (COLEMAN *et al.*, 1975), quadrado amarelo. 33
- Figura 3 – Seções de choque diferenciais pósitron- O_2 . Nossos resultados considerando a descrição do potencial de polarização PG e PCOP são exibidos em linha vermelha e linha traço-ponto amarela, respectivamente. Dados experimentais de Przybyla *et al.* (PRZYBYLA *et al.*, 1999) são apresentados em círculo preto. 34
- Figura 4 – Representação gráfica dos vetores de onda e do sistema molecular. Os vetores de onda inicial e final estão representados, respectivamente, por \vec{k}_i e \vec{k}_f . Como a distribuição de carga da molécula é invariante em relação ao ângulo azimutal α , o ângulo azimutal de espalhamento ϕ possui o mesmo valor, *i.e.*, $\phi = \alpha$, e são omitidos da figura. 60
- Figura 5 – Amplitudes nuclear e eletrônica para espalhamento de elétrons por Hélio. Resultados com os fatores de forma de Jackiw (JACKIW, 2018) e Salvat (SALVAT *et al.*, 1987) são apresentados em vermelho e verde, respectivamente. Na figura 5a, as amplitudes nucleares aparecem na região positiva e as eletrônicas na negativa. Na figura em escala logarítmica 5b, apresentamos as amplitudes em valores absolutos, sendo as de maior magnitude nucleares. 68

- Figura 6 – Seção de choque diferencial de Hélio por impacto de elétrons, para energias de 300 eV e 500 eV. O resultado em linha cheia preta refere-se ao presente trabalho. Linha cheia vermelha são resultados teóricos baseados nas teorias de fator de forma. Resultados experimentais: (BROMBERG, 1974) em círculo azul; (MCCONKEY; PRESTON, 1975) em quadrado amarelo; (JANSEN *et al.*, 1976) em triângulo laranja; (MOISEWITSCH *et al.*, 1959) em losango azul. 70
- Figura 7 – Seção de choque diferencial de Lítio por impacto de elétrons, para energias de 100 eV e 500 eV. O resultado em linha cheia preta refere-se ao presente trabalho. Linha cheia verde são resultados teóricos baseados nas teorias de fator de forma. Outro resultado teórico de (SARKAR *et al.*, 1973) FBA polarizada em traço laranja e aproximação eikonal em linha cheia amarela. 71
- Figura 8 – DCS para pósitron-*Li* à energia de 100 eV. O presente trabalho é exibido em linha cheia preta. Os dados de Sarkar (SARKAR *et al.*, 1973) considerando a primeira aproximação de Born incluindo a polarização e a aproximação eikonal são representados, respectivamente, pelas linhas tracejadas laranja e linha cheia amarela. O resultado obtido com o método de fator de forma de Salvat é apresentado com linha tracejada verde. 72
- Figura 9 – Amplitude de espalhamento no eixo vertical esquerdo e seção de choque diferencial elástica no eixo vertical direito para espalhamento de H₂ por impacto de léptons com energia incidente de 100 eV. Neste processo a molécula encontra-se alinhada perpendicularmente (painel esquerda) e paralelamente (painel direito) à partícula incidente. Linhas sólidas com legendas são as amplitudes nuclear e eletrônica. A seção de choque diferencial resultante é apresentada em linha tracejada. 74
- Figura 10 – Seção de choque diferencial de pósitrons/elétrons por H₂ para 100 eV e 1 keV. O gráfico 3D mostra a dependência da DCS com os ângulos de espalhamento θ e de Euler β . É possível notar o aumento nos padrões de interferência com o aumento na energia incidente das partículas. 75
- Figura 11 – Seção de choque diferencial para H₂ (linha tracejada roxa), N₂ (tracejada verde) e O₂ (linha cheia laranja) por impacto de léptons. Neste processo a molécula está alinhada perpendicularmente à partícula incidente. O mesmo padrão de interferência é obtido para as diferentes espécies quando a razão entre a distância internuclear e o comprimento de onda da partícula incidente são iguais. 76

Figura 12 – Seção de choque diferencial de H ₂ por pósitrons/elétrons. A molécula é definida com orientação paralela em relação à partícula incidente para energias de 100 eV (esquerda) e 1 keV (direita). Linha cheia, nossos resultados de primeiros princípios; linha tracejada azul, Maiorova <i>et al.</i> (MAIOROVA <i>et al.</i> , 2018); linha tracejada vermelha são resultados obtidos pelo formalismo IAM-Salvat (SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 1978; SALVAT <i>et al.</i> , 1987; MIYAGI <i>et al.</i> , 2012).	77
Figura 13 – Mesmo que 12, porém para moléculas alinhadas perpendicularmente à partícula incidente.	79
Figura 14 – Os orbitais atômicos $1s$ e $2s$ são representados. A região vermelha representa a densidade de probabilidade de localização eletrônica.	113
Figura 15 – Densidade de probabilidade eletrônica para o orbital atômico $2p_i$, que possui orientação \hat{i} . A região vermelha representa a densidade de probabilidade.	114
Figura 16 – Combinação linear de orbitais atômicos para construção de orbitais moleculares.	115
Figura 17 – Três estados possíveis para a configuração de menor energia eletrônica: estado tripleto $^3\Sigma_g^-$ é o estado fundamental (direita), estado singlete $^1\Delta_g$ (esquerda) é o estado excitado mais baixo em energia (+0.97625 eV) e finalmente o estado singlete $^1\Sigma_g^+$ (centro) é o mais energético (+1.62 eV) dos três porém com menor tempo de vida. Os dois últimos são chamados de estados metaestáveis.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nomenclatura para os diferentes níveis de polarização adotadas neste trabalho e o respectivo raio de corte r_c , para oxigênio molecular. Os dados utilizados são, em unidades atômicas: $\alpha_0 = 10.60$, $\alpha_2 = 4.77$ (ambos de (SPELSBERG; MEYER, 1994)), $\alpha_Q = 60.452$, $B = -118.26$ (de (NORTH, 2016)) e $\gamma = 962.0$ (CALAMINICI <i>et al.</i> , 1998)	31
Tabela 2 – Notação dos orbitais espaciais com as projeções correspondentes. As projeções das funções gaussianas cartesianas são descritas considerando a soma nos índices i, j e k relacionados, <i>i.e.</i> estes índices vão de 1 a 3 onde $1 = x, 2 = y$ e $3 = z$	46
Tabela 3 – Relações de simetria envolvendo os coeficientes de expansão do cálculo Hartree-Fock irrestrito, mais especificamente, simetrias relativas aos produtos destes. Além disto, relações são oferecidas com o intuito de verificar termos que serão zero. Estas relações são aplicáveis a moléculas diatômicas homonucleares, porém podem ser estendidas para sistemas pertencentes ao grupo $D_{\infty h}$	59
Tabela 4 – Energia do estado fundamental (E_0), momento de quadrupolo (Q) e polarizabilidade dipolar estática longitudinal e transversal (α_{\parallel} e α_{\perp}) obtidos nesta pesquisa em comparação com dados da literatura, juntamente com a distância internuclear de equilíbrio ($2R$) . Todos valores em unidades atômicas.	63
Tabela 5 – Mesmo que tabela 4, porém para nitrogênio molecular.	64
Tabela 6 – Mesmo que tabela 4, porém para hidrogênio molecular.	65
Tabela 7 – Parâmetros necessários para obtenção dos fatores de forma para algumas espécies selecionadas: Hidrogênio, Hélio e Lítio.	67
Tabela 8 – Limiares para O_2	116

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVO	23
2	ABORDAGEM INICIAL AO PROBLEMA	29
2.1	POTENCIAL DE ESPALHAMENTO PÓSITRON-MOLÉCULA	29
2.2	SEÇÕES DE CHOQUE PÓSITRON-O ₂	32
3	CÁLCULO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS	37
3.1	AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO	37
3.1.1	Amplitude Nuclear	39
3.1.2	Amplitude Eletrônica	40
3.1.2.1	Representação geral	41
3.1.2.2	Notação dos orbitais espaciais	43
3.1.2.3	Integrais envolvendo as coordenadas espaciais	47
3.1.2.4	Relações de simetria	52
3.1.3	Composição da amplitude de espalhamento	60
3.2	SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL	62
3.3	RESULTADOS PARA ÁTOMOS	66
3.4	RESULTADOS PARA MOLÉCULAS	72
4	CONCLUSÃO	81
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICE A – ORBITAIS MOLECULARES E LIMIARES ENER- GÉTICOS	113
A.1	ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES	113
A.2	LIMIARES ENERGÉTICOS PARA O ₂	116
	APÊNDICE B – REPRESENTAÇÃO DO POTENCIAL COULOMBI- ANO NO ESPAÇO DE MOMENTO	117

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A teoria de espalhamento pode ser definida como uma composição de metodologias dedicadas a investigar e explicar a dispersão e interação de ondas e partículas por estruturas físicas. Fenômenos triviais como colisões de bolas em uma mesa de bilhar, dispersão de luz por gotas de água formando arco-íris (NUSSENZVEIG, 1977), ou ainda a coloração azul da atmosfera (YOUNG, A. T., 1982), teoricamente explicada pelo espalhamento Rayleigh, são exemplos de fenômenos de espalhamento. Assim como esses, outros exemplos têm incrível relevância para a física e foram base para grandes descobertas ou confirmações teóricas, como a difração de Bragg, base do espalhamento de raios X (BRAGG, 1965), que culminou em importantes técnicas para estudo e caracterização de sólidos. Ainda importa destacar as técnicas de difração de elétrons, que foram base para tecnologias como o microscópio eletrônico de varredura (OATLEY, 1982), e a difração de nêutrons, que possibilitou estudos complementares aos feitos com raios X, devido ao seu nível de penetração (FINNEY, 1995).

Outra importante dispersão é o espalhamento Compton, definido pela interação de fótons com partículas carregadas (usualmente elétrons), as quais perdem energia resultando em um aumento no comprimento de onda dos fótons. Esse espalhamento constitui os pilares da espectroscopia gama (densitometria) (MULLIN; HUSSEIN, 1994), utilizada, por exemplo, para diagnóstico médico por imagem. Quando os fótons em questão registram perda de energia durante a colisão, define-se o espalhamento Compton inverso. Tal fenômeno apresenta papel relevante em astrofísica, como na observação de clusters de galáxias (GULL; NORTHOVER, 1976) e nos discos de acreção (ROSS *et al.*, 1992). Outro importante efeito resultante da interação de fótons com matéria, porém para baixas energias, é o efeito fotoelétrico (KLASSEN, 2011), em que elétrons (por vezes chamados de fotoelétrons) são ejetados de superfícies ricas em elétrons livres devido ao espalhamento de fótons pelo material.

Importa destacar ainda que uma das aplicações cruciais de espalhamento é a confirmação de partículas subatômicas. A interação inelástica profunda¹ (ou espalhamento profundamente inelástico) é definida pela interação altamente energética tal que seja possível observar o interior de hádrons, possibilitando a investigação dos seus elementos constituintes. A análise deste fenômeno tem fundamental importância na pesquisa de partículas subatômicas (BREIDENBACH *et al.*, 1969) e no entendimento do modelo padrão.

Como se vê, o estudo de colisões abrange uma série de metodologias e técnicas, definidas pela interação de partículas e ondas com entes físicos, tendo por objetivo o entendimento teórico do fenômeno em si e das reações oriundas desta interação. Neste contexto, a presente tese ocupa-se do espalhamento de antipartículas por ma-

¹ Do inglês *deep inelastic scattering*.

téria, mais especificamente, do espalhamento de pósitrons por sistemas de camada aberta. A interação de pósitrons com átomos e moléculas constitui um importante passo para o entendimento de como matéria e antimatéria interagem, principalmente em energias associadas a reações químicas (GRIBAKIN *et al.*, 2010). Atualmente, há, disponíveis na literatura, seções de choque totais para uma ampla espécie de átomos e moléculas. Sobre isso, pode-se afirmar que interação de pósitrons e gases nobres, no contexto do espalhamento, é bem estabelecida, havendo ampla convergência entre dados experimentais e previsões teóricas para baixas energias (CHIARI; ZECCA, 2014). Contudo, o cenário é diferente para outras categorias de átomos e para o espalhamento de moléculas, mesmo para as mais simples como as diatômicas, em especial para energias abaixo do limiar de formação de positrônio².

Os alvos atômicos e moleculares podem ser classificados em dois tipos distintos em relação à configuração eletrônica: os de camada fechada (*closed-shell*) e os de camada aberta (*open-shell*). Quando há a ocupação de um orbital por dois elétrons, ou seja, ocupação completa desta “camada” de energia, seguindo o princípio de exclusão de Pauli, diz-se que a configuração eletrônica é de camada fechada: em síntese, ambos elétrons possuem a mesma descrição espacial³ e spins contrários. Por outro lado, os sistemas que possuem orbitais espaciais ocupados por um único elétron, *i.e.* níveis energéticos parcialmente ocupados, são ditos camada aberta. Apesar de esta configuração eletrônica ser diretamente relacionada a ions, existem espécies neutras que mesmo em estado fundamental se enquadram nesta tipologia, como o oxigênio molecular⁴ e o átomo de lítio. Nesses, o orbital da valência é ocupado por um único elétron, de tal forma que outros de camadas interiores⁵ e de mesmo spin estão fortemente correlacionados ao primeiro, levando a uma perturbação na descrição espacial dos elétrons internos e à alteração destes níveis. Desse modo, a existência de um orbital parcialmente ocupado gera uma reação em cadeia que impossibilita atribuir a mesma descrição espacial para pares de elétrons de camadas internas (BROM, 2018).

A investigação em sistemas de camada aberta possibilita a atuação em outros problemas da área, como a formação de positrônio e a ionização. Em ambos fenômenos, após a colisão do pósitron com o alvo molecular, o produto resultante será um

² No espalhamento de pósitrons, a formação de positrônio (Ps) é dito o canal colisional inelástico caracterizado pela formação de um par elétron-pósitron: $e^+ + M \rightarrow Ps + M^+$.

³ A descrição espacial dos elétrons atômicos ou moleculares é dada pelos determinantes de Slater, devido à antissimetria da função de onda, ou combinações lineares de determinantes de Slater, como na teoria Hartree-Fock ou nas pós-Hartree-Fock como iteração de configurações (*configuration interaction*) e campo auto-consistente multi-funcional (*multi-configurational self-consistent field*).

⁴ Moléculas de camada aberta podem ser identificadas pela regra de Hund. Esta estabelece que orbitais incompletos ocupados por elétrons de spins paralelos possuem menor energia (BOYCE, 2014).

⁵ Camadas energéticas preenchidas por pares de elétrons seguindo o princípio de *Aufbau*, também conhecido como diagrama de Linus Pauling.

íon, de configuração eletrônica de camada aberta. O elétron molecular formará um par elétron-pósitron (positrônio) na formação de positrônio e, no caso da ionização, ambos elétron e pósitron serão representados por partículas livres.

Apesar de dados experimentais de formação de positrônio datarem dos anos oitenta (DIANA *et al.*, 1986), resultados teóricos para moléculas⁶ são extremamente escassos. Sobre isso, pode-se destacar os esforços com a primeira aproximação de Born para H₂ (BISWAS *et al.*, 1991) e os recentes resultados para O₂ (CHIARI *et al.*, 2012). Neste é utilizado o método dos átomos independentes (IAM) (MASSEY *et al.*, 1969), o qual ignora efeitos das ligações químicas e características eletrônicas, juntamente com o potencial de absorção para simular efeitos inelásticos. A partir dessa seção inelástica são particionados alguns processos, como ionização, excitação eletrônica e formação de positrônio. Esses são os únicos resultados teóricos para moléculas na atualidade. Tendo isto em mente, uma formulação capaz de descrever de forma adequada sistemas de camada aberta pode ser empregada para uma série de fenômenos de espalhamento que, até o momento, não possuem tratamento teórico bem estabelecido.

Quando pensamos na obtenção de amplitudes de espalhamento (necessárias para o cálculos dos observáveis físicos) para colisão de pósitrons por moléculas, a forma mais simples de modelar este problema é através do IAM, um método que desconsidera múltiplo espalhamento e os efeitos das ligações químicas, como comentado anteriormente. Apesar do fato de tratar a molécula em um ente formado por átomos “livres”, esta é uma forma de obter resultados de modo rápido devido à simples implementação computacional, além de possibilitar o estudo do fenômeno de forma simplificada. Em um método como esse, a amplitude de espalhamento é calculada para os átomos constituintes da molécula e, após isso, faz-se uma composição da amplitude de espalhamento molecular através das atômicas, ou seja, a partir do cálculo pósitron-átomo é feita uma soma que possibilita descrever o espalhamento pósitron-molécula. Desse modo, o espalhamento pósitron átomo é estendido ao espalhamento molecular através de uma extrapolação com o devido embasamento matemático (SRIVASTAVA *et al.*, 1978). Observa-se, no entanto, que o IAM só funciona para “altas” energias: $E > 100 \text{ eV}$.

Uma das opções para se observar o espalhamento por moléculas em baixas energias ($E < 100 \text{ eV}$) é realizar o espalhamento por potencial (TENFEN *et al.*, 2019), ou seja, pela construção de um potencial pósitron-molécula o qual traduz as informações relevantes ao fenômeno. Deve-se destacar que esta é uma importante ferramenta na investigação da área de pósitrons do ponto de vista de cálculo de observáveis

⁶ Dados teóricos para formação de positrônio para átomos também são escassos. Na verdade, existem resultados para gases nobres (MCEACHRAN; STAUFFER, 2013) e magnésio (CHENG; ZHOU, 2006), porém, somente átomos simples como hélio foram amplamente estudados e possuem resultados precisos (REETH; HUMBERSTON, 1999; CHAUDHURI; ADHIKARI, 1998).

pela rápida obtenção de resultados e flexibilidade na modelagem. Porém, seu grande trunfo se dá no entendimento da dinâmica do processo, pois dificilmente em métodos mais robustos se tem a oportunidade de identificar quais parâmetros descrevem o fenômeno.

O fenômeno de espalhamento é fundamentalmente um problema de muitos corpos. Um dos objetivos comuns das abordagens mencionadas acima é realizar aproximações desse fenômeno, a partir de premissas concretamente embasadas, com o propósito de excluir as principais dificuldades na modelagem do processo. A possível consequência do uso de aproximações é o surgimento de parâmetros ajustáveis (ou valores obtidos por *fittings*). Portanto, para a obtenção de observáveis que não dependam de parâmetros externos (ou valores ajustáveis) e sejam dependentes somente das representações dos entes envolvidos no processo, faz-se necessária a implementação de métodos de primeiros princípios. Em geral, nesses encara-se o problema de muitos corpos desde sua concepção, podendo haver simples aproximações relativas à energia de interação.

Nesse viés, destacam-se as abordagens de matriz-R (ZHANG *et al.*, 2011), *convergent close-coupling* (ZAMMIT *et al.*, 2013) e Schwinger multicanal (GERMANO; LIMA, 1993). No primeiro, dividem-se as configurações de espaço em duas regiões - interna e externa a um raio - tal que represente de forma adequada e eficiente a partícula incidente e o alvo molecular. Na parte interna, consideram-se todas as interações e, em sua região externa, utiliza-se uma aproximação assintótica, de tal forma que haja uma sobreposição na condição de contorno apresentada pela fronteira de ambas as regiões. No caso do *convergent close-coupling*, um conjunto de equações acopladas é resolvido de forma a representar completamente o problema de espalhamento. Evidentemente, pelo fato de contar com tal complexidade, esse método só é viável para sistemas de poucos elétrons. O método Schwinger multicanal, por sua vez, é fundamentado no princípio variacional de Schwinger e na sua natureza multicanal, a qual permite o estudo da competição entre canais energeticamente acessíveis em uma dada colisão (TAKATSUKA; MCKOY, 1981, 1984). Uma de suas principais características é a formulação de projetores do espaço de canais abertos e fechados para o cálculo de elementos envolvendo a função de Green. O ponto em comum entre esse método e os mencionados anteriormente, em princípio, é poder levar em conta todas as interações da partícula incidente e configurações do alvo molecular.

Convém apontar que nosso grupo de pesquisa dedica-se, principalmente, à modelagem de espalhamento de pósitrons por moléculas - e átomos - para baixas energias⁷, realizando cálculos para os canais colisionais elástico e inelásticos envolvendo uma gama de espécies químicas. Entre os canais inelásticos, aborda-se a excitação eletrônica, contudo dá-se maior destaque à excitação rotacional. Nesse con-

⁷ No presente contexto, baixas energias devem ser interpretadas como abaixo de 10 eV.

texto, previamente a esta tese, foi proposto um modelo para excitações rotacionais de moléculas relevantes para armadilhas de pósitrons (MARJANOVIĆ *et al.*, 2016), possibilitando a obtenção de seções de choque de forma analítica (BARP; ARRETCHE, 2018, 2019). Esses resultados são fundamentais para a predição da perda de energia do feixe de pósitrons pelas espécies moleculares. Também, através de um método de primeiros princípios (método Schwinger multicanal) foram investigadas colisões de pósitrons nos canais colisionais elástico e de excitações rotacional e eletrônica para algumas classes moleculares (BARP *et al.*, 2018; SEIDEL *et al.*, 2018; ARRETCHE *et al.*, 2020), com o intuito de gerar dados originais e de estudar as bases teóricas destes diversos métodos de espalhamento.

Como comentado anteriormente, seções de choque totais são bem estabelecidas para gases nobres, teórica e experimentalmente. Porém, existe uma grande divergência quando se trata de observáveis relativos a espalhamento de moléculas, mesmo para as mais simples como as diatômicas. Em especial para o espalhamento pósitron-O₂, as medidas experimentais disponíveis não apresentam grande convergência entre si (CHIARI *et al.*, 2012), especialmente para baixas energias. A divergência presente se estende aos cálculos teóricos, em que diferentes metodologias resultam em seções de choque dissonantes, tanto entre si quanto em relação aos dados experimentais.

Em face a este cenário, nesta tese nos ocupamos da abordagem do espalhamento de pósitrons por oxigênio molecular com o intuito de entender os motivos da grande divergência entre estudos anteriores e propor uma metodologia capaz de sanar tal divergência. As razões para trabalharmos com este sistema específico vêm do fato de que as medidas mais atuais da seção de choque total, realizadas pelo grupo da Universidade de Trento (CHIARI *et al.*, 2012), são consideravelmente discrepantes em relação aos demais resultados teóricos e experimentais, principalmente na faixa de energias abaixo da formação de positrônio (5.4 eV). Esses dados experimentais são de especial relevância uma vez que esse era o aparato experimental com melhor resolução angular e de energia em atividade até o momento na área.

Assim, inicialmente, abordaremos a técnica de espalhamento por potencial, que inclui a correlação, polarização e interação estática. Por já termos membros experientes em importantes técnicas de construção de potencial pósitron-molécula, utilizamos o *Positron Correlation Polarization Potential* (JAIN, 1990; JAIN; GIANTURCO, 1991; TENFEN *et al.*, 2012) extraindo o melhor nível de polarização possível para tal método, ou seja incluindo termos de polarizabilidade e hiperpolarizabilidade. No contexto da interação pósitron-molécula, a presença do campo elétrico externo (pósitron) produz distorções na molécula chamada polarizabilidade quando o momento induzido é linearmente proporcional ao campo aplicado. Já as distorções não lineares ao campo elétrico externo recebem o nome de hiperpolarizabilidades. Através da teoria de perturbação

para a energia, é possível determinar como os elementos do tensor de polarizabilidade se relacionam com os termos do potencial de polarização, possibilitando, então, a inclusão de tais efeitos no processo de espalhamento.

Na sequência, proporemos uma formulação de primeiros princípios para sistemas de camada aberta, o qual inclui a molécula de oxigênio. O primeiro passo pode ser feito simplificando a descrição da partícula espalhada e da interação. Um cálculo de primeiros princípios, considerando a primeira aproximação de Born e o potencial puramente estático, será tomado como o ponto de partida para o aprofundamento em direção a cálculos mais precisos. Para tal, utilizaremos uma descrição a partir do Hartree-Fock irrestrito para as funções de onda de sistemas de camada aberta. A principal dificuldade desta abordagem proposta é a consideração do potencial não central, o qual produz uma série de desafios tanto a nível matemático quando computacional para a solução do problema.

Importa apontar que o cálculo de espalhamento utilizando a primeira aproximação de Born mostra-se uma opção adequada para espalhamento tanto elástico quanto inelástico, principalmente em altas energias ($E > 100 \text{ eV}$). Do ponto de vista de interações inelásticas, onde os estados quânticos são modificados devido à interação, vários canais foram estudados por esta perspectiva, incluindo formação de positrônio (SURAL; MUKHERJEE, S., 1970; MANDAL; GUHA, 1980; SAHA; ROY, 1984), excitação eletrônica (CANN; THAKKAR, 2002) e ionização (CHAMPION *et al.*, 2013). Para processos elásticos, onde há somente transferência de momento entre a partícula incidente e o alvo atômico ou molecular, esta metodologia resulta em dados confiáveis, principalmente pelo fato de que efeitos como a polarização do alvo, entre outros, são pouco importantes nessa faixa de energia. Exatamente por isto, há de se notar que seções de choque para pósitrons e elétrons, neste contexto, são muito parecidas (KAUPPILA; STEIN, 1989). Esta região de alta energia também é muito útil para cálculos de referência (*benchmark*) computacional já que métodos de primeiros princípios, cálculos por potencial modelo e semi-empíricos e a aplicação de IAM devem resultar em valores muito próximos.

2 ABORDAGEM INICIAL AO PROBLEMA

A compreensão do espalhamento de pósitrons por sistemas moleculares de camada aberta requer a identificação dos efeitos relevantes à interação. Tendo isto em mente, estudamos um potencial de espalhamento consagrado na literatura chamado *Positron Correlation Polarization Potential* (PCOP) (JAIN, 1990; JAIN; GIANTURCO, 1991). Após um amplo estudo dos efeitos de polarização do alvo, seções de choque pósitron- O_2 foram obtidas através do método de frações continuadas (HORÁČEK; SASAKAWA, 1983), tal como computacionalmente implementado por Ribeiro *et al.* (RIBEIRO *et al.*, 2001) para elétrons e posteriormente adaptado para pósitrons (TENFEN *et al.*, 2012).

2.1 POTENCIAL DE ESPALHAMENTO PÓSITRON-MOLÉCULA

O potencial de interação pósitron-molécula é, por natureza, um potencial de muitos corpos. Porém, aproximações podem ser feitas com o intuito de modelar esse fenômeno para um potencial efetivo de um corpo. Ou seja, as interações apreciadas pela partícula incidente são incorporadas levando-se em conta parâmetros físicos e modelos os quais representem a essência do fenômeno. Desse modo, faz-se necessário conceber este potencial de tal forma a incorporar as principais interações: a interação estática e a de correlação-polarização.

A citada interação estática é oriunda do potencial Coulombiano do pósitron com o alvo molecular. Para uma descrição acurada do processo, efeitos de longo alcance relacionados à polarização da molécula, devido a um campo elétrico externo (pósitron), são representados pelo potencial de polarização assintótico. Já os efeitos de curto alcance, que incorporam a resposta dos elétrons ao pósitron nas proximidades da molécula, são representados pelo potencial de correlação. Dessa forma, o potencial de interação pósitron-molécula pode ser escrito como:

$$V(\vec{x}) = V_{st}(\vec{x}) + V_{cp}(\vec{x}), \quad (1)$$

sendo \vec{x} a coordenada espacial do pósitron.

Em relação aos potenciais que constituem a interação (1), o primeiro (V_{st}) é definido da forma usual como a interação eletrostática:

$$V_{st}(\vec{x}) = - \sum_i \int \frac{\phi_i^*(\vec{r}_i)\phi_i(\vec{r}_i)}{|\vec{x} - \vec{r}_i|} d\vec{r}_i + \sum_j \frac{Z_j}{|\vec{x} - \vec{R}_j|}, \quad (2)$$

onde \vec{r}_i e \vec{R}_j representam, respectivamente, as coordenadas espaciais eletrônicas e nucleares. Os orbitais moleculares no estado fundamental ϕ_i são oriundos de um cálculo Hartree-Fock tal que, matematicamente, são representados por uma base Gaussiana. Como qualquer método para a representação molecular, tendo suas virtudes e falhas

na representação da mesma, é necessário verificar a precisão deste cálculo em relação à representação espacial. Para tal, foram verificados, além das energias dos próprios orbitais, os momentos eletrostáticos da molécula.

O potencial de correlação-polarização (V_{cp}) é incorporado com base nos trabalhos de Jain (JAIN, 1990) e Jain e Gianturco (JAIN; GIANTURCO, 1991). Neles, o potencial é separado em duas regiões: interior e exterior ao tamanho típico molecular. A primeira, região interna, onde são observados os efeitos de correlação, é derivada da energia de correlação de um pósitron num gás homogêneo de elétrons, descrito na teoria de funcional densidade (BORONSKI; NIEMINEN, 1986). Expressões explícitas para o potencial de correlação podem ser encontradas na literatura da área (MUKHERJEE, T. *et al.*, 1991; GIANTURCO *et al.*, 1997). Para a segunda, região externa, utiliza-se o potencial de polarização assintótico, que traduz a distorção do alvo molecular a um campo externo (pósitron). Ambas regiões têm sua separação caracterizada por um raio de corte (r_c), cuja determinação se dá pela observação do ponto de intersecção dos dois potenciais. Desse modo, o potencial de interação efetivo de um corpo é expresso da forma:

$$V(\vec{x}) = \begin{cases} V_{st}(\vec{x}) + V_{cor}(\vec{x}) & , \text{ se } x \leq r_c; \\ V_{st}(\vec{x}) + V_{pol}(\vec{x}) & , \text{ se } x > r_c . \end{cases} \quad (3)$$

O potencial de polarização assintótico pode ser obtido através da teoria de perturbação para a energia, associadamente à comparação desta com o tensor de polarizabilidade. Estes cálculos foram realizados e estão presentes em uma recente publicação conjunta a um colaborador externo¹. Com isso, diferentes níveis de sofisticação para este potencial podem ser encontrados. Esses estão descritos na tabela 1 com sua respectiva nomenclatura.

A presença do pósitron, que é considerado um campo elétrico externo neste contexto, induz distorções na molécula. Os efeitos lineares ao campo são conhecidos como polarizabilidades, enquanto os não-lineares, hiperpolarizabilidades. As polarizabilidades dipolar isotrópica (α_0) e anisotrópica (α_2) assim como a polarizabilidade quadrupolar (α_Q) são apreciáveis para o sistema abordado. Em relação aos efeitos não-lineares sofridos pelo alvo molecular, as hiperpolarizabilidades de primeira (B) e segunda ordem (γ) são relevantes. Assim, ainda, na tabela 1, é possível observar a variação no raio de corte - crescente com a melhor descrição da polarização - para diferentes níveis de aproximação, algo previsto, uma vez que a alteração no potencial de polarização leva a diferentes pontos para a sobreposição deste com o de correlação.

¹ Mais detalhes sobre a dedução das polarizabilidades podem ser encontrados no apêndice A de (TENFEN *et al.*, 2019). Considerações sobre os valores experimentais destas grandezas são feitas na seção C do referido artigo.

Tabela 1 – Nomenclatura para os diferentes níveis de polarização adotadas neste trabalho e o respectivo raio de corte r_c , para oxigênio molecular. Os dados utilizados são, em unidades atômicas: $\alpha_0 = 10.60$, $\alpha_2 = 4.77$ (ambos de (SPELSBERG; MEYER, 1994)), $\alpha_Q = 60.452$, $B = -118.26$ (de (NORTH, 2016)) e $\gamma = 962.0$ (CALAMINICI *et al.*, 1998) .

Nomenclatura	Forma do Potencial de polarização	r_c (a.u.)
PCOP	$-\frac{\alpha_0}{2x^4} - \frac{\alpha_2}{2x^4} P_2(\cos \theta)$	2.54
PQ	$-\frac{\alpha_0}{2x^4} - \frac{\alpha_2}{2x^4} P_2(\cos \theta) - \frac{\alpha_Q}{2x^6}$	3.02
PB	$-\frac{\alpha_0}{2x^4} - \frac{\alpha_2}{2x^4} P_2(\cos \theta) - \frac{\alpha_Q}{2x^6} + \frac{B}{2x^7}$	3.20
PG	$-\frac{\alpha_0}{2x^4} - \frac{\alpha_2}{2x^4} P_2(\cos \theta) - \frac{\alpha_Q}{2x^6} + \frac{B}{2x^7} - \frac{\gamma}{24x^8}$	3.23

A inclusão de termos no potencial de polarização é feita até obtermos a sua convergência, destacada na figura 1. Nela, podemos ver, também, o potencial estático que é totalmente repulsivo. Ainda, é destacado na figura, em forma de *inset*, que a principal característica apresentada pela inclusão desses termos é o aprofundamento do potencial na região da borda molecular, tornando-o mais atrativo.

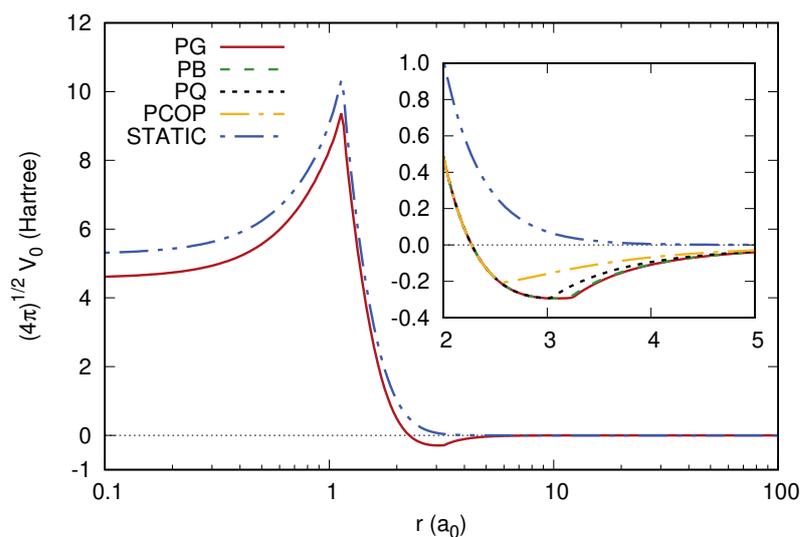


Figura 1 – Representação da parte esférica do potencial de interação pósitron- O_2 com diferentes níveis de polarizações. Tal interação segue a nomenclatura estabelecida na tabela 1. No *inset*, observa-se a diferença entre os modelos na região da borda (tamanho típico) molecular. O potencial estático, com legenda (*static*), é incluído para simples comparação.

2.2 SEÇÕES DE CHOQUE PÓSITRON- O_2

Uma vez descrito o potencial de interação, a equação de Lippmann-Schwinger pode ser resolvida. Para tal propósito, é empregado o método de frações continuadas (HORÁČEK; SASAKAWA, 1983; LEE *et al.*, 1997; RIBEIRO *et al.*, 2001). Nesse método, o potencial é enfraquecido iterativamente até tornar-se desprezível para a equação de espalhamento sendo possível determinar a matriz K . Essa, por sua vez, pode ser relacionada à amplitude de espalhamento.

Como comentado na introdução deste documento, existem seções de choque totais (TCS's)² disponíveis na literatura para uma ampla gama de sistemas, sendo que somente nos gases nobres encontra-se considerável convergência entre predições teóricas e dados experimentais. Em alguns casos, cálculos teóricos não reportam soluções próximas, ao mesmo tempo que resultados experimentais divergem entre si, um destes sendo a interação pósitron- O_2 .

Sendo o propósito desta pesquisa obter seções de choque elásticas, a fim de ter uma comparação do ponto de vista fenomenológica correta com os dados disponíveis na literatura, devemos nos concentrar no regime energético abaixo de $5.0 eV$. Nessa região, os únicos canais energeticamente acessíveis são o elástico e as excitações rotacionais e vibracionais. Os últimos dois são, de forma geral (SURKO *et al.*, 2005; BRUNGER *et al.*, 2017), três ordens de grandeza menores que o elástico. Dessa forma, torna-se plausível a comparação direta de nossos resultados elásticos com as seções de choque totais experimentais.

A primeira TCS para energias abaixo do canal de formação de positrônio ($5.4 eV$) foi reportada por Coleman *et al.* (COLEMAN *et al.*, 1975), em meados de 1970. Posteriormente, mais dois autores reportaram dados para esta interação, Charlton *et al.* (CHARLTON *et al.*, 1983) e Dababneh *et al.* (DABABNEH *et al.*, 1988). As mais recentes medidas são advindas de Marler (MARLER, 2005) e Chiari *et al.* (CHIARI *et al.*, 2012), a última medida destacando-se pelo uso de equipamentos no estado da arte em espalhamento.

Na figura 2, apresentamos a comparação entre seções de choque teóricas e experimentais para pósitron- O_2 . Observa-se que as medidas experimentais de Charlton *et al.* e Dababneh *et al.* possuem um padrão de convergência com os estudos teóricos de Mukherjee e Ghosh (MUKHERJEE, T.; GHOSH, 1996). Estes autores obtiveram seções de choque através do *Laboratory-Frame Close-Coupling* (LFCC) e da *Adiabatic Nuclei Rotation* (ANR), incorporando a dinâmica rotacional no cálculo. Deve-se destacar que Mukherjee e Ghosh utilizaram como potencial de polarização-correlação o PCOP. Assim, como descrito na tabela 1, os autores empregaram valores para as polarizabilidades ($\alpha_0 = 10.90 a.u.$ e $\alpha_2 = 4.95 a.u.$) próximos aos nossos. Nota-se con-

² Do inglês *total cross sections*.

vergência entre os resultados utilizando o mesmo potencial acima de 1.5 eV , havendo, contudo, divergência para energias mais baixas atribuída à diferente densidade eletrônica adotada por estes autores e, secundariamente, à dinâmica rotacional, inexistente em nosso cálculo.

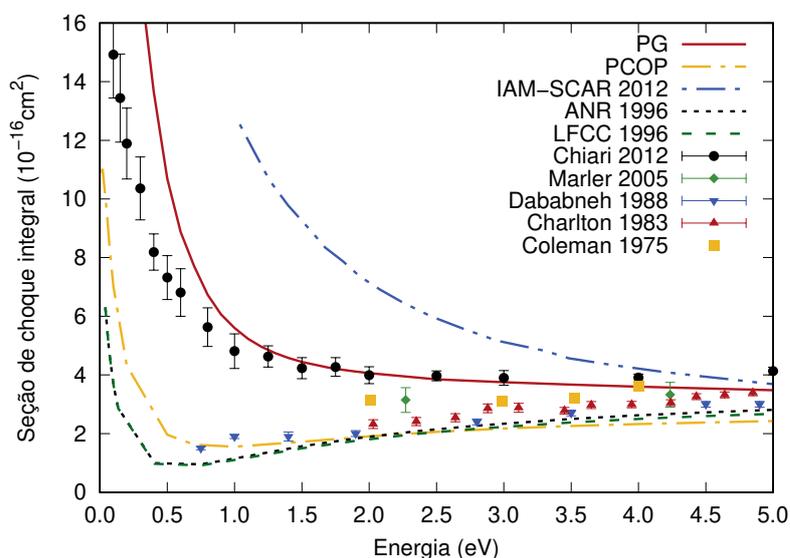


Figura 2 – Seções de choque integrais pósitron- O_2 . Nossos resultados para os diferentes níveis de polarização são apresentados: PG em linha cheia vermelha e PCOP em linha traço-ponto amarela. Outros modelos teóricos são: IAM-SCAR de (CHIARI *et al.*, 2012), traço-dois pontos azul; ANR e LFCC de (MUKHERJEE, T.; GHOSH, 1996), pontilhado preto e traço verde, respectivamente. Medidas experimentais são: (CHIARI *et al.*, 2012), círculo preto; (MARLER, 2005), losango verde; (DABABNEH *et al.*, 1988), triângulo invertido azul; (CHARLTON *et al.*, 1983), triângulo vermelho; (COLEMAN *et al.*, 1975), quadrado amarelo.

No que se refere aos dados experimentais reportados por Chiari *et al.* observa-se magnitude significativamente maior, quando comparado com seus pares, principalmente na região de baixíssima energia. Desse modo, os resultados teóricos obtidos através do modelo de átomo independente, juntamente com a *screening corrected additivity rule* (IAM-SCAR) (CHIARI *et al.*, 2012), não apresentam concordância qualitativa com os dados experimentais mais recentes. Isso porque, ao observar o cálculo reportado, os autores utilizaram somente a polarizabilidade dipolar isotrópica (α_0), negligenciando a anisotrópica (α_2). Uma vez que o modelo considera os átomos de forma independente, isso poderia ser considerado plausível. No entanto, nesse caso, a distorção genuinamente apreciada por moléculas diatômicas, atribuída a α_2 , é desconsiderada.

De todo modo, a comparação de nosso resultado, denotado por PG na figura 2, exhibe considerável convergência com os dados experimentais de Chiari *et al.*, princi-

palmente acima de 1.0 eV . Acreditamos que correções³ nos dados experimentais, as quais são mais significativas para baixas energias, como argumentado por Sullivan *et al.* (SULLIVAN *et al.*, 2008), possam aumentar o acordo entre as seções de choque.

Um dos maiores desafios de um modelo de espalhamento é a descrição da distribuição angular, visto que seções de choque integrais podem ser muito similares enquanto as disposições angulares, que as originam, apresentarem discordância. Observando a análise anterior, é notável que uma descrição mais completa dos efeitos de polarização afeta qualitativa e quantitativamente a seção de choque integral elástica. Logo, faz-se necessário o estudo dos efeitos da polarizabilidade quadrupolar e das hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordem na distribuição angular.

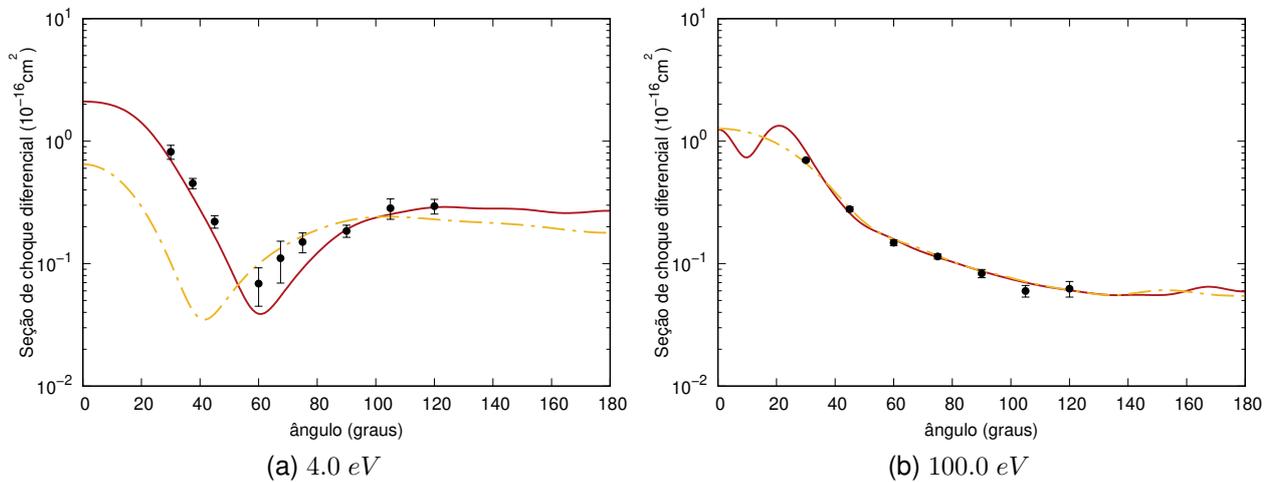


Figura 3 – Seções de choque diferenciais pósitron- O_2 . Nossos resultados considerando a descrição do potencial de polarização PG e PCOP são exibidos em linha vermelha e linha traço-ponto amarela, respectivamente. Dados experimentais de Przybyla *et al.* (PRZYBYLA *et al.*, 1999) são apresentados em círculo preto.

Nas figuras 3a e 3b, são mostradas as seções de choque diferenciais elásticas para as energias de 4.0 eV e 100.0 eV . A seleção destes valores⁴ se dá pela simples disponibilidade de dados experimentais. É interessante notar que, até o momento, não existem outros estudos teóricos além desse relativos à seção de choque diferencial (DCS)⁵ para pósitron- O_2 .

³ Correções para baixos ângulos são necessárias para os dados experimentais, pois uma parcela dos pósitrons que são espalhados em baixo ângulo podem ser contados como não interagentes, ou seja como não espalhado, dependendo da resolução do aparato experimental. Outras correções também devem ser consideradas para ajustar influências do campo magnético da armadilha de pósitrons, por exemplo. Para mais detalhes veja (SULLIVAN *et al.*, 2008).

⁴ Além das energias apresentadas aqui, outras quatro são comparadas em um recente trabalho (TENFEN *et al.*, 2019). Para a conjuntura presente, as outras não se fazem necessárias.

⁵ Do inglês *differential cross section*.

As medidas experimentais de Przybyla *et al.* (PRZYBYLA *et al.*, 1999) para DCS relativa⁶ foram normalizadas ao ângulo de 120 graus. Entendemos que essa escolha promove uma comparação apropriada, posto que, em altos ângulos, a descrição angular é dominada pelo potencial estático. Ambos formalismos PCOP e PG utilizam o mesmo potencial estático.

Na figura 3a, observa-se uma boa concordância entre o resultado experimental e nosso cálculo com uma descrição de polarização mais acentuada. O mínimo aparente na DCS, próximo de 60 graus, é descrito corretamente pelo cálculo denominado PG. Em relação à descrição PCOP, claramente a falta de polarização desloca o mínimo na seção de choque, salientando a necessidade de uma boa representação desse efeito.

Assim, observando resultados de seções de choque de pósitrons para uma série de sistemas, constata-se que a distorção do alvo molecular deve ser especialmente apreciável para um regime energético baixo (SURKO *et al.*, 2005). Isso é reiterado pela figura 3b. É notório que ambos modelos de polarização resultam em valores muito similares.

Posto isto, de forma geral, este estudo nos permite afirmar que, para o regime de baixas energias, os efeitos de polarização devem ser cuidadosa e precisamente considerados, assegurando-se a convergência do potencial de polarização, em relação aos termos incluídos, assim como mostrado na figura 1.

⁶ A DCS relativa é obtida sem a determinação do valor absoluto do observável físico, de forma que somente sabe-se sua relação para cada ângulo de espalhamento. Por outro lado, na DCS absoluta o valor é definido pelo aparato experimental, sem a necessidade de normalização do resultado.

3 CÁLCULO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Após cercarmos o problema de espalhamento de pósitrons por sistemas de camada aberta através de potenciais modelo, em que foi possível compreender a importância de alguns efeitos, buscamos um resultado que independa de parâmetros prévios/externos. Para isso, fez-se necessária a implementação de um método de primeiros princípios.

Devido à complexidade do sistema de muitos corpos, abordaremos o problema através da primeira aproximação de Born para sistemas atômicos e moleculares. Esses resultados são extremamente importantes para futuros cálculos, pois servirão como um ponto de checagem, possibilitando identificar erros no desenvolvimento e, principalmente, na implementação computacional de futuros métodos.

Cálculos considerando a primeira aproximação de Born podem ser encontrados para diversos canais colisionais, como a excitação rovibracional feita por Carson (CARSON, 1954) através de uma abordagem com potencial modelo, o espalhamento elástico e excitação vibracional de Ford e Browne (FORD; BROWNE, 1973) onde aplicaram a expansão de Taylor para o momento transferido com o objetivo de simplificar o cálculo dos elementos de matriz, e o trabalho de Liu (LIU, J. W.; SMITH, 1973; LIU, J. W., 1985) que utilizou uma representação mais realista para o alvo molecular, em comparação aos anteriores. Destacamos, também, o trabalho de Rescigno *et al.* (RESCIGNO *et al.*, 1975), no qual os autores utilizam a primeira aproximação de Born como uma correção ao cálculo feito pela matriz T. Embora todos estes trabalhos sejam relevantes para a literatura, eles apresentam em comum a falta de uma discussão detalhada a respeito dos elementos de matriz envolvendo as funções Gaussianas Cartesianas (CGFs)¹, a principal técnica de descrição de sistemas poliatômicos. A maioria das abordagens utiliza descrições baseadas em fatores de forma (o qual simplifica a representação da transformada de Fourier da densidade de carga molecular) ou uma expansão de Taylor (MELTZER *et al.*, 2020) ao momento transferido. Em contraste a isso, buscamos apresentar, de forma clara, esses elementos de matriz, por meio de uma abordagem de primeiros princípios, mostrando propriedades oriundas da simetria do sistema estudado considerando o espalhamento de pósitrons (e elétrons) por potenciais não centrais.

3.1 AMPLITUDE DE ESPALHAMENTO

Como muitos modelos físicos, incluindo suas condições iniciais e hipóteses, faz-se necessária a conexão entre a teoria e modelagem do problema matemático com o observável físico. No problema de espalhamento, esse observável dá-se, na maioria das vezes, pela seção de choque.

¹ Do inglês *Cartesian Gaussian functions*.

Uma teoria para espalhamento encara seu teste máximo de precisão e assertividade nas hipóteses pré-estabelecidas quando descreve, como comentado anteriormente, a distribuição angular da seção de choque, chamada de seção de choque diferencial. Por esse motivo os resultados apresentados neste trabalho serão DCSs para átomos e moléculas diatômicas homonucleares.

Podemos atribuir a escolha desses sistemas pela sua simplicidade e por serem considerados - caso do He e H₂ - sistemas modelo, uma espécie de *benchmark*. Além disso, essas espécies possuem vários dados teóricos e experimentais na literatura, o que facilita a análise dos dados.

Consideremos o sistema camada aberta com spin-orbitais χ tal que

$$\chi_u(s) = \begin{cases} \psi_u^\alpha(\vec{r}) \alpha(\omega) \\ \psi_u^\beta(\vec{r}) \beta(\omega) \end{cases}, \quad (4)$$

onde o ente $s = \{\vec{r}, \omega\}$ contém as coordenadas eletrônicas espaciais (\vec{r}) e de spin (ω). O rótulo u remete à configuração de spin up (α) e down (β) quando considerado, respectivamente, par e ímpar. Dessa forma, o spin-orbital χ engloba as distintas funções de onda ψ^α e ψ^β que conferem a liberdade espacial necessária no tratamento de sistemas de camada aberta (LEVINE *et al.*, 2009).

A função de onda eletrônica encontra sua representação *via* determinante de Slater, para K orbitais e N elétrons, com a forma:

$$\phi_0 = (N!)^{-1/2} \sum_{a=1}^{N!} (-1)^a \hat{P}_a \{\chi_1(s_1) \chi_2(s_2) \dots \chi_K(s_N)\}, \quad (5)$$

onde \hat{P} é o operador permutação para N elétrons e a responsabilidade da paridade das permutações fica atribuída ao termo $(-1)^a$.

Considerando, agora, o espalhamento, a solução homogênea $|S\rangle$ é representada por

$$|S_{\vec{k}}\rangle = |\Phi_0^{nuc}(\vec{R}_A)\rangle \otimes |\phi_0(s_N)\rangle \otimes |\vec{k}\rangle, \quad (6)$$

sendo a função de onda eletrônica $\phi_0(s_N)$, proveniente da formulação UHF (Hartree-Fock irrestrito), dependente do conjunto de coordenadas $\{s_N\}$. Ainda, a função de onda do pósitron/elétron é caracterizada pelo vetor de onda \vec{k} e a função de onda nuclear $\Phi_0^{nuc/vib}(\vec{R}_A)$ é dependente, parametricamente, do conjunto de coordenadas $\{\vec{R}_A\}$, uma vez que utilizamos a aproximação de núcleo fixo, *i.e.* os efeitos de vibração e rotação são negligenciados.

Em razão da interação ser puramente Coulombiana, o operador de interação é descrito como:

$$\hat{V} = q \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\hat{x} - \vec{R}_A|} - q \sum_{e=1}^N \frac{1}{|\hat{x} - \hat{r}_e|} = \hat{V}_{nuc} + \hat{V}_{elec}. \quad (7)$$

Vê-se que, após projetados em uma base, o operador \hat{x} localizará o pósitron e \hat{r} a componente espacial do elétron molecular ou atômico. A constante $q = \pm 1$, por sua vez, relaciona a interação para pósitrons e elétrons, respectivamente. Portanto, a amplitude de espalhamento na primeira aproximação de Born pode ser escrita como:

$$\mathcal{F} = -4\pi^2 \langle S_{\vec{k}_f} | \hat{V} | S_{\vec{k}_i} \rangle = \mathcal{F}_{nuc} + \mathcal{F}_{elec}. \quad (8)$$

Aqui, para simplificar a abordagem, separaremos a amplitude em parte nuclear e eletrônica, essa nomenclatura será seguida ao longo do texto. Nas próximas subseções apresentaremos o desenvolvimento matemático para obtenção destas amplitudes.

3.1.1 Amplitude Nuclear

Separando a amplitude (8) em nuclear e eletrônica, podemos escrever a primeira da forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{nuc} &= -\frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | \hat{V}_{nuc} | S_{\vec{k}_i} \rangle \\ \mathcal{F}_{nuc} &= -4\pi^2 \langle \vec{k}_f | \otimes \langle \phi_0 | \otimes \langle \Phi_0^{nuc/vib} | \sum_{A=1}^M \frac{\mathcal{Z}_A}{|\hat{x} - \vec{R}_A|} | \Phi_0^{nuc/vib} \rangle \otimes | \phi_0 \rangle \otimes | \vec{k}_i \rangle. \end{aligned}$$

É importante lembrar que $\Phi_0^{nuc/vib}$ está sujeita parametricamente às coordenadas nucleares $\{\vec{R}_A\}$. Uma vez que a função de onda eletrônica ϕ_0 depende das coordenadas espaciais e de spin dos elétrons do alvo $\{\vec{r}, \omega\}$ e $\langle \Phi_0^{nuc/vib} | \Phi_0^{nuc/vib} \rangle = \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle = 1$, temos,

$$\mathcal{F}_{nuc} = -q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \langle \vec{k}_f | \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| \frac{1}{|\hat{x} - \vec{R}_A|} \int d^3\vec{x}' |\vec{x}'\rangle \langle \vec{x}' | \vec{k}_i \rangle \quad (9)$$

$$= -q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{x}' \langle \vec{k}_f | \vec{x} \rangle \langle \vec{x} | \frac{1}{|\hat{x} - \vec{R}_A|} |\vec{x}'\rangle \langle \vec{x}' | \vec{k}_i \rangle \quad (10)$$

$$= -q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{x}' (2\pi)^{-3/2} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{x}} \frac{\delta(\vec{x} - \vec{x}')}{|\vec{x}' - \vec{R}_A|} (2\pi)^{-3/2} e^{-i\vec{k}_i \cdot \vec{x}'}. \quad (11)$$

Tendo considerado a onda plana $\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$ e efetuando a integração nas coordenadas \vec{x}' , obtemos,

$$\mathcal{F}_{nuc} = -q \frac{1}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \int d^3\vec{x} \frac{e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{R}_A|}. \quad (12)$$

O potencial Coulombiano pode ser tratado - ou expandido - através da identidade,

$$\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}}, \quad (13)$$

onde \vec{p} é chamado de vetor auxiliar. Percebe-se que esta igualdade nada mais é do que a representação do potencial Coulombiano no espaço de momentos \vec{p} . Essa relação pode ser verificada de diversas formas, seja pela integral de Dirichlet ou pela expansão direta das ondas planas, como mostrado no apêndice B. Portanto, o potencial Coulombiano da amplitude (12) pode ser escrito no espaço de momentos, tal que:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{nuc} &= -q \frac{1}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \int d^3\vec{x} \frac{e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{R}_A|} \\ &= -q \frac{1}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} \int d^3\vec{x} e^{i[\vec{p} - (\vec{k}_f - \vec{k}_i)] \cdot \vec{x}} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{R}_A}.\end{aligned}$$

Em seguida, identificando a transformada de Fourier da onda plana, ao integrar na coordenada da partícula incidente (\vec{x}), obtemos

$$\begin{aligned}\mathcal{F}_{nuc} &= -q \frac{1}{2\pi} \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} (2\pi)^3 \delta^3[\vec{p} - (\vec{k}_f - \vec{k}_i)] e^{-i\vec{p} \cdot \vec{R}_A} \\ \mathcal{F}_{nuc} &= -2q \sum_{A=1}^M \mathcal{Z}_A \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}_A}}{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2}.\end{aligned}\tag{14}$$

Portanto, a amplitude de espalhamento nuclear apresenta dependência em relação às próprias coordenadas nucleares \vec{R}_A e número atômico \mathcal{Z}_A , assim como vetores de onda da partícula incidente \vec{k}_f e \vec{k}_i . Além desses, é importante ressaltar que o fator q é adimensional e toma valores $+1$ e -1 para pósitrons e elétrons, respectivamente.

Ressalta-se que a amplitude nuclear (14) não possui qualquer tipo de restrição quanto ao grupo de simetria da molécula. Em breve, tomaremos os necessários cuidados para levar em conta o caso de sistemas diatômicos homonucleares. Na próxima subseção, faremos um tratamento similar ao apresentado, porém voltado à componente eletrônica da amplitude de espalhamento.

3.1.2 Amplitude Eletrônica

Devido à complexidade da notação envolvida no cálculo, e para o melhor entendimento do leitor, o desenvolvimento da amplitude eletrônica será dividida em etapas, facilitando a ambientação com a notação.

Primeiramente, apresentaremos a amplitude eletrônica em sua forma geral. Após isso, será introduzida a representação dos orbitais eletrônicos no cálculo e, por fim, será apresentada a integral oriunda destas definições.

3.1.2.1 Representação geral

Observando a amplitude de espalhamento (8), a chamada parte eletrônica pode ser escrita como:

$$\mathcal{F}_{elec} = -\frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | \hat{V}_{elec} | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (15)$$

$$\mathcal{F}_{elec} = 4\pi^2 \langle \vec{k}_f | \otimes \langle \phi_0 | \otimes \langle \Phi_0^{nuc} | q \sum_{e=1}^N \frac{1}{|\hat{x} - \hat{r}_e|} |\Phi_0^{nuc}\rangle \otimes |\phi_0\rangle \otimes |\vec{k}_i\rangle . \quad (16)$$

Dado que estamos desconsiderando a dinâmica nuclear, as funções nucleares não são dependentes dos termos presentes no potencial Coulombiano em (16), tal que $\langle \Phi_0^{nuc/vib} | \Phi_0^{nuc/vib} \rangle = 1$. Levando-se em conta o fato de os elétrons serem indistinguíveis e lembrando que a componente s , definida anteriormente, engloba as coordenadas eletrônicas espaciais (\vec{r}) e de spin (ω), a amplitude se apresenta do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{elec} &= q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle \vec{k}_f | \otimes \left[\langle \phi_0 | \sum_{e=1}^N \int d^4 s_e |s_e\rangle \langle s_e | \frac{1}{|\hat{x} - \hat{r}_e|} \int d^4 s'_e |s'_e\rangle \langle s'_e | | \phi_0 \rangle \right] \otimes |\vec{k}_i\rangle \\ &= q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle \vec{k}_f | \otimes \left[N \int d^4 s \phi_0^*(s_1 \dots s_N) \right. \\ &\quad \left. \times \int d^3 \vec{r}' \int d\omega' \frac{\delta^3(\vec{r} - \vec{r}') \delta(\omega - \omega')}{|\hat{x} - \vec{r}'|} \phi_0(s'_1 \dots s'_N) \right] \otimes |\vec{k}_i\rangle , \quad (17) \end{aligned}$$

onde as N integrais serão idênticas. Pela propriedade de filtragem da delta de Dirac e a descrição da função de onda eletrônica (5) obtemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{elec} &= q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle \vec{k}_f | \otimes \left[N \int d^4 s \phi_0^* \frac{1}{|\hat{x} - \vec{r}|} \phi_0 \right] \otimes |\vec{k}_i\rangle \\ &= q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle \vec{k}_f | \otimes \left[N \int d^4 s (N!)^{-1/2} \sum_{a=1}^{N!} (-1)^{p_a} \hat{P}_a \{ \chi_1(s_1) \chi_2(s_2) \dots \chi_K(s_N) \}^* \right. \\ &\quad \left. \times \frac{1}{|\hat{x} - \vec{r}|} (N!)^{-1/2} \sum_{b=1}^{N!} (-1)^{p_b} \hat{P}_b \{ \chi_1(s_1) \chi_2(s_2) \dots \chi_K(s_N) \} \right] \otimes |\vec{k}_i\rangle . \quad (18) \end{aligned}$$

Observa-se que se pode rearranjar os elétrons de $(N-1)!$ formas, portanto, devido ao operador permutação \hat{P} ,

$$\mathcal{F}_{elec} = q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle \vec{k}_f | \otimes \left[N \int d^4 s (N!)^{-1} [(N-1)!] \sum_{u=1}^K \chi_u^*(s) \frac{1}{|\hat{x} - \vec{r}|} \chi_u(s) \right] \otimes |\vec{k}_i\rangle . \quad (19)$$

A função de onda da partícula incidente será abordada da mesma forma como feito em (9). Recordando que a normalização da onda plana remete a $\langle \vec{x} | \vec{k} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$,

a amplitude (19) passa a ser,

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{elec} &= q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \langle \vec{k}_f | \otimes \left[\int d^4s \sum_{u=1}^K \chi_u^*(s) \int d^3\vec{x} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| \frac{1}{|\hat{x} - \vec{r}|} \int d^3\vec{x}' |\vec{x}'\rangle \langle \vec{x}'| \chi_u(s) \right] \otimes |\vec{k}_i\rangle \\
&= q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \int d^4s \sum_{u=1}^K \chi_u^*(s) \int d^3\vec{x} \int d^3\vec{x}' \langle \vec{k}_f | \vec{x}\rangle \frac{\delta^3(\vec{x} - \vec{x}')}{|\vec{x}' - \vec{r}|} \langle \vec{x}' | \vec{k}_i\rangle \chi_u(s) \\
&= q \frac{1}{2\pi} \int d^4s \sum_{u=1}^K \chi_u^*(s) \left(\int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{r}|} \right) \chi_u(s). \tag{20}
\end{aligned}$$

Na amplitude eletrônica (20), seguindo a definição previamente estabelecida (4), uma vez que estamos considerando sistemas de camada aberta, os spin-orbitais (χ_u) conferem liberdade espacial para as funções de onda dos elétrons que compõem os orbitais moleculares, de tal forma que esses possuem distintas funções de onda espaciais. Essa peculiaridade é extremamente importante no momento de avaliar a integração na coordenada de spin (ω) oriunda de $d^4s = d^3\vec{r} d\omega$. Tendo isto em mente, a soma nos spin-orbitais na amplitude (20) pode ser separada de acordo com a configuração de spin, sendo K_α relacionado ao spin up e K_β ao antagônico. Logo, considerando a ortonormalidade destes estados de spin,

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}_{elec} &= q \frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{r} \int d\omega \sum_{u=1}^{K_\alpha} \psi_u^{\alpha*}(\vec{r}) \alpha^*(\omega) \left(\int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{r}|} \right) \psi_u^\alpha(\vec{r}) \alpha(\omega) + \\
&\quad + q \frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{r} \int d\omega \sum_{u=1}^{K_\beta} \psi_u^{\beta*}(\vec{r}) \beta^*(\omega) \left(\int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{r}|} \right) \psi_u^\beta(\vec{r}) \beta(\omega) \\
\mathcal{F}_{elec} &= q \frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{r} \sum_{u=1}^{K_\alpha} \psi_u^{\alpha*}(\vec{r}) \left(\int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{r}|} \right) \psi_u^\alpha(\vec{r}) + \tag{21} \\
&\quad + q \frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{r} \sum_{u=1}^{K_\beta} \psi_u^{\beta*}(\vec{r}) \left(\int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{r}|} \right) \psi_u^\beta(\vec{r}) = \mathcal{F}_{elec} + \mathcal{F}_{elec}^\beta.
\end{aligned}$$

Isso pode ser verificado escrevendo explicitamente os spin-orbitais em (20).

Como o desenvolvimento para a obtenção da amplitude eletrônica é idêntica para elétrons de spin up e down, a partir de (21), será descrita somente a expressão para a parte up e ao final do processo ambas serão apresentadas.

A representação matemática dos orbitais espaciais ψ passa pelo entendimento de sua obtenção através da combinação linear de orbitais atômicos(LCAO)² (MINT-MIRE, 1979), com mais detalhes no apêndice A. É sabido que esses orbitais atômicos encontram sua representação por meio das funções de Slater, portanto pareceria óbvia a utilização de tais funções para a construção dos orbitais espaciais. Porém, essas

² Do inglês *linear combination of atomic orbitals*.

funções podem não ser amigáveis para o tratamento matemático, havendo outras alternativas mais convenientes como funções Gaussianas. Na próxima seção, veremos como a função Gaussiana mostra-se uma melhor opção, do ponto de vista matemático e computacional, para a descrição dos orbitais espaciais.

3.1.2.2 Notação dos orbitais espaciais

Em química quântica, a descrição matemática de orbitais atômicos tem sido estudada, principalmente, levando em consideração funções do tipo Slater (SLATER, 1930; BOUFERGUENE *et al.*, 1996) e Gaussiana (GILL, P. M., 1994; FERNÁNDEZ RICO *et al.*, 2001a; MAGALHÃES, 2014). As funções de Slater possuem o cúspide correto na origem e o decaimento exponencial a longo alcance (KATO, 1957; LIU, S., 2006) esperado para a devida representação do orbital. Porém, para sistemas de muitos elétrons, o cálculo dos elementos de matriz torna-se uma tarefa muito onerosa (FERNÁNDEZ RICO *et al.*, 2001b), devido, sobretudo, ao produto dos orbitais e a subsequente integração.

A respeito das funções Gaussianas, o conhecido produto Gaussiano permite reescrever duas funções de diferentes centros em uma única função. Além disso, as integrais decorrentes do produto possuem solução analítica (GILL, P. M. W. *et al.*, 1989; GILL, P. M. W.; POPLÉ, 1991) e a mesma acurácia na representação dos orbitais é esperada, porém um maior número de termos, em geral, é necessário (SHAW, 2020).

Os orbitais espaciais moleculares podem ser descritos por uma combinação linear de orbitais atômicos. Matematicamente, na molécula, o T -ésimo centro atômico possui coordenadas espaciais $\vec{R}_T = X_T\hat{x} + Y_T\hat{y} + Z_T\hat{z}$. Uma vez que escolhemos representar os orbitais atômicos por Gaussianas cartesianas, essas estarão centradas exatamente nestas coordenadas \vec{R}_T . Dessa forma, o u -ésimo orbital espacial, pode ser escrito como:

$$\psi_u(\vec{r}) = \sum_{T=1}^A \sum_{\mu=1}^g C_{u\mu}^T \mathcal{G}_\mu(\vec{R}_T; \vec{r}) \quad (22)$$

$$= \sum_{T=1}^A \sum_{\mu=1}^g C_{u\mu}^T \mathcal{N}_\mu (x - X_T)^{l_\mu} (y - Y_T)^{m_\mu} (z - Z_T)^{n_\mu} e^{-\epsilon_\mu |\vec{r} - \vec{R}_T|^2}. \quad (23)$$

Na expansão (23), a soma em μ é feita sobre as g gaussianas e o coeficiente de expansão $C_{u\mu}^T$ carrega o índice relativo ao centro T . A gaussiana \mathcal{G} é dotada de expoente ϵ , número quântico angular $\mathcal{L} = l + m + n$. Além disso, naturalmente, estas gaussianas estão localizadas em \vec{R}_T e são função do vetor posição \vec{r} . A normalização das funções

gaussianas é dada por:

$$\mathcal{N}_\mu = \left[\frac{2^{2(l_\mu+m_\mu+n_\mu)+\frac{3}{2}} e^{l_\mu+m_\mu+n_\mu+\frac{3}{2}}}{(2l_\mu-1)!!(2m_\mu-1)!!(2n_\mu-1)!! \pi^{\frac{3}{2}}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Um ponto extremamente importante a ser ressaltado é que a expressão geral para a expansão dos orbitais espaciais (23) não faz distinção do tipo de gaussiana cartesiana utilizada no cálculo. Ou seja, essa expressão está escrita de forma a não fazer distinção da ordem dos números quânticos angulares. Uma vez feita a escolha de quais ordens serão utilizadas, essa expansão pode acarretar em mais termos presentes. No caso da presente abordagem, desejamos escolher gaussianas cartesianas do tipo S , P , D e F , essas também denotadas no texto pelas letras gregas σ , Π , Δ e ϕ , respectivamente. Levando em consideração a escolha destes tipos de gaussianas cartesianas, a expansão dos orbitais (23) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \psi_u(\vec{r}) &= \sum_{T=1}^A \sum_{\mu} C_{u\mu}^T \mathcal{G}_\mu(\vec{R}_T; \vec{r}) \\ &= \sum_{T=1}^A \sum_{\sigma=1}^{\#S} C_{u\sigma}^T \mathcal{G}_\sigma(\vec{R}_T; \vec{r}) + \sum_{T=1}^A \sum_{\Pi=1}^{\#P} C_{u\Pi}^T \mathcal{G}_\Pi(\vec{R}_T; \vec{r}) + \sum_{T=1}^A \sum_{\Delta=1}^{\#D} C_{u\Delta}^T \mathcal{G}_\Delta(\vec{R}_T; \vec{r}) \\ &\quad + \sum_{T=1}^A \sum_{\phi=1}^{\#F} C_{u\phi}^T \mathcal{G}_\phi(\vec{R}_T; \vec{r}). \quad (25) \end{aligned}$$

Os limites superiores ($\#S$, $\#P$, $\#D$ e $\#F$) referem-se ao número de gaussianas empregadas no cálculo para cada tipo. Pelo fato de usarmos funções gaussianas cartesianas, o número quântico angular nos auxilia a visualizar a simetria dos orbitais espaciais. Para orbitais do tipo S , ou σ , o número quântico angular é zero ($\mathcal{L} = 0$) e, portanto, existe somente uma combinação possível dos índices l , m e n que satisfaça essa condição. Assim, a interpretação desse resultado matemático é que funções gaussianas cartesianas do tipo S darão origem a somente um orbital espacial, o qual possui simetria esférica. Em outras palavras, o fato da função possuir $\mathcal{L} = 0$ leva a somente uma projeção, que é o orbital espacial esférico.

No caso de funções gaussianas cartesianas do tipo P , ou Π , onde o número quântico angular é um ($\mathcal{L} = 1$), existem três combinações de l , m e n que satisfazem este vínculo, ou seja, existem três distintas projeções possíveis para esse nível. Dessa forma, cada função gaussiana cartesiana P produzirá três distintos orbitais espaciais com simetria axial, esses denominados Π_x , Π_y e Π_z . Logo, considerando o desenvolvimento matemático e computacional oriundo deste formalismo, é de bom tom reescrever os rótulos incorporando suas projeções de forma explícita, ou seja,

$$\sum_{\Pi=1}^{\#P} C_{u\Pi}^T \mathcal{G}_\Pi(\vec{R}_T; \vec{r}) \xrightarrow{\Pi \rightarrow \Pi_i} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 C_{u\Pi_i}^T \mathcal{G}_{\Pi_i}(\vec{R}_T; \vec{r}), \quad (26)$$

onde o rótulo i está relacionado à simetria das funções gaussianas.

Assim como mostrado para as funções gaussianas tipo P , esta análise pode ser estendida para números quânticos angulares de maior grau. Levando-se em conta esses graus, estas $\frac{(\mathcal{L}+2)!}{2(\mathcal{L}!)}$ projeções dão origem a uma série de termos, que estão sintetizados na tabela 2. Nela, apresentamos as projeções relacionadas às gaussianas cartesianas, a notação adotada neste texto e a sua respectiva normalização.

Tabela 2 – Notação dos orbitais espaciais com as projeções correspondentes. As projeções das funções gaussianas cartesianas são descritas considerando a soma nos índices i, j e k relacionados, *i.e.* estes índices vão e 1 a 3 onde $1 = x, 2 = y$ e $3 = z$.

Número quântico angular	Projeção	Notação adotada	Normalização
S ($\mathcal{L} = 0$)	σ	$\sigma \rightarrow \sigma$	N
P ($\mathcal{L} = 1$)	Π_x, Π_y e Π_z	$\Pi \rightarrow \sum_{i=1}^3 \Pi_i$	$N_x = N_y = N_z$
D ($\mathcal{L} = 2$)	$\Delta_{xx}, \Delta_{yy}, \Delta_{zz}, \Delta_{xy}, \Delta_{xz}$ e Δ_{yz}	$\Delta \rightarrow \sum_{i=1}^3 \sum_{j \geq i}^3 \Delta_{ij}$	$N_{xx} = N_{yy} = N_{zz}$ $N_{xy} = N_{xz} = N_{yz}$
F ($\mathcal{L} = 3$)	$\phi_{xxx}, \phi_{yyy}, \phi_{zzz}, \phi_{xxy}, \phi_{xxz}, \phi_{xyy}, \phi_{xzz}, \phi_{yyz}, \phi_{yzz}$ e ϕ_{xyz}	$\phi \rightarrow \sum_{i=1}^3 \sum_{j \geq i}^3 \sum_{k \geq j}^3 \phi_{ijk}$	N_{xyz} $N_{xxx} = N_{ijk} \delta_{ij} \delta_{ik}$ $N_{xxy} = N_{ijk} \delta_{jk}$

Como o auxílio das somas em todas as projeções, ou seja, com o emprego dos índices para distinguir as projeções relacionadas a cada número quântico angular das funções gaussianas, a expansão dos orbitais espaciais pode ser escrita, de forma concisa como:

$$\psi_u(\vec{r}) = \sum_{T=1}^A \sum_{\sigma=1}^{\#S} C_{u\sigma}^T \mathcal{G}_{\sigma}(\vec{R}_T; \vec{r}) + \sum_{T=1}^A \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 C_{u\Pi_i}^T \mathcal{G}_{\Pi_i}(\vec{R}_T; \vec{r}) + \sum_{T=1}^A \sum_{\Delta=1}^{\#D} \sum_{i=1}^3 \sum_{j \geq i}^3 C_{u\Delta_{ij}}^T \mathcal{G}_{\Delta_{ij}}(\vec{R}_T; \vec{r}) + \sum_{T=1}^A \sum_{\phi=1}^{\#F} \sum_{i=1}^3 \sum_{j \geq i}^3 \sum_{k \geq j}^3 C_{u\phi_{ijk}}^T \mathcal{G}_{\phi_{ijk}}(\vec{R}_T; \vec{r}). \quad (27)$$

De forma similar a (26), empregamos os rótulos j e k para representar a simetria destas funções.

A normalização das funções gaussianas (24) também foi separada, nesta notação, uma vez que estas assumem valores diferentes para algumas projeções, como para gaussianas do tipo P e D .

Essas considerações são importantes na simplificação, visualização e análise algébrica. Ademais, esse procedimento possibilita a exclusão de termos que não contribuem para a amplitude de espalhamento e facilita a implementação computacional dos termos, viabilizando a paralelização do cálculo. Algo relevante, pois com o crescente nível de momento angular, o tempo computacional crescerá absurdamente.

Com o exposto, temos em mãos as ferramentas para prosseguir no cálculo da amplitude de espalhamento eletrônica.

3.1.2.3 Integrais envolvendo as coordenadas espaciais

Observando a amplitude eletrônica em (21), juntamente com a descrição (22) temos:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{elec} &= q \frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{r} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g C_{u\mu}^T \mathcal{G}_\mu^*(\vec{R}_T, \vec{r}) \int d^3\vec{x} \frac{e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}}}{|\vec{x} - \vec{r}|} \times \\ &\quad \times \sum_{\nu=1}^g C_{u\nu}^Q \mathcal{G}_\nu(\vec{R}_Q, \vec{r}) \\ &= q \frac{1}{2\pi} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q \int d^3\vec{x} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}} \int d^3\vec{r} \mathcal{G}_\mu^*(\vec{R}_T, \vec{r}) \times \\ &\quad \times \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}|} \mathcal{G}_\nu(\vec{R}_Q, \vec{r}). \end{aligned}$$

Utilizando a relação (13) e suprimindo as dependências das gaussianas, temos

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{elec} &= q \frac{1}{2\pi} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} \int d^3\vec{x} e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{x}} \times \\ &\quad \times \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \mathcal{G}_\mu^* \mathcal{G}_\nu \\ &= q \frac{1}{2\pi} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} \int d^3\vec{x} e^{i[\vec{p} - (\vec{k}_f - \vec{k}_i)] \cdot \vec{x}} \\ &\quad \times \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \mathcal{G}_\mu^* \mathcal{G}_\nu. \quad (28) \end{aligned}$$

A integração na coordenada da partícula incidente (\vec{x}) é simplesmente a transformada de Fourier da onda plana - que nos leva à própria definição da delta de Dirac - de tal forma que a amplitude (28) possa ser expressa como:

$$\mathcal{F}_{elec} = q \frac{1}{2\pi} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} (2\pi)^3 \delta^3[\vec{p} - (\vec{k}_f - \vec{k}_i)] \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \mathcal{G}_\mu^* \mathcal{G}_\nu. \quad (29)$$

Pensando na abordagem do cálculo relativo à coordenada espacial \vec{r} , chamaremos a integral nesta coordenada de I_r^{aux} . Além disso, buscando afastar quaisquer dúvidas e facilitando a notação, consideraremos a gaussiana μ no centro \vec{R}_T e a ν no centro \vec{R}_Q . Assim, temos, de forma genérica:

$$I_r^{aux} = \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \mathcal{G}_\mu^* \mathcal{G}_\nu \quad (30)$$

$$= \mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu \int d^3\vec{r} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} (x - X_T)^{l_\mu} (y - Y_T)^{m_\mu} (z - Z_T)^{n_\mu} e^{-\epsilon_\mu |\vec{r} - \vec{R}_T|^2} \\ \times (x - X_Q)^{l_\nu} (y - Y_Q)^{m_\nu} (z - Z_Q)^{n_\nu} e^{-\epsilon_\nu |\vec{r} - \vec{R}_Q|^2} \quad (31)$$

$$I_r^{aux} = \mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu \int dx e^{-ip_x x} (x - X_T)^{l_\mu} (x - X_Q)^{l_\nu} \int dy e^{-ip_y y} (y - Y_T)^{m_\mu} (y - Y_Q)^{m_\nu} \times \\ \times \int dz e^{-ip_z z} (z - Z_T)^{n_\mu} (z - Z_Q)^{n_\nu} e^{-\epsilon_\mu |\vec{r} - \vec{R}_T|^2} e^{-\epsilon_\nu |\vec{r} - \vec{R}_Q|^2}. \quad (32)$$

Pode-se afirmar que o produto de duas gaussianas com centros \vec{R}_T e \vec{R}_Q resultará em uma nova gaussiana de centro

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_\mu \vec{R}_T + \epsilon_\nu \vec{R}_Q}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}. \quad (33)$$

Juntamente, devemos reescrever os argumentos dos polinômios e das exponenciais em (32). Para simplificação, podemos escrever o expoente $\vec{r} - \vec{R}_T$ como,

$$\vec{r} - \vec{R}_T = (\vec{r} - \vec{P}) + (\vec{P} - \vec{R}_T) = \vec{r}_P + \overline{PA}, \quad (34)$$

e o argumento dos polinômios, analogamente, passam a ser, por exemplo para x ,

$$x - X_T = (x - P_x) + (P_x - X_T) = x_P + \overline{PA}_x. \quad (35)$$

Com essas considerações, podemos reescrever a integral (32) como:

$$I_r^{aux} = \mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu \int dx e^{-ip_x x} (x_P + \overline{PA}_x)^{l_\mu} (x_P + \overline{PB}_x)^{l_\nu} \\ \times \int dy e^{-ip_y y} (y_P + \overline{PA}_y)^{m_\mu} (y_P + \overline{PB}_y)^{m_\nu} \\ \times \int dz e^{-ip_z z} (z_P + \overline{PA}_z)^{n_\mu} (z_P + \overline{PB}_z)^{n_\nu} e^{-(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)(\vec{r}_Q)^2} e^{-\frac{\epsilon_\mu \epsilon_\nu}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} (\overline{R_T R_Q})^2} \\ I_r^{aux} = \mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu e^{-\frac{\epsilon_\mu \epsilon_\nu}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} (\overline{R_T R_Q})^2} \int dx e^{-ip_x x} (x_P + \overline{PA}_x)^{l_\mu} (x_P + \overline{PB}_x)^{l_\nu} e^{-(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)(x_P)^2} \\ \times \int dy e^{-ip_y y} (y_P + \overline{PA}_y)^{m_\mu} (y_P + \overline{PB}_y)^{m_\nu} e^{-(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)(y_P)^2} \\ \times \int dz e^{-ip_z z} (z_P + \overline{PA}_z)^{n_\mu} (z_P + \overline{PB}_z)^{n_\nu} e^{-(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)(z_P)^2} \quad (36)$$

Os polinômios em (36) podem ser escritos como binômios, de tal forma que

$$\begin{aligned}
(x_P + \overline{(PA)}_x)^{l_\mu} (x_P + \overline{(PB)}_x)^{l_\nu} &= \sum_{i=0}^{l_\mu} (x_P)^i \overline{(PA)}_x^{l_\mu-i} \binom{l_\mu}{i} \sum_{j=0}^{l_\nu} (x_P)^j \overline{(PB)}_x^{l_\nu-j} \binom{l_\nu}{j} \\
&= \sum_{i=0}^{l_\mu} \sum_{j=0}^{l_\nu} (x_P)^{i+j} \overline{(PA)}_x^{l_\mu-i} \overline{(PB)}_x^{l_\nu-j} \binom{l_\mu}{i} \binom{l_\nu}{j} \\
&= \sum_{L=0}^{l_\mu+l_\nu} (x_P)^L \mathcal{B}_L \left(l_\mu, l_\nu, \overline{(PA)}_x, \overline{(PB)}_x \right). \quad (37)
\end{aligned}$$

Portanto, utilizando o produto (37) na expressão (36), os membros dependentes das coordenadas de integração são isolados e escritos de tal forma a obtermos 3 integrais completamente similares para x , y e z . Dado este fato, ilustraremos somente a de coordenada x , assim temos:

$$\begin{aligned}
\int dx e^{-ip_x x} (x_P)^L e^{-(\epsilon_\mu+\epsilon_\nu)(x_P)^2} &= e^{-ip_x P_x} \int dx_P e^{-ip_x x_P} (x_P)^L e^{-(\epsilon_\mu+\epsilon_\nu)(x_P)^2} \\
&= e^{-ip_x P_x} (i)^L \frac{d^L}{dp_x^L} \int dx_P e^{-ip_x x_P} e^{-(\epsilon_\mu+\epsilon_\nu)(x_P)^2}. \quad (38)
\end{aligned}$$

Ou seja, a expressão resume-se à transformada de Fourier³ da função gaussiana tipo S. Portanto, a integral (38) pode ser escrita como:

$$\int dx e^{-ip_x x} (x_P)^L e^{-(\epsilon_\mu+\epsilon_\nu)(x_P)^2} = e^{-ip_x P_x} (i)^L \frac{d^L}{dp_x^L} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{4(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)}\right). \quad (39)$$

É importante notar que o resultado da integral (39) assemelha-se à função geradora dos polinômios de Hermite⁴. Recordando a fórmula de Rodrigues para os polinômios de Hermite,

$$H_l(x) = (-1)^l e^{x^2} \frac{d^l}{dx^l} e^{-x^2}, \quad (40)$$

podemos, então, reescrever o resultado (39),

$$\begin{aligned}
\int dx e^{-ip_x x} (x_P)^L e^{-(\epsilon_\mu+\epsilon_\nu)(x_P)^2} &= e^{-ip_x P_x} \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}} \exp\left(-\frac{p_x^2}{4(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)}\right) \\
&\times \left(\frac{-i}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right)^L H_L\left(\frac{p_x}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right). \quad (41)
\end{aligned}$$

³ A transformada é dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-i\xi u} e^{-au^2} = e^{-\frac{\xi^2}{4a}} \int_{-\infty}^{\infty} du e^{-(\sqrt{a}u + \frac{i\xi}{2\sqrt{a}})^2} = e^{-\frac{\xi^2}{4a}} \frac{1}{\sqrt{a}} \int_{-\infty + \frac{i\xi}{2\sqrt{a}}}^{\infty + \frac{i\xi}{2\sqrt{a}}} dw e^{-w^2} = e^{-\frac{\xi^2}{4a}} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

onde a gaussiana w está simplesmente deslocada no plano complexo, porém sua área continua a mesma.

⁴ Consideramos, aqui, os polinômios de Hermite físicos e não probabilísticos. A diferença entre ambos dá-se no argumento das exponenciais, o qual é dividido pelo fator 2 nos probabilísticos. Ou seja, os físicos são caracterizados por $(-1)^l e^{x^2} \frac{d^l}{dx^l} e^{-x^2}$, já os probabilísticos por $(-1)^l e^{\frac{x^2}{2}} \frac{d^l}{dx^l} e^{-\frac{x^2}{2}}$.

Assim, a partir da integral (41), juntamente com a expansão binomial (37), a integral auxiliar I_r^{aux} (32) encontra sua solução. Dessa forma, podemos escrever a expressão da amplitude de espalhamento eletrônica para spin up (α) (29) :

$$\mathcal{F}_{elec} = q \frac{1}{2\pi} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} (2\pi)^3 \delta^3[\vec{p} - (\vec{k}_f - \vec{k}_i)] \mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu e^{-\frac{\epsilon_\mu \epsilon_\nu}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} (\overline{R_T R_Q})^2} \sum_{L=0}^{l_\mu+l_\nu} \sum_{M=0}^{m_\mu+m_\nu} \sum_{N=0}^{n_\mu+n_\nu} \mathcal{B}_L \mathcal{B}_M \mathcal{B}_N$$

$$\times e^{-i\vec{p}\cdot\vec{P}} \left(\frac{\pi}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{-i}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}} \right)^{L+M+N} \exp\left(-\frac{p^2}{4(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)}\right) H_L\left(\frac{px}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right) H_M\left(\frac{py}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right) H_N\left(\frac{pz}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right),$$

efetuando a integração no vetor auxiliar \vec{p} e considerando a filtragem da delta de Dirac ,

$$\mathcal{F}_{elec} = q \frac{(2\pi)^3}{2\pi} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q \frac{1}{2\pi^2} \frac{\mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu}{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2} \left(\frac{\pi}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_\mu \epsilon_\nu}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} (\overline{R_T R_Q})^2} \sum_{L=0}^{l_\mu+l_\nu} \sum_{M=0}^{m_\mu+m_\nu} \sum_{N=0}^{n_\mu+n_\nu} \mathcal{B}_L \mathcal{B}_M \mathcal{B}_N \quad (42)$$

$$\times e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i)\cdot\vec{P}} \left(\frac{-i}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}} \right)^{L+M+N} \exp\left(-\frac{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2}{4(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)}\right) H_L\left(\frac{k_{fx} - k_{ix}}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right) H_M\left(\frac{k_{fy} - k_{iy}}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right) H_N\left(\frac{k_{fz} - k_{iz}}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right).$$

Após algumas refatorações, pode-se reescrever a amplitude como:

$$\mathcal{F}_{elec} = \frac{2q}{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^T C_{u\nu}^Q e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i)\cdot\vec{P}} \left(\frac{\pi}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon_\mu \epsilon_\nu}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} (\overline{R_T R_Q})^2} \mathcal{N}_\mu \mathcal{N}_\nu \exp\left(-\frac{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2}{4(\epsilon_\mu + \epsilon_\nu)}\right) \quad (43)$$

$$\times \sum_{L=0}^{l_\mu+l_\nu} \sum_{M=0}^{m_\mu+m_\nu} \sum_{N=0}^{n_\mu+n_\nu} \mathcal{B}_L \mathcal{B}_M \mathcal{B}_N \left(\frac{-i}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}} \right)^{L+M+N} H_L\left(\frac{k_{fx} - k_{ix}}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right) H_M\left(\frac{k_{fy} - k_{iy}}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right) H_N\left(\frac{k_{fz} - k_{iz}}{2\sqrt{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu}}\right).$$

É importante destacar que na amplitude eletrônica (43), em casos especiais, alguns termos podem ser desconsiderados. Por exemplo, se as gaussianas μ e ν , que estão localizadas respectivamente em \vec{R}_T e \vec{R}_Q , estiverem em um mesmo centro, *i.e.* $\vec{R}_T = \vec{R}_Q = \vec{P}$, a distância $\overline{R_T R_Q}$ vai a zero e os termos \mathcal{B} vão a um. Com isso em mente, faz-se necessária uma análise mais profunda em relação aos rótulos μ e ν , uma vez que esses representam o tipo de gaussiana cartesiana utilizada no cálculo.

3.1.2.4 Relações de simetria

Como comentado anteriormente, a descrição dos orbitais espaciais com a notação apresentada visa simplificar a análise da amplitude de espalhamento oriunda destes cálculos. Para tal, vamos reescrever a amplitude eletrônica (43) a partir da segregação de alguns termos. Então, definimos o ente $\Upsilon_{\mu T}^{\nu Q} = \Upsilon_{l_{\mu} m_{\mu} n_{\mu} T}^{l_{\nu} m_{\nu} n_{\nu} Q}(\vec{\xi}; \epsilon_{\mu}, \vec{R}_T; \epsilon_{\nu}, \vec{R}_Q)$, por:

$$\begin{aligned} \Upsilon_{l_{\mu} m_{\mu} n_{\mu} T}^{l_{\nu} m_{\nu} n_{\nu} Q}(\vec{\xi}; \epsilon_{\mu}, \vec{R}_T; \epsilon_{\nu}, \vec{R}_Q) &= \left(\frac{\pi}{\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu}} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{N}_{\mu} \mathcal{N}_{\nu} \sum_{L=0}^{l_{\mu}+l_{\nu}} \sum_{M=0}^{m_{\mu}+m_{\nu}} \sum_{N=0}^{n_{\mu}+n_{\nu}} \mathcal{B}_L \mathcal{B}_M \mathcal{B}_N \\ &\times e^{\frac{-\xi^2}{4(\epsilon_{\mu}+\epsilon_{\nu})}} \left(\frac{-i}{2\sqrt{\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu}}} \right)^{L+M+N} H_L \left(\frac{\xi_x}{2\sqrt{\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu}}} \right) \\ &\times H_M \left(\frac{\xi_y}{2\sqrt{\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu}}} \right) H_N \left(\frac{\xi_z}{2\sqrt{\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu}}} \right). \quad (44) \end{aligned}$$

A dependência dos centros gaussianos \vec{R}_T e \vec{R}_Q encontram-se nos termos \mathcal{B} relacionados aos produtos binomiais (37). No caso de os centros gaussianos serem coincidentes, a expressão (44) mostra-se invariante em relação à troca dos índices relativos aos momentos angulares, *i.e.*, $\Upsilon_{l_{\mu} m_{\mu} n_{\mu} T}^{l_{\nu} m_{\nu} n_{\nu} Q} = \Upsilon_{l_{\nu} m_{\nu} n_{\nu} T}^{l_{\mu} m_{\mu} n_{\mu} Q}$.

Além da definição (44), a exponencial presente na amplitude (43) pode ser escrita de forma concisa como

$$E_T^Q(\epsilon_{\mu}, \vec{R}_T; \epsilon_{\nu}, \vec{R}_Q) = \exp \left[-\frac{\epsilon_{\mu} \epsilon_{\nu}}{\epsilon_{\mu} + \epsilon_{\nu}} (\vec{R}_T - \vec{R}_Q)^2 \right]. \quad (45)$$

Com as definições (44) e (45), podemos reescrever a amplitude de espalhamento eletrônica (43) de forma coesa por:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{elec} &= \frac{2q}{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2} \sum_{u=1}^K \sum_{T,Q} \sum_{\mu=1}^g \sum_{\nu=1}^g C_{u\mu}^{\alpha T*} C_{w\nu}^{\alpha Q} e^{-i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{P}} E_T^Q(\epsilon_{\mu}, \vec{R}_T; \epsilon_{\nu}, \vec{R}_Q) \\ &\times \Upsilon_{l_{\mu} m_{\mu} n_{\mu} T}^{l_{\nu} m_{\nu} n_{\nu} Q}((\vec{k}_f - \vec{k}_i); \epsilon_{\mu}, \vec{R}_T; \epsilon_{\nu}, \vec{R}_Q). \quad (46) \end{aligned}$$

Com a representação da amplitude (46) podemos observar algumas simplificações. No caso do termo exponencial relativo aos centros gaussianos (45), caso estes

estejam compartilhando a mesma localização, não haverá contribuição em relação a esse termo, uma vez que, independentemente da simetria do sistema em questão, $E_T^Q \delta_{T,Q} = 1$.

Como comentado no decorrer deste trabalho, esta abordagem não possui quaisquer restrições quanto ao grupo de simetria do sistema, porém, para o prosseguimento do desenvolvimento limitaremos a complexidade da simetria dos sistemas estudados para diatômicos homonucleares, pertencentes ao grupo de simetria $D_{\infty h}$. Nesse caso, os centros gaussianos são simétricos, de tal forma que os vetores posição podem ser representados por \vec{R}_1 e \vec{R}_2 com a seguinte propriedade: $|\vec{R}_1| = |\vec{R}_2| = R$ e $\vec{R}_2 = -\vec{R}_1$. Portanto, o termo exponencial (45) assumirá os seguintes valores:

$$E_1^2 = E_2^1 = \exp \left[-\frac{\epsilon_\mu \epsilon_\nu}{\epsilon_\mu + \epsilon_\nu} R^2 \right] = \bar{E}. \quad (47)$$

Considerando as definições (44) e (45), podemos observar a amplitude de espalhamento eletrônica (43) para Gaussianas cartesianas do tipo S , P , D e F (σ , Π , Δ e ϕ). Para facilitar o entendimento e simplificar a explanação, optamos por esboçar este desenvolvimento somente para tipos S e P . Portanto, a amplitude toma a forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{elec} = \frac{2q}{\xi^2} \sum_{u=1}^K \left\{ \left(\sum_{T=1}^2 \sum_{Q=1}^2 \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\sigma'=1}^{\#S} C_{c\sigma}^T C_{c\sigma'}^Q e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}} E_T^Q \Upsilon_{\sigma T}^{\sigma' Q} \right) \right. \\ + 2 \left(\sum_{T=1}^2 \sum_{Q=1}^2 \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 C_{u\sigma}^T C_{u\Pi_i}^Q e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}} E_T^Q \Upsilon_{\sigma T}^{\Pi_i Q} \right) \\ \left. + \left(\sum_{T=1}^2 \sum_{Q=1}^2 \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \sum_{\Pi'=1}^{\#P} \sum_{j=1}^3 C_{u\Pi_i}^T C_{u\Pi'_j}^Q e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}} E_T^Q \Upsilon_{\Pi_i T}^{\Pi'_j Q} \right) \right\} \\ = \frac{2q}{\xi^2} \sum_u \{ F_{\sigma-\sigma} + 2F_{\sigma-\Pi} + F_{\Pi-\Pi} \}. \quad (48) \end{aligned}$$

Percebe-se que, sem perda de generalidade, podemos representar a expressão (44) na amplitude acima simplesmente como Υ_{000T}^{000Q} ou $\Upsilon_{\sigma T}^{\sigma' Q}$ no caso de funções Gaussianas do tipo S . Para as do tipo P , como essas possuem três possíveis projeções, a soma nos índices latinos representam esta informação, ou seja,

$$\sum_{i=1}^3 \Upsilon_{\sigma T}^{\Pi_i Q} = \left(\Upsilon_{000T}^{100Q} + \Upsilon_{000T}^{010Q} + \Upsilon_{000T}^{001Q} \right),$$

e assim por diante para momentos angulares maiores. Além das informações de momento angular, esses termos contêm informações relativas aos centros gaussianos. As informações dos centros Gaussianos também estão contidas na exponencial $e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}}$ através do vetor posição \vec{P} .

O vetor posição relativo ao produto Gaussiano (33) é definido pela média ponderada dos vetores que localizam as funções Gaussianas, definidos por \vec{R}_T e \vec{R}_Q . Para o cenário onde consideramos sistemas diatômicos homonucleares, ou seja, onde os vetores podem assumir somente dois valores na soma (\vec{R}_1 e \vec{R}_2), o fato de serem equidistantes nos auxilia a limitar os possíveis valores de \vec{P} . Observando este fato, podemos traçar e analisar os três possíveis cenários:

- As funções Gaussianas encontram-se no mesmo centro (\vec{R}_1 ou \vec{R}_2)

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma} \vec{R}_1 = \vec{R}_1 = \vec{R} \quad \text{ou} \quad \vec{P} = \vec{R}_2 = -\vec{R}; \quad (49)$$

- Função Gaussiana caracterizada por ϵ_σ em \vec{R}_1 e outra com expoente ϵ'_σ em \vec{R}_2

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_\sigma \vec{R}_1 + \epsilon'_\sigma \vec{R}_2}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma} = \frac{\epsilon_\sigma - \epsilon'_\sigma}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma} \vec{R} = \epsilon_R^{\sigma\sigma'} \vec{R}, \quad (50)$$

onde o termo $\epsilon_R^{\sigma\sigma'} = \frac{\epsilon_\sigma - \epsilon'_\sigma}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma}$ é utilizado para simplificar a notação;

- Função Gaussiana com expoente ϵ'_σ em \vec{R}_1 e a com expoente ϵ_σ em \vec{R}_2

$$\vec{P} = \frac{\epsilon_\sigma \vec{R}_2 + \epsilon'_\sigma \vec{R}_1}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma} = \frac{-\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma} \vec{R} = -\left(\frac{\epsilon_\sigma - \epsilon'_\sigma}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma}\right) \vec{R} = -\epsilon_R^{\sigma\sigma'} \vec{R}. \quad (51)$$

Observando a definição do termo exponencial (47), para funções Gaussianas do tipo S sua representação é dada por $\bar{E}_{\sigma\sigma'} = \exp\left[-\frac{\epsilon_\sigma \epsilon'_\sigma}{\epsilon_\sigma + \epsilon'_\sigma} R^2\right]$. Juntamente com as observações (49), (50) e (51), o primeiro termo da amplitude (48) pode ser reescrito como:

$$F_{\sigma-\sigma} = \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\sigma'=1}^{\#S} \left[\left(C_{u\sigma}^1 C_{u\sigma'}^1 e^{-i\vec{\xi}\cdot\vec{R}} \Upsilon_{\sigma_1}^{\sigma'1} + C_{u\sigma}^2 C_{u\sigma'}^2 e^{+i\vec{\xi}\cdot\vec{R}} \Upsilon_{\sigma_2}^{\sigma'2} \right) + \bar{E}_{\sigma\sigma'} \left(C_{u\sigma}^1 C_{u\sigma'}^2 e^{-i\vec{\xi}\cdot\vec{R}\epsilon_R^{\sigma\sigma'}} \Upsilon_{\sigma_1}^{\sigma'2} + C_{u\sigma}^2 C_{u\sigma'}^1 e^{+i\vec{\xi}\cdot\vec{R}\epsilon_R^{\sigma\sigma'}} \Upsilon_{\sigma_2}^{\sigma'1} \right) \right]. \quad (52)$$

Os termos relativos aos coeficientes de expansão do *Hartree-Fock* irrestrito são extremamente importantes para a análise de simetria da amplitude de espalhamento, especialmente devido ao seu produto. Em outras palavras, a partir do produto destes coeficientes pode-se estabelecer relações que possibilitam a exclusão de alguns termos das somas da amplitude. Pelo produto destes coeficientes, observa-se que $C_{u\sigma}^1 C_{u\sigma'}^1 = C_{u\sigma}^2 C_{u\sigma'}^2$ e $C_{u\sigma}^1 C_{u\sigma'}^2 = C_{u\sigma}^2 C_{u\sigma'}^1$. Além disto, para o caso especial de sistemas diatômicos homonucleares, quando os centros Gaussianos são coincidentes, $\Upsilon_{\mu 1}^\nu = \Upsilon_{\mu 2}^\nu$. Com essas considerações, o termo (52) pode ser reescrito, levando-se em conta a fórmula de Euler $2 \cos(x) = e^{ix} + e^{-ix}$, por:

$$F_{\sigma-\sigma} = 2 \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\sigma'=1}^{\#S} \left[C_{u\sigma}^1 C_{u\sigma'}^1 \Upsilon_{\sigma 1}^{\sigma'1} \cos(\vec{\xi} \cdot \vec{R}) + C_{u\sigma}^1 C_{u\sigma'}^2 \bar{E}_{\sigma\sigma'} \Upsilon_{\sigma 1}^{\sigma'2} \cos(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \epsilon_R^{\sigma\sigma'}) \right]. \quad (53)$$

Consideremos agora o segundo termo da amplitude de espalhamento (48). Os comentários relativos ao vetor \vec{P} são válidos, porém deve-se observar com cuidado as projeções relativas às Gaussianas cartesianas do tipo P . Por conter uma soma no índice relacionado às projeções (a soma $\sum_{i=1}^3$), isso afetará os coeficientes de expansão C e o termo Υ definido em (44). Dessa forma, o segundo termo da amplitude pode ser escrito como

$$\begin{aligned} F_{\sigma-\Pi} &= \sum_{T=1}^2 \sum_{Q=1}^2 \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \left[C_{u\sigma}^T E_T^Q e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}} C_{u\Pi_i}^Q \Upsilon_{\sigma T}^{\Pi_i Q} \right] \\ &= \sum_{T=1}^2 \sum_{Q=1}^2 \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \left[C_{u\sigma}^T E_T^Q e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}} \left(C_{u\Pi_x}^Q \Upsilon_{000T}^{100Q} + C_{u\Pi_y}^Q \Upsilon_{000T}^{010Q} + C_{u\Pi_z}^Q \Upsilon_{000T}^{001Q} \right) \right]. \quad (54) \end{aligned}$$

Pela notação concisa apresentada em (54), podemos facilmente aplicar a soma nos centros Gaussianos. Portanto,

$$\begin{aligned} F_{\sigma-\Pi} &= \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \left[\left(C_{u\sigma}^1 e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} C_{u\Pi_i}^1 \Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 1} + C_{u\sigma}^2 e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} C_{u\Pi_i}^2 \Upsilon_{\sigma 2}^{\Pi_i 2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \bar{E}_{\sigma\Pi} \left(C_{u\sigma}^1 e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\sigma\Pi} C_{u\Pi_i}^2 \Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} + C_{u\sigma}^2 e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\sigma\Pi} C_{u\Pi_i}^1 \Upsilon_{\sigma 2}^{\Pi_i 1} \right) \right]. \quad (55) \end{aligned}$$

Perceba que esse termo envolve Gaussianas do tipo S e P . O produto dos coeficientes de expansão C relativos ao UHF possuem a seguinte simetria: $C_{u\sigma}^1 C_{u\Pi_i}^1 = -C_{u\sigma}^2 C_{u\Pi_i}^2$ e $C_{u\sigma}^1 C_{u\Pi_i}^2 = -C_{u\sigma}^2 C_{u\Pi_i}^1$.

Observemos, agora, o comportamento do termo Υ . Apesar de termos considerado esse termo com imagem real para funções exclusivamente do tipo S , este é simplesmente um caso especial, em verdade o termo Υ pode assumir tanto valores reais como imaginários, assim sendo: $\Upsilon_{\mu T}^{\nu Q} = \text{Re}(\Upsilon_{\mu T}^{\nu Q}) + i \text{Im}(\Upsilon_{\mu T}^{\nu Q})$. Os termos relacionados à soma dos números quânticos angulares (L , M e N) das funções Gaussianas apresentam propriedades de simetria devido ao teorema binomial (37) e a parte imaginária da transformada de Fourier (41). Tal simetria surge da soma dos limites superiores nos somatórios de (44), portanto: se a soma dos limites superiores for ímpar, a parte real é antissimétrica em relação à permutação de centro e a parte imaginária é simétrica, *i.e.*, $\text{Re}(\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 2}) = -\text{Re}(\Upsilon_{\mu 2}^{\nu 1})$ e $\text{Im}(\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 2}) = \text{Im}(\Upsilon_{\mu 2}^{\nu 1})$; se a soma dos limites superiores for par, a permutação de centros resulta na parte real sendo simétrica e a imaginária antissimétrica, *i.e.*, $\text{Re}(\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 2}) = \text{Re}(\Upsilon_{\mu 2}^{\nu 1})$ e $\text{Im}(\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 2}) = -\text{Im}(\Upsilon_{\mu 2}^{\nu 1})$.

Concomitante a essa análise, deve-se observar o caso onde ambas funções Gaussianas estejam no mesmo centro. Através da transformada de Fourier (41) é possível perceber que para valores ímpares o termo Υ assume valores puramente imaginários $\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 1} = i \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 1} \right)$. Em contrapartida, com valores pares, o termo assume valores puramente reais $\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 1} = \operatorname{Re} \left(\Upsilon_{\mu 1}^{\nu 1} \right)$.

Considerando essas análises para Gaussianas cartesianas dos tipos S e P , pode-se concluir que:

$$\operatorname{Re} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} \right) = -\operatorname{Re} \left(\Upsilon_{\sigma 2}^{\Pi_i 1} \right) \quad \text{e} \quad \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} \right) = \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\sigma 2}^{\Pi_i 1} \right). \quad (56)$$

Portanto, o termo $F_{\sigma-\Pi}$ pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} F_{\sigma-\Pi} = & \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \left\{ \left(e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} - e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \right) C_{u \sigma}^1 C_{u \Pi_i}^1 i \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 1} \right) \right. \\ & + \bar{E}_{\sigma \Pi} \left[\left(e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\sigma \Pi} - e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\sigma \Pi} \right) C_{u \sigma}^1 C_{u \Pi_i}^2 i \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} \right) \right. \\ & \left. \left. + \left(e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\sigma \Pi} + e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\sigma \Pi} \right) C_{u \sigma}^1 C_{u \Pi_i}^2 \operatorname{Re} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} \right) \right] \right\}. \quad (57) \end{aligned}$$

No que se refere à fórmula de Euler $2 \cos(x) = e^{ix} + e^{-ix}$ e $2i \sin(x) = e^{ix} - e^{-ix}$, podemos representar a expressão com dependência em funções trigonométricas:

$$\begin{aligned} F_{\sigma-\Pi} = & 2 \sum_{\sigma=1}^{\#S} \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \left\{ C_{u \sigma}^1 C_{u \Pi_i}^1 \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 1} \right) \sin \left(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \right) \right. \\ & + \bar{E}_{\sigma \Pi} \left[C_{u \sigma}^1 C_{u \Pi_i}^2 \operatorname{Im} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} \right) \sin \left(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \epsilon_R^{\sigma \Pi} \right) \right. \\ & \left. \left. + C_{u \sigma}^1 C_{u \Pi_i}^2 \operatorname{Re} \left(\Upsilon_{\sigma 1}^{\Pi_i 2} \right) \cos \left(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \epsilon_R^{\sigma \Pi} \right) \right] \right\}. \quad (58) \end{aligned}$$

Passemos agora para considerações a respeito do terceiro termo da amplitude de espalhamento (48). Esse envolve somente Gaussianas cartesianas do tipo P , as quais possuem três projeções (Π_x , Π_y e Π_z) que resultam em nove termos. Além disso, considerando as permutações dos centros T e Q , e o fato de que os termos resultantes possuem componentes reais e imaginárias, no total haverão sessenta e quatro termos advindos de cada par $\Pi - \Pi$. De forma compacta, podemos representar este termo por:

$$\begin{aligned} F_{\Pi-\Pi} = & \sum_{T=1}^2 \sum_{Q=1}^2 \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \sum_{\Pi'=1}^{\#P} \sum_{j=1}^3 \left\{ C_{u \Pi_i}^T E_T^Q e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{P}} C_{u \Pi'_j}^Q \Upsilon_{\Pi_i T}^{\Pi'_j Q} \right\} \\ = & \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \sum_{\Pi'=1}^{\#P} \sum_{j=1}^3 \left\{ \left[e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi'_j}^1 \Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_j 1} + e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} C_{u \Pi_i}^2 C_{u \Pi'_j}^2 \Upsilon_{\Pi_i 2}^{\Pi'_j 2} \right] \right. \\ & \left. + \bar{E}_{\Pi \Pi'} \left[e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\Pi \Pi'} C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi'_j}^2 \Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_j 2} + e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\Pi \Pi'} C_{u \Pi_i}^2 C_{u \Pi'_j}^1 \Upsilon_{\Pi_i 2}^{\Pi'_j 1} \right] \right\}. \quad (59) \end{aligned}$$

Considerando os coeficientes de expansão C (UHF) de sistemas pertencentes ao grupo de simetria $D_{\infty h}$, por ser um grupo linear, somente projeções em mesmo eixo serão diferentes de zero: $C_{u \Pi_i}^T C_{u \Pi_j}^Q \delta_{ij}$. Tal propriedade pode ser verificada observando como os orbitais atômicos do tipo p e moleculares do tipo Π se transformam por operações do referido grupo de simetria. Também, esse grupo de simetria gera outra propriedade em relação ao produto dos coeficiente de expansão de tal forma que se apresentam simétricos por troca de centro: $C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi_j}^1 = C_{u \Pi_i}^2 C_{u \Pi_j}^2$ e $C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi_j}^2 = C_{u \Pi_i}^2 C_{u \Pi_j}^1$.

Em relação às funções Υ , quando as funções Gaussianas encontram-se no mesmo centro, Υ é puramente real, *i.e.*, $\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 1} = \text{Re} \left(\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 1} \right)$. Ainda, como comentado anteriormente, a parte real é simétrica e a imaginária antissimétrica por troca de centro. Assim,

$$F_{\Pi-\Pi} = \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \sum_{\Pi'=1}^{\#P} \left\{ \left[e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \text{Re} \left(\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 1} \right) + e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \text{Re} \left(\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 1} \right) \right] C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi'_i}^1 \right. \\ \left. + \bar{E}_{\Pi \Pi'} \left[e^{-i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\Pi \Pi'} \left(\text{Re} \Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 2} + i \text{Im} \Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 2} \right) \right. \right. \\ \left. \left. + e^{+i\vec{\xi} \cdot \vec{R}} \epsilon_R^{\Pi \Pi'} \left(\text{Re} \Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 2} - i \text{Im} \Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 2} \right) \right] C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi'_i}^2 \right\}. \quad (60)$$

Rearranjando os termos e considerando a fórmula de Euler, pode-se reescrever $F_{\Pi-\Pi}$ como função de funções trigonométricas:

$$F_{\Pi-\Pi} = 2 \sum_{\Pi=1}^{\#P} \sum_{i=1}^3 \sum_{\Pi'=1}^{\#P} \left\{ C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi'_i}^1 \text{Re} \left(\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 1} \right) \cos \left(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \right) \right. \\ \left. + \bar{E}_{\Pi \Pi'} C_{u \Pi_i}^1 C_{u \Pi'_i}^2 \left[\text{Re} \left(\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 2} \right) \cos \left(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \epsilon_R^{\Pi \Pi'} \right) + \text{Im} \left(\Upsilon_{\Pi_i 1}^{\Pi'_i 2} \right) \sin \left(\vec{\xi} \cdot \vec{R} \epsilon_R^{\Pi \Pi'} \right) \right] \right\}. \quad (61)$$

A partir dessas considerações, com a aplicação das propriedades de simetria é possível reduzir o número de termos a serem calculados de sessenta e quatro em $F_{\Pi-\Pi}$ para nove, especialmente devido ao produto dos coeficientes C .

Esse procedimento pode ser estendido para momentos angulares maiores, neste caso a componente de $T_{\mu\nu}$ referente às gaussianas em mesmo centro será trivial e gerará somente um termo para cada par $\mu - \nu$. Já para termos relacionados às gaussianas em centros distintos, com o aumento do momento angular, mais termos aparecerão, podendo ser expressos como senos e cossenos com parte real e imaginária, sempre considerando as relações de simetria.

Com o objetivo de simplificar a visualização das relações de simetria relacionadas aos coeficientes de expansão do cálculo UHF, o produto dos coeficientes é dado pela tabela 3. As funções Gaussianas do tipo S , P , D e F são representadas por σ , Π , Δ e ϕ , respectivamente. Em cada célula, abaixo do produto dos coeficientes C algumas

condições são expressas de tal forma a representar os entes diferentes de zero, *i.e.*, os índices devem respeitar a delta de Kronecker. Além disso, casos contendo setas indicam condições especiais observadas neste grupo de simetria.

Tabela 3 – Relações de simetria envolvendo os coeficientes de expansão do cálculo Hartree-Fock irrestrito, mais especificamente, simetrias relativas aos produtos destes. Além disto, relações são oferecidas com o intuito de verificar termos que serão zero. Estas relações são aplicáveis a moléculas diatômicas homonucleares, porém podem ser estendidas para sistemas pertencentes ao grupo $D_{\infty h}$.

	σ	Π	Δ	ϕ
σ	$C_{u\sigma}^T C_{u\sigma'}^Q = C_{u\sigma}^Q C_{u\sigma'}^T$	$C_{u\sigma}^T C_{u\Pi_i}^Q = -C_{u\sigma}^Q C_{u\Pi_i}^T$	$C_{u\sigma}^T C_{u\Delta_{ij}}^Q = C_{u\sigma}^Q C_{u\Delta_{ij}}^T$ δ_{ij}	$C_{u\sigma}^T C_{u\phi_{ijk}}^Q = -C_{u\sigma}^Q C_{u\phi_{ijk}}^T$ δ_{iz}
Π		$C_{u\Pi_i}^T C_{u\Pi'_j}^Q = C_{u\Pi_i}^Q C_{u\Pi'_j}^T$ δ_{ij}	$C_{u\Pi_i}^T C_{u\Delta_{jk}}^Q = -C_{u\Pi_i}^Q C_{u\Delta_{jk}}^T$ $\delta_{iz} \rightarrow \delta_{jk}$ $\delta_{ji}\delta_{kz}$	$C_{u\Pi_i}^T C_{u\phi_{jkl}}^Q = C_{u\Pi_i}^Q C_{u\phi_{jkl}}^T$ $\delta_{jk}\delta_{li}$
Δ			$C_{u\Delta_{ij}}^T C_{u\Delta'_{kl}}^Q = C_{u\Delta_{ij}}^Q C_{u\Delta'_{kl}}^T$ $\delta_{ij} \rightarrow \delta_{kl}$ $\delta_{ik} \rightarrow \delta_{jl}$	$C_{u\Delta_{ij}}^T C_{u\phi_{klm}}^Q = -C_{u\Delta_{ij}}^Q C_{u\phi_{klm}}^T$ $\delta_{ij} \rightarrow \delta_{kl}\delta_{mz}$ $\delta_{jz} \rightarrow \delta_{kl}\delta_{mi}$
ϕ				$C_{u\phi_{ijk}}^T C_{u\phi'_{lmn}}^Q = C_{u\phi_{ijk}}^Q C_{u\phi'_{lmn}}^T$ $\delta_{ij}\delta_{lm}\delta_{kn}$

É possível perceber com estas considerações que se pode calcular, de forma mais eficiente, a amplitude de espalhamento eletrônica (48) e, conseqüentemente, considerando quaisquer níveis de complexidade em relação ao momento angular, pode-se também calcular a amplitude em seu formato geral (46).

3.1.3 Composição da amplitude de espalhamento

Em relação a moléculas diatômicas homonucleares, a amplitude de espalhamento nuclear genérica (14) pode ser simplificada. Como comentado anteriormente, representando-se cada um dos centros atômicos por \vec{R}_1 e \vec{R}_2 , são observadas as seguintes relações: $|\vec{R}_1| = |\vec{R}_2| = R$ e $\vec{R}_2 = -\vec{R}_1$. Dessa forma, a amplitude (14) pode ser escrita, considerando a fórmula de Euler, como:

$$\mathcal{F}_{nuc} = -4qZ \frac{\cos [(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{R}]}{(\vec{k}_f - \vec{k}_i)^2}. \quad (62)$$

Nota-se que o produto escalar do argumento do cosseno em (62) também está presente na amplitude eletrônica, como por exemplo no termo constituinte da amplitude eletrônica (61), em que esse aparece no argumento de seno e cosseno concomitantemente.

Quando o centro molecular encontra-se na origem do sistema (tanto para o referencial de laboratório quanto molecular), sem perda de generalidade, a partícula incidente (ou feixe incidente) pode ser tomada na direção \hat{z} , portanto $\vec{k}_i = k\hat{z}$. Em tal sistema, o vetor de onda da partícula espalhada (\vec{k}_f) é definido por dois ângulos (θ, ϕ), que caracterizam a distribuição angular do espalhamento, denotado por vezes como o ângulo sólido de espalhamento $\hat{\Omega}$.

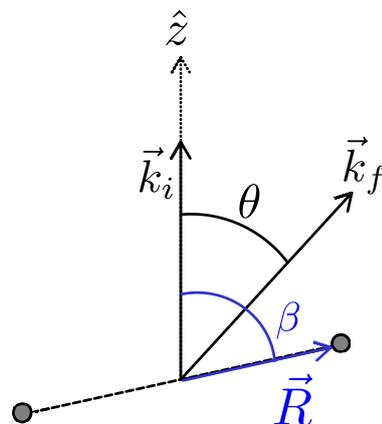


Figura 4 – Representação gráfica dos vetores de onda e do sistema molecular. Os vetores de onda inicial e final estão representados, respectivamente, por \vec{k}_i e \vec{k}_f . Como a distribuição de carga da molécula é invariante em relação ao ângulo azimutal α , o ângulo azimutal de espalhamento ϕ possui o mesmo valor, *i.e.*, $\phi = \alpha$, e são omitidos da figura.

Como estamos lidando com moléculas diatômicas homonucleares, a orientação molecular pode ser definida por um vetor que localiza um dos centros atômicos \vec{R} , como na figura 4. Para tal classe de moléculas, dois ângulos de Euler são necessários para sua representação (β, α) . Estes ângulos são relacionados à representação polar e azimutal respectivamente.

Devido à simetria do sistema, a amplitude de espalhamento não depende dos ângulos azimutais α e ϕ . Isso ocorre pois a distribuição de carga do sistema é invariante em relação à coordenada azimutal. Além do mais, pelo fato de haver essa simetria na distribuição de carga no sistema, matematicamente, os ângulos azimutais α e ϕ sempre assumirão o mesmo valor. Ou seja, considerando \vec{R} definido por

$$\vec{R} = R \cos \beta \hat{z} + R \sin \beta \cos \alpha \hat{x} + R \sin \beta \sin \alpha \hat{y}, \quad (63)$$

e os vetores de onda final e inicial por

$$\vec{k}_f = k \cos \theta \hat{z} + k \sin \theta \cos \phi \hat{x} + k \sin \theta \sin \phi \hat{y} \quad (64)$$

$$\vec{k}_i = k \hat{z}, \quad (65)$$

o produto escalar relacionado ao vetor de onda incidente é dado por,

$$\vec{k}_i \cdot \vec{R} = kR \cos \beta. \quad (66)$$

Já o produto escalar com o vetor de onda final é dado por,

$$\begin{aligned} \vec{k}_f \cdot \vec{R} &= kR(\cos \theta \cos \beta + \sin \theta \sin \beta \cos \phi \cos \alpha + \sin \theta \sin \beta \sin \phi \sin \alpha) \\ &= kR(\cos \theta \cos \beta + \sin \theta \sin \beta(\cos \phi \cos \alpha + \sin \phi \sin \alpha)), \end{aligned} \quad (67)$$

considerando a simetria azimutal comentada, $\phi = \alpha$. Dessa forma,

$$\vec{k}_f \cdot \vec{R} = kR(\cos \theta \cos \beta + \sin \theta \sin \beta). \quad (68)$$

Com essas considerações, pode-se reescrever a amplitude (62) como:

$$\mathcal{F}_{nuc}(\theta; \beta) = \frac{-q\mathcal{Z}}{k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}} \cos \left[kR \left(-2 \sin^2 \frac{\theta}{2} \cos \beta + \sin \theta \sin \beta \right) \right]. \quad (69)$$

Ou seja, a amplitude que originalmente seria função de ângulos polares e azimutais $\mathcal{F}(\theta, \phi; \beta, \alpha)$ torna-se $\mathcal{F}(\theta; \beta)$. Além da dependência angular, as amplitudes nuclear e eletrônica são funções do momento k , mas somente a nuclear é dependente do número atômico da espécie \mathcal{Z} .

Os comentários a respeito da dependência angular são válidos para a amplitude eletrônica e a afetarão exatamente nos produtos escalares envolvendo os vetores de onda e o vetor posição dos átomos constituintes das moléculas. Para átomos, como o vetor posição colapsará para a origem do sistema, não haverá complicações referentes a questões angulares.

Com as considerações referentes às amplitudes nuclear e eletrônica, podemos agora partir para sua expressão completa. Nota-se que a amplitude de espalhamento é formada pela soma de suas componentes: nuclear e eletrônica. Como a amplitude eletrônica é formada pelas componentes relativas a spin up e down ($\mathcal{F}_{elec} = \mathcal{F}_{elec}^{\alpha} + \mathcal{F}_{elec}^{\beta}$), temos que,

$$\mathcal{F} = \mathcal{F}_{nuc} + \mathcal{F}_{elec} = \mathcal{F}_{nuc} + \mathcal{F}_{elec}^{\alpha} + \mathcal{F}_{elec}^{\beta}. \quad (70)$$

Com isso, podemos calcular a seção de choque para estes sistemas.

3.2 SEÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL

Lembremos que a amplitude de espalhamento, de forma geral, é função dos ângulos de espalhamento (θ, ϕ) e dos ângulos de Euler (β, α), mas, como comentado anteriormente, devido à simetria do sistema, a seção de choque diferencial será somente função dos ângulos polares. Matematicamente, a forma geral desta seção de choque diferencial com dependência na orientação molecular é dada por

$$\frac{d^4\sigma}{d\theta d\phi d\beta d\alpha} = |\mathcal{F}(\theta, \phi; \beta, \alpha)|^2 = |\mathcal{F}_{nuc} + \mathcal{F}_{elec}|^2. \quad (71)$$

Tomando as considerações de simetria, pelo fato de a integração dos ângulos azimutais ser inócua, pode-se representar isso como $\frac{d^2\sigma}{d\theta d\beta}(\theta; \beta) = |\mathcal{F}(\theta; \beta)|^2$. Ressalta-se que a representação matemática de uma seção de choque diferencial dependente da orientação molecular, este observável, em geral, não é o mais comumente reportado na área de pesquisa, e sim sua versão onde se leva em conta a média nas orientações moleculares.

Assim, a seção de choque diferencial independente da orientação molecular, ou seja, considerando-se a média nas orientações, é matematicamente definida por

$$\frac{d^2\sigma}{d\theta d\phi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta |\mathcal{F}(\theta, \phi; \beta, \alpha)|^2. \quad (72)$$

Novamente, ponderando-se a simetria do sistema, e portanto a não dependência com os ângulos azimutais, pode-se dizer que: $\frac{d\sigma}{d\theta} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} d\beta \sin \beta |\mathcal{F}(\theta; \beta)|^2$. A constante adimensional q que distingue as partículas incidentes por positrons e elétrons, presente na representação do potencial (7), não tem efeito na seção de choque diferencial devido ao módulo quadrado da amplitude. Portanto, as expressões (71) e (72) são válidas para ambos pósitrons e elétrons. Esse fato não seria verdade se incorporássemos outros efeitos no modelo, como a polarização do alvo por exemplo.

Após obter a expressão para a amplitude de espalhamento, e conseqüentemente para a seção de choque diferencial, aplicaremos este modelo para alvos bem conhecidos da literatura, como H e H₂, e sistemas de camada aberta, como Li e O₂.

De acordo com as boas práticas em relação a cálculos de primeiros princípios, buscamos validar o conjunto de base usado para representar o alvo molecular ou atômico. Portanto, efetuamos uma série de cálculos de estrutura eletrônica: energia do estado fundamental, momento de quadrupolo elétrico e polarizabilidade dipolar longitudinal e transversal.

Tabela 4 – Energia do estado fundamental (E_0), momento de quadrupolo (Q) e polarizabilidade dipolar estática longitudinal e transversal (α_{\parallel} e α_{\perp}) obtidos nesta pesquisa em comparação com dados da literatura, juntamente com a distância internuclear de equilíbrio ($2R$). Todos valores em unidades atômicas.

Propriedade	O ₂	
	Este trabalho	referências
E_0	-149.66 ^a	-149.66 (SPELSBERG; MEYER, 1994)
Q	-0.286 ^b	-0.225 (BARTOLOMEI <i>et al.</i> , 2011)
α_{\parallel}	17.85 ^c	17.88 (SPELSBERG; MEYER, 1994)
α_{\perp}	5.379 ^c	7.82 (SPELSBERG; MEYER, 1994)
$2R$		2.28 (HAYNES, 2014)

^a Unrestricted Hartree-Fock method (BARCA *et al.*, 2020).

^b Distributed multipole analysis (BARCA *et al.*, 2020).

^c Finite-field method (BARCA *et al.*, 2020).

Para a função de onda do estado fundamental do oxigênio molecular $^3\Sigma_g^-$ utilizamos o conjunto de base de Tenfen *et al.* (TENFEN *et al.*, 2019) com a adição de expoentes tipo F (com valor 0.01). Como mostrado na tabela 4, o conjunto de base utilizado neste cálculo resulta na energia de estado fundamental de -149.66 Hartree (E_h) e momento de quadrupolo -0.286 ea_0^2 , que está de acordo com o resultados *multireference averaged coupled pair functional* (MEDVED *et al.*, 2001; BARTOLOMEI *et al.*, 2011) e dados experimentais (COHEN; BIRNBAUM, 1977; BUCKINGHAM *et al.*, 1968). Em relação às polarizabilidades dipolares, os resultados $\alpha_{\parallel} = 17.85$ $e^2a_0^2/E_h$ e $\alpha_{\perp} = 5.379$ $e^2a_0^2/E_h$ são similares a resultados prévios encontrados na literatura (ZEISS; MEATH, 1977; SPELSBERG; MEYER, 1994).

Tabela 5 – Mesmo que tabela 4, porém para nitrogênio molecular.

Propriedade	N ₂	
	Este trabalho	referências
E_0	-108.98 ^a	-108.99 (SPELSBERG; MEYER, 1994)
Q	-0.937 ^b	-0.940 (SUNDHOLM <i>et al.</i> , 1985)
α_{\parallel}	14.92 ^c	14.72 (LANGHOFF <i>et al.</i> , 1983)
α_{\perp}	9.503 ^c	10.06 (LANGHOFF <i>et al.</i> , 1983)
$2R$		2.07 (HAYNES, 2014)

^a Unrestricted Hartree-Fock method (BARCA *et al.*, 2020).

^b Distributed multipole analysis (BARCA *et al.*, 2020).

^c Finite-field method (BARCA *et al.*, 2020).

Em relação ao nitrogênio molecular, como mostrado na tabela 5, aplicamos o mesmo conjunto de base utilizado em estudos prévios (BARP *et al.*, 2018) para o sistema em cálculos de excitação rotacional, porém agora aplicamos estes expoentes sem contração. Com isso, verificou-se que a energia de estado fundamental UHF $-108.98 E_h$ está próxima de dados reportados anteriormente (SPELSBERG; MEYER, 1994; WEINBERGER; KONOWALOW, 1973). Da mesma forma, os valores de polarizabilidade $\alpha_{\parallel} = 14.92 e^2 a_0^2 / E_h$ e $\alpha_{\perp} = 9.503 e^2 a_0^2 / E_h$ estão de acordo com cálculos prévios de primeiros princípios (LANGHOFF *et al.*, 1983). O momento de quadrupolo $-0.937 e a_0^2$ também apresenta resultado semelhante a cálculos teóricos (SUNDHOLM *et al.*, 1985; TRUHLAR, 1972) e a medidas experimentais (RAAB, 1998). Para o sistema H₂, utilizamos a função de base B de Zanin *et al.* (ZANIN *et al.*, 2016) em nosso cálculo UHF. Esses autores apresentaram no trabalho reportado uma análise completa dos valores relacionados a propriedades eletrônicas do sistema em questão. Também, nossos resultados são similares a dados teóricos (KOLOS; ROOTHAAN, 1960; DI-ERCKSEN; SADLEJ, 1983; KOLOS; WOLNIEWICZ, 1967; TRUHLAR, 1972; ZEROKA, 1974; BISHOP; PIPIN, 1993) e valores experimentais (MCLEAN; YOSHIMINE, 1966) para as propriedades descritas na tabela 6.

Tabela 6 – Mesmo que tabela 4, porém para hidrogênio molecular.

Propriedade	H ₂	
	Este trabalho	referências
E_0	-1.13362 ^a	-1.13363 (KOLOS; ROOTHAAN, 1960)
Q	0.493 ^b	0.487 (DIERCKSEN; SADLEJ, 1983)
α_{\parallel}	6.449 ^c	6.380 (KOLOS; WOLNIEWICZ, 1967)
α_{\perp}	4.605 ^c	4.578 (KOLOS; WOLNIEWICZ, 1967)
$2R$		1.40 (HAYNES, 2014)

^a Unrestricted Hartree-Fock method (BARCA *et al.*, 2020).

^b Distributed multipole analysis (BARCA *et al.*, 2020).

^c Finite-field method (BARCA *et al.*, 2020).

No processo de espalhamento de elétrons por sistemas de camada aberta, o acoplamento de spin é sempre uma dinâmica que deve ser observada. O oxigênio molecular possui três estados de menor energia muito próximos ($^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$)⁵ devido a uma configuração π (MINAEV, 1980; BYRMAN; LENTHE, 1996). Como o elétron incidente pode estar tanto em configuração de spin up ou down, o acoplamento deste elétron incidente com o molecular resulta em uma configuração de spin total de 3/2 e 1/2. Nesse caso, a seção de choque é obtida aplicando uma média em ambos estados (BRESCANSIN *et al.*, 2008; BALUJA; SINGH, 2011), *i.e.* uma média ponderada das componentes de spin quarteto e dubleto.

No presente cálculo, a interação elétron-O₂ é feita com a molécula no estado tripleto, pois esse é o estado de menor energia, o mais abundante e estável. Além disso, a Hamiltoniana considerada não inclui a interação de troca ou qualquer termo com dependência spinoral (KARWOWSKI *et al.*, 1996; MOSTAFANEJAD, 2014), portanto não é possível distinguir o processo de espalhamento que resultará em configuração de spin 3/2 e 1/2, e conseqüentemente a média nos estados comentada anteriormente não se faz necessária.

A seguir, apresentaremos, primeiramente, os resultados para átomos a partir da abordagem discutida, com o objetivo de validar os cálculos feitos. Isso porque se considera aqui o caso particular atômico, que é o mais simples em termos de simetria do sistema. Após, abordaremos o espalhamento por moléculas diatômicas.

⁵ Os dois estados singleto $^1\Delta_g$ e $^1\Sigma_g^+$ do O₂ são também chamados de estados metaestáveis devido ao pequeno tempo de meia vida comparado ao estado tripleto. Vide apêndice A.

3.3 RESULTADOS PARA ÁTOMOS

O sistema escolhido para verificar a exatidão das expressões desenvolvidas e da implementação computacional, dado sua simplicidade e vasto resultado na literatura, é o espalhamento por hélio.

Para comparação das amplitudes nuclear e eletrônica com outro método teórico, escolhamos os métodos baseados em fatores de forma. A opção desses se dá pela possibilidade de uma rápida obtenção dos resultados e, uma vez que já foram amplamente utilizados na área, estabelecem a confiabilidade de nossos resultados quando feita a comparação. De forma resumida, nesses métodos (JACKIW, 2018), o potencial eletrostático para a partícula incidente é escrito como:

$$V(\vec{x}) = q \left[\frac{Z}{|\vec{x}|} - \int d^3\vec{r} \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{x} - \vec{r}|} \right], \quad (73)$$

o qual satisfaz a equação de Poisson

$$\nabla^2 V = -4\pi q \left[Z\delta^3(\vec{x}) - \rho(\vec{x}) \right], \quad (74)$$

onde o primeiro termo é devido ao campo nuclear, considerando uma carga puntiforme, e o segundo é descrito através de uma densidade eletrônica de carga efetiva ρ . Em suma, neste método, a transformada de Fourier da densidade de carga é definida, sendo o momento transferido $\vec{\xi} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, como

$$F(\vec{\xi}) = \int d^3\vec{x} e^{i\vec{\xi}\cdot\vec{x}} \rho(\vec{x}), \quad (75)$$

chamado de fator de forma.

Visto que o potencial de interação é conhecido, podemos calcular a amplitude de espalhamento e, conseqüentemente, a seção de choque diferencial. A primeira será simbolizada por \mathcal{F}^{ff} , onde ff remete a fator de forma. Assim, na primeira aproximação de Born, esta amplitude é dada por:

$$\mathcal{F}^{ff} = -\frac{1}{2\pi} \int d^3\vec{x} V(\vec{x}) e^{i\vec{\xi}\cdot\vec{x}}. \quad (76)$$

A transformada de Fourier do potencial pode ser tratada considerando:

$$\begin{aligned} \int d^3\vec{x} V(\vec{x}) e^{i\vec{\xi}\cdot\vec{x}} &= -\frac{1}{\xi^2} \int d^3\vec{x} V(\vec{x}) \nabla^2 e^{i\vec{\xi}\cdot\vec{x}} \\ &= -\frac{1}{\xi^2} \int d^3\vec{x} e^{i\vec{\xi}\cdot\vec{x}} \nabla^2 V(\vec{x}) \\ &= \frac{4\pi q}{\xi^2} \left[Z - F(\vec{\xi}) \right]. \end{aligned} \quad (77)$$

$$(78)$$

Dessa forma a amplitude de espalhamento (76) fica:

$$\mathcal{F}^{ff} = -\frac{2q}{\xi^2} \left[Z - F(\vec{\xi}) \right]. \quad (79)$$

Considerando a partícula incidente em \hat{z} e separando em amplitude nuclear e eletrônica, *i.e.*, $\mathcal{F}^{ff} = \mathcal{F}_{nuc}^{ff} + \mathcal{F}_{elec}^{ff}$, temos:

$$\mathcal{F}^{ff} = \frac{-q}{k^2(1 - \cos \theta)} [\mathcal{Z} - F(\theta)] , \quad (80)$$

onde

$$\mathcal{F}_{nuc}^{ff} = \frac{-q\mathcal{Z}}{k^2(1 - \cos \theta)} \quad (81)$$

$$\mathcal{F}_{elec}^{ff} = \frac{qF(\theta)}{k^2(1 - \cos \theta)} . \quad (82)$$

É notável que as amplitudes nucleares (81) e (14) são idênticas, quando a segunda é tomada especificamente no caso atômico ($\vec{R}_A = 0$ e $M = 1$). A respeito da amplitude eletrônica (82), o fator de forma F é definido de diferentes maneiras. Utilizaremos, aqui, os fatores de forma de Jackiw (JACKIW, 2018) e de Salvat (SALVAT *et al.*, 1987).

Jackiw (JACKIW, 2018) apresenta o cálculo da densidades de carga eletrônicas para Hidrogênio, utilizando a função de onda exata do estado fundamental, e para Hélio, através de uma função de onda variacional, possibilitando, assim, a descrição do fator de forma. Esse é dependente de uma carga efetiva α , sendo $\alpha_H = 1$ para Hidrogênio e $\alpha_{He} = 1.69$ para Hélio. A expressão ainda depende do ângulo de espalhamento θ e do número atômico \mathcal{Z} , sendo escrito como:

$$F_{\text{Jackiw}} = \frac{\mathcal{Z}}{\left[1 + \left(\frac{\xi}{2\alpha}\right)^2\right]^2} = \frac{\mathcal{Z}}{\left[1 + \frac{k^2(1 - \cos \theta)}{2\alpha^2}\right]^2} . \quad (83)$$

Devido ao método utilizado por Jackiw para o cálculo das densidades de carga, por essa formulação, somente esses dois sistemas apresentados podem ser estudados.

Com o objetivo de expandir a gama de sistemas, Salvat (SALVAT *et al.*, 1987) calculou densidades de carga oriundas de uma *screening function* dependente de alguns parâmetros, apresentados na tabela 7. Esses parâmetros são obtidos *via fitting* dos cálculos de campo auto consistentes Dirac-Hartree-Fock-Slater.

Tabela 7 – Parâmetros necessários para obtenção dos fatores de forma para algumas espécies selecionadas: Hidrogênio, Hélio e Lítio.

Espécie	A_1	A_2	α_1	α_2
H	-184.39	185.39	2.0027	1.9973
He	-0.2259	1.2259	5.5272	2.3992
Li	0.6045	0.3955	2.8174	0.6625

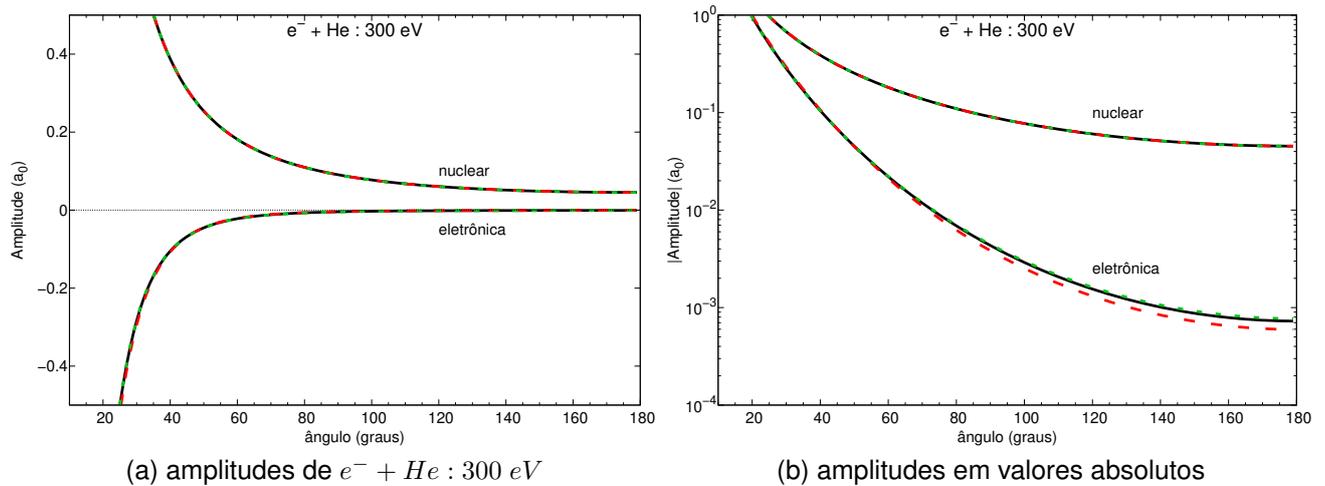


Figura 5 – Amplitudes nuclear e eletrônica para espalhamento de elétrons por Hélio. Resultados com os fatores de forma de Jackiw(JACKIW, 2018) e Salvat (SALVAT *et al.*, 1987) são apresentados em vermelho e verde, respectivamente. Na figura 5a, as amplitudes nucleares aparecem na região positiva e as eletrônicas na negativa. Na figura em escala logarítmica 5b, apresentamos as amplitudes em valores absolutos, sendo as de maior magnitude nucleares.

O fator de forma dependente destes parâmetros tem a forma:

$$F_{\text{Salvat}} = Z \sum_{i=1}^2 \frac{A_i \alpha_i^2}{[\alpha_i^2 + \xi^2]^2} = Z \sum_{i=1}^2 \frac{A_i \alpha_i^2}{[\alpha_i^2 + 2k^2(1 - \cos \theta)]^2}. \quad (84)$$

A partir dos fatores de forma (83) e (84) juntamente com as definições das amplitudes nuclear (81) e eletrônica (82), podemos fazer uma comparação direta às nossas amplitudes para átomos. Esta comparação tem o intuito de verificar possíveis erros cometidos no desenvolvimento ou implementação, além de proporcionar segurança nos processos seguintes. Portanto, no painel 5 apresentamos as amplitudes nuclear e eletrônica, este em valor absoluto, para o espalhamento de elétrons pelo átomo de Hélio a 300 eV.

Na figura 5a apresentamos, em escala linear, as amplitudes nucleares, na região positiva, e eletrônicas, na parte negativa das ordenadas. Nossas amplitudes são mostradas em linha cheia preta enquanto as oriundas dos fatores de forma de Jackiw e Salvat são exibidas em linha tracejada vermelha e verde, respectivamente. Em relação à parte nuclear, as três amplitudes apresentam o mesmo comportamento. Naturalmente, as amplitudes nucleares (nosso resultado e dos fatores de forma) são completamente similares, como comentado anteriormente, já que as expressões que as originam são idênticas. É também esperado que o comportamento desta amplitude assemelhe-se ao espalhamento Rutherford, uma vez que a interação da partícula in-

cidente com o núcleo do átomo esteja descrito nessa amplitude, sendo esperada a divergência na origem.

A característica que diferencia os resultados apresentados aqui é a amplitude eletrônica. Essa é calculada, em nosso modelo, através de orbitais espaciais originados com funções gaussianas cartesianas (funções de base variacional). Tais orbitais são computados pelo software de química quântica GAMESS (SCHMIDT, M. W. *et al.*, 1993; GORDON; SCHMIDT, M. W., 2005). Os coeficientes de expansão $C_{u\mu}^{\alpha}$ e $C_{u\mu}^{\beta}$ são calculados a partir de primeiros princípios pelo método Hartree-Fock irrestrito, o qual é apropriado para sistemas de camada aberta. Devido a isso, uma pequena diferença é observada na amplitude eletrônica para baixos ângulos (quase imperceptível na figura 5a, abaixo de 30 graus). Como essa divergência existe somente em baixo e alto ângulo, ela só pode ser observada a partir da exibição da amplitude em escala logarítmica. Para tal, os dados são exibidos em valores absolutos.

Na figura 5b, em que as amplitudes de maior magnitude são nucleares e de menor eletrônicas, a diferença citada é observável. Destacamos, novamente, que não há distinção relevante entre nossos resultados e os de Salvat, ficando a cargo dos resultados de Jackiw a maior variação. Além disso, a similaridade dos resultados nucleares fica mais evidente quando observada a figura 5b, onde os resultados são expostos em escala logarítmica.

Uma vez obtidas as amplitudes nestes distintos modelos, é possível, então, comparar a seção de choque diferencial oriunda de cada um deles. Como comentado ao final da seção anterior, a seção de choque é obtida através do módulo quadrado da amplitude de espalhamento, *i.e.*, $DCS = |\mathcal{F}_{nuc} + \mathcal{F}_{elec}|^2$.

As seções de choque diferenciais são exibidas, para espalhamento de elétron pelo átomo de Hélio, no painel 6. Os resultados são apresentados em escala logarítmica para duas energias selecionadas. As legendas seguem as mesmas utilizadas nas amplitudes da figura 5.

Como esperado, uma vez que as amplitudes são muito parecidas, as DCS's para todos os modelos convergem angularmente, com pequenas variações para baixos ângulos (abaixo de 20 graus). Essa diferença se dá devido à amplitude eletrônica. Juntamente com estes resultados teóricos, apresentamos uma série de dados experimentais (MOISEWITSCH *et al.*, 1959; BROMBERG, 1974; MCCONKEY; PRESTON, 1975; JANSEN *et al.*, 1976). Para interação a 300 eV, os resultados de Jansen destacam-se por ter um acordo considerável, exceto para o baixo ângulo. Experimentalmente, é muito difícil precisar o espalhamento em baixíssimo e altíssimo ângulo, devido à abertura angular (MOORE, 1980).

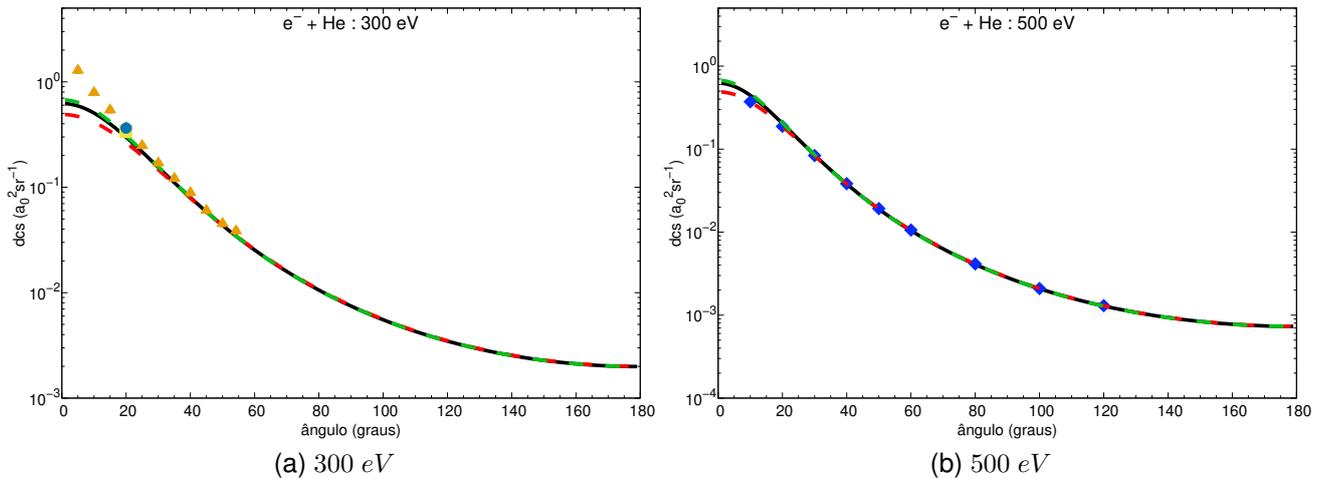


Figura 6 – Seção de choque diferencial de Hélio por impacto de elétrons, para energias de 300 eV e 500 eV. O resultado em linha cheia preta refere-se ao presente trabalho. Linha cheia vermelha são resultados teóricos baseados nas teorias de fator de forma. Resultados experimentais: (BROMBERG, 1974) em círculo azul; (MCCONKEY; PRESTON, 1975) em quadrado amarelo; (JANSEN *et al.*, 1976) em triângulo laranja; (MOISEIWITSCH *et al.*, 1959) em losango azul.

Como o objetivo deste projeto é trabalhar com sistemas de camada aberta, o primeiro cálculo a ser feito para este tipo de sistema é o espalhamento por átomo de Lítio. Essa espécie possui a primeira camada completa e uma segunda sendo ocupada somente por um elétron, de tal forma a compor um dubleto. A análise das amplitudes eletrônicas e nucleares limitam-se ao Hélio, pelo fato de, uma vez estando correta no sistema abordado anteriormente, não se faz necessário repeti-la aqui. É importante frisar que a análise é sempre feita, mas seus resultados não serão mostrados com o intuito de abreviar o texto.

No conjunto de figuras 7 apresentamos os nossos resultados, em linha cheia preta, para espalhamento de elétron pelo átomo de Lítio, juntamente com o cálculo efetuado através do fator de forma de Salvat (SALVAT *et al.*, 1987), em linha tracejada verde. Salientamos, anteriormente, que a pequena divergência entre ambos dá-se pela forma da descrição da amplitude eletrônica, sendo a nossa por primeiros princípios e a de fator de forma através de coeficientes obtidos por um *fitting*. É notável que quanto mais complexo o sistema, a diferenciação entre nossos resultados e os de fator de forma serão maiores. Isso é completamente aceitável, pois com o aumento do número de elétrons essa descrição torna-se mais sensível.

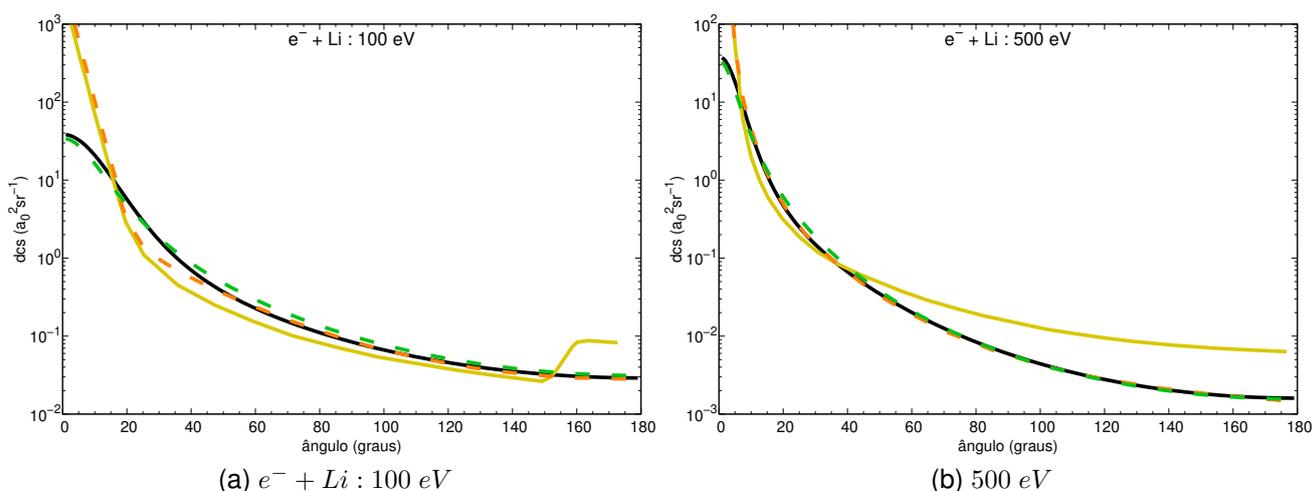


Figura 7 – Seção de choque diferencial de Lítio por impacto de elétrons, para energias de 100 eV e 500 eV. O resultado em linha cheia preta refere-se ao presente trabalho. Linha cheia verde são resultados teóricos baseados nas teorias de fator de forma. Outro resultado teórico de (SARKAR *et al.*, 1973) FBA polarizada em traço laranja e aproximação eikonal em linha cheia amarela.

Juntamente com os resultados comentados, exibimos os dados de Sarkar *et al.* (SARKAR *et al.*, 1973) para dois níveis de aproximação. Esses autores calcularam a interação elástica de elétrons por Lítio, utilizando a primeira aproximação de Born e considerando não somente o potencial de interação estático, mas também o potencial de polarização assintótico. O resultado, em linha tracejada laranja, possui convergência com nossos resultados para ângulos superiores a 10 graus, para energia de interação de 500 eV, levando-nos a entender que a polarização é apreciável para interações a baixo ângulo. Além disso, é sabido que quanto menor a energia da partícula incidente maior a relevância do potencial de polarização assintótico. Desta forma, é esperado que para menores energias, como em 100 eV, essa diferença seja considerável para um regime angular maior, como é observado de fato. Assim, a concordância entre nosso resultado e o modelo com polarização ocorre somente para ângulos de incidência maiores que 40 graus.

O segundo resultado apresentado por Sarkar *et al.* remete à linha cheia amarela. Nesse trabalho, os autores incluíram o potencial estático e de polarização através da aproximação semi-clássica eikonal, considerando a partícula incidente e espalhada como onda plana, assim como na FBA. Para energia incidente de 500 eV é notável que a diferente forma de calcular a amplitude de espalhamento altera o formato da seção de choque diferencial, destacando-se o aumento na magnitude para ângulos acima de 40 graus. Observando o resultado para energia de 100 eV, nota-se uma alteração menos proeminente no seu formato, excetuando valores acima de 150 graus, os quais não nos parecem fisicamente corretos, pois nenhum efeito abrupto neste formato na

seção de choque é observado na literatura em outros sistemas. Ademais, caso o átomo de Lítio tivesse essa peculiaridade, algo parecido deveria ser observado em outras energias.

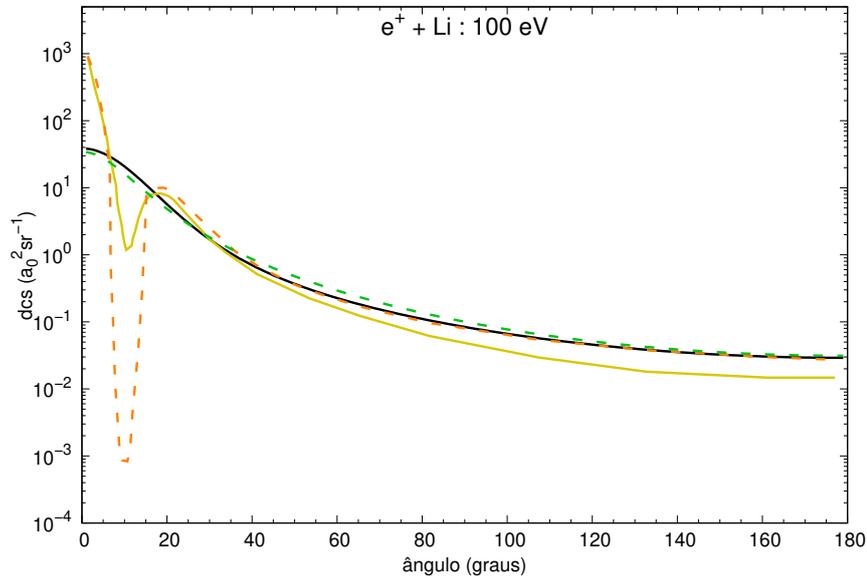


Figura 8 – DCS para pósitron-*Li* à energia de 100 *eV*. O presente trabalho é exibido em linha cheia preta. Os dados de Sarkar (SARKAR *et al.*, 1973) considerando a primeira aproximação de Born incluindo a polarização e a aproximação eikonal são representados, respectivamente, pelas linhas tracejadas laranja e linha cheia amarela. O resultado obtido com o método de fator de forma de Salvat é apresentado com linha tracejada verde.

Sarkar *et al.* (SARKAR *et al.*, 1973) reportam, também, resultados para espalhamento de pósitrons. A comparação para a interação pósitron-*Li* é apresentada na figura 8. Como esperado, nossos resultados corroboram os dados obtidos com fatores de forma e exibem ampla concordância com a FBA polarizada de Sarkar *et al.* acima de 20 graus. A discrepância para distribuição angular mais baixa pode ser atribuída aos efeitos de polarização do alvo atômico. De forma similar, a aproximação eikonal apresenta resultados semelhantes às outras formulações acima de 20 graus, sendo a diminuição na magnitude conferida à diferente forma da amplitude de espalhamento (NEWTON, 1982). Assim como a FBA polarizada, notam-se efeitos de polarização abaixo deste ângulo.

3.4 RESULTADOS PARA MOLÉCULAS

Após observar os resultados para espalhamento atômico, passemos a sistemas moleculares. Nesses, a orientação do sistema tem um papel importante no cálculo da seção de choque. Quando moléculas diatômicas com orientação definida são consideradas, padrões de interferência na seção de choque surgem como consequência

desse alinhamento (THAKKAR *et al.*, 1984; MAIOROVA *et al.*, 2018). Tais padrões são muito similares aos padrões de interferência observados por Young (YOUNG, T., 1804) no experimento de dupla fenda, tendo como base teórica o trabalho de De Broglie (DE BROGLIE, 1923).

Uma das maiores contribuições de Louis de Broglie para a física moderna foi o conceito da dualidade onda-partícula. Tal interpretação vem da inabilidade de definições clássicas *onda* e *partícula* descreverem o comportamento da matéria a nível quântico. Esse entendimento estabelecido em meados de 1923 teria impacto na interpretação de experimentos passados e na abordagem de futuros. No início do século 19, Thomas Young demonstrou o comportamento dual da luz (fótons) iluminando um aparato de fenda dupla a partir de uma única fonte. Tal ação gerou dois feixes que produziram faixas iluminadas e sombreadas em uma tela atrás do aparato. Mais de cem anos após a realização deste experimento, Davisson e Germer (DAVISSON; GERMER, 1928) observaram comportamento similar ao estudar difração de elétrons por cristais de níquel. Os elétrons espalhados por níquel formaram padrões similares aos observados por Young, demonstrando a dualidade partícula-onda para elétrons.

Ainda, comportamento similares foram observados recentemente para uma variedade de feixes (fontes), tais como fótons (SCHOUTEN *et al.*, 2005; OSSIKOVSKI *et al.*, 2017; KUNITSKI *et al.*, 2019; BELL, 1980), prótons (YANG; SU, 2013), neutrons (ZEILINGER *et al.*, 1988), elétrons (BARBATTI *et al.*, 2005; BALTENKOV *et al.*, 2012; HASEGAWA *et al.*, 2013; OZER *et al.*, 2013), átomos (CARNAL; MLYNEK, 1991; SEIFERT; WINTER, 2012) e íons (SCHMIDT, L. P. H. *et al.*, 2008; AGUENY *et al.*, 2016; KHAN *et al.*, 2021). Destacamos, a emissão de elétrons de H₂ por impacto de íons (STOLTERFOHT *et al.*, 2001; GALASSI *et al.*, 2002; MISRA *et al.*, 2006), as colisões entre íons de hidrogênio molecular e hélio (SCHMIDT, L. P. H. *et al.*, 2008), a perda eletrônica em colisão íon-molécula (STOLTERFOHT *et al.*, 2003; VOITKIV *et al.*, 2011), o espalhamento de prótons por moléculas diatômicas (ALEXANDER, J. S. *et al.*, 2008; BARAN *et al.*, 2008) e a fotoionização de moléculas (CANTON *et al.*, 2011; CHEREPKOV *et al.*, 2010; KREIDI *et al.*, 2008; DELLA PICCA *et al.*, 2011).

Na área de espalhamento de pósitrons e elétrons, o análogo natural do experimento de Young são as moléculas diatômicas homonucleares (TUAN; GERJUOY, 1960; ALEXANDER, S. A. *et al.*, 1995; CHATTERJEE *et al.*, 2009; THAKKAR *et al.*, 1984) devido a sua simetria. Padrões de interferência foram observados, por exemplo, nas seções de choque diferenciais de ionização de nitrogênio molecular por impacto de elétrons (GAO *et al.*, 2005), nos quais estruturas de mínimo foram identificadas quando a molécula foi definida com orientação espacial fixa, *i.e.*, foi estabelecido que as moléculas encontram-se com uma orientação fixa macroscópica em relação ao feixe incidente.

Assim, é possível estabelecer, matematicamente, a origem dos padrões de in-

terferência do espalhamento por moléculas diatômicas homonucleares monitorando os valores das amplitudes nuclear e eletrônica. Na figura 9, são exibidas ambas amplitudes para espalhamento de H_2 por pósitrons com energia incidente de 100 eV para orientação molecular paralela e perpendicular ao feixe incidente.

A componente nuclear, representada pela linha sólida roxa, apresenta o comportamento oscilatório devido à presença das funções trigonométricas (69). As amplitudes nuclear e eletrônica, em linha roxa e laranja, possuem valores em magnitude similares para baixo ângulo porém comportamento diverso após 60 graus.

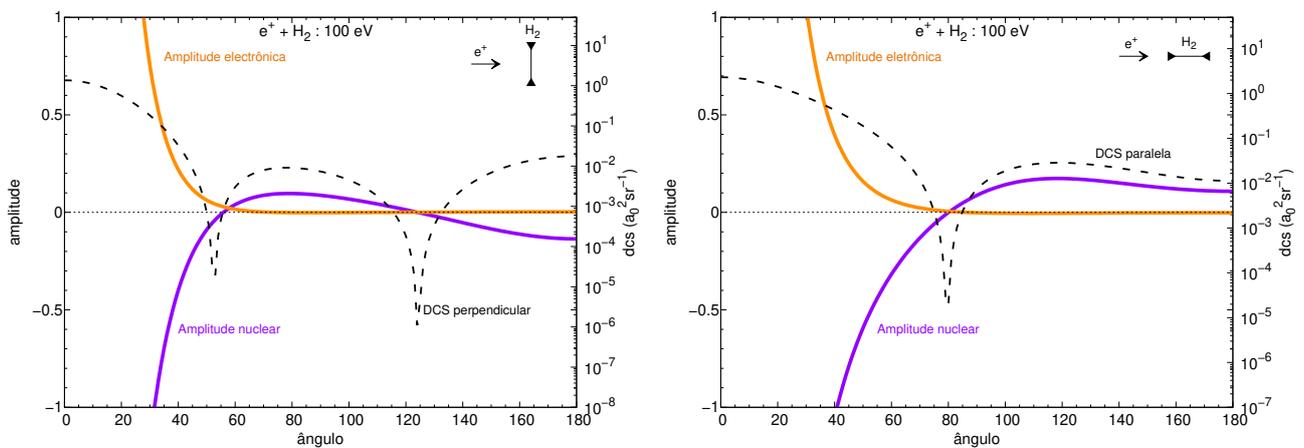


Figura 9 – Amplitude de espalhamento no eixo vertical esquerdo e seção de choque diferencial elástica no eixo vertical direito para espalhamento de H_2 por impacto de léptons com energia incidente de 100 eV . Neste processo a molécula encontra-se alinhada perpendicularmente (painel esquerda) e paralelamente (painel direito) à partícula incidente. Linhas sólidas com legendas são as amplitudes nuclear e eletrônica. A seção de choque diferencial resultante é apresentada em linha tracejada.

A DCS para moléculas orientadas perpendicularmente e paralelamente ao feixe incidente é mostrada na figura 9 em linha tracejada em escala logarítmica (eixo do lado direito da figura). Esses resultados são oriundos da expressão (71). Como a amplitude total (70) é dada pela sobreposição das partes nuclear e eletrônica, os mínimos observados na seção de choque serão presentes quando se cancelarem numericamente, ou seja, quando $\mathcal{F}_{nuc} = -\mathcal{F}_{elec}$.

Como comentado anteriormente, devido à distribuição de carga em moléculas diatômicas os resultados para a seção de choque diferencial são independentes dos ângulos azimutais. De fato, como estamos considerando a partícula incidente na direção \hat{z} , os ângulos azimutais acabam tendo o mesmo valor, *i.e.*, os ângulos referentes à partícula espalhada (ϕ) e de Euler (α) são iguais. No desenvolvimento matemático tal característica leva à igualdade trigonométrica Pitagoreana⁶, removendo a informação

⁶ A igualdade trigonométrica Pitagoreana (ou igualdade trigonométrica fundamental) expressa o teo-

azimutal da expressão final. Se considerarmos a molécula fixa no eixo \hat{z} ($\vec{R} = R\hat{z}$) ao invés da partícula incidente, o comentário anterior continua sendo válido, porém os ângulos azimutais são os relacionados à partícula incidente (ϕ_i) e espalhada (ϕ_f). Na verdade, é indicado efetuar o cálculo em ambas configurações (\vec{k}_i ou \vec{R} fixos em \hat{z}), o que assegurará que o resultado e a interpretação dos ângulos está correta. Isso foi atestado e ressaltamos que a escolha somente é relevante para simplificar o cálculo de alguns passos e que ambas configurações têm mesmo resultado.

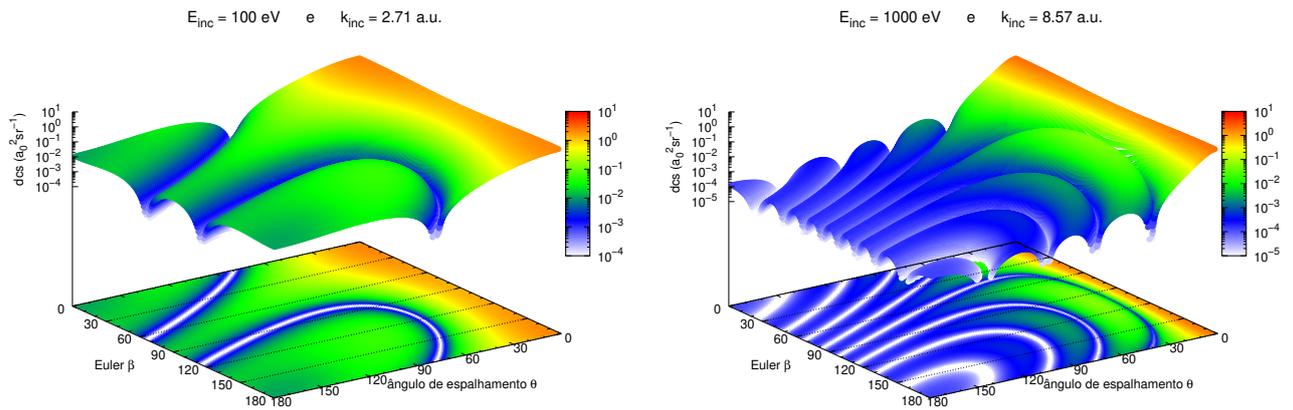


Figura 10 – Seção de choque diferencial de pósitrons/elétrons por H_2 para 100 eV e 1 keV. O gráfico 3D mostra a dependência da DCS com os ângulos de espalhamento θ e de Euler β . É possível notar o aumento nos padrões de interferência com o aumento na energia incidente das partículas.

Na figura 10 a seção de choque diferencial para H_2 é mostrada como função do ângulo de espalhamento (θ) e o ângulo polar de Euler (β). O fato de a DCS possuir valores iguais para $\beta = 0^\circ$ e $\beta = 180^\circ$ somado ao fato de a molécula possuir simetria por rotação em π poderia nos levar a pensar que o resultado deveria ser simétrico em relação ao ângulo $\beta = 90^\circ$. Porém, como visto para energias incidentes de 100 eV e 1 keV os padrões de mínimo não apresentam tal simetria em relação ao ângulo de Euler β . Isso pode ser explicado observando-se o argumento da função cosseno na equação (69), onde o termo $-2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$ funciona como uma “função peso” para a distribuição de probabilidade no processo de espalhamento, quebrando a simetria em β .

A evolução da DCS em relação à energia incidente é mostrada no material suplementar (vídeo “padroes_de_interferencia.mp4”). É possível observar a natureza isotrópica da DCS para baixíssimas energias, como esperado. Neste regime energético ($k \rightarrow 0$) o processo de espalhamento é dominado pela onda S e é possível relacionar a amplitude de espalhamento diretamente ao comprimento de espalhamento (JOACHAIN, 1984).

rema Pitagoreano em termos de funções trigonométricas: $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$.

Se considerarmos um ponto de vista de ondulatória clássica, como os mínimos na DCS de molécula orientada são oriundos da interferência das ondas espalhadas de cada centro atômico constituinte da molécula, tal fenômeno pode ser explicado através da análise da mudança de fase de centros espalhadores independentes (MAIOROVA *et al.*, 2018). Observando a diferença no caminho das ondas, a diferença de fase leva a funções oscilatórias similares às da amplitude nuclear (69). Por esta visão clássica, os padrões de interferência no processo de espalhamento de moléculas com orientação perpendicular poderão somente ser observados quando a distância internuclear for compatível ao comprimento de onda da partícula incidente.

Na figura 11, apresentamos as DCSs para H_2 , N_2 e O_2 com as moléculas orientadas perpendicularmente ($\beta = 90^\circ$). Os padrões de interferência do tipo Young estão fortemente relacionados ao comprimento de onda da partícula incidente e à distância internuclear da molécula. Para visualização, mostramos nesta figura três sistemas nos quais a razão destas quantidades é a mesma, *i.e.*,

$$\left(\frac{2R}{\lambda_{inc}}\right)_{H_2} = \left(\frac{2R}{\lambda_{inc}}\right)_{N_2} = \left(\frac{2R}{\lambda_{inc}}\right)_{O_2} . \quad (85)$$

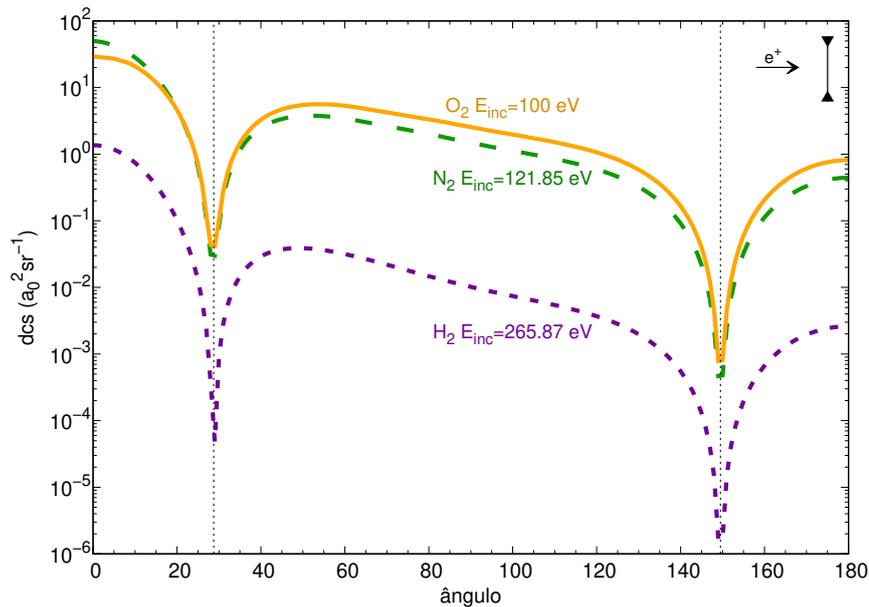


Figura 11 – Seção de choque diferencial para H_2 (linha tracejada roxa), N_2 (tracejada verde) e O_2 (linha cheia laranja) por impacto de léptons. Neste processo a molécula está alinhada perpendicularmente à partícula incidente. O mesmo padrão de interferência é obtido para as diferentes espécies quando a razão entre a distância internuclear e o comprimento de onda da partícula incidente são iguais.

A presença dos mesmos padrões de interferência exemplificam a analogia das moléculas diatômicas homonucleares com o experimento de dupla fenda. É importante notar que isso é possível devido à abordagem aplicada a este modelo. A função de

onda da partícula incidente é tomada pela primeira aproximação de Born, o potencial de espalhamento estático é usado e o mais importante, o cálculo é feito na aproximação de núcleo fixo.

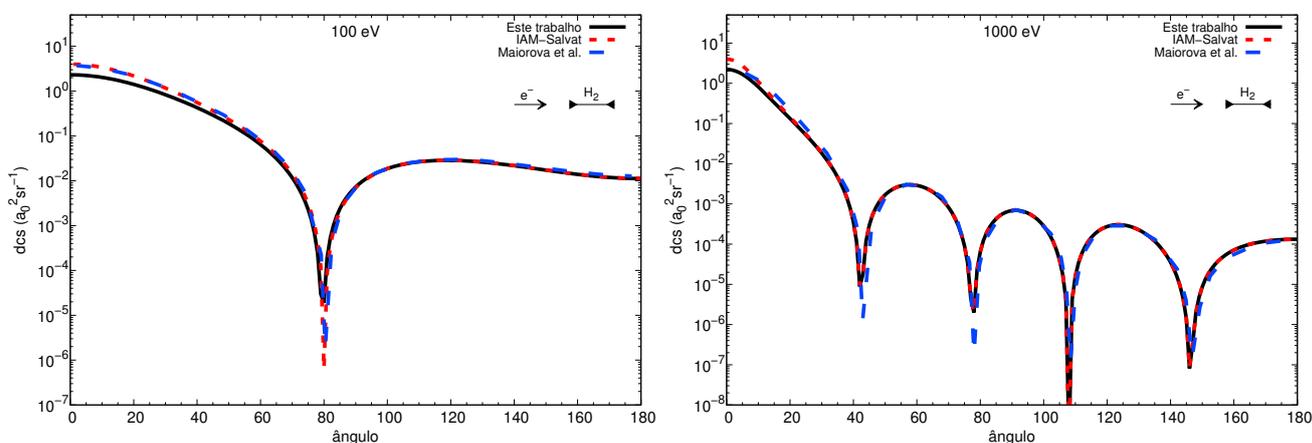


Figura 12 – Seção de choque diferencial de H_2 por pósitrons/elétrons. A molécula é definida com orientação paralela em relação à partícula incidente para energias de 100 eV (esquerda) e 1 keV (direita). Linha cheia, nossos resultados de primeiros princípios; linha tracejada azul, Maiorova *et al.* (MAIOROVA *et al.*, 2018); linha tracejada vermelha são resultados obtidos pelo formalismo IAM-Salvat (SRIVASTAVA *et al.*, 1978; SALVAT *et al.*, 1987; MIYAGI *et al.*, 2012).

Além do formalismo de primeiros princípios, nós efetuamos um cálculo considerando a amplitude de espalhamento advinda dos fatores de forma de Salvat *et al.* (SALVAT *et al.*, 1987; SALVAT, 1991) combinada com o modelo de átomos independentes (SRIVASTAVA *et al.*, 1978; MIYAGI *et al.*, 2012), além de levar em conta a partícula incidente como uma onda plana regular. Para a amplitude eletrônica, a densidade de carga vem de funções de blindagem⁷ com parâmetros determinados *via* um fitting analítico de cálculos auto consistentes Dirac-Hartree-Fock-Slater. Tais valores estão disponíveis na tabela 1 da referência (SALVAT *et al.*, 1987). Após isto, a DCS para moléculas alinhadas foi computado através do modelo de átomos independentes. O cálculo é referenciado como IAM-Salvat.

Nas figuras 12 e 13, comparamos nossos resultados de primeiros princípios (linha sólida) com os cálculos de Maiorova *et al.* (linha tracejada azul) (MAIOROVA *et al.*, 2018) (com *twisted electrons*⁸) e o modelo IAM-Salvat (linha pontilhada vermelha).

⁷ Do inglês *screening function*.

⁸ Maiorova *et al.* (MAIOROVA *et al.*, 2018) também reportaram resultados com elétrons incidentes na forma de ondas planas. A formulação aplicada é a mesma que IAM-Salvat, porém uma superposição de potenciais de Yukawa foi usada para representar a interação elétron-hidrogênio. Como estes cálculos são muito similares não os exibimos nas figuras 12 e 13 para facilitar a visualização da imagem.

Com o objetivo de apresentar uma comparação concreta com os dados de Maiorova *et al.* (MAIOROVA *et al.*, 2018), nós selecionamos os resultados macroscópicos desses autores, onde o alvo do espalhamento é tomado como um conjunto de moléculas com orientação definida, e a abertura angular relacionada ao feixe de Bessel tem o menor valor. A diferença em magnitude para baixos ângulos é causada pela diferença na descrição da densidade de carga eletrônica nos modelos. Como comentado anteriormente, a amplitude eletrônica é muito importante na região de baixo ângulo. Como usamos uma representação de primeiros princípios e os resultados de Maiorova e IAM-Salvat são obtidos com potenciais semi-empíricos uma pequena diferença é esperada.

Em relação ao feixe de Bessel (*twisted electrons*), considerando a propagação do feixe incidente no eixo \hat{z} , o estado do elétron pode ser definido como uma superposição coerente de ondas planas, as quais possuem vetores de onda $\vec{k} = (\vec{k}_\perp, k_z)$ que se encontram na superfície de um cone com abertura angular $\tan \theta_k = \frac{|\vec{k}_\perp|}{k_z}$, como comentado em Karlovets *et al.* (KARLOVETS *et al.*, 2017). Isso sendo considerado, os autores obtêm a DCS através do modelo de átomos independentes (SRIVASTAVA *et al.*, 1978; MIYAGI *et al.*, 2012), o qual considera átomos não interagentes para construir a molécula, e aplicam a primeira aproximação de Born. Para a utilização do IAM, os autores assumem a interação elétron-átomo como a sobreposição de potenciais Yukawa, os quais aproximam o campo Coulombiano do núcleo, blindado pelos elétrons do alvo.

O processo de espalhamento quando a molécula é considerada alinhada ao feixe incidente é mostrado na figura 12. Os resultados mostram que as DCSs obtidas por cálculos de primeiros princípios, IAM-Salvat e *twisted electron* são muito similares. Isto é coerente quando imaginamos que nesta configuração a densidade de carga ao longo do eixo molecular não tem uma contribuição significativa para o espalhamento e, portanto, os elétrons incidentes acabarão espalhados da mesma maneira, independente de sua descrição. Ou seja, nesta configuração, sob um ponto de vista clássico, por um lado, a partícula incidente passa por espalhamentos consecutivos em relação aos centros atômicos da molécula. Por outro lado, quando a molécula é tomada perpendicularmente à partícula incidente, o espalhamento nos centros atômicos pode ser considerado simultâneo.

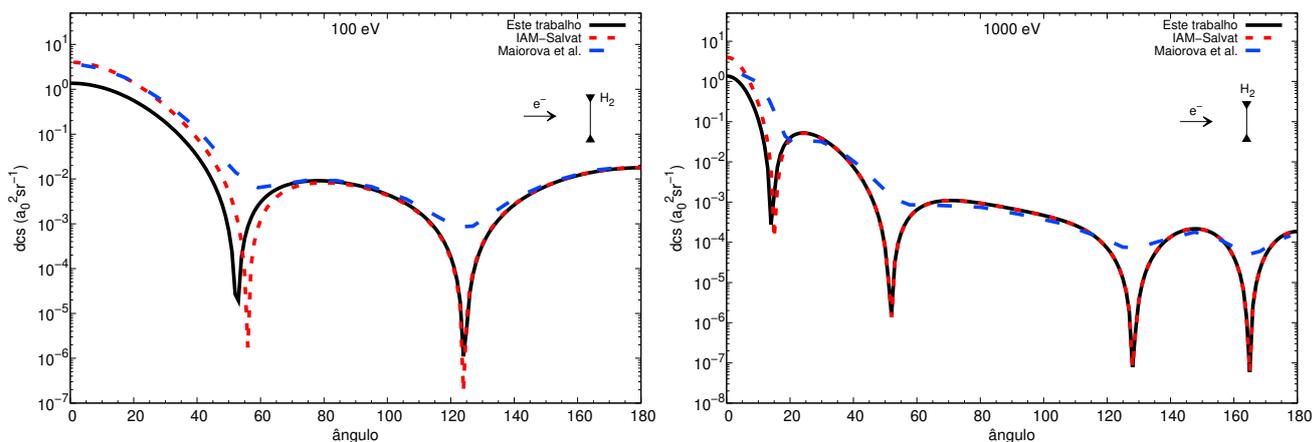


Figura 13 – Mesmo que 12, porém para moléculas alinhadas perpendicularmente à partícula incidente.

Considerando o alinhamento perpendicular, representado na figura 13, a descrição da densidade de carga eletrônica comentada anteriormente é responsável pelo desalinhamento nos mínimos em baixo ângulo. Como a amplitude eletrônica é única para cada modelo, os valores angulares em que $\mathcal{F}_{nuc} = -\mathcal{F}_{elec}$ também serão únicos. Além disso, a formulação *twisted electrons* parece modificar os padrões de interferência em relação ao apresentado no formalismo de ondas planas, especialmente a magnitude dos mínimos. Isso é plausível, uma vez que a função de onda incidente não é a mesma, ou seja, a interferência deve resultar em diferentes comportamentos na DCS.

Ademais, para altas energias (1 keV), apesar das diferenças em magnitude na região de baixo ângulo, os modelos IAM-Salvat e de primeiros princípios apresentam basicamente os mesmos valores angulares para os mínimos. De fato, para tal energia o comprimento de onda da partícula incidente é tão pequeno quando comparado com a distância internuclear ($2R$) que a aproximação de átomos independentes torna-se uma boa aproximação.

4 CONCLUSÃO

Na primeira abordagem do problema, descrita no capítulo 2, foram investigados os efeitos das polarizabilidades e hiperpolarizabilidades na interação de pósitrons com moléculas, mais especificamente com o oxigênio molecular. Através do estudo destas propriedades, pode-se definir um potencial espalhador que represente, de forma satisfatória, a polarização do alvo devido à partícula incidente. Esta melhor descrição do potencial de interação, principalmente para interações com energia abaixo da formação de positrônio, resulta na convergência qualitativa e quantitativa dos dados teóricos (TENFEN *et al.*, 2019) com as medidas experimentais de seção de choque integral mais recentes (CHIARI *et al.*, 2012) disponíveis na literatura.

Na área de espalhamento, o grande teste de uma metodologia (em relação à confiabilidade e qualidade) é a descrição angular do processo de colisão. Sobre isso, os resultados para seções de choque diferenciais, assim como os comentados anteriormente, mostram que um cálculo que combine este nível de polarização juntamente com o formalismo PCOP representa uma grande melhora na convergência dos dados, visto o acordo com as medidas reportadas por Przybyla *et al.* (PRZYBYLA *et al.*, 1999). Através deste estudo, fica bastante claro que uma descrição robusta da interação de polarização, ou mais completa em relação ao comumente usado, é necessária para o cálculo de seções de choque de moléculas por impacto de pósitrons. Até o momento, este fato pode ser observado para oxigênio (TENFEN *et al.*, 2019; BARP *et al.*, 2021), nitrogênio, dióxido de carbono (TENFEN *et al.*, 2022) e acetileno (TENFEN *et al.*, 2020). O mesmo efeito mostra-se presente para o espalhamento de átomos (ARRETCHE *et al.*, 2019, 2022).

Dando continuidade na investigação da interação de pósitrons por sistemas de camada aberta, no capítulo 3, apresentamos cálculos de seções de choque diferenciais elásticas de moléculas por impacto de pósitrons em uma formulação de primeiros princípios. Nesse, a primeira aproximação de Born, juntamente com funções de onda UHF e a interação estática foram utilizadas para descrever o processo de espalhamento. Com isso, reportamos resultados relacionados à transformada de Fourier de funções Gaussianas Cartesianas que representam os orbitais moleculares no processo de espalhamento. Mais precisamente, a função de onda molecular é descrita pela sobreposição de funções Gaussianas Cartesianas oriundas de um cálculo UHF.

Os termos da transformada de Fourier estão intimamente conectados ao produto Gaussiano e à função exponencial que representa a partícula espalhada. O aparecimento desta classe de integrais se deve ao potencial de interação não central, que é responsável pelo aparecimento dos principais desafios matemáticos desta formulação. O desenvolvimento apresentado pode ser estendido para moléculas pertencentes a quaisquer grupos de simetria, observando-se as necessárias modificações. Ainda, esta

abordagem abre caminho para o estudo de métodos mais complexos visto que uma série de processos utilizados na obtenção destes resultados podem servir de base para futuros projetos.

Além da solução geral comentada, investigamos as propriedades de simetria que surgem do produto dos coeficientes de expansão UHF. Tal análise possibilita a identificação de termos que seriam calculados em um método computacional, porém não contribuem para a amplitude de espalhamento. Com esta forma de trabalho, foi possível reduzir consideravelmente o número de termos a serem considerados na implementação computacional. As propriedades de simetria comentadas são concebidas para moléculas diatômicas homonucleares, porém estas propriedades podem ser facilmente estendidas para qualquer sistema pertencente ao grupo pontual $D_{\infty h}$, observando os centros atômicos.

A comparação desses cálculos com os dados recentes de Maiorova *et al.* (MAIOROVA *et al.*, 2018) apresentam uma pequena diferença em magnitude para regiões de baixo ângulo, devido à diferente abordagem adotada para descrição da função de onda molecular nas metodologias. Como esperado, os padrões de interferência do tipo Young (mínimos na seção de choque) manifestam-se nos mesmos ângulos, porém com diferente magnitude quando consideramos a molécula alinhada paralelamente à partícula incidente. Além disto, para baixos ângulos, os padrões de mínimo aparecem deslocados devido à forma de descrição do alvo molecular, principalmente para orientação perpendicular da molécula em relação à partícula incidente com energia de 100 eV.

Sobre a origem dos padrões de interferência, esses estão fortemente conectados aos valores angulares nos quais a soma da amplitude nuclear e eletrônica se cancelam. Esta análise também mostra que diferentes níveis de sofisticação aplicados à descrição da função de onda molecular levam a diferentes valores para os mínimos na seção de choque em baixos ângulos, exatamente onde a amplitude eletrônica mais contribui para o observável.

Parte importante para o sucesso desta implementação do método é a descrição das funções de onda de moléculas ou átomos através do UHF. No teste para o espalhamento do átomo de Lítio, o qual é genuinamente camada aberta, observou-se a independência da seção de choque com diferentes funções de base. Ou seja, verificou-se que diferentes conjuntos Gaussianos para representação do orbital atômico não influenciam no resultado da seção de choque (algo observado também para as moléculas estudadas). Complementarmente, a convergência do cálculo com funções de onda UHF, quando aplicado a sistemas de camada fechada, foi verificada na comparação com resultados RHF¹.

É importante ressaltar que todos os cálculos referentes a este fenômeno foram

¹ O método Hartree-Fock restrito (RHF) origina funções de onda para sistemas de camada fechada.

feitos considerando somente o potencial de interação estático e a aproximação de núcleos fixos. Dessa forma, como os padrões de interferência são fortemente relacionados à descrição dos centros moleculares, mudanças relacionadas ao potencial de interação (inclusão de outros efeitos como correlação-polarização e troca) ou a inclusão de estados vibracionais moleculares devem alterar significativamente a manifestação destes mínimos na seção de choque.

Importa frisar também que as relações obtidas nesta análise podem ser usadas para facilitar a implementação de futuros métodos de espalhamento computacionalmente custosos para esta classe de moléculas. Ainda, estas considerações combinadas com novas técnicas computacionais (MAZUR *et al.*, 2016) podem ser úteis na investigação de moléculas maiores com simetria $D_{\infty h}$. Sobre isso, aponta-se que a extensão para grupos simétricos $C_{\infty h}$ pode ser obtida simplesmente recalculando alguns termos do presente modelo.

Assim, futuras perspectivas incluem uma descrição mais completa da interação e o uso de uma função de onda de espalhamento mais precisa, ou ainda o estudo do processo de formação de positrônio. Uma vez consideradas estas melhorias, pode-se explorar de forma precisa uma gama de sistemas através de uma formulação de primeiros princípios, investigando outros canais colisionais em diferentes regiões energéticas. Nesse viés, a primeira aproximação de Born tem um papel crucial na verificação, validação e *debugging* de formulações para espalhamento mais complexas, já que sob certas condições, independente da complexidade atribuída ao modelo de espalhamento, o resultado deve ser o mesmo do cálculo da primeira aproximação de Born.

REFERÊNCIAS

AGUENY, H.; MAKHOUTE, A.; DUBOIS, A.; HANSEN, J. P. Coherent electron emission beyond Young-type interference from diatomic molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 93, p. 012713, 1 jan. 2016. DOI: 10.1103/PhysRevA.93.012713. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.93.012713>.

ALEXANDER, J. S.; LAFORGE, A. C.; HASAN, A.; MACHAVARIANI, Z. S.; CIAPPINA, M. F.; RIVAROLA, R. D.; MADISON, D. H.; SCHULZ, M. Interference effects due to projectile target nucleus scattering in single ionization of H₂ by 75-keV proton impact. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 78, p. 060701, 6 dez. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevA.78.060701. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78.060701>.

ALEXANDER, S. A.; COLDWELL, R. L.; HOFFMEYER, Ruth E.; THAKKAR, Ajit J. High-energy electron and X-ray scattering from H₂ using Monte Carlo techniques. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 56, S29, p. 627–630, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560560868>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560560868>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560560868>.

ARRETCHE, Felipe; ANDERMANN, Artur M.; SEIDEL, Eliton P.; TENFEN, Wagner; SAHOO, Bijaya K. Polarization effects, shape resonances and bound states in low energy positron elastic scattering by Zinc and Cadmium vapours. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 257, p. 147186, 2022. ISSN 0368-2048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147186>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204822000275>.

ARRETCHE, Felipe; BARP, Marcos V.; SCHEIDT, Adolfo; SEIDEL, Eliton Popovicz; TENFEN, Wagner. Semiempirical models for low energy positron scattering by Ar, Kr and Xe. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 52, n. 21, p. 215201, out. 2019. DOI: 10.1088/1361-6455/ab4027. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab4027>.

ARRETCHE, Felipe; BARP, Marcos V.; SEIDEL, Eliton Popovicz; TENFEN, Wagner. Electronic excitation of H₂O by positron impact. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 74, n. 1, p. 1–7, 2020. DOI: 10.1140/epjd/e2019-100431-x.

BALTENKOV, A S; BECKER, U; MANSON, S T; MSEZANE, A Z. Interference in the molecular photoionization and Young's double-slit experiment. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 45, n. 3, p. 035202, jan. 2012. DOI: 10.1088/0953-4075/45/3/035202. Disponível em:

<https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/3/035202>.

BALUJA, Kasturi Lal; SINGH, Jasmeet. Electron scattering with open-shell molecules: R-matrix method. **Indian Journal of Physics**, Springer, v. 85, n. 12, p. 1695–1704, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-011-0182-8>.

BARAN, J. L.; DAS, S.; JÁRAI-SZABÓ, F.; PÓRA, K.; NAGY, L.; TANIS, J. A. Suppression of primary electron interferences in the ionization of N_2 by 1 – 5 MeV u protons. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 78, p. 012710, 1 jul. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevA.78.012710. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.78.012710>.

BARBATTI, Mario; ROCHA, Alexandre B.; BIELSCHOWSKY, Carlos E. Young-type interference pattern in molecular inner-shell excitations by electron impact. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 72, p. 032711, 3 set. 2005. DOI: 10.1103/PhysRevA.72.032711. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.72.032711>.

BARCA, Giuseppe M. J. *et al.* Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. en. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 15, p. 154102, abr. 2020. ISSN 0021-9606, 1089-7690. DOI: 10.1063/5.0005188. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/5.0005188>. Acesso em: 18 jun. 2020.

BARP, Marcos V.; ARRETCHE, Felipe. Rotational excitation of tetrahedral and octahedral molecules caused by electron and positron impact. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 73, n. 11, p. 244, 2019. DOI: 10.1140/epjd/e2019-100444-5.

BARP, Marcos V.; ARRETCHE, Felipe. Rotational excitation of tetrahedral molecules by positron impact in the Born approximation. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 229, p. 33–41, 2018. ISSN 0368-2048. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2018.07.006>. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204818300689>.

BARP, Marcos V.; SEIDEL, Eliton Popovicz; ARRETCHE, Felipe; TENFEN, Wagner. Rotational excitation of N_2 by positron impact in the adiabatic rotational approximation. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 51, n. 20, p. 205201, set. 2018. DOI: 10.1088/1361-6455/aade81. Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F1361-6455%2Faade81>.

BARP, Marcos V.; TENFEN, Wagner; ARRETCHE, Felipe. Rotational excitation of O_2 by positron impact. **Radiat. Phys. Chem**, v. 179, p. 109140, 2021. ISSN 0969-806X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109140>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X20300359>.

BARTOLOMEI, Massimiliano; CARMONA-NOVILLO, Estela; HERNÁNDEZ, Marta I.; CAMPOS-MARTÍNEZ, José; HERNÁNDEZ-LAMONEDA, Ramón. Long-range interaction for dimers of atmospheric interest: dispersion, induction and electrostatic contributions for O_2-O_2 , N_2-N_2 and O_2-N_2 . **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 279–290, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.21619>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.21619>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.21619>.

BELL, J. S. De Broglie-Bohm, delayed-choice, double-slit experiment, and density matrix. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 18, S14, p. 155–159, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560180819>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560180819>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560180819>.

BETHE, H. A.; SALPETER, E. E. Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems. *In: ATOMS I / Atome I*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1957. P. 88–436. ISBN 978-3-642-45869-9. DOI: 10.1007/978-3-642-45869-9_2. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-642-45869-9_2.

BISHOP, David M.; PIPIN, Janusz. Dipole, quadrupole, octupole, and dipole–octupole polarizabilities at real and imaginary frequencies for H, He, and H_2 and the dispersion-energy coefficients for interactions between them. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 349–361, 1993. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560450403>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560450403>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560450403>.

BISWAS, P K; MUKHERJEE, T; GHOSH, A S. Ground-state Ps formation in esup/sup-Hsub2/subscattering using the FBA. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 24, n. 10, p. 2601–2607, mai. 1991. DOI: 10.1088/0953-4075/24/10/016. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/24/10/016>.

BORONSKI, E.; NIEMINEN, R. M. Electron-positron density-functional theory. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 34, p. 3820–3831, 6 set. 1986. DOI: 10.1103/PhysRevB.34.3820. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.3820>.

BOUFERGUENE, A.; FARES, M.; HOGGAN, P. E. STOP: A Slater-type orbital package for molecular electronic structure determination. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 57, n. 4, p. 801–810, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)57:4<801::AID-QUA27>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)57:4<801::AID-QUA27>3.0.CO;2-0). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291097-461X%281996%2957%3A4%3C801%3A%3AAID-QUA27%3E3.0.CO%3B2-0>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-461X%281996%2957%3A4%3C801%3A%3AAID-QUA27%3E3.0.CO%3B2-0>.

BOYCE, Conal. Using logic to define the Aufbau–Hund–Pauli relation: a guide to teaching orbitals as a single, natural, unfragmented rule-set. **Foundations of Chemistry**, Springer, v. 16, n. 2, p. 93–106, 2014. DOI: 10.1007/s10698-012-9176-7.

BRAGG, Sir Lawrence. The history of X-ray analysis. **Contemporary Physics**, Taylor Francis, v. 6, n. 3, p. 161–171, 1965. DOI: 10.1080/00107516508204350. eprint: <https://doi.org/10.1080/00107516508204350>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00107516508204350>.

BREIDENBACH, M.; FRIEDMAN, J. I.; KENDALL, H. W.; BLOOM, E. D.; COWARD, D. H.; DESTAEBLER, H.; DREES, J.; MO, L. W.; TAYLOR, R. E. Observed Behavior of Highly Inelastic Electron-Proton Scattering. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 23, p. 935–939, 16 out. 1969. DOI: 10.1103/PhysRevLett.23.935. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.23.935>.

BRESCANSIN, L. M.; LEE, M.-T.; MACHADO, L. E. A comparative study on low-energy elastic electron-NH_x (x = 1,2,3) collisions. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 108, n. 13, p. 2312–2317, 2008. DOI:

<https://doi.org/10.1002/qua.21607>. eprint:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.21607>. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.21607>.

BROM, Joseph M. Orbital Configuration: Terms, States, and Configuration State Functions. **Journal of Chemical Education**, v. 95, n. 9, p. 1592–1600, 2018. DOI: 10.1021/acs.jchemed.8b00187. eprint:
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00187>. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00187>.

BROMBERG, J. Philip. Absolute differential cross sections of electrons elastically scattered by the rare gases. I. Small angle scattering between 200 and 700 eV. **The Journal of Chemical Physics**, v. 61, n. 3, p. 963–969, 1974. DOI: 10.1063/1.1682043. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1682043>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1682043>.

BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J.; RATNAVELU, K. Positron Scattering from Molecules: An Experimental Cross Section Compilation for Positron Transport Studies and Benchmarking Theory. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 46, n. 2, p. 023102, 2017. DOI: 10.1063/1.4982827. eprint:
<https://doi.org/10.1063/1.4982827>. Disponível em:
<https://doi.org/10.1063/1.4982827>.

BUCKINGHAM, A. D.; DISCH, R. L.; DUNMUR, D. A. Quadrupole moments of some simple molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 12, p. 3104–3107, 1968. DOI: 10.1021/ja01014a023. eprint:
<https://doi.org/10.1021/ja01014a023>. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/ja01014a023>.

BYRMAN, Carsten P.; LENTHE, Joop H. van. A valence bond study of the oxygen molecule. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 58, n. 4, p. 351–360, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)58:4<351::AID-QUA4>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)58:4<351::AID-QUA4>3.0.CO;2-X). eprint:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291097-461X%281996%2958%3A4%3C351%3A%3AAID-QUA4%3E3.0.CO%3B2-X>. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-461X%281996%2958%3A4%3C351%3A%3AAID-QUA4%3E3.0.CO%3B2-X>.

CALAMINICI, P.; JUG, K.; KÖSTER, A. M. Density functional calculations of molecular polarizabilities and hyperpolarizabilities. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 18, p. 7756–7763, 1998. DOI: 10.1063/1.477421. eprint:

<https://doi.org/10.1063/1.477421>. Disponível em:

<https://doi.org/10.1063/1.477421>.

CANN, Natalie M.; THAKKAR, Ajit J. First Born differential cross-sections for electronic excitation in the helium atom. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 123, n. 2, p. 143–159, 2002. Determination of cross-sections and momentum profiles of atoms, molecules and condensed matter. ISSN 0368-2048. DOI:

[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00016-6](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00016-6). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204802000166>.

CANTON, Sophie E.; PLÉSIAT, Etienne; BOZEK, John D.; RUDE, Bruce S.; DECLEVA, Piero; MARTIN, Fernando. Direct observation of Young's double-slit interferences in vibrationally resolved photoionization of diatomic molecules.

Proceedings of the National Academy of Sciences, National Academy of Sciences, v. 108, n. 18, p. 7302–7306, 2011. ISSN 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1018534108.

CARNAL, O.; MLYNEK, J. Young's double-slit experiment with atoms: A simple atom interferometer. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 66, p. 2689–2692, 21 mai. 1991. DOI: 10.1103/PhysRevLett.66.2689. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.66.2689>.

CARSON, T R. The Vibrational and Rotational Excitation of Molecular Hydrogen by Electron Impact. **Proc. Phys. Soc. A**, IOP Publishing, v. 67, n. 10, p. 909–916, out. 1954. DOI: 10.1088/0370-1298/67/10/308. Disponível em:

<https://doi.org/10.1088/0370-1298/67/10/308>.

CHAMPION, Christophe; HANSSSEN, Jocelyn; D. RIVAROLA, Roberto. Chapter Ten - The First Born Approximation for Ionization and Charge Transfer in Energetic Collisions of Multiply Charged Ions with Water. *In*: BELKIĆ, Dževad (Ed.). **Theory of Heavy Ion Collision Physics in Hadron Therapy**. [S.l.]: Academic Press, 2013. v. 65. (Adv. Quantum Chem.). P. 269–313. DOI:

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396455-7.00010-8>. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123964557000108>.

CHARLTON, M; GRIFFITH, T C; HEYLAND, G R; WRIGHT, G L. Total scattering cross sections for low-energy positrons in the molecular gases H₂, N₂, CO₂, O₂ and CH₄.

Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, IOP Publishing, v. 16, n. 2, p. 323–341, jan. 1983. DOI: 10.1088/0022-3700/16/2/019. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/2/019>.

CHATTERJEE, S; KASTHURIRANGAN, S; KELKAR, A H; STIA, C R; FOJÓN, O A; RIVAROLA, R D; TRIBEDI, L C. Fast-electron impact ionization of molecular hydrogen: energy and angular distribution of double and single differential cross sections and Young-type interference. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 6, p. 065201, mar. 2009. DOI: 10.1088/0953-4075/42/6/065201. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/6/065201>.

CHAUDHURI, Puspitapallab; ADHIKARI, Sadhan K. Close-coupling calculations of positronium formation in positron-helium scattering. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 31, n. 13, p. 3057–3063, jul. 1998. DOI: 10.1088/0953-4075/31/13/022. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/31/13/022>.

CHENG, C.; ZHOU, Y. Optical model for the positronium formation in positron-Mg collision. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 73, p. 024701, 2 fev. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevA.73.024701. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.73.024701>.

CHEREPKOV, N. A. *et al.* Auger decay of $1\sigma_g$ and $1\sigma_u$ hole states of the N_2 molecule. II. Young-type interference of Auger electrons and its dependence on internuclear distance. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 82, p. 023420, 2 ago. 2010. DOI: 10.1103/PhysRevA.82.023420. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.82.023420>.

CHIARI, Luca; ZECCA, Antonio. Recent positron-atom cross section measurements and calculations. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 68, n. 10, p. 297, 2014. DOI: 10.1140/epjd/e2014-50436-4.

CHIARI, Luca; ZECCA, Antonio; GIRARDI, Saverio; TRAINOTTI, Emanuele; GARCIA, Gustavo; BLANCO, Francisco; MCEACHRAN, R P; BRUNGER, M J. Positron scattering from O_2 . **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 45, n. 21, p. 215206, out. 2012. DOI: 10.1088/0953-4075/45/21/215206. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/45/21/215206>.

COHEN, E. Richard; BIRNBAUM, George. 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. DOI: 10.1063/1.434283. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.434283>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.434283>.

COLEMAN, PG; GRIFFITH, TC; HEYLAND, GR; KILLEEN, TL. **Atomic Physics vol4**. [S.l.]: New York: Plenum, 1975.

DABABNEH, M. S.; HSIEH, Y.-F.; KAUPPILA, W. E.; KWAN, C. K.; SMITH, Steven J.; STEIN, T. S.; UDDIN, M. N. Total-cross-section measurements for positron and electron scattering by O₂, CH₄, and SF₆. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 38, p. 1207–1216, 3 ago. 1988. DOI: 10.1103/PhysRevA.38.1207. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.1207>.

DAVISSON, Clinton Joseph; GERMER, Lester Halbert. Reflection of Electrons by a Crystal of Nickel. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, National Academy of Sciences, v. 14, n. 4, p. 317, 1928. DOI: 10.1073/pnas.14.4.317.

DE BROGLIE, Louis. Waves and quanta. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 112, n. 2815, p. 540–540, 1923. DOI: 10.1038/112540a0.

DELLA PICCA, R.; FAINSTEIN, P. D.; DUBOIS, A. Cooper minima and Young-type interferences in the photoionization of H₂⁺. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 84, p. 033405, 3 set. 2011. DOI: 10.1103/PhysRevA.84.033405. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.84.033405>.

DIANA, L. M.; COLEMAN, P. G.; BROOKS, D. L.; PENDLETON, P. K.; NORMAN; M., D. Positronium formation cross sections in He and H₂ at intermediate energies. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 34, p. 2731–2737, 4 out. 1986. DOI: 10.1103/PhysRevA.34.2731. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.34.2731>.

DIERCKSEN, Geerd HF; SADLEJ, Andrzej J. Finite-field many-body perturbation theory IV. Basis set optimization in MBPT calculations of molecular properties. Molecular quadrupole moments. **Theoretica chimica acta**, Springer, v. 63, n. 1, p. 69–82, 1983. DOI: 10.1007/BF00549156.

FERNÁNDEZ RICO, J.; FERNÁNDEZ, J. J.; EMA, I.; LÓPEZ, R.; RAMÍREZ, G. Four-center integrals for Gaussian and exponential functions. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 81, n. 1, p. 16–28, 2001a. DOI:

[https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2001\)81:1<16::AID-QUA5>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2001)81:1<16::AID-QUA5>3.0.CO;2-A). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1097-461X%282001%2981%3A1%3C16%3A%3AAID-QUA5%3E3.0.CO%3B2-A>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-461X%282001%2981%3A1%3C16%3A%3AAID-QUA5%3E3.0.CO%3B2-A>.

FERNÁNDEZ RICO, J.; LÓPEZ, R.; AGUADO, A.; EMA, I.; RAMÍREZ, G. New program for molecular calculations with Slater-type orbitals. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 81, n. 2, p. 148–153, 2001b. DOI:

[https://doi.org/10.1002/1097-461X\(2001\)81:2<148::AID-QUA6>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1097-461X(2001)81:2<148::AID-QUA6>3.0.CO;2-0). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1097-461X%282001%2981%3A2%3C148%3A%3AAID-QUA6%3E3.0.CO%3B2-0>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1097-461X%282001%2981%3A2%3C148%3A%3AAID-QUA6%3E3.0.CO%3B2-0>.

FINNEY, J. L. The complementary use of X-ray and neutron diffraction in the study of crystals. **Acta Crystallographica Section B**, v. 51, n. 4, p. 447–467, ago. 1995. DOI: 10.1107/S0108768195002734. Disponível em:

<https://doi.org/10.1107/S0108768195002734>.

FORD, A. Lewis; BROWNE, J. C. Elastic scattering of electrons by H₂ in the Born approximation. **Chem. Phys. Lett.**, v. 20, n. 3, p. 284–290, 1973. ISSN 0009-2614.

DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(73\)85178-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(73)85178-4). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261473851784>.

GALASSI, M. E.; RIVAROLA, R. D.; FAINSTEIN, P. D.; STOLTERFOHT, N. Young-type interference patterns in electron emission spectra produced by impact of swift ions on H₂ molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 66, p. 052705, 5 nov. 2002. DOI: 10.1103/PhysRevA.66.052705. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.66.052705>.

GAO, Junfang; MADISON, D. H.; PEACHER, J. L. Interference effects for low-energy electron-impact ionization of nitrogen molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 72, p. 032721, 3 set. 2005. DOI: 10.1103/PhysRevA.72.032721.

Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.72.032721>.

GERMANO, José S. E.; LIMA, Marco A. P. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 47, p. 3976–3982, 5 mai. 1993. DOI: 10.1103/PhysRevA.47.3976. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.3976>.

GIANTURCO, Franco; MUKHERJEE, Tapas; PAIOLETTI, P. Positron scattering from polar molecules: Rotovibrationally inelastic collisions with CO targets. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 56, p. 3638–3652, 5 nov. 1997. DOI: 10.1103/PhysRevA.56.3638. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.56.3638>.

GILL, Peter M. W.; HEAD-GORDON, Martin; POPLE, John A. An efficient algorithm for the generation of two-electron repulsion integrals over Gaussian basis functions. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 36, S23, p. 269–280, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560360831>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560360831>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560360831>.

GILL, Peter M. W.; POPLE, John A. The prism algorithm for two-electron integrals. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 40, n. 6, p. 753–772, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560400605>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560400605>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560400605>.

GILL, Peter M.W. Molecular integrals Over Gaussian Basis Functions. *In*: SABIN, John R.; ZERNER, Michael C. (Ed.). [S.l.]: Academic Press, 1994. v. 25. (Adv. Quantum Chem.). P. 141–205. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60019-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60019-2). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065327608600192>.

GORDON, Mark S.; SCHMIDT, Michael W. Chapter 41 - Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. *In*: DYKSTRA, Clifford E.; FRENKING, Gernot; KIM, Kwang S.; SCUSERIA, Gustavo E. (Ed.). **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2005. P. 1167–1189. ISBN 978-0-444-51719-7. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50084-6>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444517197500846>.

GOWOREK, T.; JASIŃSKA, B.; WAWRYSZCZUK, J.; CIESIELSKI, K.; GOWOREK, J. Mesopore characterization by positron annihilation. *In*: UNGER, K.K.; KREYSA, G.; BASELT, J.P. (Ed.). **Characterisation of Porous Solids V**. [S.l.]: Elsevier, 2000. v. 128. (Studies in Surface Science and Catalysis). P. 557–564. DOI:

[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80061-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80061-0). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299100800610>.

GRIBAKIN, G. F.; YOUNG, J. A.; SURKO, C. M. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. **Reviews of Modern Physics**, American Physical Society, v. 82, p. 2557–2607, 3 set. 2010. DOI:

10.1103/RevModPhys.82.2557. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.2557>.

GULL, SF; NORTHOVER, KJE. Detection of hot gas in clusters of galaxies by observation of the microwave background radiation. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 263, n. 5578, p. 572–573, 1976. DOI: <https://doi.org/10.1038/263572a0>.

HASEGAWA, Yuya; SAITOH, Koh; TANAKA, Nobuo; TANIMURA, Shogo; UCHIDA, Masaya. Young's Interference Experiment with Electron Beams Carrying Orbital Angular Momentum. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 82, n. 3, p. 033002, 2013. DOI: 10.7566/JPSJ.82.033002. eprint:

<https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.033002>. Disponível em:

<https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.033002>.

HAYNES, William M. **CRC handbook of chemistry and physics**. boca raton, FL, USA: CRC press, 2014.

HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 28, p. 2151–2156, 4 out. 1983. DOI: 10.1103/PhysRevA.28.2151. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.28.2151>.

JACKIW, Roman. **Intermediate quantum mechanics**. [S.l.]: CRC Press, 2018.

JAIN, Ashok. Low-energy positron-argon collisions by using parameter-free positron correlation polarization potentials. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 41, p. 2437–2444, 5 mar. 1990. DOI: 10.1103/PhysRevA.41.2437. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.41.2437>.

JAIN, Ashok; GIANTURCO, Franco. Low-energy positron collisions with CH_4 and SiH_4 molecules by using new positron polarization potentials. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 24, n. 9, p. 2387, 1991. DOI: 10.1088/0953-4075/24/9/018.

JANSEN, R H J; HEER, F J de; LUYKEN, H J; WINGERDEN, B van; BLAAUW, H J. Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons by helium, neon, argon and molecular nitrogen. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, IOP Publishing, v. 9, n. 2, p. 185–212, fev. 1976. DOI: 10.1088/0022-3700/9/2/009. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3700/9/2/009>.

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

KARLOVETS, D. V.; KOTKIN, G. L.; SERBO, V. G.; SURZHYKOV, A. Scattering of twisted electron wave packets by atoms in the Born approximation. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 95, p. 032703, 3 mar. 2017. DOI: 10.1103/PhysRevA.95.032703. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.95.032703>.

KARWOWSKI, Jacek; BIELÍŃSKA-WAŻ, Dorota; JURKOWSKI, Jacek. Eigenvalues of model Hamiltonian matrices from spectral density distribution moments: The Heisenberg spin Hamiltonian. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 185–193, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1996\)60:1<185::AID-QUA20>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1996)60:1<185::AID-QUA20>3.0.CO;2-D). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291097-461X%281996%2960%3A1%3C185%3A%3AAID-QUA20%3E3.0.CO%3B2-D>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-461X%281996%2960%3A1%3C185%3A%3AAID-QUA20%3E3.0.CO%3B2-D>.

KATO, Tosio. On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. **Commun. Pur. Appl. Math.**, v. 10, n. 2, p. 151–177, 1957. DOI: <https://doi.org/10.1002/cpa.3160100201>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cpa.3160100201>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cpa.3160100201>.

- KAUPPILA, Walter E; STEIN, Talbert S. Comparisons of positron and electron scattering by gases. **Adv. Atom. Mol. Opt. Phys.**, Elsevier, v. 26, p. 1–50, 1989. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1049-250X\(08\)60059-2](https://doi.org/10.1016/S1049-250X(08)60059-2).
- KHAN, Saba N.; JOSHI, Stuti; SENTHILKUMARAN, P. Young's double-slit experiment with vector vortex beams. **Opt. Lett.**, OSA, v. 46, n. 17, p. 4136–4139, set. 2021. DOI: 10.1364/OL.434177. Disponível em: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-46-17-4136>.
- KLASSEN, Stephen. **The photoelectric effect: Reconstructing the story for the physics classroom**. v. 20. [S.l.]: Springer, 2011. P. 719–731. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11191-009-9214-6>.
- KOLOS, W.; ROOTHAAN, C. C. J. Accurate Electronic Wave Functions for the H₂ Molecule. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 32, p. 219–232, 2 abr. 1960. DOI: 10.1103/RevModPhys.32.219. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.32.219>.
- KOLOS, W.; WOLNIEWICZ, L. Polarizability of the Hydrogen Molecule. **The Journal of Chemical Physics**, v. 46, n. 4, p. 1426–1432, 1967. DOI: 10.1063/1.1840870. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1840870>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1840870>.
- KREIDI, K. *et al.* Interference in the Collective Electron Momentum in Double Photoionization of H₂. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 100, p. 133005, 13 abr. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.133005. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.133005>.
- KUNITSKI, Maksim *et al.* Double-slit photoelectron interference in strong-field ionization of the neon dimer. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2019. DOI: 10.1038/s41467-018-07882-8.
- LANGHOFF, Stephen R.; BAUSCHLICHER, Charles W.; CHONG, Delano P. Theoretical study of the effects of vibrational-rotational interactions on the Raman spectrum of N₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 9, p. 5287–5292, 1983. DOI: 10.1063/1.445482. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.445482>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.445482>.

LEE, M.-T.; FUJIMOTO, M.M.; IGA, I. Application of the method of continued fractions to low-energy electron scattering by the hydrogen molecule. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 394, n. 2, p. 117–125, 1997. Proceedings of the Eighth Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry. ISSN 0166-1280. DOI:

[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)04826-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)04826-9). Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128096048269>.

LEVINE, Ira N; BUSCH, Daryle H; SHULL, Harrison. **Quantum chemistry**. [S.l.]: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. v. 6.

LIU, J. W. Elastic scattering of fast electrons by $H_2(^1\Sigma_g^+)$ and $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 32, p. 1384–1394, 3 set. 1985. DOI:

10.1103/PhysRevA.32.1384. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.32.1384>.

LIU, J. W.; SMITH, Vedene H. The differential cross section for elastic scattering of electrons by H_2 in the first Born approximation. **J. Phys. B Atom. Mol. Phys.**, IOP Publishing, v. 6, n. 10, p. 1275–1279, out. 1973. DOI: 10.1088/0022-3700/6/10/001.

Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3700/6/10/001>.

LIU, Shubin. Conditions for accurate description of the electron density of atoms and molecules. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 106, n. 8, p. 1762–1768, 2006. DOI:

<https://doi.org/10.1002/qua.20963>. eprint:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.20963>. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.20963>.

MAGALHÃES, Alexandre L. Gaussian-Type Orbitals versus Slater-Type Orbitals: A Comparison. **J. Chem. Educ.**, v. 91, n. 12, p. 2124–2127, 2014. DOI:

10.1021/ed500437a. eprint: <https://doi.org/10.1021/ed500437a>. Disponível em:

<https://doi.org/10.1021/ed500437a>.

MAIOROVA, A. V.; FRITZSCHE, S.; MÜLLER, R. A.; SURZHYKOV, A. Elastic scattering of twisted electrons by diatomic molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 98, p. 042701, 4 out. 2018. DOI: 10.1103/PhysRevA.98.042701.

Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.98.042701>.

MANDAL, P; GUHA, S. Model potential approach for positron-atom collisions. II. Positronium formation in excited ns states in Na, K, Rb and Cs using the first Born approximation. **J. Phys. B: At. Mol. Phys.**, IOP Publishing, v. 13, n. 9, p. 1937–1946,

mai. 1980. DOI: 10.1088/0022-3700/13/9/022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1088/0022-3700/13/9/022>.

MARJANOVIĆ, Srdjan; BANKOVIĆ, Ana; CASSIDY, David; COOPER, Ben; DELLER, Adam; DUJKO, Sasa; PETROVIĆ, Zoran Lj. A CF₄based positron trap. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 49, n. 21, p. 215001, out. 2016. DOI: 10.1088/0953-4075/49/21/215001. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/21/215001>.

MARLER, Joan Phyllis. **New results for positron scattering from noble gas atoms and diatomic molecules**. [S.l.]: University of California, San Diego, 2005.

MASSEY, HS; BURHOP, EHS; GILBODY, HB. **Electronic and Ionic Impact Phenomena, vol. 2, Clarendon**. [S.l.]: Oxford, 1969.

MAZUR, Grzegorz; MAKOWSKI, Marcin; ŁAZARSKI, Roman; WŁODARCZYK, Radosław; CZAJKOWSKA, Ewa; GLANOWSKI, Michał. Automatic code generation for quantum chemistry applications. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 116, n. 18, p. 1370–1381, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.25187>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.25187>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.25187>.

MCCONKEY, J W; PRESTON, J A. Differential elastic scattering of electrons by the rare gases. I. Helium. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics**, IOP Publishing, v. 8, n. 1, p. 63–74, jan. 1975. DOI: 10.1088/0022-3700/8/1/012. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0022-3700/8/1/012>.

MCEACHRAN, R P; STAUFFER, A D. Positronium formation in the noble gases. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 46, n. 7, p. 075203, mar. 2013. DOI: 10.1088/0953-4075/46/7/075203. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/46/7/075203>.

MCLEAN, A. D.; YOSHIMINE, M. Molecular Properties Which Depend on the Square of the Electronic Coordinates; H₂ and NNO. **The Journal of Chemical Physics**, v. 45, n. 10, p. 3676–3681, 1966. DOI: 10.1063/1.1727387. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1727387>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1727387>.

- MEDVED, Miroslav; URBAN, Miroslav; KELLO, Vladimir; DIERCKSEN, Geerd H.F. Accuracy assessment of the ROHF — CCSD(T) calculations of static dipole polarizabilities of diatomic radicals: O₂, CN, and NO. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 547, n. 1, p. 219–232, 2001. ISSN 0166-1280. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00472-9](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00472-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128001004729>.
- MELTZER, T; TENNYSON, J; MAŠIN, Z; ZAMMIT, M C; SCARLETT, L H; FURSA, D V; BRAY, I. Benchmark calculations of electron impact electronic excitation of the hydrogen molecule. **J. Phys. B: At. Mol. Phys.**, IOP Publishing, v. 53, n. 14, p. 145204, jun. 2020. DOI: 10.1088/1361-6455/ab8c58. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab8c58>.
- MINAEV, B. F. Intensities of spin-forbidden transitions in molecular oxygen and selective heavy-atom effects. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 367–374, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560170219>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560170219>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560170219>.
- MINTMIRE, J. W. LCAO methods in the X_α formalism: A comparison of results for the F₂ molecule. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 16, S13, p. 163–168, 1979. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560160817>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560160817>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560160817>.
- MISRA, Deepankar; KELKAR, A.; KADHANE, U.; KUMAR, Ajay; TRIBEDI, Lokesh C.; FAINSTEIN, P. D. Influence of Young-type interference on the forward-backward asymmetry in electron emission from H₂ in collisions with 80–MeV bare C ions. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 74, p. 060701, 6 dez. 2006. DOI: 10.1103/PhysRevA.74.060701. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.74.060701>.
- MIYAGI, Haruhide; MORISHITA, Toru; WATANABE, Shinichi. Electron scattering and photoionization of one-electron diatomic molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 85, p. 022708, 2 fev. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevA.85.022708. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.85.022708>.
- MOISEWITSCH, B. L.; WILLIAMS, A.; BATES, David Robert. The elastic scattering of fast electrons and positrons by hydrogen and helium atoms. **Proceedings of the**

Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v. 250, n. 1262, p. 337–345, 1959. DOI: 10.1098/rspa.1959.0067. eprint:

<https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rspa.1959.0067>.

Disponível em:

<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1959.0067>.

MOORE, P. B. Small-angle scattering. Information content and error analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 13, n. 2, p. 168–175, abr. 1980. DOI:

10.1107/S002188988001179X. Disponível em:

<https://doi.org/10.1107/S002188988001179X>.

MOSTAFANEJAD, Mohammad. Basics of the spin Hamiltonian formalism.

International Journal of Quantum Chemistry, v. 114, n. 22, p. 1495–1512, 2014.

DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.24721>. eprint:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.24721>. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.24721>.

MUKHERJEE, Tapas; GHOSH, Arnab. Total and rotational cross sections in $e^+ - O_2$ scattering. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 29, n. 11, p. 2347–2353, jun. 1996. DOI: 10.1088/0953-4075/29/11/022.

Disponível em: <https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F29%2F11%2F022>.

MUKHERJEE, Tapas; GHOSH, Arnab; JAIN, Ashok. Low-energy positron collisions with H_2 and N_2 molecules by using a parameter-free positron-correlation-polarization potential. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 43, p. 2538–2541, 5 mar. 1991. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.2538. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.43.2538>.

MULLIN, S.K.; HUSSEIN, E.M.A. A compton-scatter spectrometry technique for flaw detection. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 353, n. 1, p. 663–667, 1994. ISSN 0168-9002. DOI:

[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)91746-9](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)91746-9). Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168900294917469>.

NEWTON, RG. **Scattering Theory of Waves and Particles Springer**. [S.l.: s.n.], 1982.

NORTH, Sasha Caroen Brookhouse. **Interactions between oxygen molecules, for atmospheric applications**. [S.l.]: Michigan State University, 2016.

NUSSENZVEIG, H. Moysés. The Theory of the Rainbow. **Scientific American**, Scientific American, a division of Nature America, Inc., v. 236, n. 4, p. 116–128, 1977. ISSN 00368733, 19467087. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/24953986>. Acesso em: 11 set. 2022.

OATLEY, C. W. The early history of the scanning electron microscope. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 2, r1–r13, 1982. DOI: 10.1063/1.331666. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.331666>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.331666>.

OSSIKOVSKI, Razvigor; ARTEAGA, Oriol; VIZET, Jérémy; GARCIA-CAUREL, Enric. On the equivalence between Young's double-slit and crystal double-refraction interference experiments. **J. Opt. Soc. Am. A**, OSA, v. 34, n. 8, p. 1309–1314, ago. 2017. DOI: 10.1364/JOSAA.34.001309. Disponível em: <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-34-8-1309>.

OZER, Zehra Nur; CHALUVADI, Hari; ULU, Melike; DOGAN, Mevlut; AKTAS, Bekir; MADISON, Don. Young's double-slit interference for quantum particles. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 87, p. 042704, 4 abr. 2013. DOI: 10.1103/PhysRevA.87.042704. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.042704>.

PRZYBYLA, D. A.; ADDO-ASAH, W.; KAUPPILA, W. E.; KWAN, C. K.; STEIN, T. S. Measurements of differential cross sections for positrons scattered from N₂, CO, O₂, N₂O, and CO₂. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 60, p. 359–363, 1 jul. 1999. DOI: 10.1103/PhysRevA.60.359. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.60.359>.

RAAB, C. GRAHAM D. A. IMRIE R. E. Measurement of the electric quadrupole moments of CO₂, CO, N₂, Cl₂ and BF₃. **Molecular Physics**, Taylor Francis, v. 93, n. 1, p. 49–56, 1998. DOI: 10.1080/002689798169429. eprint: <https://doi.org/10.1080/002689798169429>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/002689798169429>.

REETH, P Van; HUMBERSTON, J W. Elastic scattering and positronium formation in low-energy positron-helium collisions. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and**

Optical Physics, IOP Publishing, v. 32, n. 15, p. 3651–3667, ago. 1999. DOI: 10.1088/0953-4075/32/15/303. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/32/15/303>.

RESCIGNO, T. N.; MCCURDY, C. W.; MCKOY, V. Low-energy e^- -H₂ elastic cross sections using discrete basis functions. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 11, p. 825–829, 3 mar. 1975. DOI: 10.1103/PhysRevA.11.825. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.11.825>.

RIBEIRO, E.M.S.; MACHADO, L.E.; LEE, M.-T.; BRESCANSIN, L.M. Application of the method of continued fractions to electron scattering by polyatomic molecules. **Computer Physics Communications**, v. 136, n. 1, p. 117–125, 2001. ISSN 0010-4655. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(01\)00151-5](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(01)00151-5). Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465501001515>.

ROSS, R. R.; FABIAN, A. C.; MINESHIGE, S. The spectra of accretion discs in active galactic nuclei. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 258, n. 1, p. 189–197, set. 1992. ISSN 0035-8711. DOI: 10.1093/mnras/258.1.189. eprint: <https://academic.oup.com/mnras/article-pdf/258/1/189/2897441/mnras258-0189.pdf>. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/mnras/258.1.189>.

SAHA, B. C.; ROY, P. K. Positronium formation into arbitrary excited states in e^+ -H scattering. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 30, p. 2980–2987, 6 dez. 1984. DOI: 10.1103/PhysRevA.30.2980. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.2980>.

SALVAT, Francesc. Elastic scattering of fast electrons and positrons by atoms. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 43, p. 578–581, 1 jan. 1991. DOI: 10.1103/PhysRevA.43.578. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.43.578>.

SALVAT, Francesc; MARTINEZ, J. D.; MAYOL, R.; PARELLADA, J. Analytical Dirac-Hartree-Fock-Slater screening function for atoms ($Z=1-92$). **Physical Review A**, American Physical Society, v. 36, p. 467–474, 2 jul. 1987. DOI: 10.1103/PhysRevA.36.467. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.36.467>.

SARKAR, Kalpana; SAHA, B. C.; GHOSH, Arnab. Elastic Scattering of Electrons and Positrons by Lithium Atoms. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 8,

p. 236–243, 1 jul. 1973. DOI: 10.1103/PhysRevA.8.236. Disponível em:
<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.8.236>.

SCHMIDT, L. Ph. H.; SCHÖSSLER, S.; AFANEH, F.; SCHÖFFLER, M.; STIEBING, K. E.; SCHMIDT-BÖCKING, H.; DÖRNER, R. Young-Type Interference in Collisions between Hydrogen Molecular Ions and Helium. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 101, p. 173202, 17 out. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.173202. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.173202>.

SCHMIDT, Michael W. *et al.* General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993. DOI: 10.1002/jcc.540141112. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.540141112>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.540141112>.

SCHOUTEN, H. F. *et al.* Plasmon-Assisted Two-Slit Transmission: Young's Experiment Revisited. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 94, p. 053901, 5 fev. 2005. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.053901. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.94.053901>.

SEIDEL, Eliton P; BARP, Marcos V.; TENFEN, Wagner; ARRETCHE, Felipe. Elastic scattering and rotational excitation of Li₂ by positron impact. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Elsevier, v. 227, p. 9–14, 2018. DOI: 10.1016/j.elspec.2018.06.001.

SEIFERT, J.; WINTER, H. Young-Type Interference for Scattering of Fast Helium Atoms from an Oxygen Covered Mo(112) Surface. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 108, p. 065503, 6 fev. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.065503. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.065503>.

SHAW, Robert A. The completeness properties of Gaussian-type orbitals in quantum chemistry. **Int. J. Quantum Chem.**, v. 120, n. 17, e26264, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.26264>. eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.26264>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.26264>.

SLATER, J. C. Atomic Shielding Constants. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 36, p. 57–64, 1 jul. 1930. DOI: 10.1103/PhysRev.36.57. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.57>.

SPELSBERG, Dirk; MEYER, Wilfried. Static dipole polarizabilities of N₂, O₂, F₂, and H₂O. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 2, p. 1282–1288, 1994. DOI: 10.1063/1.467820. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.467820>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.467820>.

SRIVASTAVA, M. K.; TRIPATHI, A. N.; LAL, Mohan. Exchange effects in the independent-atom model of electron-molecule scattering. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 18, p. 2377–2378, 5 nov. 1978. DOI: 10.1103/PhysRevA.18.2377. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.18.2377>.

STOLTERFOHT, N. *et al.* Evidence for Interference Effects in Electron Emission from H₂ Colliding with 60MeV/u Kr³⁴⁺ Ions. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 87, p. 023201, 2 jun. 2001. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.023201. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.023201>.

STOLTERFOHT, N. *et al.* Interference effects in electron emission from H₂ by 68-MeV/u Kr³³⁺ impact: Dependence on the emission angle. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 67, p. 030702, 3 mar. 2003. DOI: 10.1103/PhysRevA.67.030702. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.67.030702>.

SULLIVAN, J P; MAKOCHEKANWA, C; JONES, A; CARADONNA, P; BUCKMAN, S J. High-resolution, low-energy positron scattering from helium: measurements of the total scattering cross section. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 8, p. 081001, abr. 2008. DOI: 10.1088/0953-4075/41/8/081001. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/41/8/081001>.

SUNDHOLM, Dage; PYYKKÖ, Pekka; LAAKSONEN, Leif. Two-dimensional, fully numerical molecular calculations. **Molecular Physics**, Taylor Francis, v. 56, n. 6, p. 1411–1418, 1985. DOI: 10.1080/00268978500103131. eprint: <https://doi.org/10.1080/00268978500103131>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00268978500103131>.

- SURAL, D.P.; MUKHERJEE, S.C. Electron capture by positrons from molecular hydrogen. **Physica**, v. 49, n. 2, p. 249–260, 1970. ISSN 0031-8914. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(70\)90174-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(70)90174-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891470901746>.
- SURKO, C M; GRIBAKIN, G F; BUCKMAN, S J. Low-energy positron interactions with atoms and molecules. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 6, r57–r126, mar. 2005. DOI: 10.1088/0953-4075/38/6/r01. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/38/6/r01>.
- TAKATSUKA, Kazuo; MCKOY, Vincent. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 24, p. 2473–2480, 5 nov. 1981. DOI: 10.1103/PhysRevA.24.2473. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.24.2473>.
- TAKATSUKA, Kazuo; MCKOY, Vincent. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 30, p. 1734–1740, 4 out. 1984. DOI: 10.1103/PhysRevA.30.1734. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.30.1734>.
- TENFEN, Wagner; BARP, Marcos V.; ARRETCHE, Felipe. Low-energy elastic scattering of positrons by O₂. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 99, p. 022703, 2 fev. 2019. DOI: 10.1103/PhysRevA.99.022703. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.99.022703>.
- TENFEN, Wagner; BARP, Marcos V.; ARRETCHE, Felipe. Low-energy positron scattering from C₂H₂. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 74, n. 2, p. 1–6, 2020. DOI: 10.1140/epjd/e2020-100439-5.
- TENFEN, Wagner; MAZON, Kahio; MICHELIN, Sergio; ARRETCHE, Felipe. Low-energy elastic positron cross sections for H₂ and N₂ using an ab initio target polarization. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 86, p. 042706, 4 out. 2012. DOI: 10.1103/PhysRevA.86.042706. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.86.042706>.
- TENFEN, Wagner; SEIDEL, Eliton P.; BARP, Marcos V.; ARRETCHE, Felipe. Higher order polarizabilities and the positron forward scattering problem: Convergence between calculated and measured cross sections in the very low energy regime.

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, v. 255, p. 147160, 2022. ISSN 0368-2048. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147160>.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204822000032>.

THAKKAR, Ajit J.; TRIPATHI, A. N.; SMITH, Vedene H. Molecular x-ray- and electron-scattering intensities. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 29, p. 1108–1113, 3 mar. 1984. DOI: 10.1103/PhysRevA.29.1108. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.29.1108>.

TRUHLAR, Donald G. Vibrational matrix elements of the quadrupole moment functions of H₂, N₂ and CO. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 6, n. 5,

p. 975–988, 1972. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560060515>. eprint:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560060515>. Disponível

em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560060515>.

TUAN, T. F.; GERJUOY, E. Charge Transfer in Molecular Hydrogen. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 117, p. 756–763, 3 fev. 1960. DOI:

10.1103/PhysRev.117.756. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.117.756>.

VOITKIV, A. B.; NAJJARI, B.; FISCHER, D.; ARTEMYEV, A. N.; SURZHYKOV, A.

Young-Type Interference in Projectile-Electron Loss in Energetic Ion-Molecule

Collisions. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 106, p. 233202, 23 jun. 2011. DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.233202. Disponível em:

<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.233202>.

WEINBERGER, Peter; KONOWALOW, Daniel D. A study of the ground states of N₂, O₂, and F₂ and their ESCA spectra by the multiple scattering $X\alpha$ method.

International Journal of Quantum Chemistry, v. 7, S7, p. 353–367, 1973. DOI:

<https://doi.org/10.1002/qua.560070743>. eprint:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560070743>. Disponível

em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560070743>.

YANG, Ciann-Dong; SU, Kuan-Chang. Reconstructing interference fringes in slit

experiments by complex quantum trajectories. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 113, n. 9, p. 1253–1263, 2013. DOI:

<https://doi.org/10.1002/qua.24269>. eprint:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.24269>. Disponível em:
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.24269>.

YOUNG, Andrew T. Rayleigh scattering. **Physics Today**, v. 35, n. 1, p. 42–48, 1982. DOI: 10.1063/1.2890003. eprint: <https://doi.org/10.1063/1.2890003>. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.2890003>.

YOUNG, Thomas. I. The Bakerian Lecture. Experiments and calculations relative to physical optics. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 94, p. 1–16, 1804. DOI: 10.1098/rstl.1804.0001. eprint: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rstl.1804.0001>. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rstl.1804.0001>.

ZAMMIT, Mark C.; FURSA, Dmitry V.; BRAY, Igor. Convergent-close-coupling formalism for positron scattering from molecules. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 87, p. 020701, 2 fev. 2013. DOI: 10.1103/PhysRevA.87.020701. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.87.020701>.

ZANIN, Guilherme Luiz; TENFEN, Wagner; ARRETCHE, Felipe. Rotational excitation of H₂ by positron impact in adiabatic rotational approximation. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 70, n. 9, p. 1–10, 2016. DOI: 10.1140/epjd/e2016-70103-0.

ZEILINGER, Anton; GÄHLER, Roland; SHULL, C. G.; TREIMER, Wolfgang; MAMPE, Walter. Single- and double-slit diffraction of neutrons. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 60, p. 1067–1073, 4 out. 1988. DOI: 10.1103/RevModPhys.60.1067. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.60.1067>.

ZEISS, G.D.; MEATH, William J. Dispersion energy constants $C_6(A, B)$, dipole oscillator strength sums and refractivities for Li, N, O, H₂, N₂, O₂, NH₃, H₂O, NO and N₂O. **Molecular Physics**, Taylor Francis, v. 33, n. 4, p. 1155–1176, 1977. DOI: 10.1080/00268977700100991. eprint: <https://doi.org/10.1080/00268977700100991>. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00268977700100991>.

ZEROKA, Daniel. Variation of the polarizability of the hydrogen molecule ion and the hydrogen molecule with internuclear separation. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 91–95, 1974. DOI: <https://doi.org/10.1002/qua.560080110>. eprint:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.560080110>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.560080110>.

ZHANG, Rui; BALUJA, Kasturi Lal; FRANZ, Jan; TENNYSON, Jonathan. Positron collisions with molecular hydrogen: cross sections and annihilation parameters calculated using the R/i-matrix with pseudo-states method. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 44, n. 3, p. 035203, jan. 2011. DOI: 10.1088/0953-4075/44/3/035203. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-4075/44/3/035203>.

Apêndices

APÊNDICE A – ORBITAIS MOLECULARES E LIMIARES ENERGÉTICOS

A.1 ORBITAIS ATÔMICOS E MOLECULARES

Em química quântica, diz-se que um orbital é simplesmente uma função de onda de um elétron, ou seja, uma construção matemática. Os orbitais atômicos (OAs), que representam a localização mais provável de um elétron em um átomo, possuem a seguinte nomenclatura relativa aos níveis energéticos, por exemplo para o $1s^2$: 1 pelo fato de este orbital estar no nível energético mais próximo do núcleo, s representa o formato do orbital e 2 a ocupação. A densidade de probabilidade relacionada a este orbital $1s$ é representada pela figura 14a, lembrando que cada orbital pode ser ocupado por dois elétrons seguindo o princípio de Aufbau, também conhecido como diagrama de Linus Pauling. O orbital atômico $2s$ também possui simetria esférica, porém a densidade de probabilidade é constituída de duas “cascas” esféricas concêntricas. A figura 14b ilustra esta probabilidade.

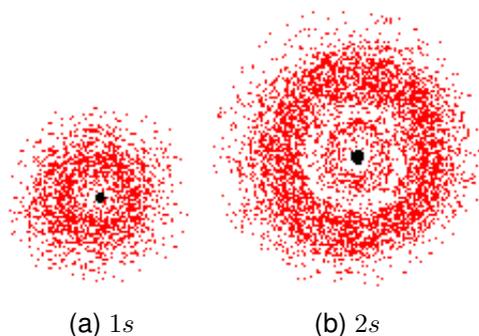


Figura 14 – Os orbitais atômicos $1s$ e $2s$ são representados. A região vermelha representa a densidade de probabilidade de localização eletrônica.

O orbital atômico $2p$ possui formato de alçare e é triplamente degenerados ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$). Por conveniência, a nomenclatura representa a orientação destes OAs em um sistema cartesiano, que são ortogonais entre si. Este é mostrado na figura Figura 15. A nomenclatura é oriunda de linhas espectroscópicas de metais alcalinos: s , p , d e f , do inglês *sharp*, *principal*, *diffuse*, e *fundamental*. Esta representação alfabética segue (a partir da letra “f”) excetuando “j” (LEVINE *et al.*, 2009).



Figura 15 – Densidade de probabilidade eletrônica para o orbital atômico $2p_i$, que possui orientação \hat{i} . A região vermelha representa a densidade de probabilidade.

A partir da descrição de OAs, a representação de orbitais para uma molécula pode ser dada pela combinação linear destes. A grande maioria dos cálculos de primeiros princípios, funcional de densidade, teoria de orbitais moleculares semi-empírica, de campos de força ou até o entendimento qualitativo da química é fundamentado no conceito de que os orbitais de uma dada molécula podem ser construído a partir dos orbitais dos átomos constituintes.

A combinação linear de OAs $1s$ dá origem a dois moleculares: $\sigma_g 1s = 1s + 1s$ e $\sigma_u^* 1s = 1s - 1s$. A nomenclatura vem do fato de o orbital molecular (OM) sigma (σ) parecer-se com o (s) quando visto ao longo do eixo da ligação química. Os índices g e u ¹ advém do alemão *gerade* (par) e *ungerade* (ímpar), devido à característica da combinação linear aditiva e destrutiva. Exatamente por esta peculiaridade, por vezes são chamados de ligantes e anti-ligantes. Esta combinação linear que origina os OMs do tipo σ é representado na figura 16a.

¹ Existem variações de nomenclaturas. Por vezes os índices g e u são suprimidos, mantendo-se somente o “asterisco” para simbolizar o anti-ligante.

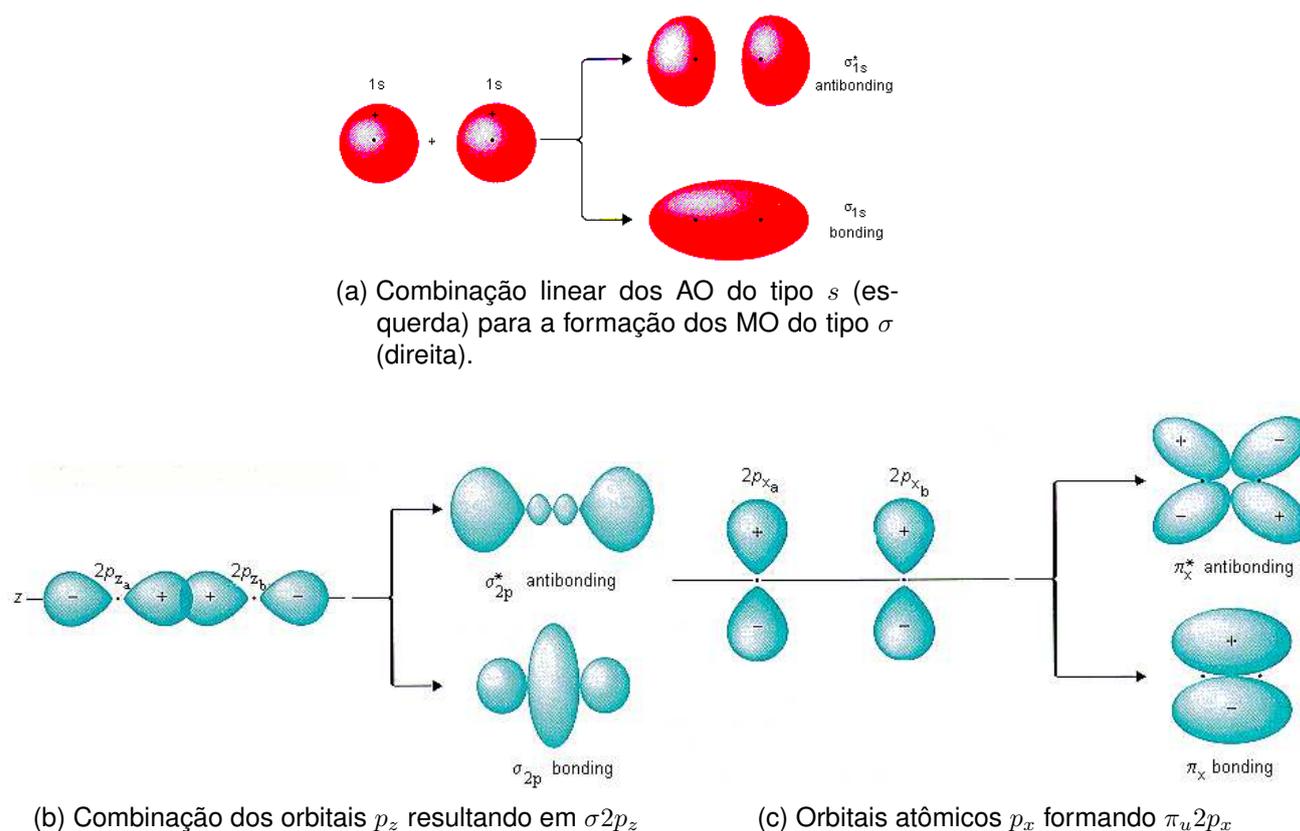


Figura 16 – Combinação linear de orbitais atômicos para construção de orbitais moleculares.

A respeito dos OAs $2p$ ($2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$), caso seja definido o eixo \hat{z} como o eixo da ligação molecular, teremos uma combinação (*head-to-head*) dos $2p_z$ gerando os OMs $\sigma_g 2p_z$ e $\sigma_u^* 2p_z$, representado pela figura 16b. Já a combinação dos $2p_x$ é representada pela figura 16c. Tal arranjo dá origem a $\pi_g 2p_x$ e $\pi_u^* 2p_x$. Os OMs do tipo π possuem esta nomenclatura porque quando vistos ao longo do eixo de ligação \hat{z} são semelhantes os OAs tipo p . É importante notar que como não existe diferença energética entre os OAs $2p_x$ e $2p_y$, os pares de OMs $\pi_g 2p_x$ e $\pi_g 2p_y$, e $\pi_u^* 2p_x$ e $\pi_u^* 2p_y$ são degenerados.

A configuração de OMs do oxigênio molecular, na camada de valência, é constituída pela combinação de OAs do tipo $2p$, o qual dá origem a dois OMs anti-ligantes π . De acordo com a regra de Hund, estes dois incompletos terão menor energia se os dois elétrons estiverem em configuração de spins paralelos, ou seja, este é o estado de menor energia para o sistema. Apesar disto, diz-se que o O_2 possui três estados eletrônicos fundamentais, da notação espectroscópica: estado tripleto ${}^3\Sigma_g^-$, estado singleto ${}^1\Sigma_g^+$, ambos de camada aberta, e o singleto ${}^1\Delta_g$ de camada fechada, como visto na figura 17. Apesar desta concepção de três estados fundamentais, os dois últimos tem tempos de vida muito menores, desta forma, na prática, o estado ${}^3\Sigma_g^-$ é o considerado estado fundamental.

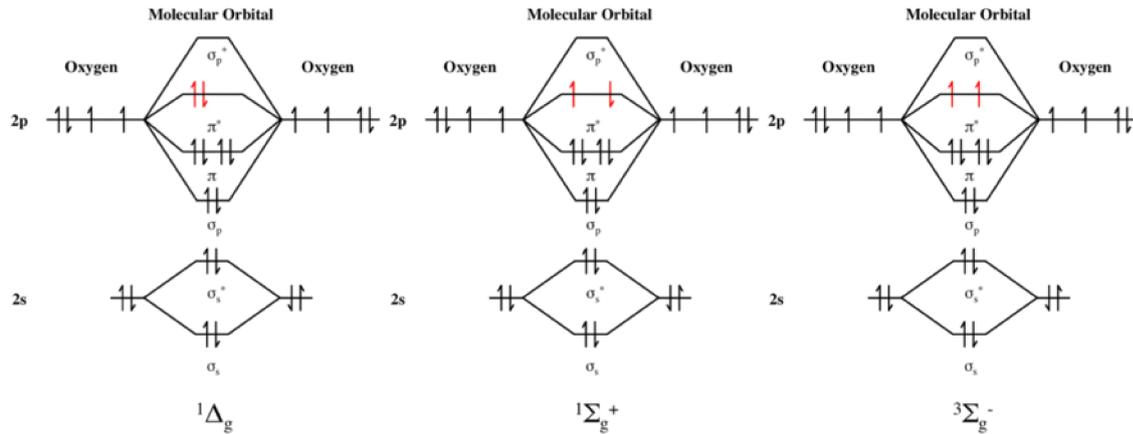


Figura 17 – Três estados possíveis para a configuração de menor energia eletrônica: estado tripleto $3\Sigma_g^-$ é o estado fundamental (direita), estado singleto $1\Delta_g$ (esquerda) é o estado excitado mais baixo em energia (+0.97625 eV) e finalmente o estado singleto $1\Sigma_g^+$ (centro) é o mais energético (+1.62 eV) dos três porém com menor tempo de vida. Os dois últimos são chamados de estados metaestáveis.

A.2 LIMIARES ENERGÉTICOS PARA O₂

Na tabela abaixo encontram-se informações de abertura de canais para formação de positrônio², excitação eletrônica e ionização, para a molécula de oxigênio.

Tabela 8 – Limiares para O₂

formação Ps (eV)	excitação eletrônica (eV)	ionização (eV)
5.4	7.05	12.2

² Importante lembrar que o positrônio existe em duas configurações: O estado Singleto, chamado de para-Ps (p-Ps), total spin $S = 0$, com meia vida de $1.25 \times 10^{-10} s$; o estado tripleto, chamado de orto-Ps (o-Ps), total spin $S = 1$, possui meia vida de $1.4 \times 10^{-7} s$ (GOWOREK *et al.*, 2000).

APÊNDICE B – REPRESENTAÇÃO DO POTENCIAL COULOMBIANO NO ESPAÇO DE MOMENTO

O potencial Coulombiano, usualmente descrito no espaço de posição, pode ser apresentado, também, no espaço de momentos, como visto abaixo.

$$\frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}|} = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}}. \quad (86)$$

A representação do potencial Coulombiano no espaço de momento passa pela definição de um vetor auxiliar \vec{p} , que de fato não possui interpretação física definida.

Esta integral é denominada como integral de Dirichlet, porém é pouco comentada nas bibliografias da área. Na verdade, a referência desta expressão é o trabalho de Bethe e Salpeter (BETHE; SALPETER, 1957) (seção II-b página 266), porém, neste livro ela é somente usada como uma ferramenta matemática, sem qualquer verificação. Outros trabalhos que a utilizam, simplesmente citam o referido livro.

Uma das formas de constatação desta igualdade é através da expansão direta das ondas planas. Observando-se o lado direito da equação, aplicando a expansão da onda plana

$$e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}} = 4\pi \sum_{lm} (i)^l j_l(px) Y_l^m(\hat{p}) Y_l^{*m}(\hat{x}),$$

temos,

$$\begin{aligned} I &= \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} e^{i\vec{p}\cdot\vec{x}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} \\ &= (4\pi)^2 \int \frac{d^3\vec{p}}{p^2} \sum_{lm} (i)^l j_l(px) Y_l^m(\hat{p}) Y_l^{*m}(\hat{x}) \sum_{\lambda\mu} (-i)^\lambda j_\lambda(pr) Y_\lambda^{\mu*}(\hat{p}) Y_\lambda^\mu(\hat{r}) \\ &= (4\pi)^2 \sum_{lm} \sum_{\lambda\mu} \frac{(i)^l}{(i)^\lambda} Y_l^{*m}(\hat{x}) Y_\lambda^\mu(\hat{r}) \int dp j_l(px) j_\lambda(pr) \int d\hat{p} Y_l^m(\hat{p}) Y_\lambda^{\mu*}(\hat{p}), \quad (87) \end{aligned}$$

considerando a ortogonalidade dos harmônicos esféricos e a integral do produto de duas funções esféricas de Bessel com mesma ordem, *i.e.*,

$$\int_0^\infty dp j_l(px) j_l(pr) = \frac{\pi}{2(2l+1)} \frac{[\min(x, r)]^l}{[\max(x, r)]^{l+1}},$$

onde *min* e *max* simbolizam o menor e maior valor entre *x* e *r*, obtemos:

$$\begin{aligned} I &= (4\pi)^2 \sum_{lm} \frac{\pi}{2(2l+1)} \frac{[\min(x, r)]^l}{[\max(x, r)]^{l+1}} Y_l^{*m}(\hat{x}) Y_l^m(\hat{r}) \\ &= 4\pi \sum_l \frac{\pi}{2} \frac{[\min(x, r)]^l}{[\max(x, r)]^{l+1}} P_l(\hat{x} \cdot \hat{r}), \end{aligned}$$

considerando o produto dos harmônicos esféricos

$$\sum_m Y_l^{*m}(\hat{x}) Y_l^m(\hat{r}) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\hat{x} \cdot \hat{r}).$$

Observando a função geradora dos polinômios de Hermite,

$$\frac{1}{\sqrt{1-2at+t^2}} = \sum_l P_l(a)t^l,$$

a integral (87) resume-se a:

$$\begin{aligned} I &= 4\pi \sum_l \frac{\pi}{2} \frac{[\min(x,r)]^l}{[\max(x,r)]^{l+1}} P_l(\hat{x} \cdot \hat{r}) = 2\pi^2 \frac{1}{\max(x,r)} \sum_l P_l(\hat{x} \cdot \hat{r}) \left(\frac{\min(x,r)}{\max(x,r)} \right)^l \\ &= 2\pi^2 \frac{1}{\max(x,r)} \frac{1}{\sqrt{1 - 2\frac{\min(x,r)}{\max(x,r)} \hat{x} \cdot \hat{r} + \left(\frac{\min(x,r)}{\max(x,r)} \right)^2}} \\ &= 2\pi^2 \frac{1}{|\vec{x} - \vec{r}|}. \end{aligned} \tag{88}$$

Comparando o resultado (88) com a relação (86), verifica-se a igualdade.