



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

Letícia Martendal

**Excitações eletrônicas e vibracionais de átomos e moléculas por impacto
de elétrons e pósitrons**

Florianópolis

2023

Letícia Martendal

**Excitações eletrônicas e vibracionais de átomos e moléculas por impacto
de elétrons e pósitrons**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutora em Física Atômica e Molecular.

Orientador: Prof. Luis Guilherme de Carvalho
Rego, Dr.
Coorientador: Prof. Kahio Tiberio Mazon, Dr.

Florianópolis

2023

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

Martendal, Leticia

Excitações eletrônicas e vibracionais de átomos e moléculas por impacto de elétrons e pósitrons / Leticia Martendal ; orientador, Luis Guilherme de Carvalho Rego, coorientador, Kahio Tiberio Mazon, 2023.

133 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Física, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Física. 2. Física atômica e molecular. 3. Espalhamento dependente do tempo. 4. Excitação vibracional. 5. Excitação eletrônica. I. Rego, Luis Guilherme de Carvalho. II. Mazon, Kahio Tiberio. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

Letícia Martendal

**Excitações eletrônicas e vibracionais de átomos e moléculas por impacto
de elétrons e pósitrons**

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

Prof. Kahio Tiberio Mazon, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Wagner Tenfen, Dr.
Universidade Federal de Pelotas

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

Prof. Maurício Girardi Schappo, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Graziâni Candiotto, Dr.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

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

Paulo Henrique Souto Ribeiro
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Física

Prof. Luis Guilherme de Carvalho Rego, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023.

Dedico ao meu filho, Horácio, que me faz, diariamente, contemplar a sua experimentação do mundo.

AGRADECIMENTOS

Esta tese de doutorado foi produzida com muito esforço e dedicação, e teve o apoio de algumas personagens importantes. A elas devo meus agradecimentos.

Agradeço ao meu orientador oficial, Luis Guilherme de Carvalho Rego, por ser muito solidário com os estudantes e comprometido com a ciência. E agradeço, de modo especial, ao meu coorientador - porém orientador efetivamente -, Kahio Tiberio Mazon, por me entusiasmar desde o mestrado a fazer física teórica usando primeiros princípios, e por ser o cérebro desta pesquisa.

Ao Horácio, meu filho, nascido durante o doutorado: nem tudo que faço é por ti, pois não posso te atribuir o peso das minhas escolhas, mas, certamente, tudo se tornou mais agradável e surpreendente depois da tua chegada.

Agradeço e também dedico ao Marcos, esposo e companheiro, pelo amor incondicional, em seu total significado, e pela lealdade de sempre. Estive presente em todos os agradecimentos, desde o início da minha vida acadêmica.

Aos meus irmãos, especialmente minhas irmãs, Laís e Lívia, que fizeram parte da moldagem da minha personalidade, e me tornaram uma pessoa mais sensível e sábia; e ao Willian pelo suporte desde a graduação.

À minha mãe, Édna Aparecida Pelegrini Martendal, *in memoriam*, por ser, ainda hoje, um alicerce. Desconheço alguém que falasse com mais orgulho da sua filha doutoranda em física.

Tenho algumas pessoas maravilhosas em minha vida: minha tia Elis, que é suporte fraterno e emocional desde sempre, e ainda mais após o falecimento da minha mãe; minha sogra, Roseli, contribuiu de maneira imensurável durante meu pós-parto, sendo uma avó zelosa e carinhosa para o meu filho, e uma quase mãe para mim; minha avó Maria de Lourdes, falecida durante a pandemia de Covid-19, e que me foi um exemplo de mulher que lutou contra a opressão do patriarcado; meus cunhados, André e Antônio, trouxeram muita alegria para essa caminhada, e completam majestosamente a família de intelectuais e professores.

Muitas outras pessoas contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho, enriquecendo o processo, e sou grata a todas.

A presente tese foi realizada com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).

“A educação é um ato de amor, por isso, um ato de coragem. Não pode temer o debate. A análise da realidade. Não pode fugir à discussão criadora, sob pena de ser uma farsa.”

(Paulo Freire)

RESUMO

Neste trabalho, apresenta-se um estudo de espalhamento em primeiros princípios a partir do método de canais acoplados dependente e independente do tempo. O espalhamento $e^- + N_2$ independente do tempo é estudado para energias abaixo de 15 eV com foco nas excitações vibracionais. A equação de Schrödinger de espalhamento é resolvida pelo método de frações contínuas, e o potencial de interação elétron-molécula é tratado pela aproximação estático-troca-correlação-polarização. E, no formalismo dependente do tempo, com a pretensão de conceber um modelo teste, o espalhamento $e^+ + H$ é simulado através da evolução temporal do pacote de onda de espalhamento. Emprega-se uma grade espacial de Fourier, na qual a função de onda é descrita em pontos igualmente espaçados, e aplica-se o potencial de interação pósitron-átomo diretamente na evolução temporal do problema, a partir do método do operador dividido, em que o propagador temporal é aproximado em um produto do fator de energia cinética com o fator de energia potencial. As seções de choque e as probabilidades de transição dos espalhamentos são calculadas e os resultados são comparados com dados disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Excitação eletrônica. Excitação vibracional. Espalhamento dependente do tempo. Seção de choque. Probabilidade de transição. Canais acoplados.

ABSTRACT

In this work, a study of scattering in first principles from the time-dependent and time-independent coupled channel method is presented. Time-independent $e^- + \text{N}_2$ scattering is studied for energies below 15 eV with a focus on vibrational excitations. The scattering Schrödinger equation is solved by the method of continued fractions, and the electron-molecule interaction potential is treated by the static-exchange-correlation-polarization approximation. And in the time-dependent formalism, with the claim of designing a test model, the $e^+ + \text{H}$ scattering is simulated through the time evolution of the scattering wave packet. A spatial Fourier grid is employed, in which the wave function is described at equally spaced points, and the positron-atom interaction potential is applied directly to the time evolution of the problem, from the split operator method, in which the time propagator is approximated in a product of the kinetic energy factor and the potential energy factor. The scattering cross sections and transition probability are calculated and the results are compared with data available in the literature.

Keywords: Electronic excitation. Vibrational excitation. Time-dependent scattering. Cross section. Transition probability. Coupled channels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Comportamento das funções de base pseudoespectral, $\theta_j(x)$, na representação contínua de k .	49
Figura 2	Estrutura do espaço de fase no método de Fourier, $2Lp_{max} = Nh$.	55
Figura 3	Referencial do sistema com três corpos: próton (p^+), elétron (e^-) e pósitron (e^+).	69
Figura 4	Integral radial interna, I_1 , e integral radial externa, I_2 , do potencial radial para $n, l, m = 1, 0, 0$.	73
Figura 5	Efeito de polarização na curva do potencial.	74
Figura 6	Poços de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação local.	75
Figura 7	Curvas de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação local.	76
Figura 8	Poços de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação global.	76
Figura 9	Curvas de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação global.	77
Figura 10	Curvas dos elementos da matriz potencial não-diagonalizada (V_{21}, V_{32}, V_{43} e V_{54}) para o espalhamento $e^+ + H$.	77
Figura 11	Curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada para o espalhamento $e^+ + H$ com 7 canais acoplados.	78
Figura 12	<i>Zoom</i> em uma das regiões de anticruzamento - entre as curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada $V_{22}^{(d)}$ e $V_{33}^{(d)}$ - para o espalhamento $e^+ + H$.	78
Figura 13	<i>Zoom</i> em uma das regiões de anticruzamento - entre as curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada $V_{33}^{(d)}$ e $V_{44}^{(d)}$ - para o espalhamento $e^+ + H$.	79
Figura 14	Curvas dos elementos da matriz potencial não-diagonalizada ($V_{11}, V_{12} = V_{21}$ e V_{22}) para o espalhamento $e^- + N_2$ sem potencial de troca.	79
Figura 15	Curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada ($V_{11}^{(d)}$ e $V_{22}^{(d)}$) para o espalhamento $e^- + N_2$ sem potencial de troca.	80
Figura 16	Curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada com <i>zoom</i> na região de anticruzamento para o espalhamento $e^- + N_2$ sem potencial de troca.	81

Figura 17 Pacote de onda gaussiano como função de onda incidente na representação de posição em grade de coordenadas cartesianas x, y	86
Figura 18 Pacote de onda gaussiano como função de onda incidente na representação de posição em grade radial (coordenadas esféricas).	86
Figura 19 Pacote de onda gaussiano como função de onda incidente na representação de momento à energia cinética incidente de 20 eV em grade radial (coordenadas esféricas).	87
Figura 20 Comparação entre diferentes relações entre σ e k para o pacote de onda incidente à 20 eV na representação de momento. Curva preta: $\sigma = \frac{5}{k}$. Curva vermelha: $\sigma = \frac{10}{k}$. Curva verde: $\sigma = \frac{25}{k}$. Curva azul: $\sigma = \frac{50}{k}$. Curva laranja: $\sigma = \frac{100}{k}$	88
Figura 21 Evolução temporal da função de onda ($ \psi_0(k_r) ^2$) na representação de posição à 20 eV, para $\sigma = \frac{25}{k}$ e 5 passos no tempo.	89
Figura 22 Filme temporal do pacote de onda gaussiano, na representação de posição em grade de coordenadas cartesianas bidimensional, percorrendo a reta $y = x$ com energia cinética incidente de 1000 eV e sob efeito de potencial central.	90
Figura 23 Ângulo de espalhamento θ , onde $q = \vec{k} - \vec{k}'$	92
Figura 24 Seção de choque diferencial elástica (em unidades de $cm^2 sr^{-1}$) para o espalhamento $e^+ + H$, a partir da aproximação de Born em 1ª ordem sem polarização.	93
Figura 25 Seção de choque elástica (em unidades de πa_0^2) para o espalhamento $e^+ + H$, a partir da aproximação de Born em 1ª ordem sem polarização.	93
Figura 26 DCS elástica à energia incidente de 2.5 eV, calculada com 7, 8 e 9 canais vibracionais acoplados, comparada com dados experimentais.	96
Figura 27 DCS elástica à energia incidente de 1.0 eV, calculada com 0, 5, 10, 15 e 20 funções de onda da partícula na caixa, comparada com dados experimentais.	97
Figura 28 DCS inelástica para excitação $v = 0 \rightarrow v' = 1$ a energias incidentes de: (a) 1.5 eV e (b) 2.1 eV (dados de Allan (2005) são para 2.0 eV).	98
Figura 29 DCS inelástica para excitação $v = 0 \rightarrow v' = 1$ a energias incidentes de: (a) 2.4 eV (dados de Allan (2005) e de Feng <i>et al</i> (2003) são para 2.5 eV) e (b) 15 eV.	99
Figura 30 DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 2$ a energias incidentes de: (a) 2.1 eV (dados de Allan (2005) são para 2.0 eV) e (b) 2.4 eV (dados de Allan (2005) são para 2.47 eV).	100
Figura 31 DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 3$ a	

energias incidentes de: (a) 2.1 eV e (b) 2.4 eV.	101
Figura 32 DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 3$ à energia incidente de 3.0 eV.	102
Figura 33 DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 4$ a energias incidentes de: (a) 2.1 eV e (b) 2.4 eV.	103
Figura 34 DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 4$ à energia incidente de 3.0 eV.	104
Figura 35 DCS inelástica com (a) $\Delta v = 1$ e (b) $\Delta v = 2$, à energia incidente de 2.5 eV e 7 canais vibracionais.	105
Figura 36 DCS inelástica com $\Delta v = 3$ à energia incidente de 2.5 eV e 7 canais vibracionais.	106
Figura 37 Probabilidades de transição de $n' = 2$ à 20 eV em função da coordenada z , calculadas para diferentes valores de Δt	107
Figura 38 Probabilidades de transição de $n' = 2$ à 20 eV em função da coordenada z , calculadas com números totais de pontos na grade espacial de 1000 a 2800.	108
Figura 39 Probabilidades de transição de $n' = 2$ à 20 eV em função da coordenada z , calculadas com meias larguras da gaussiana, σ , de $5/k$ a $30/k$	109
Figura 40 Probabilidades de transição ao segundo nível eletrônico em função da distância radial às energias incidentes de 6,0 eV e 11,0 eV calculadas com 6 canais acoplados; o átomo está centrado em $z = 100 a_0$	111
Figura 41 Probabilidade de transição ao segundo nível eletrônico em função da distância radial à energia incidente de 16,0 eV calculada com 6 canais acoplados; o átomo está centrado em $z = 100 a_0$	112
Figura 42 Probabilidades de transição em função da energia incidente para as transições $n = 1 \rightarrow n' = 2, 3, 4, 5$ e 6 calculadas com 6 canais acoplados.	113
Figura 43 Evolução do pacote de onda elástico ($ \psi_1(r) ^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de posição, à 20 eV, para (a) $t = 0$ (curva preta), $t = 4 \Delta t$ (curva azul) e $t = 6 \Delta t$ (curva verde); e (b) $t = 7 \Delta t$ (curva violeta), $t = 10 \Delta t$ (curva turquesa) e $t = 13 \Delta t$ (curva vermelha). O átomo está centralizado em $r = 300 a_0$ e a grade tem extensão de 0 a $600 a_0$	114
Figura 44 Evolução do pacote de onda excitado ($ \psi_2(r) ^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de posição, à 20 eV, para $t = 7 \Delta t$ (curva violeta), $t = 10 \Delta t$ (curva turquesa) e $t = 13 \Delta t$ (curva vermelha). O átomo está centralizado em $r = 300 a_0$ e a grade tem extensão de 0 a $600 a_0$	115
Figura 45 Evolução do pacote de onda elástico ($ \psi_1(k) ^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de momento, à 20 eV, para $t = 0$ (curva	

preta), $t = 6 \Delta t$ (curva azul), $t = 8 \Delta t$ (curva verde) e $t = 13 \Delta t$ (curva violeta). A grade de k tem extensão de -2 a $2 a_0^{-1}$ 116

Figura 46 Evolução do pacote de onda excitado ($|\psi_2(k)|^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de momento, à $20 eV$, para $t = 6 \Delta t$ (curva violeta), $t = 8 \Delta t$ (curva turquesa) e $t = 13 \Delta t$ (curva vermelha). A grade de k tem extensão de -2 a $2 a_0^{-1}$ 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Energias incidentes necessárias para abrir cada um dos possíveis processos de $e^+ + H$	66
Tabela 2	Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos. * Quanto mais alta a energia incidente, menor deve ser o Δt , para que possa captar todas as transformações na função de onda.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ESDT	Equação de Schrödinger dependente do tempo
ESIT	Equação de Schrödinger independente do tempo
CC	Close-coupling (canais acoplados)
BFVCC	Body-frame vibrational close-coupling (canais vibracionais acoplados no referencial do corpo)
SPO	Split operator (operador dividido)
DVR	Discrete variable representation (representação de variável discreta)
FGH	Fourier grid hamiltonian (hamiltoniano de grade de Fourier)
FFT	Fast Fourier transform (transformada rápida de Fourier)
MCF	Method of continued fractions (método de frações continuadas)
ICS	Integrated cross section (seção de choque integral)
DCS	Differential cross section (seção de choque diferencial)
H	Hidrogênio atômico
N ₂	Nitrogênio molecular
e ⁻	Elétron
e ⁺	Pósitron
p	Próton
Ps	Positrônio

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	27
1 ESPALHAMENTO: O PROBLEMA DEPENDENTE OU INDEPENDENTE DO TEMPO	35
1.1 MÉTODO DE CANAIS ACOPLADOS	36
1.2 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO .	37
1.3 MÉTODOS NUMÉRICOS	38
1.3.1 Representação espectral	39
1.3.2 Representação pseudoespectral	40
1.3.2.1 Hamiltoniano na representação pseudoespectral	42
2 MÉTODO DE FOURIER COMO REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DE GRADE	45
2.1 PROJETOR ESPECTRAL	45
2.2 PROJETOR PSEUDOESPECTRAL	47
2.3 FUNÇÕES DE BASE PSEUDOESPECTRAL	48
2.4 HAMILTONIANO DE GRADE DE FOURIER	50
2.5 TRANSFORMAÇÃO RÁPIDA DE FOURIER	51
2.6 O ESPAÇO DE FASE EM GRADE	54
3 PROPAGAÇÃO TEMPORAL	57
3.1 MÉTODO DO OPERADOR DIVIDIDO	57
4 POTENCIAL DE INTERAÇÃO	63
4.1 ESPALHAMENTO ELÉTRON - NITROGÊNIO MOLECULAR	63
4.1.1 Potencial estático - troca - correlação - polarização	64
4.2 ESPALHAMENTO PÓSITRON - HIDROGÊNIO ATÔMICO .	65
4.2.1 Matriz do potencial	67
4.2.2 Potencial de polarização	72
4.3 ANTICRUZAMENTO	74
5 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA	83
5.1 GRADE DE FOURIER	83
5.1.1 Grade bidimensional	83
5.1.2 Grade unidimensional	84
5.2 PACOTE DE ONDA INICIAL	85
5.3 DINÂMICA DO PACOTE DE ONDA	87
5.4 SEÇÃO DE CHOQUE	90
5.4.1 Aproximação de Born	91
5.5 PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO	94
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	95

6.1	ELÉTRON + N ₂	95
6.1.1	DCS's vibracionais elásticas	95
6.1.2	DCS's vibracionais inelásticas	98
6.1.3	DCS's vibracionais para transições entre estados excitados .	104
6.2	PÓSITRON + H	106
6.2.1	Teste de convergência	106
6.2.1.1	Parâmetro temporal	106
6.2.1.2	Parâmetros da grade espacial	108
6.2.1.3	Largura do pacote	109
6.2.2	Probabilidades de transição eletrônica	110
6.2.2.1	Excitações eletrônicas reais e virtuais	111
6.2.2.2	Dependência com relação à energia	112
6.2.3	Evolução do pacote de onda	113
CONSIDERAÇÕES FINAIS		119
REFERÊNCIAS		123

INTRODUÇÃO

Simular com sucesso um processo atômico ou molecular baseando-se em primeiros princípios é uma prova de bom entendimento do fenômeno, necessitando de uma compreensão do comportamento dinâmico fundamental do sistema (LEFOSTIER *et al*, 1991). As excitações eletrônicas e vibracionais de átomos e moléculas causadas por impacto de elétrons e pósitrons têm importantes aplicações teóricas, principalmente na física de plasma, e há ainda diversas questões não completamente elucidadas, constituindo-se de uma área bastante ativa da física.

Este trabalho é uma continuidade da pesquisa de mestrado intitulada de “Excitação vibracional na molécula de N_2 por impacto de elétrons” (MARTENDAL, 2017), da autora, e teve por motivação inicial a abordagem do mesmo problema de espalhamento, porém no formalismo dependente do tempo, com o intuito de obter informações mais profundas sobre a origem das estruturas oscilatórias nas seções de choque de excitação vibracional de N_2 . Em razão da dificuldade na implementação do potencial de interação elétron-molécula, optou-se por seguir dois caminhos: i) um primeiro em que se retoma o espalhamento $e^- + N_2$ independente do tempo, aprimorando os resultados obtidos no mestrado, e aplicando às transições vibracionais entre estados excitados, resultados não encontrados na literatura até a publicação do artigo que integra esta tese - Martendal e Mazon (2022); e ii) um segundo em que se desenvolve uma metodologia dependente do tempo para cálculos de excitação em espalhamento de maneira mais generalizada, aplicando-se a um sistema simples, $e^+ + H$, e avaliando as potencialidades do método.

As excitações vibracionais nas moléculas desempenham um papel importante nos processos atmosféricos, como os aurorais e os ionosféricos, e, no caso da molécula de nitrogênio, por ser a mais abundante na atmosfera terrestre, tem-se vasta aplicação na modelização numérica de processos de colisão com elétrons (CAMPBELL *et al*, 2006). Da mesma forma, o conhecimento das populações vibracionalmente excitadas é necessário para a determinação de funções de distribuição de energia eletrônica de plasmas moleculares fora do equilíbrio, o que tem uma grande variedade de aplicações tecnológicas, como é possível ver em Capitelli *et al* (2013) e Laporta, Celiberto e Wadehra (2012).

O impacto direto de elétrons é um mecanismo importante para a excitação e a desexcitação dos estados vibracionais nas moléculas. Devido à simetria de inversão espacial, a molécula N_2 não tem momento de dipolo permanente, o que implica em um potencial de interação elétron- N_2 de curto

alcance, além disso, em virtude da pequena massa do elétron em comparação com a dos núcleos moleculares, seria de se esperar que sua seção de choque de excitação vibracional por impacto eletrônico fosse pequena. Entretanto, na faixa de energia $1,5 - 4,5 \text{ eV}$, por conta da possibilidade de formação de um íon negativo temporário, as seções de choque de excitação vibracional são anormalmente grandes, fenômeno já bem descrito na literatura por Campbell *et al* (2004), Yoon *et al* (2014), Laporta *et al* (2014) e Vána e Houfek (2017).

Embora os primeiros experimentos envolvendo interação de elétrons com moléculas tenham sido realizados no final do século XIX (Zecca; Karwasz; Brusa, 1996), somente nos anos 60 do século XX foram realizadas as primeiras medições de excitação vibracional da molécula de N_2 por impacto de elétrons (Schulz; 1964). A partir dos anos 80, houve um aumento significativo do interesse neste campo. As seções de choque diferenciais (DCS) elásticas já estão bem estabelecidas na literatura por dados experimentais, tais como os de Shyn e Carignan (1980), Nickel *et al* (1988), Brennan *et al* (1992), Shi, Stephen e Burrow (1993) e Muse *et al* (2008), além de outras referências contidas nas revisões de Brunger e Buckman (2002). Alguns trabalhos também apresentam DCS's para transições vibracionais de N_2 inicialmente no estado fundamental e em região de baixa energia de colisão, estes são: Tanaka, Yamamoto e Okada (1981), Sohn *et al* (1986), Allan (2005), Linert e Zubek (2009) e Brunger *et al* (1989). Tanto quanto se sabe, não há dados experimentais de DCS para transições vibracionais para estados acima de $v' = 4$ ou para transições entre estados vibracionalmente excitados. Do ponto de vista teórico, trabalhos que correspondem bem ao comportamento físico das DCS's elásticas e também para a transição $v = 0 \rightarrow v' = 1$ são os de Siegel, Dill e Dehmer (1978), Gillan *et al* (1987) e Feng, Sun e Morrison (2003).

Isto posto, o objetivo nesta etapa do trabalho, que resultou no artigo de Martendal e Mazon (2022), é calcular as DCS's para transições vibracionais de N_2 por impacto de elétron, a partir de um número mínimo de parâmetros, incluindo para as transições entre estados excitados.

Será utilizado o método de canais vibracionais acoplados no referencial do corpo (BFVCC) (CHANDRA; TEMKIN, 1976; MORRISON; FELDT; AUSTIN, 1984), que incorpora exatamente o acoplamento do elétron espalhado e os graus de liberdade vibracionais dos núcleos. O potencial de interação elétron-molécula será tratado pela aproximação estático-troca mais as contribuições de correlação-polarização. Tanto a forma quanto a magnitude das seções de choque são muito sensíveis à qualidade do potencial de troca, portanto, usar-se-á uma representação exata para o potencial de troca neste trabalho. O conjunto de equações de espalhamento acopladas será resolvido usando-se um versão do método de frações continuadas (MCF) (HORÁCEK; SASAKAWA, 1983).

Cálculos nesta linha, mas para elétrons espalhados por H_2 , foram feitos por Mazon, Fujiwara e Lee (2001) e por Lee e Mazon (2002), e, para pósitrons em colisão com N_2 e CO , por Mazon *et al* (2010) e por Tenfen *et al* (2015), com resultados promissores.

Por sua vez, o problema de espalhamento dependente do tempo exige uma solução da equação de Schrödinger dependente do tempo (ESDT), que, de forma numérica, consiste basicamente em duas partes: a primeira parte é uma representação discreta e fiel da função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$; e a segunda dá-se pela propagação no tempo da função de onda inicial (LEFOSTIER *et al*, 1991).

Sobretudo, cálculos dependentes do tempo podem fornecer informações profundas sobre alguns dos processos envolvidos em um espalhamento, já que os resultados são obtidos não apenas em tempo suficientemente grande, mas também em vários tempos característicos que são dados pela evolução do sistema. Uma amostra disso pode ser vista no trabalho de Váña e Houfek (2017) para o espalhamento da molécula de nitrogênio por elétrons. Ainda alinhado a este trabalho, tem-se os esforços de Poveda, Varella e Mohallem (2021) para o espalhamento $e^+ + H_2$, de Geltman (2002) para $e^- + He$, de Abdurakhmanov *et al* (2018b) para próton espalhado por átomo de hidrogênio, e ainda de McCurdy, Stroud e Wisinski (1991), McCurdy, Horner e Rescigno (2002) e Odero *et al* (2001) para espalhamento de elétron por átomo de hidrogênio, mostrando resultados satisfatórios.

O espalhamento $e^+ + H$, juntamente com o de $e^- + H$, é um dos sistemas de três corpos mais fundamentais na física atômica, constituindo-se de um pósitron, um elétron e um próton. Os possíveis processos oriundos dessa colisão serão discutidos neste trabalho, no entanto, considerar-se-ão somente os processos elástico e de excitação eletrônica do átomo, excluindo, por exemplo, a aniquilação elétron-pósitron e a formação de positrônio por motivos que serão aqui elucidados. Um bom conhecimento deste espalhamento pode implicar, por exemplo, em uma extensão do modelo para átomos com um elétron na camada de valência, os metais alcalinos, também para colisões com outros tipos de projéteis, além de propriamente viabilizar o método aqui elaborado.

Nesse sentido, inúmeros artigos que apresentam seções de choque para o problema $e^+ + H$ a partir de canais acoplados apresentam resultados bastante razoáveis, como pode ser averiguado nos artigos de Temkin (1962), Walters (1988), Archer, Parker e Pack (1990), Mitroy (1993), Walters *et al* (1998) e Campbell *et al* (1998). Cálculos dependentes do tempo são encontrados nos trabalhos de Band (1973), Kulhar e Shastry (1977), Horbatsch, Darewych e McEachran (1983), Fargher e Roberts (1984) e DeMars *et al* (2020). Mais especificamente: o método de canais acoplados dependente do tempo foi utilizado em Plante e Pindzola (1998) e Yamanaka e Kino (2001; 2003); pro-

babilidades de excitação eletrônica de H foram obtidas em Otero (2002a); populações finais em alguns estados do hidrogênio e do pósitronio foram calculadas por Larkin *et al* (1998); e ainda a evolução temporal do pacote de onda do sistema, para alguns passos no tempo, foi ilustrada por Wang *et al* (1999) e por Otero (2002b).

Ademais, artigos experimentais para tal espalhamento são escassos, principalmente em consequência da baixa intensidade dos feixes de pósitrons disponíveis (tipicamente 10^{-5} de um feixe de elétrons), como é discutido por Walters *et al* (1998). Dentre os poucos artigos experimentais encontrados, tem-se o de Zhou *et al* (1994), que foram os primeiros a medir as seções de choque total para este espalhamento, de forma que o feixe incidente passa por uma célula de espalhamento de baixa temperatura contendo uma mistura de átomos e moléculas de hidrogênio geradas em uma região adjacente de descarga por radiofrequência. Posteriormente, tem-se o de Zhou *et al* (1997) para seções de choque a energias entre 1 e 302 eV e Stein *et al* (1996;1998) para seções de choque total e de formação de pósitronio. Ratnavelu, Brunger e Buckman (2019) fazem uma revisão de dados experimentais e teóricos para este sistema, apresentando seções de choque total recomendadas, inelástica, de formação de pósitronio e de ionização. Dados experimentais para seções de choque diferenciais e para probabilidades de transição não foram encontradas na literatura.

Aqui, pretende-se investigar as excitações eletrônicas do átomo de hidrogênio ao longo do tempo de colisão, que é da ordem de 5×10^{-15} s para a energia incidente de 20 eV. À vista disso, a parte espacial da solução numérica da ESDT será tratada a partir de uma representação denominada de pseudoespectral, dada por funções de base localizadas, em termos de um conjunto discreto de amplitudes complexas que evoluem no tempo, ou seja, uma representação espacial de grade. O método de grade escolhido é o de Fourier (KOSLOFF; KOSLOFF, 1983a; FATTAL; BAER; KOSLOFF, 1996), em que uma função de onda é descrita em grades igualmente espaçadas. Cada ponto na grade tem o valor do coeficiente da função de base localizada no mesmo. A energia potencial é local nessa representação, e tratada como uma matriz diagonal dada pelos valores do potencial em cada ponto da grade. A demanda principal do método de Fourier é que o operador energia cinética ($\hat{p}^2/2m$) é também calculado localmente, de maneira a necessitar de uma transformação para o espaço de momento, e, em seguida, de um retorno para o espaço de posição, via transformada de Fourier e transformada de Fourier inversa.

As vantagens dessa estratégia são basicamente de cunho computacional, já que não constrói e nem armazena matrizes, somente rearranja os elementos no vetor de entrada (isto é, na função de onda inicial), além de reduzir o número de operações para $N \ln N$, com relação ao número de pon-

tos, em vez de N^2 , como no caso de multiplicação de matrizes, ou N^3 , no caso de diagonalização (LEFOSTIER *et al.*, 1991).

O potencial pósitron-átomo, rigidado pela interação coulombiana e pelo potencial de polarização, será aproximado a partir do método de canais acoplados e será implementado diretamente na evolução temporal do problema, o cerne da dinâmica temporal, que se dará a partir da aproximação (TANNOR, 2007):

$$\begin{aligned} e^{-iH\Delta t/\hbar} &= e^{-i(\hat{p}^2/2m+V(\hat{x}))\Delta t/\hbar} \\ &\approx e^{-i(T\Delta t/\hbar)} e^{-i(V\Delta t/\hbar)}, \end{aligned} \quad (1)$$

onde $T = \hat{p}^2/2m$. Dessa forma, o propagador é aproximado em um produto do fator de energia cinética com o fator de energia potencial, que não comutam, por isso não se trata de um cálculo exato. Tomando o produto de propagadores exponenciais para cada pequeno intervalo de tempo, Δt , N_t vezes, obtém-se a propagação temporal.

Essa estratégia é chamada de método do operador dividido (*split operator method*, SPO, do inglês) (FEIT; FLECK, 1980), e ganha vantagem pelo fácil tratamento dos operadores em suas representações diagonais: a matriz do operador energia cinética é diagonal no espaço de momento, enquanto que a do operador energia potencial é diagonal no espaço de posição. As transformadas de Fourier fazem esse papel de alternar entre as duas representações finitas na grade com N pontos.

O uso de método de grade para solução da equação de Schrödinger de espalhamento já foi utilizado por Judson *et al.* (1991), Tao, McCurdy e Rescigno (2010), Abdurakhmanov, Kadyrov e Bray (2016), Swann e Gribakin (2018), Abdurakhmanov *et al.* (2018a), Choi e Vaníček (2019) Secker *et al.* (2021), e é bem consolidado e ainda atual na literatura. E grades do tipo de Fourier foram usadas, entre outros, por Kosloff e Kosloff (1983c), Colbert e Miller (1992) e Nest e Saalfrank (2000). O uso de métodos de grade especificamente para solução da ESDT foi empregado por Kosloff e Kosloff (1983a; 1983b), Coalson (1990), Balint-Kurti, Dixon e Marston (1992) e Huang *et al.* (2020).

Por sua vez, o método de propagação temporal SPO provou eficiência em diversos artigos. Aplicações do método para solução da ESDT no caso de espalhamento reativo triatômico aparecem nos trabalhos de Sun, Yang e Zhanga (2012) e de Li, Zhang e Sun, (2014). Os cálculos revelaram que o método do operador dividido em segunda ordem, como é mais utilizado, é tipicamente mais eficiente para uma reação direta, particularmente para aquelas envolvendo superfícies de energia potencial planas. No entanto, o método em ordens superiores é mais adequado para uma reação com ressonâncias

ou com superfície de energia potencial com flutuações de considerável amplitude. Outros trabalhos que se utilizam desse método para problemas de espalhamento dependente do tempo são os de Leforestier *et al* (1991), Tong, Hino e Toshima (2006) e Cvitas e Althorpe (2013).

A partir destes métodos, será mostrada a evolução temporal do pacote de onda do sistema $e^+ + H$, permitindo uma melhor visualização do espalhamento. Como teste para aferir a qualidade do potencial, serão calculadas as seções de choque integral e diferencial elásticas a partir da aproximação de Born em primeira ordem, que possibilitam a comparação com os dados teóricos presentes na literatura, e também as probabilidades de transição eletrônica em função do tempo, que fornecem uma análise quantitativa das ocupações nos níveis excitados do átomo de hidrogênio no decorrer do processo de espalhamento. As transições virtuais têm papel importante nesse cálculo, já que é possível que, durante o processo de colisão, o átomo seja virtualmente excitado, quando a energia incidente não é suficiente para promover uma excitação real. Será mostrado nos resultados que as transições virtuais estão sendo capturadas nos cálculos.

A estrutura deste trabalho é tal que, no capítulo 1, será estudada a equação de Schrödinger dependente e independente do tempo, assim como possíveis métodos de solução para a mesma, analítica e numericamente. São apresentadas as representações de base espectral e pseudoespectral, e a necessidade do truncamento dessas bases por tratar-se de um cálculo numérico e que precisa ser finito.

Em seguida, no capítulo 2, o método de Fourier será discutido, exibindo a maneira formal de obter-se a matriz do hamiltoniano de Fourier, e apresentando o modo como, em vez de construir a matriz do hamiltoniano, pode-se calcular diretamente a ação da mesma na função de onda.

O capítulo 3 foi reservado para abordar a propagação temporal, o cerne do problema de espalhamento dependente do tempo. O método do operador dividido (SPO) será exibido, onde o operador de evolução temporal é separado nos fatores da energia cinética e do potencial, e sua utilização mostra-se eficiente em termos computacionais, com relação a outros métodos de evolução temporal.

No capítulo 4, tratar-se-á da obtenção do potencial de interação: i) para o espalhamento $e^- + N_2$ independente do tempo, através da aproximação de canais vibracionais acoplados, levando em consideração os potenciais estático, de troca e de correlação/polarização; e ii) para o espalhamento $e^+ + H$ dependente do tempo, a partir do método de estados acoplados, considerando o potencial de interação coulombiana e um potencial de polarização modelizado fenomenologicamente. Será ainda discutido o efeito de antiruzamento que acompanha o processo de diagonalização da matriz do potencial.

Já o capítulo 5 explanará a implementação numérica do problema dependente do tempo e os dados computacionais relevantes, tais como a configuração da grade unidimensional, a forma do pacote de onda inicial e a maneira como o mesmo irá evoluir, e também o processo de extração das seções de choque e das probabilidades de transição na simulação.

Por fim, no sexto capítulo, os resultados obtidos para cada um dos dois problemas serão analisados, promovendo uma investigação dos métodos elaborados e das escolhas tomadas. Dados teóricos e experimentais presentes na literatura serão comparados com os aqui presentes.

1 ESPALHAMENTO: O PROBLEMA DEPENDENTE OU INDEPENDENTE DO TEMPO

Em geral, o problema de espalhamento é resolvido independentemente do tempo, e isso se dá devido à forte tradição da Física em focar nas configurações após um tempo suficientemente grande, tratando-se de um problema de contorno (TANNOR, 2007). No entanto, para alguns processos físico-químicos, como espalhamento reativo, que envolvam ressonância, fotoquímica e potenciais dependentes do tempo, a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo (ESDT) é mais natural. Por mais que a metodologia independente do tempo ofereça bons e intuitivos resultados, ela não fornece informações significativas sobre como se dá a interação entre as partículas do sistema na região em que a interação é relevante.

A ESDT é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = H\Psi(\vec{r}, t), \quad (1.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad (1.2)$$

com a função potencial $V(\vec{r}, t)$ podendo depender tanto da coordenada espacial quanto da temporal. Quando o potencial é independente do tempo, partindo-se do operador de evolução temporal infinitesimal $u(dt) = -\frac{iHdt}{\hbar}$ (SAKURAI, 1994), e da equação de Schrödinger para o mesmo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} u(t) = Hu(t), \quad (1.3)$$

tem-se que a solução é dada por

$$u(t) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}. \quad (1.4)$$

O operador de evolução temporal é comumente denominado de propagador, e mapeia $\Psi(0)$ em $\Psi(t)$. Essa solução indica que a ESDT pode ser resolvida, em geral, em duas partes: uma espacial e outra temporal. Na maioria dos casos, a solução de $\psi(\vec{r})$ não é obtida analiticamente, sendo assim, alguns métodos aproximativos fazem-se necessários.

1.1 MÉTODO DE CANAIS ACOPLADOS

Uma aproximação bastante natural na teoria de espalhamento independente do tempo é a de canais acoplados (ou, do inglês, close-coupling approximation, CC). Nesse método, a dinâmica do sistema é considerada através do acoplamento de canais na função de onda do sistema. A mesma é expandida nas bases das autofunções do alvo atômico ou molecular, podendo ser eletrônica, vibracional ou rotacional.

Por exemplo, quando se tem interesse em estudar o grau de liberdade vibracional de uma molécula, pode-se conceber a função de onda de um sistema elétron-molécula expandindo-a na base das autofunções vibracionais da molécula na forma

$$\psi^{CC} = \sum_{v=0}^{v_{max}} \Phi^{(e)}(x_i, R) F(\vec{r}) \chi_v(R), \quad (1.5)$$

em que $\Phi^{(e)}(x_i, R)$ é a função de onda eletrônica da molécula representada pelas coordenadas coletivas espaciais x_i , e parametrizada pela distância internuclear R . O termo $F(\vec{r})$ é a função de onda do elétron incidente, tendo \vec{r} como coordenada espacial. $\chi_v(R)$ são as autofunções vibracionais da molécula para cada estado vibracional $|v\rangle$. Na somatória, $v_{max} + 1$ é o número de estados vibracionais acoplados.

A ESIT de espalhamento para o sistema, nessa aproximação, é dada por

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k_{v'}^2) F_{v'}(\vec{r}) = \sum_{v, v'} \langle \chi_{v'}(R) | \langle \Phi(x_i, R) | V_{int} | \Phi(x_i, R) \rangle | \chi_v(R) \rangle F(\vec{r}). \quad (1.6)$$

Podendo ser escrita na forma separável como

$$(\nabla_{\vec{r}}^2 + k_{v'}^2) F_{v'}(\vec{r}) = \sum_{v, v'} (U_{v'v} + W_{v'v}) F(\vec{r}), \quad (1.7)$$

onde o potencial de interação para excitação vibracional é representado por $U_{v'v}$ (termo direto) e $W_{v'v}$ (termo de troca). O operador $\nabla_{\vec{r}}^2$ é o momento angular do elétron incidente, e $k_{v'}^2$ é a sua energia.

Como vantagem, esse método possui uma facilidade para implementar outros processos envolvidos no espalhamento, além da excitação nos graus de liberdade do alvo, como a ionização, a aniquilação elétron-pósitron e a formação de positrônio (no caso de espalhamentos por pósitron).

Perceba-se que é possível utilizar o método de canais acoplados tam-

bém na abordagem dependente do tempo, de forma a encontrar o termos dos potenciais através desta aproximação e aplicar outro método para a propagação temporal.

1.2 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DEPENDENTE DO TEMPO

A teoria de perturbação dependente do tempo é um dos mais fundamentais métodos aproximativos da equação de Schrödinger. É usado para resolver problemas em que se tenha o hamiltoniano total como a soma de um hamiltoniano, H_0 , não dependente do tempo, cuja solução é conhecida, com um potencial de perturbação, H_1 , dependente do tempo. Dessa forma, usa-se

$$H = H_0 + H_1 \quad (1.8)$$

para desenvolver uma série de aproximações sucessivas para a função de onda que evolui no tempo, desde que H_1 seja considerado uma perturbação, ou seja, $H_1 \ll H_0$.

Pode-se introduzir um parâmetro, λ , que será usado simplesmente para distinguir os termos que são da ordem da perturbação:

$$H = H_0 + \lambda H_1. \quad (1.9)$$

No fim, λ pode ser aproximado a um. É possível expandir a função de onda de interesse em uma série de potência (TANNOR, 2007) em λ :

$$\Psi(t) = \Psi^{(0)}(t) + \lambda \Psi^{(1)}(t) + \lambda^2 \Psi^{(2)}(t) + \dots = \sum_n \lambda^n \Psi^{(n)}(t), \quad (1.10)$$

assumindo, em princípio, que converge se $\lambda < 1$.

Substituindo então a expansão na ESDT, e igualando termos de mesma potência em λ , obtém-se uma série de equações para os termos na expansão, até segunda ordem:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(0)} = H_0 \Psi^{(0)} \quad (1.11)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(1)} = H_0 \Psi^{(1)} + H_1 \Psi^{(0)} \quad (1.12)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(2)} = H_0 \Psi^{(2)} + H_1 \Psi^{(1)}. \quad (1.13)$$

A primeira equação, (1.11), é simplesmente a ESDT para H_0 , e serve como um método de checagem de consistência para o método. E a solução dessas equações determinam os termos de correção na equação (1.10):

$$\Psi^{(0)}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t_0)}\Psi^{(0)}(t_0) \quad (1.14)$$

$$\Psi^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t')} H_1(t') e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t'-t_0)} \Psi^{(0)}(t_0) \quad (1.15)$$

$$\Psi^{(2)}(t) = \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t-t')} H_1(t') e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t'-t'')} H_1(t'') e^{-\frac{i}{\hbar}H_0(t''-t_0)} \Psi^{(0)}(t_0). \quad (1.16)$$

Quando a perturbação ocorre em tempo finito, pode-se tomar $t_0 = 0$, definindo o tempo zero como sendo após a perturbação agir.

Pode-se perceber que, mesmo para problemas simples, com pequenas perturbações, a solução analítica não é trivial. Com isso em vista, métodos numéricos são imprescindíveis para a solução de problemas de espalhamento.

1.3 MÉTODOS NUMÉRICOS

A estrutura formal da mecânica quântica é o espaço de Hilbert de dimensão infinita, porém, em cálculo numérico, é preciso truncar a base em alguma dimensão finita N . A chave para fornecer um formalismo rigoroso para a dinâmica quântica nesse espaço de Hilbert reduzido é fazer com que a truncagem para N funções de base possa ser descrita por um operador de projeção (projetor), projetado no espaço abrangido pela base (TANNOR, 2007).

No entanto, a maioria dos métodos para resolver a ESDT não utiliza bases ortogonais convencionais, mas sim representações de grade, ou seja, uma função de onda contínua é representada em termos de um conjunto discreto de amplitudes complexas que evoluem no tempo através de um conjunto de pontos na grade (TANNOR, 2007). Essas amplitudes nos pontos da grade podem ser interpretadas como os coeficientes das funções de base localizadas (TANNOR, 2007).

As bases convencionais de funções ortogonais são referidas como bases *spectrais*, enquanto que as bases de funções localizadas são chamadas de bases *pseudoespectrais* (TANNOR, 2007). Se essas duas bases estão relacionadas por uma transformação unitária, então os projetores associados são

idênticos.

1.3.1 Representação espectral

Na representação espectral, assim como se pode encontrar em Tannor (2007), os operadores agem sobre a função de onda em termos de um conjunto de bases de funções ortogonais, truncado em um valor finito, N , expresso como um operador de projeção:

$$P_N = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle\langle\phi_n|. \quad (1.17)$$

Considerando um hamiltoniano H , sua representação matricial usando o conjunto de N funções ortogonais é dada por uma matriz de H truncada em $N \times N$, e pode ser expressa em termos do operador de projeção como:

$$H_N = P_N H P_N. \quad (1.18)$$

Definindo $Q_N = 1 - P_N$, a ESDT pode ser escrita como um conjunto de duas equações diferenciais acopladas:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_N}{\partial t} = P_N H P_N \Psi_N + P_N H Q_N \Psi_{\perp} \quad (1.19)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_{\perp}}{\partial t} = Q_N H P_N \Psi_N + Q_N H Q_N \Psi_{\perp}, \quad (1.20)$$

onde $\Psi_N = P_N \Psi$ e $\Psi_{\perp} = Q_N \Psi = \Psi - \Psi_N$ ¹. Negligenciando a contribuição de Ψ_{\perp} , como na aproximação de Garlekin, que corresponde à solução da ESDT no formalismo variacional dependente do tempo, a ESDT assume a forma (TANNOR, 2007):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_N}{\partial t} = P_N H P_N \Psi_N, \quad (1.21)$$

e a forma integral dá-se como:

$$\Psi_N(t) = e^{-iH_N t/\hbar} \Psi_N(0) = e^{-iP_N H P_N t/\hbar} \Psi_N(0) \approx P_N e^{-iH t/\hbar} P_N \Psi_N(0). \quad (1.22)$$

Essa aproximação é exata se $[P_N, H] = 0$. Diagonalizando H_N , tem-se as ener-

¹Atentar-se que N aqui representa a dimensão da base, e não o estado, que usualmente está associado aos índices.

gias aproximadas E_n^N e os autoestados aproximados Ψ_n^N . A propagação da função de onda dessas energias aproximadas é dada por:

$$\Psi_N(t) = \sum_{n=1}^N a_n^N \phi_n^N e^{-iE_n^N t/\hbar}, \quad (1.23)$$

E onde existe a seguinte relação de ortogonalidade:

$$\int \phi_m^*(x) \phi_n(x) dx = \delta_{mn}. \quad (1.24)$$

O operador hamiltoniano $H = T(\hat{p}) + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})$ pode ser construído usando o projetor (1.17). Aplicando-o para truncar o hamiltoniano no espaço de Hilbert N -dimensional, escreve-se

$$H_N = P_N T(\hat{p}) P_N + P_N V(\hat{x}) P_N. \quad (1.25)$$

Inserindo o projetor (1.17) em (1.24), as energias são dadas nas seguintes formas matriciais:

$$T_{mn} = \langle \phi_m | T(\hat{p}) | \phi_n \rangle \quad e \quad V_{mn} = \langle \phi_m | V(\hat{x}) | \phi_n \rangle. \quad (1.26)$$

A matriz energia cinética é bastante complicada em mais dimensões, porém unidimensional é comumente simples, com elementos:

$$T_{mn} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_a^b \phi_m^*(x) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_n(x) dx, \quad (1.27)$$

e geralmente possui solução analítica. Enquanto que a matriz energia potencial dispõe de elementos:

$$V_{mn} = \int_a^b \phi_m^*(x) V(x) \phi_n(x) dx, \quad (1.28)$$

e geralmente não é obtida analiticamente na representação espectral.

1.3.2 Representação pseudoespectral

O projetor P_N (equação (1.17)) é um operador, sendo assim, tem uma base independente. Isso implica que P_N pode ser representado, sem perda de exatidão, em uma outra base, diferente da espectral, desde que possa ser relacionada com a mesma através de uma transformação unitária no espaço de Hilbert reduzido.

Uma representação importante de P_N é a na base pseudoespectral, uma

base de funções localizadas, cada uma concentrada em um espaço diferente. Coletivamente, as N funções de base pseudoespectral $\{\theta_j\}$ alcançam exatamente o mesmo espaço reduzido de Hilbert das funções de base espectral. O projetor na representação pseudoespectral é então igual ao na representação espectral:

$$P_N = \sum_{n=1}^N |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \sum_{j=1}^N |\theta_j\rangle\langle\theta_j|. \quad (1.29)$$

As funções $\{\theta_j(x)\}$ são localizadas, cada uma, em torno de um valor diferente de x_j , definidas como (TANNOR, 2007)

$$\theta_j(x) \equiv \sum_{n=1}^N \phi_n(x) \Phi_n^*(x_j), \quad (1.30)$$

com

$$\Phi_n(x_j) \equiv \sqrt{\Delta_j} \phi_n(x_j). \quad (1.31)$$

E, como a base $\{\theta_j(x)\}$ está relacionada com a base original $\{\phi_n\}$ através de uma transformação unitária (já que $\Phi^\dagger\Phi = 1$), ambas projetam no mesmo subespaço de Hilbert. Então, cada base que possui essa relação unitária com a base original implica na existência de um conjunto de funções de base localizadas, determinadas pelos pontos x_j , pelos intervalos Δ_j e pela base primária $\{\phi_n\}$.

Pode-se escrever formalmente o operador de projeção pseudoespectral como

$$P_N = \sum_{i=1}^N |\theta_i\rangle\langle\theta_i| \Delta_i^{1/2}. \quad (1.32)$$

Tendo explanado algumas relações para as funções de base pseudoespectral, faz-se necessário agora discutir como obter os pontos $\{x_i\}$ e o peso $\{\Delta_i\}$ que formam simultaneamente o conjunto das N^2 relações de ortogonalidade (1.30). Para uma base de Fourier, por exemplo, por definição, os pontos são uniformemente espaçados e os pesos em todos os pontos são iguais. Existe um método para encontrar os pontos e pesos para uma base ortogonal de colocação baseado em polinômios clássicos, por quadratura gaussiana e diagonalização de matriz. Constroi-se uma matriz \hat{X} de representação $N \times N$ para o operador \hat{x} usando as primeiras N funções de base; diagonaliza-se \hat{X} a partir de uma transformação unitária $\hat{\Phi}\hat{X}\hat{\Phi}^\dagger = \hat{x}$. Os autovalores $\{x_i\}$ são os pontos, e os pesos são extraídos da própria matriz de transformação $\hat{\Phi}^\dagger$. Os conjuntos de polinômios ortogonais mais comumente usados são os de

Legendre, Laguerre, Hermite e Chebyshev (TANNOR, 2007).

1.3.2.1 Hamiltoniano na representação pseudoespectral

A representação usada para o problema de espalhamento dependente do tempo neste trabalho será a pseudoespectral. Dessa forma, é indispensável escrever o operador hamiltoniano na base escolhida. O método de representação de variável discreta (*discrete variable representation*, DVR, do inglês) é uma maneira de calcular os elementos da matriz hamiltoniana na base pseudoespectral.

No método DVR, a base pseudoespectral é descrita pela base espectral original e por um algoritmo que descreve a matriz hamiltoniana na própria representação de \hat{x} , sendo necessário fazer uma transformação unitária na matriz da energia cinética (LIGHT; HAMILTON; LILL, 1985).

Considerando o hamiltoniano $H_N = P_N T(\hat{p}) P_N + P_N V(\hat{x}) P_N$ na base pseudoespectral, com $P_N = \sum_{j=1}^N |\theta_j\rangle\langle\theta_j|$, os elementos de matrizes das energias são da forma:

$$T_{ij} = \langle\theta_i|T(\hat{p})|\theta_j\rangle \quad e \quad V_{ij} = \langle\theta_i|V(\hat{x})|\theta_j\rangle. \quad (1.33)$$

Ao contrário da representação do hamiltoniano na base espectral, a matriz do potencial é que sai diretamente no método DRV para a representação pseudoespectral, já que se pode fazer a aproximação $P_N V(\hat{x}) P_N \approx V(P_N \hat{x} P_N) = V(\hat{x}_N)$. Dessa forma, os elementos da matriz de V são:

$$V(\hat{x}_N)_{ij} = \sum_{k,l=1}^N \langle\theta_i|V(|\theta_k\rangle\langle\theta_k|\hat{x}|\theta_l\rangle\langle\theta_l|)|\theta_j\rangle \quad (1.34)$$

$$= \sum_{k=1}^N \langle\theta_i|V(|\theta_k\rangle x_k \langle\theta_k|)|\theta_j\rangle \quad (1.35)$$

$$= \sum_{k=1}^N \langle\theta_i|\theta_k\rangle V(x_k) \langle\theta_k|\theta_j\rangle = V(x_i) \delta_{ij}. \quad (1.36)$$

Agora, se o operador de projeção é utilizado, $P_N = \sum_{i=1}^N |\theta_i\rangle\langle\theta_i|$, então

$$P_N V(\hat{x}) P_N^\dagger = \sum_{i,j=1}^N |\theta_i\rangle\langle\theta_i| V(\hat{x}) |x_j\rangle\langle\theta_j| = \sum_{i=1}^N |\theta_i\rangle V(x_i) \langle\theta_i|, \quad (1.37)$$

sem aproximação. O que irá determinar a escolha de uma ou de outra dessas

bases é a energia cinética: caso sua representação seja possível de se obter exatamente através das duas bases, então é preferível usar o projetor de colocação, que descreve a energia potencial sem aproximação.

A matriz de energia cinética na representação pseudoespectral é mais complicada, já que requer o cálculo da segunda derivada dos elementos da matriz entre duas funções de base associadas a diferentes pontos da grade i e j :

$$(T^\theta)_{ij} = \langle \theta_i | T | \theta_j \rangle = \sum_{n,m=1}^N \langle \theta_i | \phi_n \rangle \langle \phi_n | T | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \theta_j \rangle \quad (1.38)$$

$$= \sum_{n,m=1}^N \Phi_{in}(T^\phi)_{nm} \Phi_{mj}^\dagger = (\Phi T^\phi \Phi^\dagger)_{ij}, \quad (1.39)$$

onde se usou que $\Phi_n^*(x_j) = \langle \phi_n | \theta_j \rangle$ e $\sum_{j=1}^N \Phi_n(x_i) \Phi_n^*(x_j) = \delta_{ij} = \langle \theta_i | \theta_j \rangle$. A equação (1.39) expressa a segunda derivada da matriz T^θ (base pseudoespectral), em termos de uma transformação unitária na matriz T^ϕ (base espectral).

O método DVR trata-se de um algoritmo em que se constroi a matriz de \hat{x} , truncada em uma base de N funções ortogonais polinomiais, x_N ; diagonaliza-se através de uma transformação unitária; computa-se V , que será diagonal, $V(\hat{x}_N)_{ij} = V(x_i) \delta_{ij}$; calcula-se a matriz energia cinética na base polinomial, T_N^ϕ , e faz-se a transformação (1.39) para obter-se a matriz na base pseudoespectral, T_N^θ ; constroi-se o hamiltoniano DVR adicionando as matrizes de energias cinética e potencial; e, por fim, diagonaliza-se a matriz do hamiltoniano (TANNOR, 2007).

2 MÉTODO DE FOURIER COMO REPRESENTAÇÃO ESPACIAL DE GRADE

Tendo apresentado as possíveis representações do hamiltoniano no capítulo 1, agora será introduzido um caso especial de base pseudoespectral, com grade de pontos igualmente espaçados, e que será usado durante esse trabalho para a solução da ESDT de espalhamento: o método de Fourier (KOSLOFF; KOSLOFF, 1983a). É possível implementá-lo de duas formas (TANNOR, 2007): i) construindo a matriz do hamiltoniano a partir da base pseudoespectral de Fourier, através do método hamiltoniano de grade de Fourier; ou ii) calculando a ação da matriz do hamiltoniano diretamente na função de onda, via método da transformação rápida de Fourier (ou método dinâmico de Fourier).

2.1 PROJETOR ESPECTRAL

No método de Fourier, as funções de base ortogonal são da forma

$$\phi_k(x) = e^{ikx}, \quad (2.1)$$

e o projetor depende da escolha da extensão de x e de k , mas há uma certa liberdade no projetor que depende da escolha exata das funções $\{k\}$. É possível escolher uma base contínua em k ou uma base discreta em k .

- Base contínua em k

Restringindo o espaço de Hilbert em $-K \leq k \leq K$, e se a coordenada espacial tem extensão infinita, então as funções de base (normalizadas em k) são da forma (TANNOR, 2007):

$$\phi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}}, \quad -K \leq k \leq K, \quad -\infty \leq x \leq \infty. \quad (2.2)$$

Esse conjunto de base correspondente a valores contínuos de k define o operador de projeção, P_{\square} (o símbolo \square no índice do operador denota que o mesmo é contínuo, enquanto que \square indicará que é discreto), como

$$P_{\square}(\hat{p}) = \int_{-K}^K |\phi_k\rangle\langle\phi_k| dk. \quad (2.3)$$

- Base discreta em k

Assume-se o espaço de Hilbert restrito na coordenada espacial, $0 \leq x \leq L$, e o operador de projeção torna-se:

$$P_{\Gamma}(\hat{x}) = \int_0^L |x\rangle\langle x| dx. \quad (2.4)$$

As funções de base normalizadas na forma (2.1) são determinadas pela condição (TANNOR, 2007):

$$\int_0^L \phi_k^*(x)\phi_{k'}(x)dx = \delta_{kk'} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{-ikx} e^{ik'x} dx. \quad (2.5)$$

Pode-se perceber que a equação (2.5) é satisfeita somente para valores discretos de k , satisfazendo $k - k' = \frac{2\pi n}{L}$, ou

$$\Delta k = \frac{2\pi}{L}, \quad (2.6)$$

onde Δk é a diferença entre duas funções de base vizinhas em k . Então, restringir o espaço em x discretiza a representação em k . As funções de base normalizadas são dadas por

$$\phi_k(x) = \frac{e^{ikx}}{\sqrt{L}}, \quad 0 \leq x \leq L, \quad k = \kappa \Delta k, \quad -\infty \leq \kappa \leq \infty. \quad (2.7)$$

A restrição para valores discretos de k corresponde a um operador de projeção, $P_{\sqcup}(\hat{p})$, definido pela equação

$$P_{\sqcup}(\hat{p}) = \sum_{\kappa=-\infty}^{\infty} |p_{\kappa}\rangle\langle p_{\kappa}|, \quad (2.8)$$

onde $p_{\kappa} = \hbar \kappa \Delta k$.

- Base combinada em k

Não é possível combinar a restrição $0 \leq x \leq L$ com a restrição $-K \leq k \leq K$, já que, desde que os operadores $P_{\Gamma}(\hat{x})$ e $P_{\Gamma}(\hat{p})$ não comutem (porque \hat{x} e \hat{p} não o fazem), o produto dos dois não é hermiteano e conseqüentemente não podem ser um projetor. Contudo, $P_{\Gamma}(\hat{p})$ comuta com $P_{\sqcup}(\hat{p})$, pois os dois são funções de \hat{p} . Esse projetor combinado é escrito como

$$P = P_{\Gamma}(\hat{p})P_{\sqcup}(\hat{p}), \quad (2.9)$$

e sua interpretação no espaço k é que o primeiro corresponde à multiplicação da função no espaço k por um envelope retangular, enquanto que o segundo

equivale à multiplicação da função no espaço k por uma cerca de estacas. Esse projetor diz respeito às funções de base normalizadas $\{\phi_k\}$, ou seja,

$$P = \sum_{\kappa=1}^N |\phi_{\kappa}\rangle\langle\phi_{\kappa}|, \quad (2.10)$$

onde $N = 2K/\Delta k = KL/\pi$, e

$$\phi_{\kappa}(x) = \frac{e^{i\kappa\Delta kx}}{\sqrt{L}} = \frac{e^{2\pi\kappa x/L}}{\sqrt{L}}, \quad -\frac{N}{2} + 1 \leq \kappa \leq \frac{N}{2}, \quad -\infty \leq x \leq \infty. \quad (2.11)$$

2.2 PROJETOR PSEUDOESPECTRAL

Há também dois formatos de base de Fourier pseudoespectral: discreta e contínua. A matriz na representação pseudoespectral em cada um desses formatos será apresentada agora.

- Base discreta em k

A matriz é escolhida de forma a manter a relação de ortogonalidade exata (equação (1.24)):

$$\int_0^L \phi_{\kappa'}^*(x)\phi_{\kappa}(x)dx = \delta_{\kappa\kappa'}, \quad (2.12)$$

ou

$$\sum_{j=1}^N \phi_{\kappa'}^*(x_j)\phi_{\kappa}(x_j)\Delta x = \sum_{j=1}^N \Phi_{\kappa'}^*(x_j)\Phi_{\kappa}(x_j) = \delta_{\kappa\kappa'}. \quad (2.13)$$

Tomando

$$\Delta x = \frac{L}{N}, \quad x_j = j\Delta x = \frac{jL}{N}, \quad (2.14)$$

a relação de ortogonalidade da base é resolvida para (TANNOR, 2007)

$$\Phi_{\kappa}(x_j) = \frac{e^{i2\pi\kappa j/N}}{\sqrt{N}}, \quad (2.15)$$

usando as equações (2.6) e (2.7). Percebe-se que $\Phi_{\kappa}(x_j)$ difere de $\phi_{\kappa}(x_j)$ (equação (2.11)) somente nos fatores $\frac{1}{\sqrt{N}}$ versus $\frac{1}{\sqrt{L}}$ respectivamente. Essa diferença é importante para a normalização, e ilustra a generalidade dos métodos para calcular os elementos da matriz pseudoespectral.

A relação de ortogonalidade de grade, nesse método, é correspondente

a

$$\sum_{\kappa=-N/2+1}^{N/2} \Phi_{\kappa}(x_i) \Phi_{\kappa}^*(x_j) = \sum_{\kappa=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{i2\pi\kappa i/N}}{\sqrt{N}} \frac{e^{-i2\pi\kappa j/N}}{\sqrt{N}} = \delta_{ij}. \quad (2.16)$$

- Base contínua em k

Novamente a função $\phi_k(x)$ é escolhida para satisfazer a relação de ortogonalidade exata, usando a equação (2.7):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{k'}^*(x) \phi_k(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i(k-k')x}}{2\pi} dx = \delta(k-k') \quad (2.17)$$

$$= \sum_{j=-\infty}^{\infty} \phi_{k'}^*(x_j) \phi_k(x_j) \Delta x = \sum_{j=-\infty}^{\infty} \Phi_{k'}^*(x_j) \Phi_k(x_j). \quad (2.18)$$

Fazendo

$$\Delta x = \frac{2\pi}{2K}, \quad x_j = j\Delta x = \frac{j\pi}{K}, \quad (2.19)$$

a relação é satisfeita para (TANNOR, 2007)

$$\Phi_k(x_j) = \frac{e^{ikx_j}}{\sqrt{2K}}. \quad (2.20)$$

Nota-se que os elementos de matriz são contínuos no índice k e discretos, mas infinitos, no índice x_j .

A relação de ortogonalidade de grade, nesse método, é correspondente

a

$$\int_{-K}^K \Phi_k(x_i) \Phi_k^*(x_j) dk = \int_{-K}^K \frac{e^{ik(x_i-x_j)}}{2K} dk = \delta_{ij}. \quad (2.21)$$

2.3 FUNÇÕES DE BASE PSEUDOESPECTRAL

A interpretação pseudoespectral do método de Fourier depende também da escolha da base - contínua ou discreta.

- Base contínua em k

Para obter as funções de base pseudoespectral, $\theta_j(x)$, substitui-se as

equações (2.20) e (2.7) na equação (1.30):

$$\int_{-K}^K \phi_k(x) \Phi_k^*(x_j) dk = \theta_j(x) = \int_{-K}^K \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} \frac{e^{-ikx_j}}{\sqrt{2K}} dk \quad (2.22)$$

$$= \frac{\sin(K(x-x_j))}{\sqrt{\pi K}(x-x_j)} = \sqrt{\frac{K}{\pi}} \frac{\sin(K(x-x_j))}{K(x-x_j)}. \quad (2.23)$$

Cada função dessa é centrada em um ponto diferente da grade, com espaço entre os pontos igual a $\Delta x = \pi/K$. O comportamento das mesmas é exibido na figura 1. Elas correspondem às propriedades gerais da base pseudoespectral: valem 1 no seu ponto da grade, e anulam-se em outros pontos da grade; são ortogonais entre si; e formam um conjunto ortogonal completo num subespaço de $L^2(-\infty, \infty)$. Essa base, em geral, é chamada de base de Hardy.

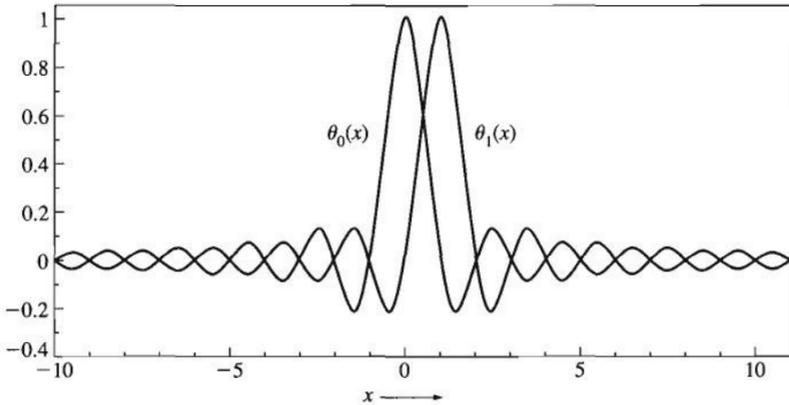


Figura 1: Comportamento das funções de base pseudoespectral, $\theta_j(x)$, na representação contínua de k .

Fonte: Tannor, 2007, p. 305.

- Base discreta em k

As funções de base pseudoespectral discretas são obtidas substituindo as equações (2.15) e (2.11) na equação (1.30):

$$\sum_{\kappa=-N/2+1}^{N/2} \phi_{\kappa}(x) \Phi_{\kappa}^*(x_j) = \theta_j(x) = \sum_{\kappa=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{i2\pi\kappa x/L}}{\sqrt{L}} \frac{e^{-i2\pi\kappa x_j/L}}{\sqrt{N}}. \quad (2.24)$$

Nota-se que o formato discreto na representação de k implica na periodicidade da representação de x . Nesse caso, o período nas condições de contorno é $L = \pi/\Delta k$.

2.4 HAMILTONIANO DE GRADE DE FOURIER

O método do hamiltoniano de grade (*Fourier grid hamiltonian method*, FGH, do inglês) (MARSTON; BALINT-KURTI, 1989) trata do cálculo dos elementos de matriz do hamiltoniano usando a representação pseudoespectral na grade de Fourier. Essa matriz é então diagonalizada para obterem-se os autovalores e os autovetores.

A expressão para o operador hamiltoniano na base de coordenada espacial é

$$\langle x|H|x'\rangle = \langle x|T(\hat{p}) + V(\hat{x})|x'\rangle \quad (2.25)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \langle x|k\rangle \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \quad (2.26)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} k^2 \frac{e^{-ikx'}}{\sqrt{2\pi}} dk + V(x)\delta(x-x'). \quad (2.27)$$

Lembrando que, na representação pseudoespectral de Fourier, as coordenadas x e x' são discretizadas em N pontos igualmente espaçados,

$$x \rightarrow i\Delta x \quad e \quad x' \rightarrow j\Delta x, \quad (2.28)$$

então a matriz do hamiltoniano no método FGH tem dimensão $N \times N$, com H_{ij} correspondendo ao elemento de posição $i\Delta x, j\Delta x$.

Os elementos da matriz da energia potencial são obtidos assim como no método DVR:

$$\langle x_i|V(\hat{x})|x_j\rangle \rightarrow V(x_j)\delta_{ij}, \quad (2.29)$$

e será diagonal.

Já a matriz de energia cinética terá os elementos da seguinte forma:

$$\langle x_i|T(\hat{p})|x_j\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle x_i|k\rangle \langle k|T(\hat{p})|k\rangle \langle k|x_j\rangle dk \quad (2.30)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{\sqrt{2\pi}} k^2 \frac{e^{-ikx'}}{\sqrt{2\pi}} dk \quad (2.31)$$

Para encontrar a matriz T , no método FGH, trunca-se a região de integração para o intervalo $[-K, K]$, onde $K = \pi/\Delta x$, e discretiza-se a integral em k , com o espaçamento de $\Delta k = 2\pi/N\Delta x$, correspondendo à base de Fourier pseudoespectral. Fazendo $k = \kappa\Delta k$ e usando a relação

$$\Delta k\Delta x = \frac{2\pi}{N}, \quad (2.32)$$

obtem-se que (usando a equação (2.16))

$$\langle x_i | T(\hat{p}) | x_j \rangle \approx \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\kappa=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{i2\pi\kappa i/N}}{\sqrt{2K}} (\kappa\Delta k)^2 \frac{e^{-i2\pi\kappa j/N}}{\sqrt{2K}} \Delta k \quad (2.33)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2K}{N} \right)^2 \sum_{\kappa=-N/2+1}^{N/2} \frac{e^{i2\pi\kappa i/N}}{\sqrt{N}} \kappa^2 \frac{e^{-i2\pi\kappa j/N}}{\sqrt{N}}. \quad (2.34)$$

Essa soma pode ser reproduzida analiticamente. Para N par, assume a forma

$$\langle x_i | T(\hat{p}) | x_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \begin{cases} \frac{K^2}{3} \left(1 + \frac{2}{N^2} \right), & (i = j) \\ \frac{2K^2}{N^2} \frac{(-1)^{j-i}}{\sin^2 \left(\pi \frac{j-i}{N} \right)}, & (i \neq j) \end{cases} \quad (2.35)$$

Para N ímpar, tem-se

$$\langle x_i | T(\hat{p}) | x_j \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \begin{cases} \frac{K^2}{3} \left(1 + \frac{1}{N^2} \right), & (i = j) \\ \frac{2K^2}{N^2} \frac{(-1)^{j-i}}{\sin^2 \left(\pi \frac{j-i}{N} \right) \cos \left(\pi \frac{j-i}{N} \right)}, & (i \neq j) \end{cases} \quad (2.36)$$

Assim, somando-se as matrizes da energia cinética (equação (2.35)/(2.36)) e da energia potencial (equação (2.29)), encontra-se a matriz do hamiltoniano de grade de Fourier de modo formal.

2.5 TRANSFORMAÇÃO RÁPIDA DE FOURIER

É possível evitar a construção formal da matriz hamiltoniana pseudoespectral na base de Fourier, assim como sua seguida diagonalização, através do método de transformação rápida de Fourier (*fast Fourier transform*, FFT,

do inglês), conhecido também como método dinâmico de Fourier, e manifestado por Cooley e Tukey (1965) e Kosloff e Kosloff (1983). Simples de implementar, bastante preciso e muito eficiente, é um método para computar a transformada de Fourier discreta em uma série de amostras de dados (COCHRAN *et al*, 1967).

Em vez de calcular H como na seção anterior, faz-se diretamente a operação $H\psi$, da seguinte maneira (TANNOR, 2007):

1. O operador hamiltoniano é separado na forma usual: $H = T + V$; e a estratégia é calcular cada operador localmente. O potencial é local na coordenada de espaço, então se faz a simples multiplicação de $V(x_j)$ com $\psi(x_j)$.
2. A operação local no operador energia cinética é possível no espaço de momento, então se transforma ψ para a representação de momento via transformada de Fourier discreta (COCHRAN *et al*, 1967):

$$A_j = \sum_{k=0}^{N-1} X_k e^{-\frac{i2\pi jk}{N}}, \quad j = 0, \dots, N-1, \quad (2.37)$$

multiplica-se por $T(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, e realiza-se a transformada inversa para retornar ao espaço de posição:

$$X_k = \frac{1}{N} \sum_{j=0}^{N-1} A_j e^{\frac{i2\pi jk}{N}}, \quad k = 0, \dots, N-1. \quad (2.38)$$

A operação matriz-vetorial de $H\psi = (T + V)\psi$ é então:

$$\left\{ \frac{1}{N} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdot & 1 \\ 1 & \omega^{-1} & \omega^{-2} & \cdot & \omega^{-(N-1)} \\ 1 & \omega^{-2} & \omega^{-4} & \cdot & \omega^{-2(N-1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \omega^{-(N-1)} & \omega^{-2(N-1)} & \cdot & \omega^{-(N-1)^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_0 & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & T_1 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & T_2 & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & T_{-1} \end{pmatrix} \right\} \times$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & \cdot & 1 \\ 1 & \omega & \omega^2 & \cdot & \omega^{N-1} \\ 1 & \omega^2 & \omega^4 & \cdot & \omega^{2(N-1)} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \omega^{N-1} & \omega^{2(N-1)} & \cdot & \omega^{(N-1)^2} \end{pmatrix} +$$

$$\left(\begin{array}{cccccc} V(x_0) & 0 & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & V(x_1) & 0 & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & V(x_2) & \cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & V(x_{N-1}) \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \psi(x_0) \\ \psi(x_1) \\ \psi(x_2) \\ \cdot \\ \psi(x_{N-1}) \end{array} \right), \quad (2.39)$$

onde

$$\omega = e^{-\frac{i2\pi}{N}}$$

$$T_k = \frac{\hbar^2 (\kappa \Delta k)^2}{2m}$$

e o fator de $1/\sqrt{N}$ foi retirado da matriz de colocação ortogonal. Percebe-se que T_k percorre $[-N/2 + 1, \dots, 0, \dots, N/2]$, no entanto, para combinar os índices da matriz em FFT com os de T , é deslocado para $[0, \dots, N/2, -N/2 + 1, \dots, -1]$.

3. Dado $H\psi(x, t_0)$, a evolução do tempo pode ser feita por inúmeros métodos (discutir-se-á no capítulo seguinte), e o método de propagação temporal une-se aos passos anteriores para obtenção de $\psi(t_2)$ e assim por diante.

O algoritmo FFT para transformação da função de onda para a representação de momento e o retorno para a representação de posição, na prática, tem os seguintes passos (COCHRAN *et al*, 1967):

1. Considerando a função de onda $\tilde{\psi}$, com N pontos, divide-se a mesma em $\tilde{\psi}'$, contendo os termos pares de pontos ($\tilde{\psi}_0, \tilde{\psi}_2, \tilde{\psi}_4, \dots$), e $\tilde{\psi}''$, com os ímpares ($\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_3, \tilde{\psi}_5, \dots$), de forma que cada uma contém $N/2$ pontos. Elas podem ser escritas como:

$$\tilde{\psi}' = \tilde{\psi}_{2k}$$

$$\tilde{\psi}'' = \tilde{\psi}_{2k+1}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2} - 1. \quad (2.40)$$

2. Transforma-se $\tilde{\psi}' \rightarrow \psi'$ e $\tilde{\psi}'' \rightarrow \psi''$ usando a matriz de transformação dinâmica de dimensão $N/2$ para tomar a transformada de Fourier discreta das funções de onda divididas:

$$\begin{aligned}\psi' &= \sum_{k=0}^{N/2-1} \tilde{\psi}' e^{-\frac{i4\pi jk}{N}} \\ \psi'' &= \sum_{k=0}^{N/2-1} \tilde{\psi}'' e^{-\frac{i4\pi jk}{N}}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, \frac{N}{2} - 1.\end{aligned}\tag{2.41}$$

3. A transformada que se busca é a completa, com termos pares e ímpares, então constrói-se ψ a partir de ψ' e ψ'' usando as fórmulas:

$$\psi_j = \psi'_j + \omega^j \psi''_j, \quad j = 0, \dots, N/2 - 1 \tag{2.42}$$

$$\psi_{j+N/2} = \psi'_j - \omega^j \psi''_j, \quad j = 0, \dots, N/2 - 1. \tag{2.43}$$

Como vantagem, o método FFT para realizar a transformada de Fourier discreta na própria função de onda trabalha com $N \ln N$ operações, em vez de N^2 ou N^3 , no caso de diagonalização de matrizes para escrever a matriz de energia cinética na representação de posição. Além de não necessitar de construção ou armazenamento de matrizes, já que simplesmente rearranja os termos do vetor de entrada que representa a função de onda inicial.

2.6 O ESPAÇO DE FASE EM GRADE

O número de onda máximo, K está relacionado à amostragem espacial, Δx , por $K = \frac{\pi}{\Delta x}$. Definindo $k_{range} = k_{max} - k_{min} = 2K$, tem-se (similarmente para k e x):

$$\begin{aligned}k_{range} &= \frac{2\pi}{\Delta x} \\ x_{range} &= \frac{2\pi}{\Delta k}\end{aligned}\tag{2.44}$$

Então o espaçamento da grade na representação de posição, Δx , está associado à extensão da grade na representação de momento, e vice-versa.

O volume no *espaço de fase* (espaço formado pelas posições generalizadas e seus momentos conjugados correspondentes), na representação de Fourier é dado por

$$volume = x_{range} \times p_{range} = Nh, \tag{2.45}$$

pois

$$x_{range} = L, \quad p_{range} = \hbar k_{range} = \frac{\hbar 2\pi}{\Delta x} = \frac{h}{L/N},$$

o que declara que o volume no espaço de fase, no método de Fourier, é proporcional ao número de pontos da grade; e que o volume dividido pelo número de pontos é a constante de Planck. Essa é uma ferramenta útil para análise de eficiência do método.

A figura 2 mostra a estrutura de grade do espaço de fase de Fourier, identificando como h o volume de um espaçamento.

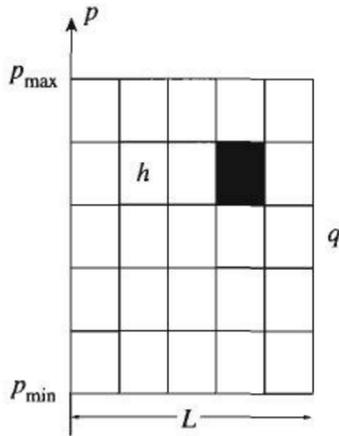


Figura 2: Estrutura do espaço de fase no método de Fourier, $2Lp_{max} = Nh$.

Fonte: Tannor, 2007, p. 311.

Esse método é restrito a grades de pontos igualmente espaçados, no entanto, é possível realizar uma transformação em coordenada não linear que efetivamente distorça a função potencial e crie apropriadamente uma grade igualmente espaçada (FATTAL; BAER; KOSLOFF, 1996).

3 PROPAGAÇÃO TEMPORAL

O problema de espalhamento dependente do tempo exige uma solução numérica da equação de Schrödinger dependente do tempo (ESDT), que consiste basicamente em duas partes: uma representação discreta da função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$; e a propagação no tempo da função de onda inicial. Esse capítulo está destinado à implementação numérica de $e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \psi(\vec{r})$, o propagador temporal da ESDT.

Há algumas estratégias para se fazer essa conta (TANNOR, 2007): i) usando autovalores e autovetores aproximados de H para fazer a evolução temporal, limitando-se a hamiltonianos independentes do tempo, e demandando a construção e a diagonalização da matriz H ; ii) considerando $e^{-\frac{iHt}{\hbar}}$ como uma função do hamiltoniano, ou seja, $f(H)$, e procurando uma aproximação polinomial adequada para a função

$$e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \approx \sum_{n=0}^N c_n P_n(H);$$

como se sabe calcular $H\psi$, pelo método de Fourier, por exemplo, pode-se calcular $H(H\psi)$ e até $H^n\psi$ para as n iterações; iii) ou ainda, como será feito nesse trabalho, mantendo a estrutura do operador, mas o aproximando como um produto dos fatores da energia cinética e da energia potencial:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} &= e^{-i(\hat{p}^2/2m+V(\hat{x}))\Delta t/\hbar} \\ &\approx e^{-iT\Delta t/\hbar} e^{-iV\Delta t/\hbar}. \end{aligned}$$

A estratégia (iii) é denominada método do operador dividido (*split operator method*, SPO, do inglês), e preserva a unitariedade do operador de evolução temporal. Ela leva vantagem pelo fato de tratar ambos os operadores, da energia cinética e do potencial, em suas próprias representações, de maneira a serem matrizes diagonais (LEFORESTIER *et al.*, 1991).

3.1 MÉTODO DO OPERADOR DIVIDIDO

O método inicia-se representando o propagador sobre o intervalo global $[0, t]$ como um produto dos propagadores sobre pequenos intervalos de tempo, Δt , em que $N_t \Delta t = t$. Assim,

$$U(t,0) = e^{-\frac{iHt}{\hbar}} = e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}} \cdots e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}}, \quad N_t \text{ vezes.} \quad (3.1)$$

E a estratégia é então aproximar cada pequeno propagador no tempo como um produto dos fatores da energia cinética e do potencial:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}} &= e^{-i\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x})\right)\frac{\Delta t}{\hbar}} \\ &\approx e^{-i\frac{T\Delta t}{\hbar}} e^{-i\frac{V\Delta t}{\hbar}} + O(\Delta t^2). \end{aligned} \quad (3.2)$$

Essa aproximação seria exata se T e V comutassem. Espera-se que o erro então seja proporcional ao comutador $[T, V]$ e da ordem de Δt^2 para cima, já que, expandindo $e^{-i(T+V)\Delta t/\hbar}$, obtém-se

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i(T+V)\Delta t}{\hbar}} &= 1 - i(T+V)\frac{\Delta t}{\hbar} + \frac{(-i)^2(T+V)^2\Delta t^2}{2\hbar^2} + \cdots \\ &= 1 - i(T+V)\frac{\Delta t}{\hbar} - \frac{(T^2 + V^2 + TV + VT)\Delta t^2}{2\hbar^2} + \cdots. \end{aligned} \quad (3.3)$$

E expandindo a aproximação $e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{\hbar}}$, obtém-se

$$\begin{aligned} &e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{\hbar}} = \\ &= \left(1 - iT\frac{\Delta t}{\hbar} + \frac{(-iT\Delta t)^2}{2\hbar^2} + \cdots\right) \left(1 - iV\frac{\Delta t}{\hbar} + \frac{(-iV\Delta t)^2}{2\hbar^2} + \cdots\right) \quad (3.4) \\ &= 1 - iT\frac{\Delta t}{\hbar} - iV\frac{\Delta t}{\hbar} - \frac{T^2\Delta t^2}{2\hbar^2} - \frac{V^2\Delta t^2}{2\hbar^2} - TV\frac{\Delta t^2}{\hbar^2} + \cdots. \end{aligned}$$

Logo, comparando as duas expansões, (3.3) e (3.4), infere-se que o erro é

$$erro = \frac{TV - VT}{2} \frac{\Delta t^2}{\hbar^2} = \frac{[T, V]}{2} \frac{\Delta t^2}{\hbar^2} + \cdots. \quad (3.5)$$

Escolhendo a ordem oposta dos fatores na aproximação,

$$e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}} \approx e^{-\frac{iV\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}}, \quad (3.6)$$

resulta-se o mesmo erro. Contudo, formando o seguinte produto simétrico

dos fatores das energias potencial e cinética:

$$\begin{aligned}
 e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}} &\approx \left\{ e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} \right\} + O(\Delta t^3) \\
 &= e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} + O(\Delta t^3),
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

como na aproximação anterior, a expansão de $e^{-iV\Delta t/2\hbar} e^{-iT\Delta t/\hbar} e^{-iV\Delta t/2\hbar}$, com relação a de $e^{-i(T+V)\Delta t/\hbar}$, carrega um erro da ordem de Δt^3 para cima (TANNOR, 2007):

$$\text{erro} = i \frac{\Delta t^3}{\hbar^3} \left(\frac{[T, [T, V]]}{12} + \frac{[V, [V, T]]}{24} \right) + \dots, \tag{3.8}$$

menor do que o erro (3.5).

Quando os múltiplos intervalos de tempos são encadeados, os passos, em meio tempo, com relação a V unem-se, e tem-se

$$\begin{aligned}
 e^{-iHt/\hbar} &= \\
 &= \underbrace{\left\{ e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} \right\} \dots \left\{ e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} \right\}}_{N_i \text{ vezes}} \\
 &= e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} \underbrace{e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} \dots e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}}}_{(N_i-1) \text{ vezes}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}}.
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

A operação $e^{-iV(\hat{x})\Delta t/\hbar} \psi(x)$ é calculada por multiplicação, já a operação $e^{-iT(\hat{p})\Delta t/\hbar} \psi(x) = e^{-i\hat{p}^2\Delta t/2m\hbar} \psi(x)$ é calculada por

$$Z e^{-i\hat{p}^2\Delta t/2m\hbar} Z^\dagger \psi(x), \tag{3.10}$$

onde Z^\dagger é a transformada de Fourier da representação de posição para a de momento. Na base de Fourier, Z^\dagger é a função da transformada de Fourier discreta, com elementos de matriz na forma

$$Z_{ij}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ip_i x_j/\hbar}, \tag{3.11}$$

e implementada através do algoritmo FFT.

O método SPO não é limitado à base de Fourier, assim como pode ser aplicado a diversos hamiltonianos, desde que não haja operadores com mistura das coordenadas de posição e de momento, como $e^{i\hat{p}\hat{x}}$, por exemplo. Caso tenha múltiplos estados de energia potencial, como estados eletrônicos,

a título de exemplo, a cada passo no tempo, além da transformação entre as representações de posição e momento, a função de onda precisa ser transformada para uma representação em que o potencial seja diagonal. Analisando analiticamente (para dois estados, é possível), o operador é escrito como:

$$\begin{aligned} & \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} T_1 + V_1 & T_{12} + V_{12} \\ T_{21} + V_{21} & T_2 + V_2 \end{pmatrix} \Delta t \right] = \\ & = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} \frac{\Delta t}{2} \right] \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} T_1 & T_{12} \\ T_{21} & T_2 \end{pmatrix} \Delta t \right] \cdot \\ & \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} \frac{\Delta t}{2} \right] + O(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (3.12)$$

A complicação é que a matriz do potencial não é mais diagonal na representação de x , e precisa ser transformada para uma em que seja, e transformada novamente para a base de x , para multiplicar com $\psi(x)$:

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} \frac{\Delta t}{2} \right] = U \exp \left[-\frac{i}{\hbar} U^\dagger \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} U \frac{\Delta t}{2} \right] U^\dagger, \quad (3.13)$$

onde

$$U = \begin{pmatrix} \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} & -\sin \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \\ \sin \frac{\theta}{2} e^{i\phi/2} & \cos \frac{\theta}{2} e^{-i\phi/2} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

é a matriz unitária que diagonaliza a matriz V , 2×2 , com autovalores λ_1 e λ_2 , e então:

$$\exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} V_1 & V_{12} \\ V_{21} & V_2 \end{pmatrix} \frac{\Delta t}{2} \right] = U \begin{pmatrix} e^{-i\lambda_1 \Delta t / 2\hbar} & 0 \\ 0 & e^{-i\lambda_2 \Delta t / 2\hbar} \end{pmatrix} U^\dagger. \quad (3.15)$$

A equação (3.15) para o fator da energia potencial combinada com a relação de transformação no fator da energia cinética:

$$Z \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \begin{pmatrix} T_1 & T_{12} \\ T_{21} & T_2 \end{pmatrix} \Delta t \right] Z^\dagger, \quad (3.16)$$

considerando o caso de duas superfícies de potencial, oferece a prescrição completa do método SPO. Para três ou mais potenciais, contudo, é necessária uma diagonalização numérica da matriz V .

Se o potencial é independente do tempo, essa diagonalização não precisa ser refeita a cada passo no tempo, somente no início da propagação temporal, e armazenada. E os passos computacionais consistem, de acordo com a segunda linha da equação (3.9) unificada à (3.10): da multiplicação da função de onda pelo fator de energia potencial (de $V/2$), uma transformada de Fourier, a multiplicação pelo fator de energia cinética, uma transformada de Fourier inversa, e, novamente, a multiplicação pelo fator do potencial (de $V/2$); repetindo-se esse processo N_t vezes.

A representação de grade é exata desde que a função de onda seja limitada por canal, para não bater nas extensões da grade, e de extensão finita nas coordenadas de posição e momento.

Escolhe-se o passo no tempo de acordo com a ordem de energia de interesse, não necessariamente a máxima energia cinética permitida. E é incerto se o maior esforço numérico gera maior precisão. Além disso, o método não necessariamente conserva energia (LEFORESTIER *et al*, 1991). A solução é encontrar um conjunto de parâmetros razoáveis, de maneira a garantir a convergência dos cálculos, o que será mostrado na seção 6.2.1, tomar a norma da função de onda durante a evolução temporal, e também plotar a função de onda no espaço de momento, confirmando se há conservação de energia ao final da colisão, o que se fará na seção 6.2.3.

4 POTENCIAL DE INTERAÇÃO

A caracterização do espalhamento é dada, na equação de Schrödinger, pelo hamiltoniano do sistema, mais especificamente, pelo potencial de interação. No caso de espalhamento de partículas por átomos ou moléculas, esse potencial é obtido também através de métodos aproximativos, por tratar-se de problema de muitos corpos.

Para o espalhamento $e^- + N_2$ independente do tempo, os termos do potencial serão obtidos para serem inseridos à equação (1.7) através da aproximação de canais vibracionais acoplados, que leva em consideração os canais vibracionais elástico e excitados.

Para o caso dependente do tempo, de $e^+ + H$, na dinâmica do sistema, o potencial deve entrar somente como uma matriz, juntamente com as matrizes que a diagonalizam, a ser aderida ao fator do potencial no operador de evolução temporal. Como não é dependente do tempo, sua matriz é armazenada e operacionalizada na função de onda a cada etapa no SPO.

4.1 ESPALHAMENTO ELÉTRON - NITROGÊNIO MOLECULAR

A molécula de nitrogênio é a mais abundante na atmosfera terrestre (cerca de 78%), e é alvo provavelmente dos mais frequentes estudos e medidas em se tratando de colisões com elétrons. Colisões $e^- + N_2$ desempenham um papel fundamental em fenômenos atmosféricos, como os aurorais e os ionosféricos. As auroras polares, por exemplo, são formadas devido a colisões de alta velocidade entre elétrons e as moléculas presentes na atmosfera. As seções de choque determinadas experimental ou teoricamente são usadas na modelização numérica dos processos de colisão de elétrons na ionosfera (CAMPBELL *et al*, 2006).

No espalhamento de elétrons por moléculas, pode haver a associação do elétron incidente na nuvem eletrônica da molécula, formando um íon negativo temporário. Para que essa interação ocorra, é necessário que o elétron incida com energia dentro de uma faixa específica para cada molécula, a chamada região de energia de ressonância. Para colisões com a molécula de nitrogênio, o grande pico de ressonância da seção de choque é medido em torno da energia incidente de 2,3 eV. Tratam-se de dados experimentais feitos por Kennerly (1980) e por Sun *et al* (1995), extraídos do artigo de Itikawa (2006).

4.1.1 Potencial estático - troca - correlação - polarização

Para espalhamento de elétrons a baixas energias, esse potencial contém três termos (MARTENDAL; MAZON, 2022):

$$V_{int}(\vec{r}, \vec{R}) = V_{st}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ex} + V_{cp}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (4.1)$$

onde: o potencial estático V_{st} é a média do potencial de interação coulombiano sobre a função de onda eletrônica estacionária; o potencial de troca V_{ex} resulta da anti-simetria necessária da função de onda eletro-molécula; e o potencial de correlação/polarização V_{cp} incorpora efeitos físicos perdidos quando eliminamos os estados eletrônicos excitados do alvo na derivação da equação reduzida de Schrödinger.

A interação coulombiana entre elétrons e núcleos no sistema é a seguinte

$$V_{coul}(\vec{r}_e, \vec{r}, R) = - \sum_{k=1}^K \frac{Z_k}{|\vec{r} - \vec{R}_k|} + \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|}, \quad (4.2)$$

onde \vec{r} denota as coordenadas do projétil, \vec{r}_e representa coletivamente o vetor posição dos elétrons do alvo, \vec{r}_i as coordenadas do i -ésimo elétron e \vec{R}_k as coordenadas do k -ésimo núcleo. Os elementos de matriz do potencial estático são escritos como (ver equação (1.5))

$$U_{vv'} = \left\langle \chi_{v'}(R) \left| \left\langle \Phi^{(e)}(\vec{r}_i; R) \left| V_{coul}(\vec{r}, \vec{r}_i, \vec{R}_k) \right| \Phi^{(e)}(\vec{r}_i; R) \right\rangle \right| \chi_v(R) \right\rangle, \quad (4.3)$$

Os cálculos do potencial estático ficam simplificados ao expandi-lo na seguinte forma:

$$V_{st}(\vec{r}, R) = \sum_l^{\infty} V_l(r, R) P_l(\cos \theta), \quad (4.4)$$

que é coerente com o fato de o potencial coulombiano para a molécula de nitrogênio ser dependente apenas das coordenadas radial (r) e polar (θ), já que a molécula é simétrica por variação no ângulo azimutal (ϕ).

Atuando o operador de antissimetrização na função de onda do sistema, obtém-se os elementos de matriz do potencial de troca como

$$W_{vv'} = \sum_k C^{*}(j', k', v') C(j, k, v) \langle \alpha_{j'}(\vec{r}_i) | V_{coul} | F_e(\vec{r}_i) \rangle, \quad (4.5)$$

onde a função de onda eletrônica da molécula é escrita com $\sum_{j=1}^n c_j(\mathbf{R})|\alpha_j(\vec{r}_i)\rangle$, e $C(j, k, \nu)$ na equação (4.5) é igual a

$$C(j, k, \nu) = \int c_j(\mathbf{R})n_k(\mathbf{R})\chi_\nu(\mathbf{R})d\mathbf{R}. \quad (4.6)$$

Aqui, as bases usadas na expansão serão as funções de onda da partícula na caixa unidimensional, $(\frac{2}{b})^{1/2} \sin(\frac{k\pi(R-R_0)}{b})$, onde b é a largura da caixa e R_0 é o raio mínimo de separação internuclear.

Além do potencial estático e de troca, é preciso levar em conta a polarização induzida da nuvem eletrônica da molécula. Neste trabalho, será utilizado o potencial proposto por Padial e Norcross (1984), sendo o potencial uma função da densidade eletrônica dos elétrons do alvo derivada do modelo de gás de elétrons livres. O potencial de correlação (válido na região de domínio eletrônico da molécula) nesse modelo é dado por

$$V_{cor} = \begin{cases} 0,031 \ln r_s - 0,0584 + \\ + 0,00133r_s \ln r_s - 0,0084r_s, & (r_s < 1) \\ \frac{\gamma[1+(7/6)\beta_1 r_s^{1/2} + (4/3)\beta_2 r_s]}{[1+\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s]^2}, & (r_s \geq 1) \end{cases} \quad (4.7)$$

em que $\gamma = -0,1423$, $\beta_1 = 1,0529$ e $\beta_2 = 0,3334$. A variável r_s é escrita em termos da densidade eletrônica como $r_s(\vec{r}, R) = \left[\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r}, R)} \right]$.

Na região assintótica, utiliza-se o potencial de polarização, dado por

$$V_{pol}(\vec{r}, R) = -\frac{1}{2r^4} [\alpha_0(R) + \alpha_2(R)P_2(\cos \theta)], \quad (4.8)$$

em que α_0 e α_2 são as componentes esférica e não esférica, respectivamente, da polarizabilidade do alvo (MORRISON; HAY, 1979).

Os elementos de matriz do potencial de correlação/polarização são então

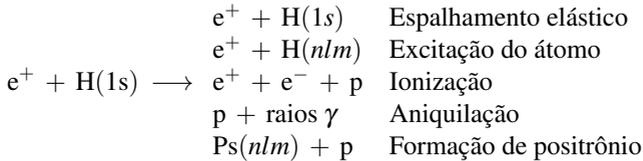
$$V_{\nu\nu'}^{cor/pol} = \langle \chi_{\nu'}(\mathbf{R}) | V_{cor/pol}(\vec{r}, R) | \chi_\nu(\mathbf{R}) \rangle. \quad (4.9)$$

4.2 ESPALHAMENTO PÓSITRON - HIDROGÊNIO ATÔMICO

A colisão pósitron-hidrogênio será estudada nesta seção do ponto de vista do método de canais acoplados, como em Temkin (1962). Esse espalhamento, assim como o de elétron-hidrogênio, é um dos sistemas fundamentais de três corpos da física atômica, e pode contribuir, por extensão, para o problema de espalhamento de pósitrons por átomos com um elétron na camada

de valência, os metais alcalinos (WALTERS *et al*, 1998).

Considerando o átomo de hidrogênio inicialmente no seu estado fundamental, os seguintes processos são possíveis (WALTERS *et al*, 1998):



As três primeiras reações são comuns ao espalhamento de elétron, mas as duas últimas são particulares ao de pósitron, sendo a formação de positrônio a mais importante, já que apenas com energias de incidência muito baixas é que a aniquilação é significativa. A formação de positrônio ocorre quando um elétron é transferido de um orbital vinculado ao núcleo atômico para um orbital vinculado ao pósitron incidente, consistindo de um sistema com o elétron e o pósitron ligados. Se inicialmente o átomo de hidrogênio estiver no estado fundamental, então existem quatro regiões de energia distintas (ARCHER; PARKER; PACK, 1990): i) entre $-0,5$ e $-0,25$ *a.u.* (ou $-13,6$ e $-6,9$ *eV*), em que somente o espalhamento elástico é possível; ii) entre $-0,25$ e $-0,125$ *a.u.* (ou $-6,9$ e $-3,4$ *eV*), nesse caso, a única possibilidade de processo não elástico é a formação de positrônio; iii) acima de $-0,125$ *a.u.* (ou $-3,4$ *eV*), estados excitados tanto do átomo de hidrogênio quanto do positrônio são permitidos; e iv) a partir de $0,0$ *a.u.*, em que a ionização ou a ruptura dos três corpos são possíveis. Por conseguinte, as energias incidentes necessárias para abrir cada um dos possíveis processos estão exibidas na tabela 1.

Tabela 1: Energias incidentes necessárias para abrir cada um dos possíveis processos de $e^+ + H$.

CANAL COLISIONAL	ENERGIA (<i>eV</i>)
elástico	-
formação de positrônio	6,7
excitação eletrônica e de positrônio	10,2
ionização ou ruptura	13,6

Ressonâncias foram previstas por Mittleman (1966) abaixo do limiar de cada estado excitado para $e^+ + H$, e foram confirmadas numericamente por Wakid (1975), Ho e Greene (1987), Varga *et al* (2008) e outros. As posições

das ressonâncias encontradas foram logo abaixo dos limiares de H(2), Ps(2), H(3), H(4) e Ps(3).

Experimentalmente, colisões pósitron-átomo são consideravelmente mais difíceis de serem realizadas, se comparadas com colisões elétron-átomo, por conta da intensidade muito menor dos feixes de pósitrons disponíveis (tipicamente 10^{-5} de um feixe de elétrons) (WALTERS *et al*, 1998). Normalmente os pósitrons são obtidos de uma fonte radioativa de decaimento β^+ tais como Na²² ou Co⁵⁸, com considerável perda de fluxo, para que se tenha um feixe monoenergético bem definido (WALTERS *et al*, 1998).

Aqui, o interesse da pesquisa está relacionado à excitação eletrônica do átomo de hidrogênio, já que, como o escopo está na dinâmica temporal, o trabalho será facilitado, e, mesmo com essa simplificação, a generalidade e a validade do método poderão ser testadas sem grandes perdas. Nas pesquisas subsequentes, pretende-se inserir a formação de positrônio, entrando com mais canais acoplados, inclusive com excitação do mesmo.

A seguir, serão abordados os cálculos do espalhamento $e^+ + H$ a partir do método aproximativo de estados acoplados.

4.2.1 Matriz do potencial

O hamiltoniano total do espalhamento é dado na forma

$$H = H_n + V_{int} + T_{e^+}, \quad (4.10)$$

onde H_n trata-se do hamiltoniano do átomo de hidrogênio, V_{int} representa o potencial de interação pósitron-átomo e T_{e^+} corresponde à energia cinética do pósitron incidente.

Considerando, aproximativamente, que a solução independente do tempo da equação de Schrödinger pode ser separável em relação às partes do átomo e do pósitron na seguinte forma:

$$\psi = \psi_n \Phi_{e^+}, \quad (4.11)$$

a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$(H_n + V_{int} + T_{e^+})\psi_n \Phi_{e^+} = E\psi_n \Phi_{e^+} \quad (4.12)$$

Como se sabe do átomo de hidrogênio, o hamiltoniano H_n aplicado na autofunção ψ_n resulta o autovalor energia E_n , ou seja, $H_n\psi_n = E_n\psi_n$, podendo-se escrever a ES então como

$$E_n \psi_n \Phi_{e^+} + V_{int} \psi_n \Phi_{e^+} + \psi_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_{e^+}}^2 \right) \Phi_{e^+} - E \psi_n \Phi_{e^+} = 0, \quad (4.13)$$

onde a energia cinética do pósitron incidente foi escrita com o operador laplaciano ao quadrado na forma $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_{e^+}}^2$.

Como a energia total E é a soma das energias do pósitron e dos estados do hidrogênio, $E = E_{e^+} + E_n$, então tem-se

$$V_{int} \psi_n \Phi_{e^+} + (E_n - E) \psi_n \Phi_{e^+} + \psi_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_{e^+}}^2 \right) \Phi_{e^+} = 0, \quad (4.14)$$

que pode ser reescrita como

$$V_{int} \psi_n \Phi_{e^+} - E_{e^+} \psi_n \Phi_{e^+} + \psi_n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_{e^+}}^2 \right) \Phi_{e^+} = 0. \quad (4.15)$$

Multiplicando por $\sum_{n'} \psi_{n'}(\vec{r}_H)$ em ambos os lados e integrando, a equação 4.15 torna-se

$$\sum_{n',n} \left\{ \left(\int \psi_{n'} V_{int} \psi_n d^3 \vec{r}_H \right) \Phi_{e^+} - E_{e^+} \left(\int \psi_{n'} \psi_n d^3 \vec{r}_H \right) \Phi_{e^+} + \left(\int \psi_{n'} \psi_n d^3 \vec{r}_H \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_{e^+}}^2 \right) \Phi_{e^+} \right\} = 0 \quad (4.16)$$

As integrais que contêm somente $\psi_{n'} \psi_n$ podem ser substituídas pela função delta $\delta_{n'n}$, e, como a equação de Schrödinger do problema está sendo montada não para ser resolvida mas sim para encontrar a matriz do potencial de interação, então a integral que precisa de atenção na equação 4.16 está no primeiro termo, e nada mais é do que a própria matriz do potencial para os canais eletrônicos acoplados do átomo de hidrogênio.

O potencial de interação V_{int} desse espalhamento é regido pela interação coulombiana entre os três corpos (próton, elétron e pósitron), e pode ser escrito como

$$V_{int} = V_{p^+e^-} + V_{p^+e^+} + V_{e^-e^+} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \right), \quad (4.17)$$

em que, como mostra a figura 3, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 são as coordenadas do elétron e do pósitron respectivamente, e o referencial está centralizado no próton.

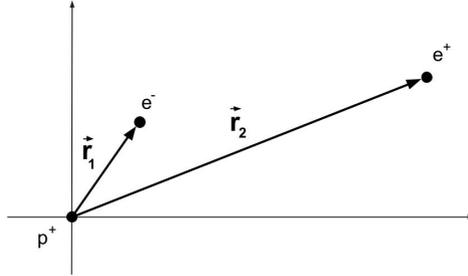


Figura 3: Referencial do sistema com três corpos: próton (p^+), elétron (e^-) e pósitron (e^+).

Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Do eletromagnetismo, tem-se que o terceiro termo da expressão na equação 4.17 pode ser expandido em multipolos através de polinômios de Legendre na forma:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} P_l(\cos \theta), \quad (4.18)$$

sendo que existe uma expansão para $r_{<}$, quando o pósitron encontra-se dentro da órbita eletrônica do átomo, e outra para $r_{>}$, quando o pósitron encontra-se fora. E essa expansão pode ainda ser transformada no produto de dois harmônicos esféricos

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} \frac{(r_{<})^l}{(r_{>})^{l+1}} Y_l^{*m}(\Omega_1) Y_l^m(\Omega_2), \quad (4.19)$$

onde Ω_1 e Ω_2 indicam que os harmônicos são funções das coordenadas angulares do elétron e do pósitron respectivamente.

Considerando as autofunções do átomo de hidrogênio como sendo separáveis nas partes radial e angular, na forma:

$$\psi_H(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r_1) Y_l^m(\Omega_1), \quad (4.20)$$

pode-se reescrever a primeira integral da equação 4.16 como

$$\sum_{n',l',m'} \sum_{n,l,m} \int \Psi_{n'l'm'} V_{int} \Psi_{nlm} d^3\vec{r}_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n',l',m'} \sum_{n,l,m} \left\{ \int R_{n'l'}^*(r_1) Y_{l'}^{*m'}(\Omega_1) \left[\sum_{\substack{l''=0, \\ m''=-l}}^{+l} -\frac{(r_<)^{l''}}{(r_>)^{l''+1}} \frac{4\pi}{2l''+1} Y_{l''}^{*m''}(\Omega_1) Y_{l''}^{m''}(\Omega_2) \right] \cdot R_{nl}(r_1) Y_l^m(\Omega_1) d^3\vec{r}_1 \right\}. \quad (4.21)$$

E ainda como

$$\sum_{n',l',m'} \sum_{n,l,m} \int \Psi_{n'l'm'} V_{int} \Psi_{nlm} d^3\vec{r}_1 = - \sum_{n,l,m} \sum_{n',l',m'} \sum_{l'',m''} \frac{e^2}{(2l''+1)\epsilon_0} \left(\int R_{n'l'}^*(r_1) \frac{(r_<)^{l''}}{(r_>)^{l''+1}} R_{nl}(r_1) r_1^2 dr_1 \right) \cdot Y_{l''}^{*m''}(\Omega_2) \left(\int Y_{l'}^{m'}(\Omega_1) Y_{l''}^{*m''}(\Omega_1) Y_l^m(\Omega_1) d\Omega_1 \right). \quad (4.22)$$

A primeira integral corresponde à parte radial da matriz de interação, e a segunda à parte angular. Essas partes devem ser resolvidas independentemente, ambas numericamente. Para a integral radial, serão feitos dois cálculos separados: para pósitron dentro e para pósitron fora da órbita atômica.

Resolvendo a integral radial então, tem-se que

$$\int_0^\infty R_{n'l'}^*(r_1) \frac{(r_<)^{l''}}{(r_>)^{l''+1}} R_{nl}(r_1) r_1^2 dr_1 = \frac{1}{r_2^{l''+1}} \int_0^{r_2} R_{n'l'}^*(r_1) r_1^{l''} R_{nl}(r_1) r_1^2 dr_1 + r_2^{l''} \int_{r_2}^\infty R_{n'l'}^*(r_1) \frac{1}{r_1^{l''+1}} R_{nl}(r_1) r_1^2 dr_1 = \frac{1}{r_2^{l''+1}} \int_0^{r_2} R_{n'l'}^*(r_1) r_1^{l''+2} R_{nl}(r_1) dr_1 + r_2^{l''} \int_{r_2}^\infty R_{n'l'}^*(r_1) \frac{1}{r_1^{l''-1}} R_{nl}(r_1) dr_1 = I_1 + I_2. \quad (4.23)$$

As integrais I_1 e I_2 serão resolvidas numericamente, no entanto serão abertos os polinômios R_{nl} para melhor visualização das mesmas. Logo, considerando solução radial R_{nl} para o átomo de hidrogênio ($Z = 1$), tem-se

$$R_{nl}(r_1) = e^{-\frac{r_1}{na_0}} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^l L_n^l \left(\frac{r_1}{a_0}\right). \quad (4.24)$$

E,

$$R_{n'l'}^* R_{nl} = e^{-\frac{r_1}{a_0} \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n}\right)} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^{l'+l} L_{n'}^{l'} \left(\frac{r_1}{a_0}\right) L_n^l \left(\frac{r_1}{a_0}\right), \quad (4.25)$$

onde a_0 é o raio de Bohr e L_n^l são os polinômios de Laguerre:

$$L_n^l(x) = \sum_{k=0}^{n-l} (-1)^k \binom{n}{k+l} \frac{1}{k!} x^k = \sum_{k=0}^{n-l} (-1)^k \frac{n!}{(n-l-k)! (k+l)! k!} x^k.$$

Assim,

$$\begin{aligned} L_{n'}^{l'} \left(\frac{r_1}{a_0}\right) L_n^l \left(\frac{r_1}{a_0}\right) &= \sum_{k'=0}^{n'-l'} (-1)^{k'} \frac{n'!}{(n'-l'-k')! (k'+l')! k'!} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^{k'} \\ &\cdot \sum_{k=0}^{n-l} (-1)^k \frac{n!}{(n-l-k)! (k+l)! k!} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^k \\ &= \sum_{k'=0}^{n'-l'} \sum_{k=0}^{n-l} \frac{(-1)^{k+k'} n! n'!}{(n-l-k)! (n'-l'-k')! (k+l)! (k'+l')! k! k'!} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^{k+k'}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Sendo assim, a expressão 4.25 pode ser escrita como

$$\begin{aligned} R_{n'l'}^* R_{nl} &= e^{-\frac{r_1}{a_0} \left(\frac{1}{n'} + \frac{1}{n}\right)} \sum_{k'=0}^{n'-l'} \sum_{k=0}^{n-l} \\ &\cdot \frac{(-1)^{k+k'} n! n'!}{(n-l-k)! (n'-l'-k')! (k+l)! (k'+l')! k! k'!} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^{k+l+k'+l'}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

E I_1 torna-se:

$$I_1 = r_2^{-l''-1} \sum_{k'=0}^{n'-l'} \sum_{k=0}^{n-l} \frac{(-1)^{k+k'} n! n'}{(n-l-k)! (n'-l'-k')! (k+l)! (k'+l)! k! k'!} \cdot \int_0^{r_2} r_1^{l''+2} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^{k+l+k'+l'} e^{-\frac{r_1}{a_0} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}\right)} dr_1. \quad (4.28)$$

Analogamente, I_2 é:

$$I_2 = r_2^{l''} \sum_{k'=0}^{n'-l'} \sum_{k=0}^{n-l} \frac{(-1)^{k+k'} n! n'}{(n-l-k)! (n'-l'-k')! (k+l)! (k'+l)! k! k'!} \cdot \int_{r_2}^{\infty} r_1^{-l''+1} \left(\frac{r_1}{a_0}\right)^{k+l+k'+l'} e^{-\frac{r_1}{a_0} \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}\right)} dr_1. \quad (4.29)$$

Estas integrais foram resolvidas numericamente pelo método Simpson para o estado $n, l, m = 1, 0, 0$, e encontram-se no gráfico da figura 4. Percebe-se que, como esperado, na região assintótica, o potencial radial externo vai a 0, que corresponde ao nível $-13,6 \text{ eV}^{-1}$, a interação atrativa que o pósitron sofre pelo elétron atômico, e o potencial interno anula-se de verdade; enquanto que, em $r = 0$, o potencial radial externo é igual à energia do He ionizado e o interno é igual a zero, porque as cargas do pósitron e do elétron anulam-se. Lembrando que as integrais I_1 e I_2 não consideram a influência do núcleo atômico, já que tratam da coordenada $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$.

A integral angular da equação 4.22 não será considerada neste trabalho, em razão de a parte radial ser suficiente para uma análise primária da dinâmica temporal do problema de espalhamento atômico. Para facilitar os cálculos, tomar-se-á somente $l = 0$, o que significa enxergar o potencial como esfericamente simétrico, e com incidência frontal do pósitron.

4.2.2 Potencial de polarização

Como, na prática, não é possível fazer a soma em todos os canais acoplados do átomo de hidrogênio, assim como os canais em que o átomo está ionizado, ou seja, considerar todos os elementos da matriz de interação, os efeitos de polarização não são observados, então se adiciona manualmente um potencial de polarização a partir de algum modelo fenomenológico.

¹ O nível de $-13,6 \text{ eV}$ foi considerado o nível zero do potencial.

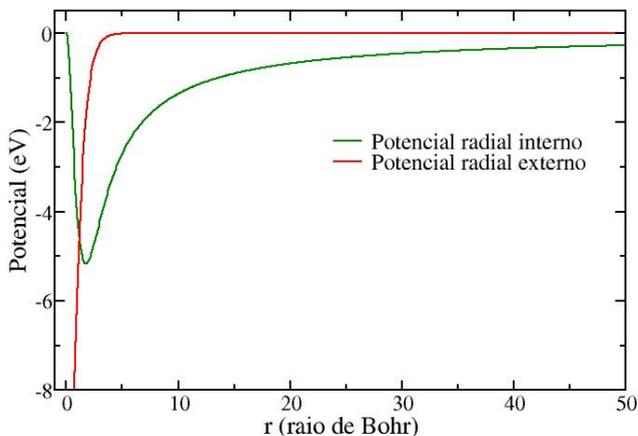


Figura 4: Integral radial interna, I_1 , e integral radial externa, I_2 , do potencial radial para $n, l, m = 1, 0, 0$.

Neste cálculo, o modelo de potencial de polarização utilizado é o de Temkin (1962):

$$V_p = -\frac{\alpha}{(r^2 + d^2)^2}, \quad (4.30)$$

em que $\alpha = 4,5 a_0^3$ é a polarizabilidade do átomo de hidrogênio, e d é um parâmetro ajustável (usou-se $d = 1,225$, que tem significado para o problema do pósitron-hidrogênio).

A necessidade de se considerar a polarização nos cálculos justifica-se porque, à longa distância, o pósitron interage com o momento de dipolo induzido do átomo de hidrogênio, promovendo uma polarização na sua nuvem eletrônica. Assim, será feita a soma desse potencial ao potencial V_{int} na equação 4.17 e, conseqüentemente, na integral 4.21. Como r na equação 4.30 trata-se da coordenada do pósitron, a expressão de V_p não é integrada, e a soma é feita diretamente.

O efeito de polarização pode ser observado na curva da figura 5, em que se encontram o potencial sem polarização, o potencial de polarização (descrito pela equação 4.30) e o potencial total considerando a polarização. As curvas violeta e vermelha caracterizam os potenciais V_{11} , com e sem polarização respectivamente, tratando-se do primeiro elemento das respectivas matrizes diagonalizadas, as quais foram calculadas para sete canais acoplados.

O processo de diagonalização da matriz de interação é feito antes de

aplicá-la na dinâmica do pacote de onda inicial. Com isso, algumas discussões podem ser feitas.

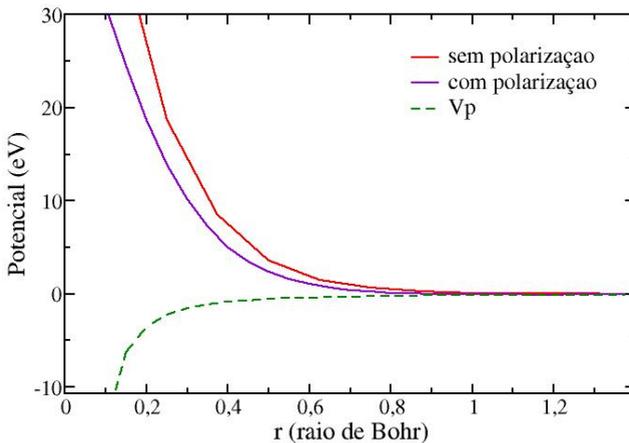


Figura 5: Efeito de polarização na curva do potencial.

4.3 ANTICRUZAMENTO

O problema de espalhamento envolvendo átomos ou moléculas acarreta em uma matriz de potencial não diagonal, devido aos níveis de energia possíveis nos graus de liberdade. Em se tratando, especificamente, de graus de liberdade eletrônicos, com dois níveis permitidos, tem-se a matriz potencial:

$$V = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & V_{22} \end{pmatrix}. \quad (4.31)$$

Cada elemento da matriz representa uma curva de potencial, que são escritas em termos de suas próprias bases locais, permitindo cruzamentos entre as mesmas, já que existe a possibilidade de as superfícies do estado fundamental e do estado excitado terem o mesmo valor de potencial. No entanto, a regra de não-cruzamento, formulada por von Neumann e Wigner, em 1929, afirma que as curvas de potencial correspondentes a dois estados diferentes de mesma simetria não se podem cruzar (GRANT, 2019).

Diagonalizando-se a matriz, ou seja, escrevendo-a em uma representação global, evita-se esse cruzamento entre as curvas, e obtêm-se duas novas curvas para o potencial diagonalizado:

$$V^{(d)} = \begin{pmatrix} V_{11}^{(d)} & 0 \\ 0 & V_{22}^{(d)} \end{pmatrix}. \quad (4.32)$$

As transições de estado são, a priori, na matriz V desconhecidas, porém, fazendo o anticruzamento das curvas de potencial, usando a matriz $V^{(d)}$, obtêm-se funções de onda explícitas na base global, fornecendo assim uma descrição generalizada das transições entre níveis (SHAIK; REDDY, 1994). A região de maior proximidade entre as curvas de potencial de dois níveis é a região de maior probabilidade de transição entre os mesmos.

O efeito Landau-Zener (LANDAU, 1932; ZENER, 1932) foi publicado como uma expressão para a probabilidade de transição entre dois níveis de energia nessa situação de anticruzamento. Corresponde a uma solução analítica das equações de movimento que regem a dinâmica do sistema quântico de dois níveis de energia, com um hamiltoniano dependente do tempo variando de tal forma que a separação de energia dos dois estados (diabáticos) é uma função linear do tempo, e o acoplamento entre esses dois estados é constante (CHILD, 1974). Para mais de dois níveis de energia, essa teoria foi estendida, entre outros, por Shytov (2004).

Como uma analogia, pode-se considerar dois poços de potencial separadamente, cada um representado em sua própria base, e com níveis energia distintos ϵ_1 e ϵ_2 , como mostra a figura 6. O poço 1 tem largura L e o poço 2 tem largura l variável. Conforme vai aumentando, os potenciais locais são descritos na figura 7. O ponto de cruzamento entre eles, ocorre quando a largura dos dois poços é igual, L .

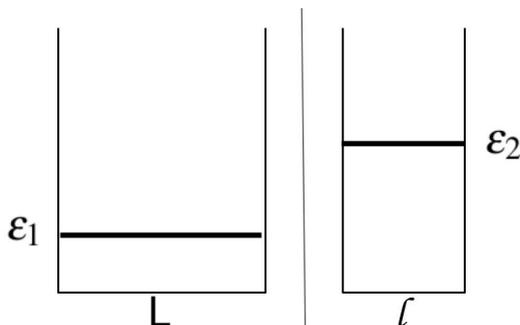


Figura 6: Poços de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação local.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

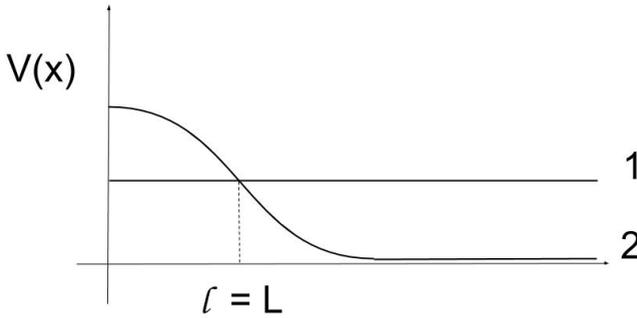


Figura 7: Curvas de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação local.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Agora, quando se escreve os dois poços como um mesmo sistema, em uma representação global, com as mesmas características dos poços, como na figura 8, o cruzamento é evitado, de forma que os novos termos do potencial, agora diagonalizado, tem a forma da figura 9. E a região em que $l = L$, na maior proximidade entre as curvas, é onde há a maior probabilidade de haver um tunelamento entre os estados.

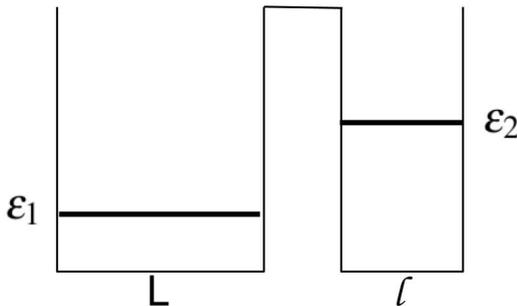


Figura 8: Poços de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação global.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

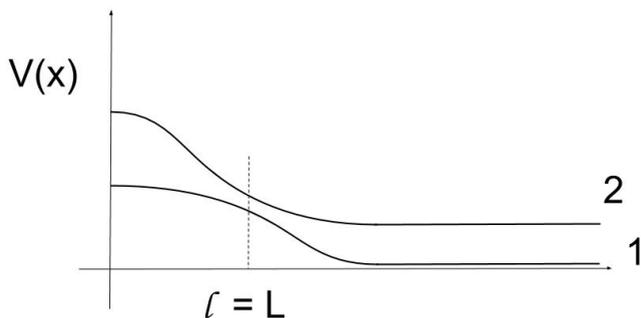


Figura 9: Curvas de potencial V_1 (largura L) e V_2 (largura l variável) em representação global.

Fonte: Elaborada pelo autor (2019).

Para fazer uma análise desse efeito no presente trabalho, usar-se-á o potencial de interação do espalhamento $e^+ + H$, encontrando-se algumas das curvas exibidas na figura 10, antes da diagonalização, para sete superfícies de potencial locais, no grau de liberdade eletrônico. Após a diagonalização, as curvas estão apresentadas na figura 11 e, com *zoom* em regiões de anticruzamento, nas figuras 12 e 13.

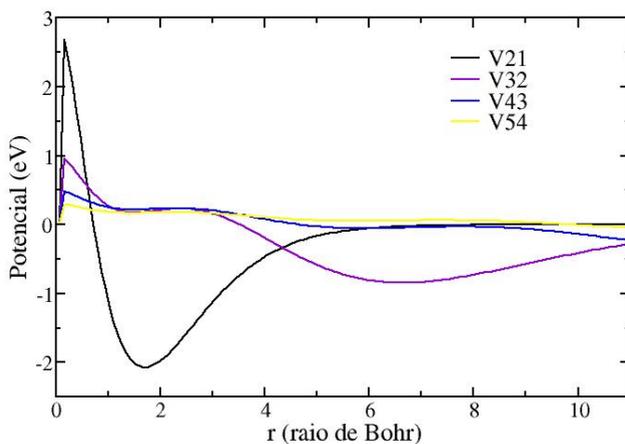


Figura 10: Curvas dos elementos da matriz potencial não-diagonalizada (V_{21} , V_{32} , V_{43} e V_{54}) para o espalhamento $e^+ + H$.

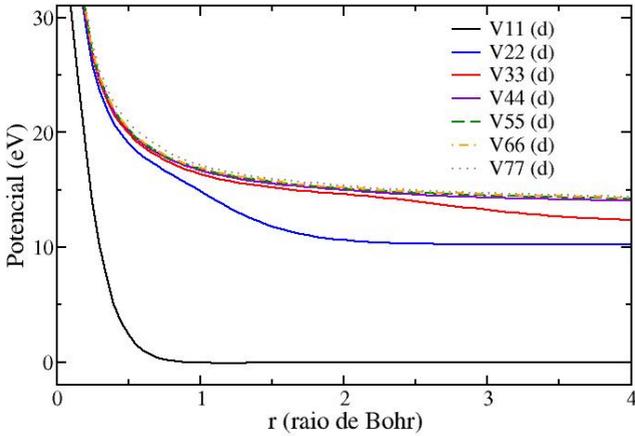


Figura 11: Curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada para o espalhamento $e^+ + H$ com 7 canais acoplados.

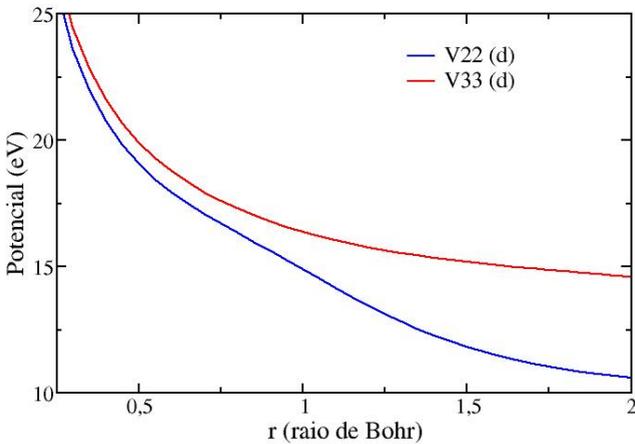


Figura 12: Zoom em uma das regiões de anticruzamento - entre as curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada $V_{22}^{(d)}$ e $V_{33}^{(d)}$ - para o espalhamento $e^+ + H$.

Como se pode ver, a região de maior proximidade entre as curvas nas figuras 12 e 13 é sutil. Isso provavelmente se deve à escolha de tomar o potencial como sendo esfericamente simétrico, com $l = 0$.

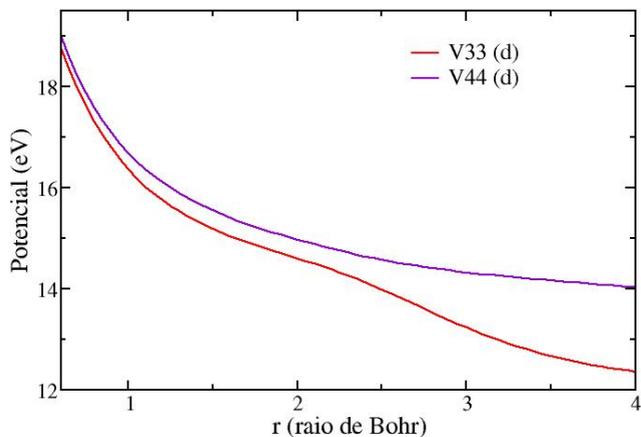


Figura 13: *Zoom* em uma das regiões de anticruzamento - entre as curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada $V_{33}^{(d)}$ e $V_{44}^{(d)}$ - para o espalhamento $e^+ + H$.

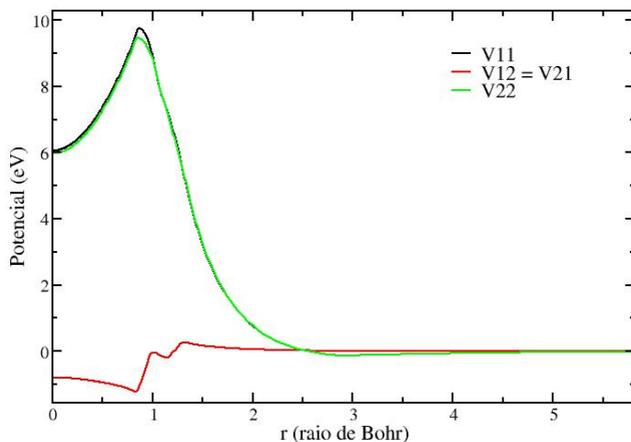


Figura 14: Curvas dos elementos da matriz potencial não-diagonalizada (V_{11} , $V_{12} = V_{21}$ e V_{22}) para o espalhamento $e^- + N_2$ sem potencial de troca.

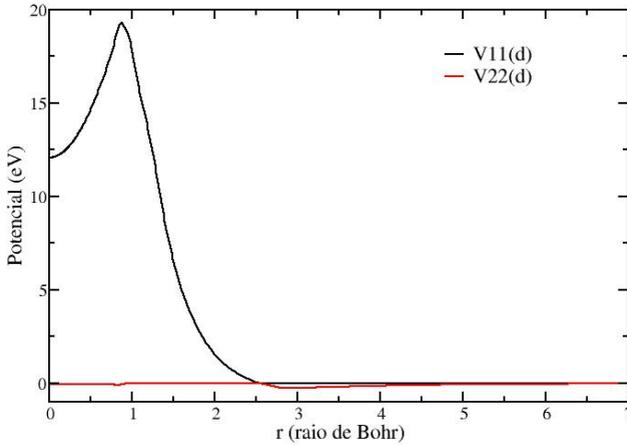


Figura 15: Curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada ($V_{11}^{(d)}$ e $V_{22}^{(d)}$) para o espalhamento $e^- + N_2$ sem potencial de troca.

Um efeito mais perceptível pode ser observado nas figuras 14, 15 e 16, em que se usaram os potenciais do espalhamento $e^- + N_2$ nos canais vibracionais, porém sem o potencial de troca. A figura 14 mostra as curvas antes da diagonalização para duas superfícies de potencial locais, enquanto que na figura 15 as curvas são apresentadas após a diagonalização, e, em 16, com *zoom* na região de anticruzamento.

Vale ressaltar que qualquer potencial que possa ser escrito em uma base global, ou seja, que possua uma representação na qual sua matriz seja diagonal, pode ser aplicado no método descrito neste trabalho.

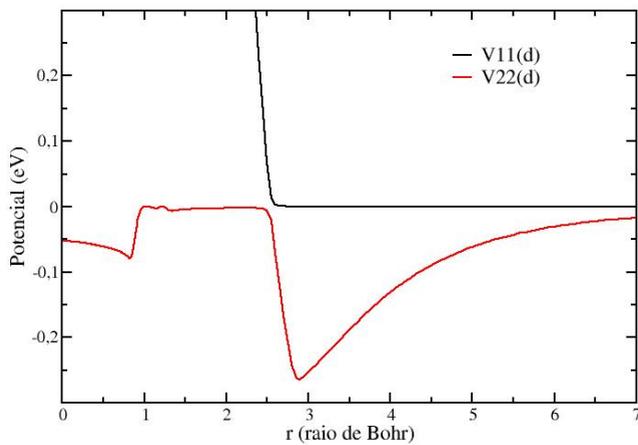


Figura 16: Curvas dos elementos da matriz potencial diagonalizada com *zoom* na região de anticruzamento para o espalhamento $e^- + N_2$ sem potencial de troca.

5 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA

Neste capítulo, serão apresentados os processos utilizados na configuração do cálculo numérico desenvolvido para o sistema $e^+ + H$ dependente do tempo. Quanto ao espalhamento $e^- + N_2$ independente do tempo, tendo definido os elementos do potencial de interação elétron-molécula, as equações de espalhamento foram resolvidas usando uma versão multicanal do MCF presentes em Mazon, Fujiwara e Lee (2001) e em Horáček e Sasakawa (1983). O MCF é um método iterativo que permite calcular as matrizes de transição $T_{v,v'}$ simultaneamente para as transições vibracionais entre todos os níveis vibracionais até um máximo v_{max} . O número de níveis a serem incorporados nos cálculos depende da energia incidente do projétil, uma vez que usa-se apenas canais de energia abertos. Em função do limite da capacidade computacional, optou-se por $v_{max} = 9$. Mais detalhes da implementação numérica deste cálculo encontra-se em Martendal (2017).

Para a implementação numérica da parte espacial do problema $e^+ + H$, será construída a grade espacial na representação de Fourier, seguindo-se à apresentação do pacote de onda inicial descrito na grade, para, em seguida, tratar da propagação temporal do pacote. Uma grade alternativa, em coordenadas cartesianas, será desenvolvida visando a aplicação para um potencial-teste simples.

Como grandezas a serem extraídas no problema, tem-se a seção de choque e a probabilidade de transição, que serão explicitadas ainda neste capítulo.

5.1 GRADE DE FOURIER

5.1.1 Grade bidimensional

Para alguns problemas de espalhamento com potenciais simples, como um potencial de poço ou de barreira, por exemplo, a grade de Fourier pode ser dada em coordenadas cartesianas. Considerando uma base cartesiana bidimensional, como pode ser visto na seção 2.6, determinam-se duas dimensões para posição e para momento: x e y ; e k_x e k_y . A grade é feita de maneira que, no espaço de posição, o número de “quadrados” é dado por:

$$grade_x = int \left\lfloor \frac{x_r - x_l}{\Delta x} \right\rfloor + 1, \quad grade_y = int \left\lfloor \frac{y_r - y_l}{\Delta y} \right\rfloor + 1, \quad (5.1)$$

onde x_l e x_r são os extremos da grade em x , esquerda e direita, respectivamente, *int* corresponde à parte inteira da expressão que se segue. Anda-se um Δx de cada vez, e o mesmo vale para y . Os extremos da grade são escolhidos de forma a não passar pelo ponto $(0, 0)$, já que constituiria uma indeterminação em algumas operações.

Já para a grade em k_x, k_y , que é determinada pela escolha da grade x, y , tem-se a relação para os extremos, vinda das equações (2.44):

$$\begin{aligned} k_{x_l} &= -\frac{\pi}{\Delta x}, & k_{x_r} &= \frac{\pi}{\Delta x} \\ k_{y_l} &= -\frac{\pi}{\Delta y}, & k_{y_r} &= \frac{\pi}{\Delta y}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

O espaçamento da grade é definido como

$$\begin{aligned} \Delta k_x &= \frac{|k_{x_r} - k_{x_l}|}{grade_x - 1} \\ \Delta k_y &= \frac{|k_{y_r} - k_{y_l}|}{grade_y - 1}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

de forma que a grade na representação de momento possui o mesmo número de “quadrados” que na de posição.

Os resultados, neste trabalho, serão apresentados na grade de posição, porém a grade de momento faz-se necessária devido à transformada discreta de Fourier feita no pacote de onda durante a evolução temporal, para que a multiplicação do fator de energia cinética do operador de evolução temporal seja feita diretamente.

5.1.2 Grade unidimensional

Pensando no problema do espalhamento $e^+ - H$, e considerando a simetria angular do sistema, a grade espacial pode ser descrita unidimensionalmente em coordenadas esféricas, pela coordenada radial r . Sendo assim, determina-se uma dimensão para posição e outra para momento: r e k_r . A grade é feita de maneira que, no espaço de posição, o número de “passos” seja dado por:

$$grade_r = int \left| \frac{r_{max} - r_{min}}{\Delta r} \right| + 1, \quad (5.4)$$

onde r_{min} e r_{max} são os extremos da grade em r , mínimo e máximo, respectivamente, *int* significa *inteiro*, e anda-se um Δr de cada vez.

Já para a grade em k_r , que é determinada pela escolha da grade em r , tem-se a relação para os extremos, vinda das equações (2.44):

$$k_{r_{min}} = -\frac{\pi}{\Delta r}, \quad k_{r_{max}} = \frac{\pi}{\Delta r}. \quad (5.5)$$

O espaçamento da grade em k_r é definido como

$$\Delta k_r = \frac{|k_{r_{max}} - k_{r_{min}}|}{grade_r - 1}, \quad (5.6)$$

e possui o mesmo número de “passos” do que a grade na representação de posição.

5.2 PACOTE DE ONDA INICIAL

A função de onda inicial será tratada como sendo estática, e, através do método SPO vai sofrendo a evolução temporal, empregando-se as transformadas nas representações de momento e de posição a partir da transformada de Fourier. Além disso, o pacote será escrito somente nos pontos existentes da grade, ou seja, será representado na base de Fourier.

Pensando em um feixe incidente, de pósitrons, por exemplo, que passa por um colimador, pode-se pensar em um pacote inicial na forma de uma gaussiana, tal como:

$$\psi_0(r) = A \left[e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-r_0}{\sigma} \right)^2} e^{ikr \cos \theta} \right], \quad (5.7)$$

onde A é a constante de normalização, r_0 é o ponto onde está centralizado o pacote, k é o peso do vetor de onda em r e σ é a meia largura do pacote. Na prática, σ precisa ser grande em relação ao tamanho médio do átomo, para que a interação seja significativa, e precisa ainda se aproximar ao valor da dispersão da energia, que é obtido experimentalmente.

A figura 17 mostra o pacote de onda representado na grade de posição em coordenadas cartesianas x, y . Em cada ponto da grade, localiza-se uma amplitude, que representa, nesse caso, a densidade de probabilidade do pacote, $|\psi_0(x, y)|^2$, assim, as partes em azul na grade têm valor nulo de $|\psi_0(x, y)|^2$, ou seja, amplitude zero, e as partes em vermelho escuro têm valor máximo.

A densidade de probabilidade do pacote gaussiano unidimensional em r , $|\psi_0(r)|^2$, está representada no gráfico da figura 18, em que foi escolhida

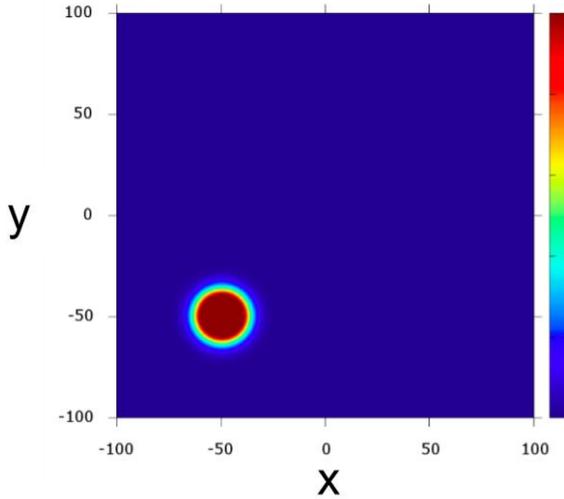


Figura 17: Pacote de onda gaussiano como função de onda incidente na representação de posição em grade de coordenadas cartesianas x, y .

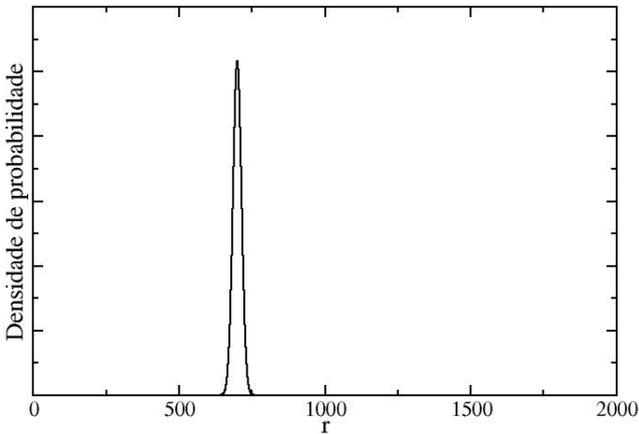


Figura 18: Pacote de onda gaussiano como função de onda incidente na representação de posição em grade radial (coordenadas esféricas).

a relação $\sigma = \frac{25}{k}$ ¹ entre k e a meia largura σ . O valor de r_{min} é zero e o

¹A relação é em torno de $\sigma = \frac{25}{k}$. Na seção 6.2.1.3, sobre a convergência dos resultados com

de r_{max} é 2000 - o que é o mesmo que $r_{min} = -1000$ e $r_{max} = 1000$ - com 4000 pontos. As unidades não têm relevância no momento, já que, para esta apresentação, basta que a densidade de probabilidade esteja normalizada.

Já na representação de momento, a figura 19 mostra o gráfico de $|\psi_0(k_r)|^2$, centrada em $k = k_r = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, onde E é a energia incidente do pacote, e k é o módulo do vetor de onda associado a essa energia. Como se pode observar no gráfico, a energia incidente do pacote de onda é de 20 eV.

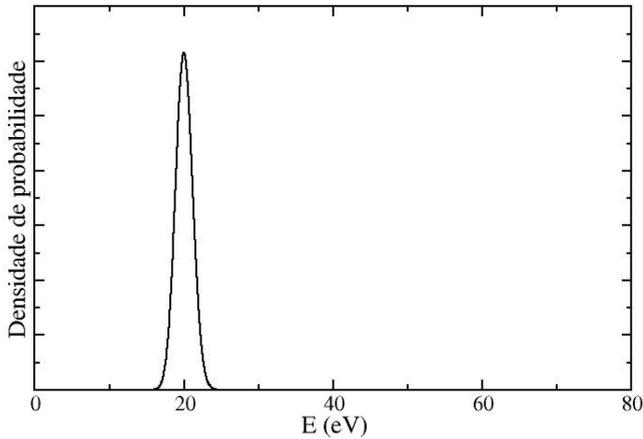


Figura 19: Pacote de onda gaussiano como função de onda incidente na representação de momento à energia cinética incidente de 20 eV em grade radial (coordenadas esféricas).

A relação entre σ e k pode ser melhor analisada na figura 20. Em virtude da relação de incerteza entre posição e momento, quanto maior o valor de σ , ou seja, quanto maior a dispersão do pacote em termos de sua posição, mais estreita será essa gaussiana na representação de momento, como se pode ver a partir da curva laranja no gráfico, em que se tem $\sigma = \frac{100}{k}$.

5.3 DINÂMICA DO PACOTE DE ONDA

Após especificação da grade, do pacote de onda inicial e do potencial ao qual é submetido, podem-se iniciar os processos de multiplicação dos

relação à largura do pacote de onda, serão feitos testes para diferentes relações entre k e σ .

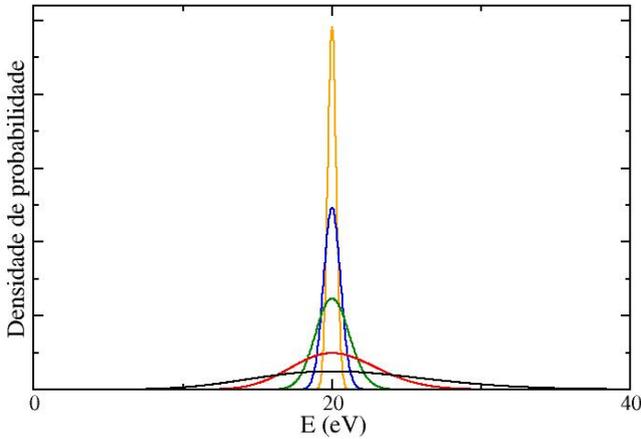


Figura 20: Comparação entre diferentes relações entre σ e k para o pacote de onda incidente à 20 eV na representação de momento. Curva preta: $\sigma = \frac{5}{k}$. Curva vermelha: $\sigma = \frac{10}{k}$. Curva verde: $\sigma = \frac{25}{k}$. Curva azul: $\sigma = \frac{50}{k}$. Curva laranja: $\sigma = \frac{100}{k}$.

operadores de evolução temporal, com o método do operador dividido e as transformadas de Fourier na função de onda inicial.

Inicialmente, para testar se a dispersão do pacote inicial está correta, e também para testar se as transformadas de Fourier estão funcionando adequadamente no programa, realizou-se a dinâmica temporal com potencial nulo. O gráfico da figura 21 apresenta a dispersão da função de onda ao longo do tempo na representação de posição. A curva em preto é o pacote inicial, mesma da figura 18, e as coloridas são as funções de onda nos passos de tempo seguintes, sendo, ao todo, realizados cinco passos no tempo. Na representação de momento, as curvas permanecem iguais, como na figura 19, o que indica que há conservação de energia, como deveria, e que o pacote gaussiano também dispersa.

Para a aplicação de um potencial, como se pode verificar na segunda linha da equação (3.9), associada à relação (3.10) para a transformada de Fourier, a primeira etapa é aplicar o fator potencial do operador através de multiplicação direta na função de onda, rearranjando o vetor de onda na forma:

$$\psi_0(r)' = U \left\{ \cos \left(\frac{U^\dagger V(r) U \Delta t}{2} \right) - i \sin \left(\frac{U^\dagger V(r) U \Delta t}{2} \right) \right\} U^\dagger \psi_0(r), \quad (5.8)$$

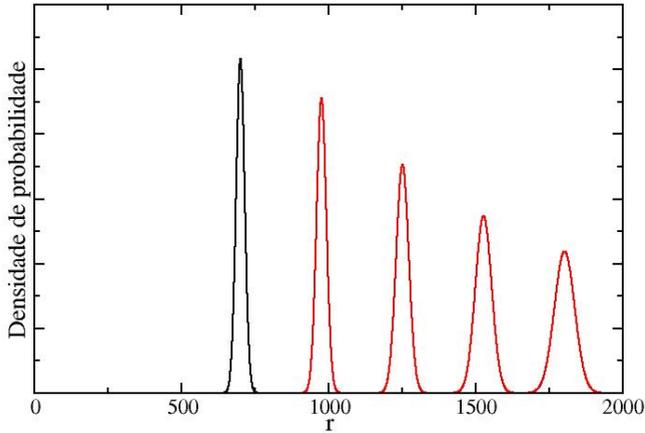


Figura 21: Evolução temporal da função de onda ($|\psi_0(k_r)|^2$) na representação de posição à 20 eV , para $\sigma = \frac{25}{k}$ e 5 passos no tempo.

onde U é a matriz unitária que diagonaliza a matriz do potencial. Em seguida, faz-se uma transformada discreta de Fourier na função de onda, usando o algoritmo FFT, da representação de r para a representação de k , que se passa a denotar $\psi_0(k)'$. Sendo assim, é possível aplicar o fator energia cinética do operador temporal de maneira direta (aqui, usou-se $\hbar = 1$):

$$\psi_0(k)'' = \exp \left\{ -\frac{i\Delta t}{2m} [k^2(r)] \right\} \psi_0(k)'; \quad (5.9)$$

E, para retornar para a representação de r , faz-se uma transformada de Fourier inversa, e então se pode multiplicar novamente, de forma imediata, pelo fator potencial do operador:

$$\psi_0(r)''' = U \left\{ \cos \left(\frac{U^\dagger V(r) U \Delta t}{2} \right) - i \sin \left(\frac{U^\dagger V(r) U \Delta t}{2} \right) \right\} U^\dagger \psi_0(r)'' . \quad (5.10)$$

Para criar um filme da dinâmica do pacote de onda espalhado pelo potencial, realizam-se essas multiplicações em todos os N_t passos no tempo, salvando a configuração obtida a cada passo, ou seja, tem-se $\psi_0(r)$, calculam-se $\psi_0(r)'$, $\psi_0(k)''$, $\psi_0(r)'''$, que se torna a $\psi_0^{(1)}(r)$, a função de onda rearranjada após o primeiro passo no tempo; e assim sucessivamente até $\psi_0^{(N_t)}(r)$.

A título de investigação da evolução temporal, aplicou-se um poten-

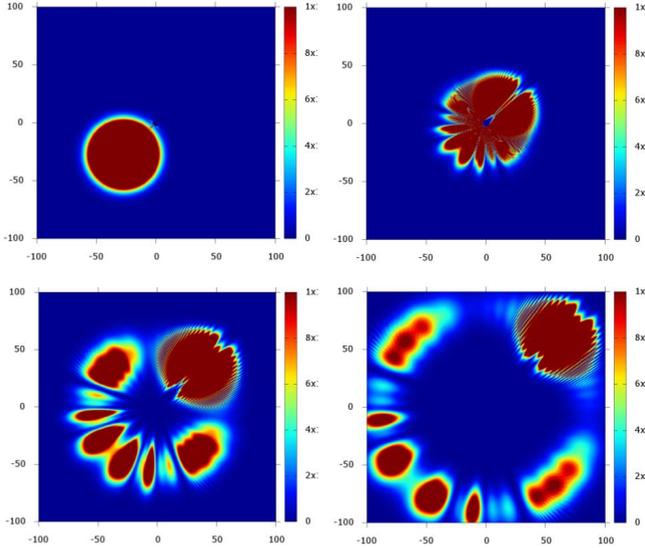


Figura 22: Filme temporal do pacote de onda gaussiano, na representação de posição em grade de coordenadas cartesianas bidimensional, percorrendo a reta $y = x$ com energia cinética incidente de 1000 eV e sob efeito de potencial central.

cial simples ao problema, um poço de potencial central e atrativo que praticamente espalhará circularmente o pacote de onda, devido à baixa intensidade. Pode também confinar parte da função de onda dependendo da energia cinética incidente. Para melhor visualização do filme temporal do pacote de onda, inseriu-se esse exemplo à grade bidimensional cartesiana, constituindo-se da figura 22. Para potenciais simples como este, o problema com grade bidimensional cartesiana é acessível, porém o mesmo não ocorre para espalhamentos envolvendo átomos ou moléculas, como o explicitado no capítulo 4. Com a complexidade das partes radial e angular do potencial, o problema cartesiano fica muito dispendioso numericamente.

5.4 SEÇÃO DE CHOQUE

A seção de choque, quantidade característica dos experimentos de espalhamento, é a área que mede a probabilidade de ocorrência de uma colisão entre partículas ou feixes de partículas, ou seja, as seções de maior probabili-

dade de espalhamento.

Uma das grandezas que pode ser associada à seção de choque diferencial (DCS), no meio teórico, é a amplitude de espalhamento, através da relação:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2. \quad (5.11)$$

A seção de choque diferencial traz informações a respeito da distribuição angular desses eventos, medindo o número de partículas por ângulo que emergem da região do processo de colisão. E a seção de choque total ou integral (ICS), σ , é obtida simplesmente integrando a seção de choque diferencial sobre todos os ângulos do espalhamento:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\Omega) d\Omega. \quad (5.12)$$

A relação (5.11) conecta essa quantidade experimental que é a seção de choque (diferencial ou integral) com o conhecimento teórico contido na função de onda incidente, a amplitude de espalhamento, $f(\Omega)$.

Um caminho possível nesta implementação numérica é extrair as seções de choque diferenciais a partir de uma expressão aproximada para $f(\Omega)$, considerando que o efeito na função de onda não seja tão intenso.

5.4.1 Aproximação de Born

Para testar a qualidade do potencial, e verificar se as dimensões estão corretas, será obtida a seção de choque elástica a partir da primeira aproximação de Born, escrevendo-se a amplitude de espalhamento como uma $f(\vec{k}', \vec{k})$, de forma que (SAKURAI, 1994):

$$f^{(1)}(\vec{k}', \vec{k}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int d^3x' e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{x}'} V(\vec{x}'). \quad (5.13)$$

Tirando $-(2m/4\pi\hbar^2)$, a amplitude em primeira ordem é apenas a transformação tridimensional de Fourier do potencial V em relação a $\vec{q} \equiv \vec{k} - \vec{k}'$.

Para potenciais esfericamente simétricos,

$$|\vec{k} - \vec{k}'| \equiv q = 2k \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (5.14)$$

como se pode ver na figura 23. E pode-se realizar a integração angular explicitamente para obter

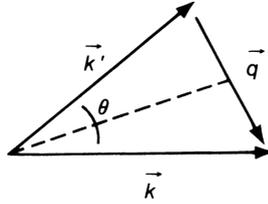


Figura 23: Ângulo de espalhamento θ , onde $q = \vec{k} - \vec{k}'$.
 Fonte: Sakurai, 1994, p. 387.

$$\begin{aligned}
 f^{(1)}(\theta) &= -\frac{1}{2} \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{iq} \int_0^\infty \frac{r^2}{r} V(r) (e^{iqr} - e^{-iqr}) dr \\
 &= -\frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{q} \int_0^\infty r V(r) \sin(qr) dr, \quad (5.15)
 \end{aligned}$$

que é a amplitude de espalhamento com potencial esfericamente simétrico. Para k pequeno,

$$f^{(1)}(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \int V(r) d^3r. \quad (5.16)$$

Para que a aproximação de Born em primeira ordem seja válida, a distorção da função de onda deve ser pequena, de modo que

$$\left| \frac{2m}{\hbar^2} \frac{1}{4\pi} \int d^3x' \frac{e^{ikr'}}{r'} V(\vec{x}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}'} \right| \ll 1, \quad (5.17)$$

e as integrais não podem depender de r_{max} , já que precisam convergir na integral de 0 a ∞ .

Na figura 24, encontra-se uma curva de DCS à energia incidente de 40 eV obtida a partir dessa aproximação para o espalhamento $e^+ + H$ sem polarização. Pode-se perceber que, contraposto com os dados teóricos de Das e Biswas (1981), obtidos a partir do método *T-matrix*, esse resultado está dentro do que é esperado para uma aproximação de primeira ordem.

Na figura 25, encontra-se o gráfico da seção de choque integrada em todos os ângulos e em função da energia incidente do pósitron em unidades de eV. Este teste foi importante para extrair, pela primeira vez neste trabalho, a informação sobre o espalhamento que é comparável aos dados presentes na literatura. É possível ver que o comportamento é similar aos dados teóricos apresentados por Basu, Banerji e Ghosh (1976), considerando canais

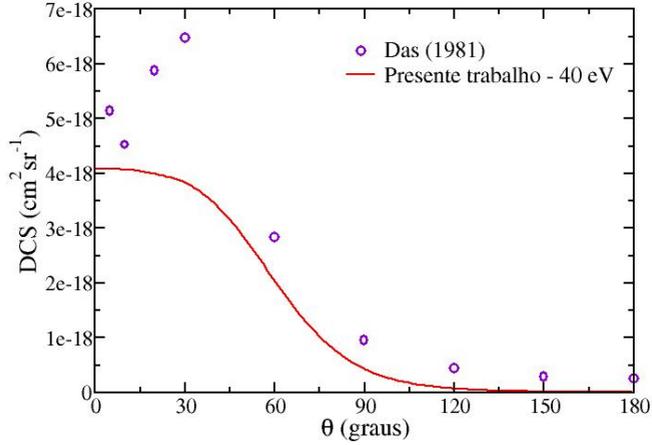


Figura 24: Seção de choque diferencial elástica (em unidades de $cm^2 sr^{-1}$) para o espalhamento $e^+ + H$, a partir da aproximação de Born em 1ª ordem sem polarização.

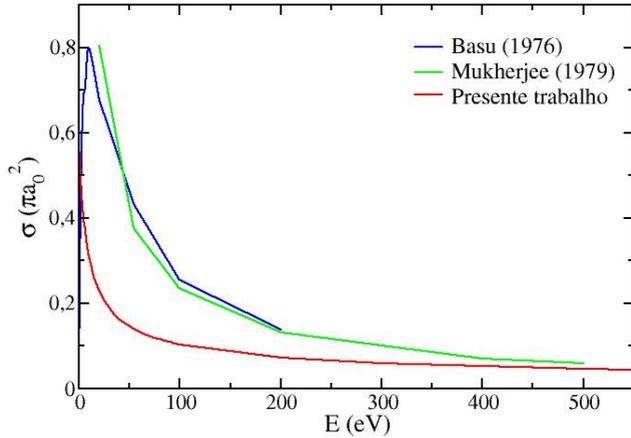


Figura 25: Seção de choque elástica (em unidades de πa_0^2) para o espalhamento $e^+ + H$, a partir da aproximação de Born em 1ª ordem sem polarização.

acoplados elásticos de H e Ps, e Mukherjeet e Sural (1979), por aproximação de Born em segunda ordem. No entanto, para energias menores, a ausência da polarização e a aproximação em primeira ordem são mais significativos, enquanto que para energias acima de 400 eV os resultados estão compatíveis.

5.5 PROBABILIDADE DE TRANSIÇÃO

As probabilidades de transição são grandezas tão intuitivas quanto as seções de choque para avaliar processos de excitação, embora as seções de choque sejam mais encontradas na literatura (experimental e teoricamente), e isso possibilite a validação dos modelos. Nesta seção serão mostradas maneiras de se obter as probabilidades de transições eletrônicas do átomo de hidrogênio.

A probabilidade W de encontrar o sistema, no tempo t , em algum estado livre não-perturbado Φ_b é igual a (JOACHAIN, 1975)

$$W = |\langle \Phi_b \exp(-iE_b t) | \Psi(t) \rangle|^2. \quad (5.18)$$

Para $t' \rightarrow -\infty$ e $t \rightarrow +\infty$, a probabilidade corresponde à transição $a \rightarrow b$ é dada por (JOACHAIN, 1975)

$$\lim_{t' \rightarrow -\infty, t \rightarrow +\infty} W_{ba}(t, t') = |\langle b | S | a \rangle|^2, \quad (5.19)$$

em que S corresponde à matriz-S do espalhamento.

Pelo método de perturbação dependente do tempo em primeira ordem, obtém-se que, para a transição $i \rightarrow k$ induzida por uma perturbação $V(\vec{r}, t)$ agindo no intervalo de tempo de 0 a t :

$$W_{ki}^{(1)} = |\langle k | V | i \rangle|^2 \frac{4 \sin^2 \frac{1}{2} \omega_{ki} t}{\hbar^2 \omega_{ki}^2}, \quad (5.20)$$

que é a probabilidade de transição em primeira ordem.

Como, no método elaborado neste trabalho, tem-se as funções de onda para cada estado do alvo atômico, graças ao método de canais acoplados, e também para cada passo no tempo, além de as matrizes saírem e voltarem de sua representação local, uma maneira mais fácil e pouco dispendiosa de calcular as probabilidades de transição é através dos pesos de cada uma dessas funções, considerando o átomo inicialmente no estado fundamental. Assim, normaliza-se o vetor (matriz coluna) composto pelas funções de onda de cada canal, ψ_1, ψ_2, ψ_3 , etc, e calcula-se o peso de cada uma delas em cada instante de tempo, fazendo-se isso para cada valor de energia incidente. Os resultados obtidos são mostrados na seção 6.2.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seção de choque fornece as principais informações sobre o espalhamento, e se classifica como uma grandeza de validação teórica, de modo que, quando tais resultados estão em concordância com os dados estabelecidos na literatura, considera-se que o modelo teórico instituído é efetivo. Como algumas seções de choque não são facilmente medidas para determinados espalhamentos ou ainda para alguns canais excitados, é possível modelizar estes fenômenos encontrando resultados de seção de choque que convirjam com os que se tem à disposição, e isso implica em uma possível extrapolação do modelo para os outros regimes ou ainda para outras grandezas.

Na seção 6.1, serão mostrados os resultados do espalhamento $e^- + N_2$ através das DCS's vibracionalmente elásticas e de excitações ($v = 0 \rightarrow v' = 1, 2, 3, 4$), assim como a convergência do cálculo numérico quanto aos parâmetros envolvidos. Os resultados serão comparados com os dados mais convencionados na literatura. Sobrepujando o modelo para dados ainda não encontrados até o momento, transições entre estados vibracionalmente excitados serão também apresentadas.

Na seção 6.2, serão exibidas as probabilidades de transição eletrônica de H por espalhamento de pósitron, de maneira dependente do tempo, considerando nos cálculos as transições virtuais. Serão discutidas suas relações com a energia incidente e também com o tempo, e a convergência do cálculo numérico será testada no que diz respeito aos parâmetros atribuídos. Por fim, a evolução do pacote de onda do sistema será mostrada em algumas imagens para diferentes passos no tempo.

6.1 ELÉTRON + N_2

Os resultados presentes nesta seção encontram-se no artigo de Martendal e Mazon (2022) publicado durante o período de doutorado da autora.

6.1.1 DCS's vibracionais elásticas

A fim de checar a convergência dos resultados obtidos para este espalhamento dependente do tempo a respeito do número de canais vibracionais acoplados, na figura 26 encontra-se a DCS vibracionalmente elástica ($v = 0 \rightarrow v' = 0$) para energia incidente de 2.5 eV calculada com 7, 8 e 9 canais. O presente resultado com 9 canais tem boa concordância com os da-

dos experimentais de Muse *et al* (2008), Allan (2005), Brunger *et al* (1989) e Shyn e Carignan (1980) e também com outros resultados teóricos, não mostrados aqui para não prejudicar a visualização do gráfico, como Feng e Sun (2003) e Siegel, Dill e Dehmer (1978).

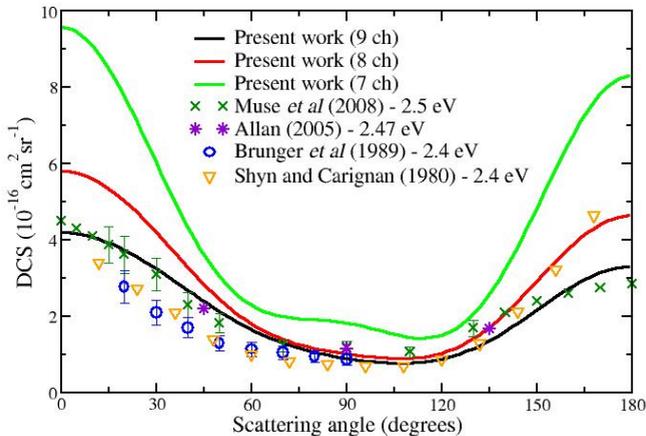


Figura 26: DCS elástica à energia incidente de 2.5 eV , calculada com 7, 8 e 9 canais vibracionais acoplados, comparada com dados experimentais.

Uma vez que na faixa de energia de 2.5 eV existe uma forte influência da ressonância $^2\Pi_g$ em N_2 , os resultados mostrados na figura 26 indicam que o modelo teórico obtido incorpora bem os aspectos físicos do problema. É justo observar que para energias maiores, em razão de um maior número de canais energeticamente abertos, a convergência dos resultados não seja categoricamente garantida.

Na figura 27, apresentam-se os resultados calculados para espalhamento elástico à energia incidente de 1.0 eV com número de funções da partícula na caixa de 0 a 20. Novamente, o objetivo aqui é checar a convergência dos resultados com relação a esse parâmetro. Zero funções significa que o cálculo é feito sem o potencial de troca, em uma aproximação estático-correlação-polarização. Com vinte funções, o resultado converge absolutamente, e esse é o número de funções usado no trabalho. O resultado convergido está em boa concordância com os dados experimentais de Muse *et al* (2008). Outro aspecto importante a ser destacado é a relevância do potencial de troca na determinação tanto da amplitude quanto da distribuição angular das DCS's. Como mostrado em Mazon, Fujiwara e Lee (2001), o potencial de troca pode ser responsável por até 90% da magnitude da seção de choque

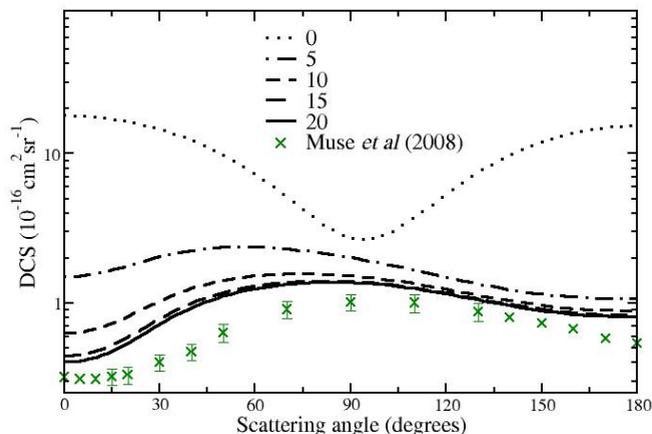
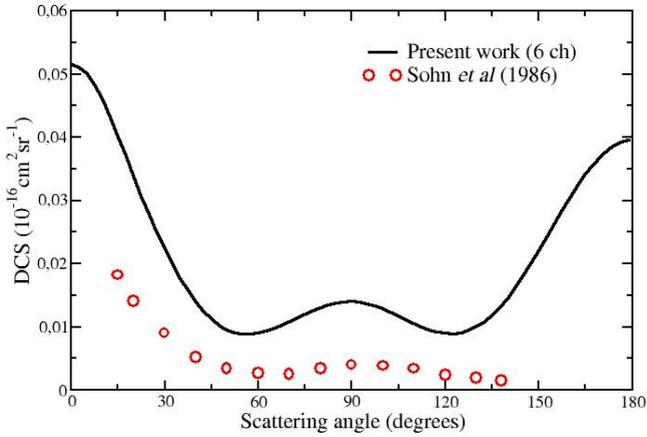


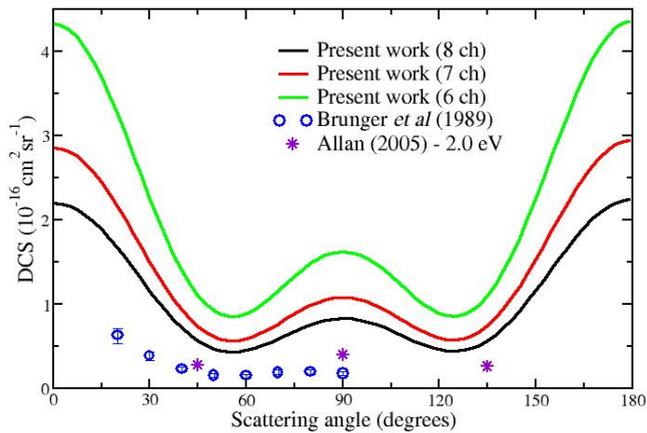
Figura 27: DCS elástica à energia incidente de 1.0 eV , calculada com 0, 5, 10, 15 e 20 funções de onda da partícula na caixa, comparada com dados experimentais.

integral na região de ressonância no caso do espalhamento elétron+ H_2 , o que destaca a importância do tratamento adequado a esse termo nos cálculos.

As DCS's elásticas para $e^- + \text{N}_2$ já são bem conhecidas na literatura, tanto teórica quanto experimentalmente, então aqui serão apresentadas somente as energias 1.0 eV (figura 27) e 2.5 eV (figura 26). Pode-se perceber que as curvas obtidas reproduzem adequadamente o que já é conhecido. Isso mostra que o modelo é bastante adequado fisicamente, já que esta é uma região difícil de ser modelada, justamente devida à maior interação entre o elétron e a molécula nesta região de ressonância.



(a)

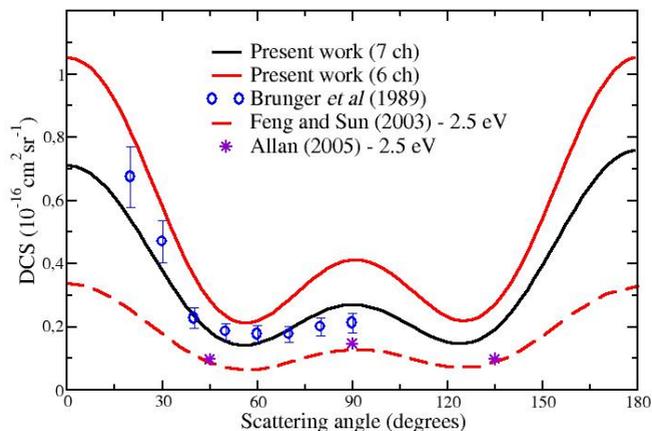


(b)

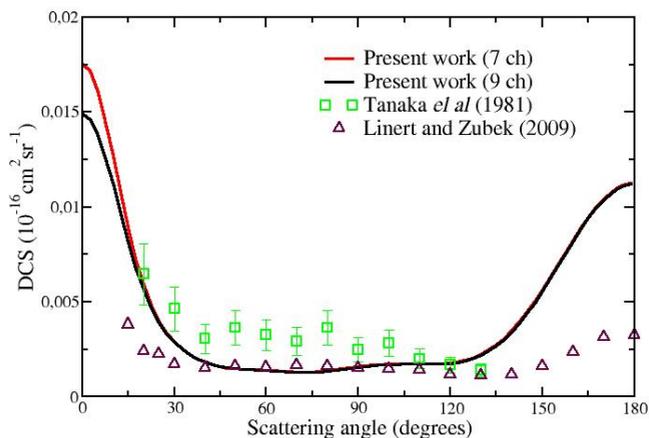
Figura 28: DCS inelástica para excitação $v = 0 \rightarrow v' = 1$ a energias incidentes de: (a) 1.5 eV e (b) 2.1 eV (dados de Allan (2005) são para 2.0 eV).

6.1.2 DCS's vibracionais inelásticos

Nas figuras 28(a) e (b) e 29 (a) e (b) apresentam-se os resultados para a transição $v = 0 \rightarrow v' = 1$ de excitação vibracional a energias incidentes de 1.5, 2.1, 2.4 e 15 eV.



(a)

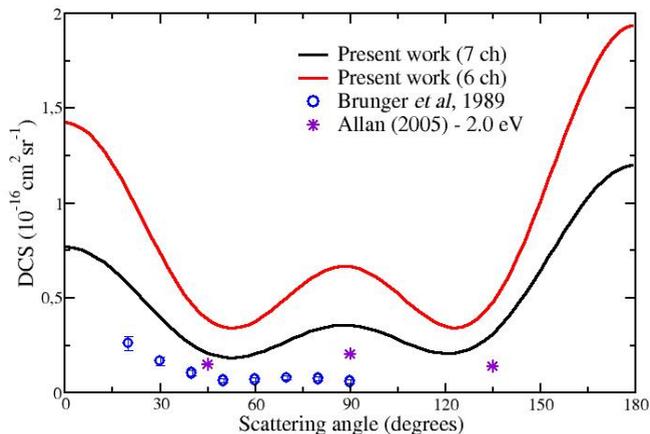


(b)

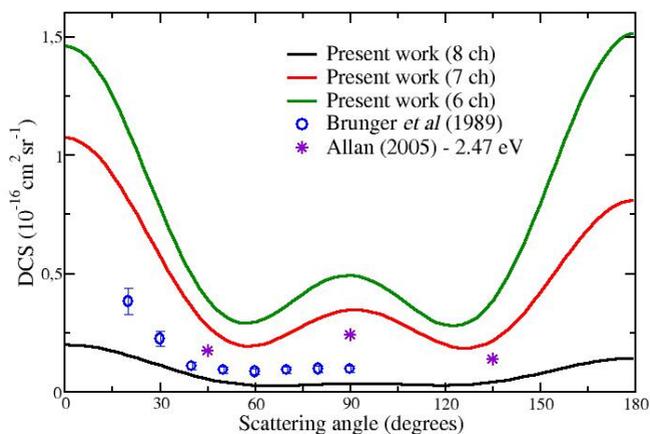
Figura 29: DCS inelástica para excitação $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$ a energias incidentes de: (a) 2.4 eV (dados de Allan (2005) e de Feng *et al* (2003) são para 2.5 eV) e (b) 15 eV .

A forma geral das DCS's está em concordância com os resultados experimentais e teóricos de Feng *et al* (2003) a 2.4 eV (figura 29(a)). A baixas energias, figuras 28(a) and 28(b), a magnitude dos resultados obtidos é maior que os dados experimentais. Como esta é uma região de ressonância, há uma intrincada estrutura vibracional de máximos e mínimos na ICS de excitação, e pequenas diferenças de energia podem levar a grandes diferenças nos resul-

tados Brunger e Buckman (2002). Na figura 28(b), é também evidente que a inclusão de mais canais vibracionais desempenha um papel importante na magnitude da DCS por conta do acoplamento vibracional forte.



(a)

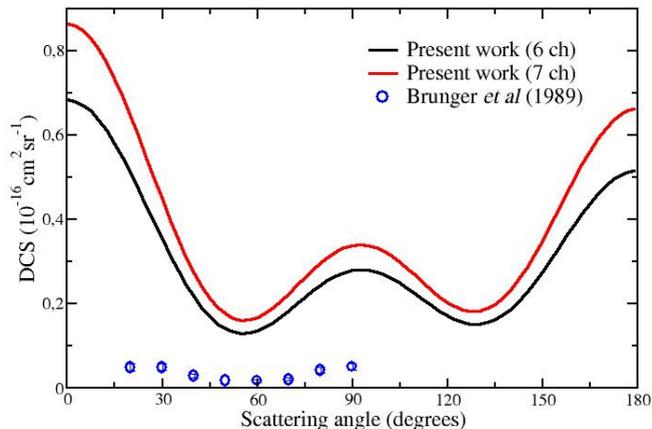


(b)

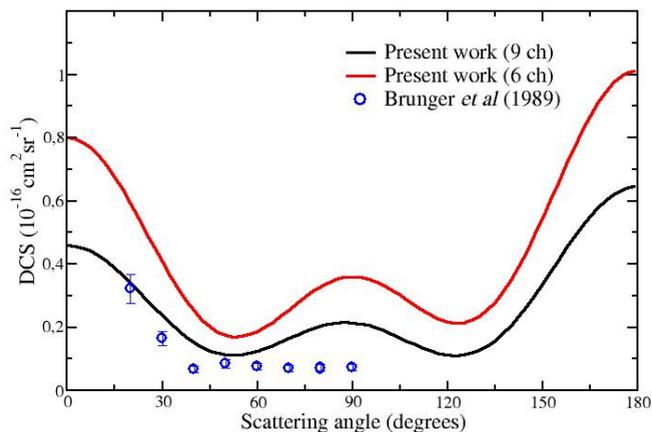
Figura 30: DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 2$ a energias incidentes de: (a) 2.1 eV (dados de Allan (2005) são para 2.0 eV) e (b) 2.4 eV (dados de Allan (2005) são para 2.47 eV).

Na figura 29(a), os resultados para 8 e 9 canais não são mostrados, porque, a algumas energias, por razões que ainda não estão claras, os resultados

do MCF, que é um método iterativo, não converge. Na região de alta energia incidente, figura 29(b), observa-se que os resultados para 7 e 9 canais acoplados são quase idênticos, indicando acoplamento vibracional fraco, e também concordam bem com os dados experimentais, com alguma discrepância para o espalhamento em ângulos maiores.



(a)



(b)

Figura 31: DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 3$ a energias incidentes de: (a) 2.1 eV e (b) 2.4 eV.

Os resultados para DCS da transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 2$ são

mostrados nas figuras 30 (a) e (b) a energias de 2.1 e 2.4 eV respectivamente, e são comparados com os dados experimentais de Brunger *et al* (1989) e Allan (2005). Até onde sabemos, trabalhos teóricos para estas transições e acima não foram encontrados na literatura. Esses resultados mostram comportamento similar aos discutidos no caso da transição $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$. As DCS's exibem mínimos na região de 60 e 120 graus, e são quase simétricas sobre o ângulo de espalhamento de 90 graus, que é característico da ressonância Π_g .

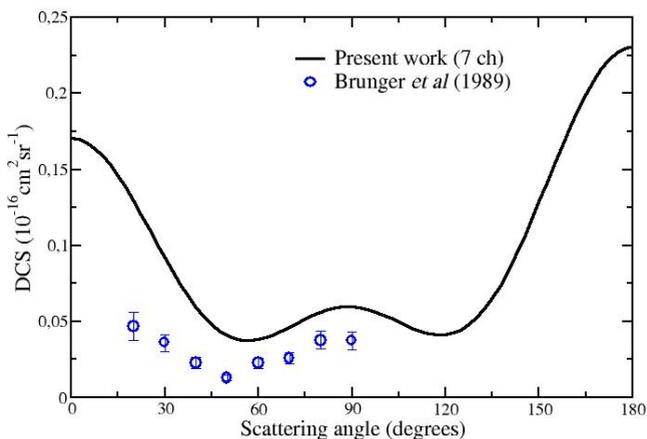
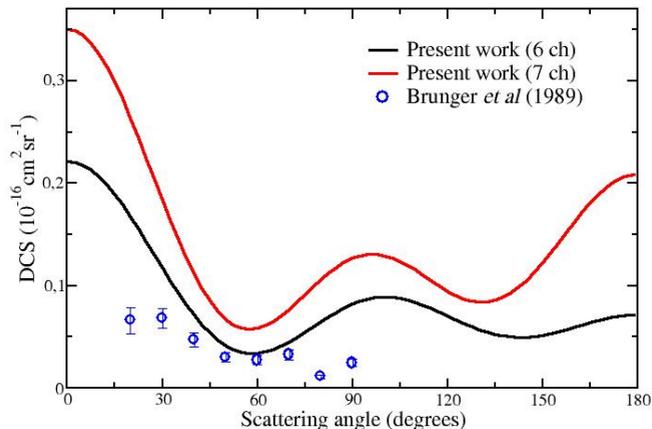
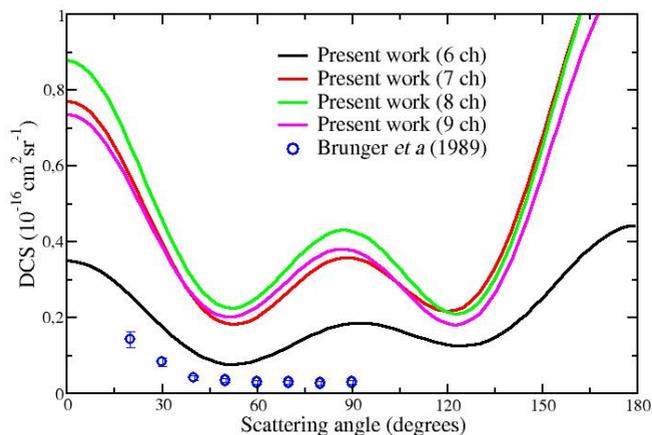


Figura 32: DCS inelástica para transição vibracional $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 3$ à energia incidente de 3.0 eV.

Nas figuras 31, 32, apresentam-se as DCS's inelásticas para as transições vibracionais $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 3$, e nas figuras 33 e 34, para $\nu = 0 \rightarrow \nu' = 4$. Dados experimentais são os de Brunger *et al* (1989), a energias incidentes de 2.1, 2.4 e 30 eV. Pode-se notar que, mesmo para transições para níveis elevados, os resultados continuam mostrando boa concordância com os experimentais. Na figura 31(a), observa-se uma significativa discrepância na magnitude da DCS, que pode ser devida a uma mudança nos picos da estrutura vibracional causada por alguma deficiência no modelo teórico, talvez devido ao potencial de correlação-polarização adotado. Outra possibilidade a ser avaliada é o papel das transições vibracionais virtuais, que não foram incluídas nos cálculos. Em consequência do caráter anarmônico dos níveis vibracionais de N_2 , os estados maiores estão mais próximos em energia, o que pode, em princípio, aumentar o papel das transições virtuais.



(a)



(b)

Figura 33: DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 4$ a energias incidentes de: (a) 2.1 eV e (b) 2.4 eV.

Outro ponto notável é o comportamento das DCS's calculadas para transição $v = 0 \rightarrow v' = 4$ at 2.4 eV (figura 33(b)). Os resultados calculados com 7, 8 e 9 canais acoplados parecem convergir, no entanto, o resultado que melhor concorda com os dados experimentais é o calculado com 6 canais. Na ausência de outros resultados para comparação, não é possível chegar a uma conclusão definitiva quanto a essa questão.

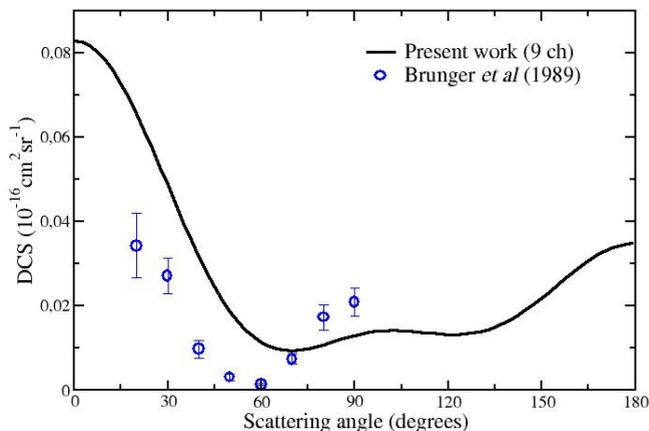
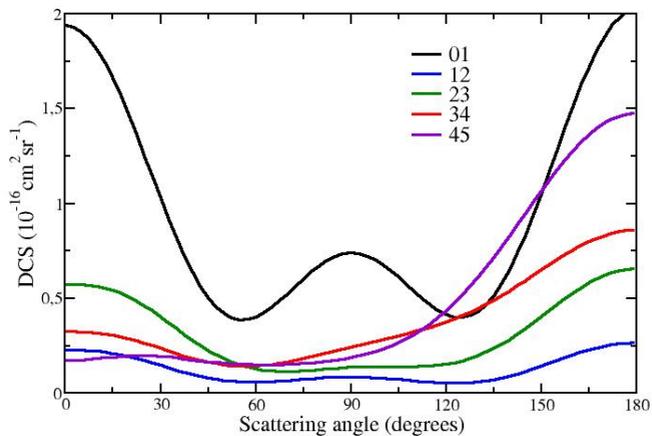


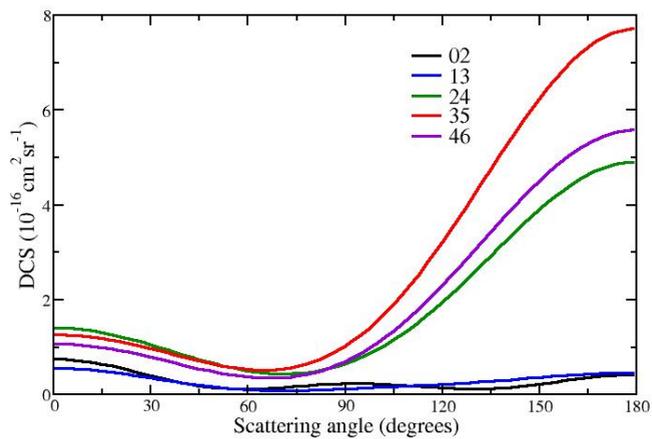
Figura 34: DCS inelástica para transição vibracional $v = 0 \rightarrow v' = 4$ à energia incidente de 3.0 eV .

6.1.3 DCS's vibracionais para transições entre estados excitados

Finalmente, nas figuras 35(a) e (b) e 36, apresentam-se as DCS's calculadas para energia incidente de 2.5 eV para transições entre estados vibracionais excitados, todos os resultados sendo calculados com 7 canais vibracionais excitados. Na figura 35(a) tem-se transições com $\Delta v = 1$, na figura 35(b) $\Delta v = 2$ e na figura 36 $\Delta v = 3$. Em todos os casos, as DCS's as transições entre estados mais excitados divergem fortemente daqueles cujo estado inicial é $v = 0$. Transições cujo estado vibracional inicial é $v = 2$ ou maior são fortemente assimétricas em relação ao ângulo de espalhamento de 90 graus, com a máxima magnitude na parte posterior do espalhamento (180 graus). As razões para esta mudança drástica podem vir de uma conjunção de fatores difíceis de avaliar, entre eles: o aumento do alcance do potencial estático com o raio molecular; o caráter não-harmônico dos estados vibracionais de N_2 ; a modificação na intensidade do termo de troca por causa da mudança na distribuição eletrônica de probabilidade da molécula, entre outras.



(a)



(b)

Figura 35: DCS inelástica com (a) $\Delta v = 1$ e (b) $\Delta v = 2$, à energia incidente de 2.5 eV e 7 canais vibracionais.

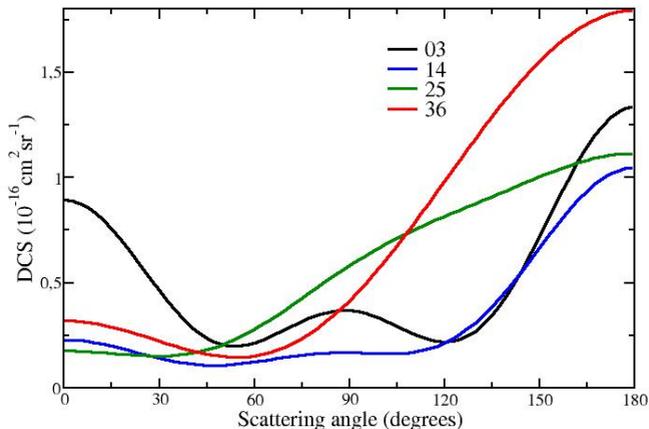


Figura 36: DCS inelástica com $\Delta v = 3$ à energia incidente de 2.5 eV e 7 canais vibracionais.

6.2 PÓSITRON + H

6.2.1 Teste de convergência

Esta seção está designada à análise de convergência com relação aos parâmetros utilizados no cálculo numérico do espalhamento $e^+ + \text{H}$ dependente do tempo. A investigação será feita alterando-se esses parâmetros, e examinando os resultados obtidos, para então se poder afirmar a existência de convergência e estabilidade do método, além de buscar um menor número de cada parâmetro com mínima perda de precisão.

6.2.1.1 Parâmetro temporal

O parâmetro temporal aparece no processo de evolução do tempo, através do método SPO, em que o operador de evolução temporal, $e^{-iHt/\hbar}$, é dividido em fatores de energia potencial e de energia cinética. Tanto o tamanho do passo no tempo, Δt , quanto o número total de passos, N_t , podem ser alterados de forma a manter o mesmo tempo total,

$$T = \Delta t N_t. \quad (6.1)$$

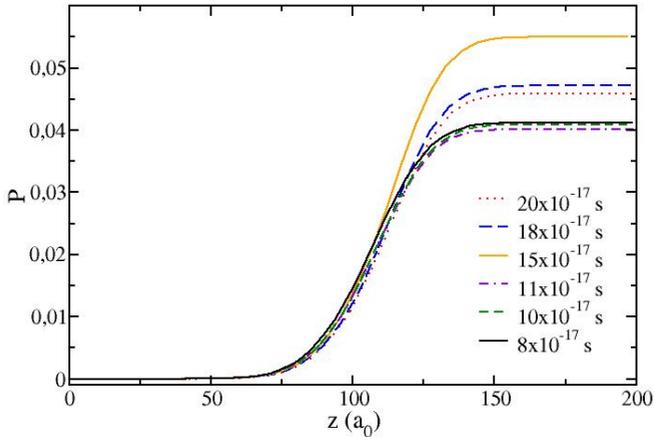


Figura 37: Probabilidades de transição de $n' = 2$ à 20 eV em função da coordenada z , calculadas para diferentes valores de Δt .

Como o tempo total de espalhamento não se altera para um mesmo valor de energia incidente, escolhendo-se o tamanho de Δt tem-se automaticamente o número total de passos, e vice-versa.

Dessa forma, pode-se tentar estipular o maior Δt possível, e consequentemente um menor N_t , mantendo a convergência, de forma a diminuir o empenho computacional (levando em conta que o erro será da ordem de $(\Delta t)^3$). A partir de um determinado valor de Δt , quando o resultado passa a variar minimamente, afirma-se que o cálculo está convergindo para essa solução, sendo que, aumentar o gasto computacional não irá implicar em maior precisão.

O gráfico da figura 37 mostra que, à energia incidente de 20 eV , para o segundo canal eletrônico de H (partindo do estado fundamental), as curvas de probabilidade de transição ¹ têm o mesmo comportamento para todos os Δt exibidos. Conforme se diminui o Δt , espera-se que o resultado apresente melhor convergência, e é o que ocorre para os valores de $20 \times 10^{-17} \text{ s}$ a $8 \times 10^{-17} \text{ s}$, exceto para $15 \times 10^{-17} \text{ s}$, que mostra um afastamento maior que os outros.

Para calcular o tempo de duração da colisão, seria necessário estimar o número de pontos em que há a transição, indicada pela curva da figura 37, da probabilidade de 0 até o valor final (aproximadamente de $50 a_0$ até $150 a_0$), e multiplicar pelo Δt , assim como a equação (6.1), o que será feito futuramente.

¹Detalhes deste resultado serão apresentados na seção 6.2.2.1.

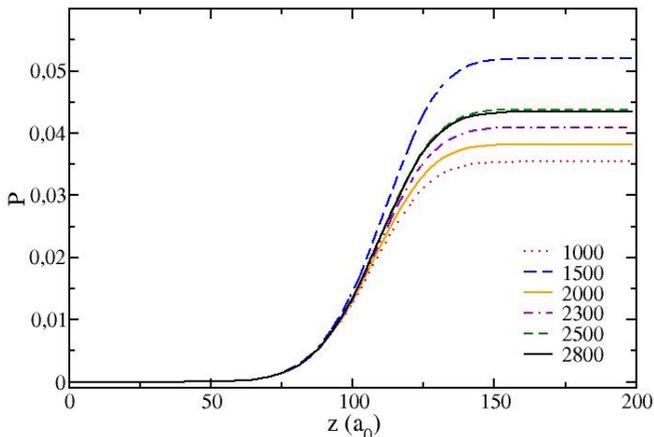


Figura 38: Probabilidades de transição de $n' = 2$ à 20 eV em função da coordenada z , calculadas com números totais de pontos na grade espacial de 1000 a 2800.

6.2.1.2 Parâmetros da grade espacial

Quanto à grade de Fourier, o parâmetro a ser analisado na convergência do cálculo será o número de pontos, dado pela equação (5.4):

$$grade_r = \text{int} \left\lfloor \frac{r_{max} - r_{min}}{\Delta r} \right\rfloor + 1, \quad (6.2)$$

já que os extremos da grade, r_{max} e r_{min} , só precisam ser escolhidos de maneira a serem suficientes para o pacote de onde poder espalhar sem bater nas bordas, e o Δr é atribuído por consequência.

Logo, avaliando o gráfico da figura 38, vê-se que está sinalizada uma convergência para a probabilidade de transição do segundo nível eletrônico à 20 eV , uma vez que, para 2300, 2500 e 2800, os números de pontos mais altos, as curvas estão bem próximas na parte final do espalhamento. Como a grade de momento é definida pelas escolhas da grade de posição, e o oposto também é válido, então a mesma análise é apropriada para a convergência quanto aos parâmetros da grade de momento.

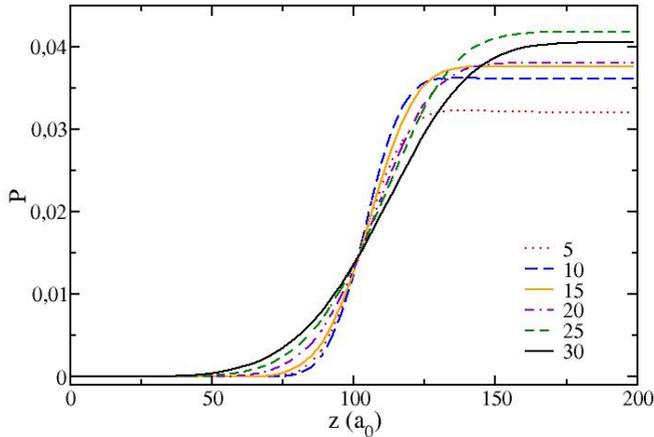


Figura 39: Probabilidades de transição de $n' = 2$ à 20 eV em função da coordenada z , calculadas com meias larguras da gaussiana, σ , de $5/k$ a $30/k$.

6.2.1.3 Largura do pacote

A função de onda que representa a incidência do pósitron no alvo atômico foi escolhida como sendo um pacote gaussiano na forma (equação 5.7):

$$\psi_0(r) = A \left[e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{r-r_0}{\sigma} \right)^2} e^{ikr \cos \theta} \right], \quad (6.3)$$

onde A é a constante de normalização, r_0 é o ponto onde está centralizado o pacote, k é o peso do vetor de onda em r e σ é a meia largura do pacote. Neste caso, σ torna-se um parâmetro no problema que precisa ser escolhido de maneira a otimizar o cálculo numérico, sem deixar de considerar que precisa ser maior que o tamanho médio do átomo para que a interação seja significativa.

Com isso em conta, e sabendo-se que o valor da meia largura do pacote deve se adequar à energia incidente do pósitron, designaram-se, no gráfico da figura 39 da probabilidade de transição, valores de $\sigma = 5/k$ até $\sigma = 30/k$, onde $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, para a energia 20 eV e o nível $n' = 2$. Pode-se verificar que há boa convergência, com resultados consistentes, embora esse parâmetro não tenha mostrado propensão à alguma dessas relações, principalmente entre $10/k$ e $30/k$. Considerando o tamanho médio do átomo de hidrogênio como sendo de $5,3 \times 10^{-11} \text{ m}$ (ASTRONOO, 2022), para a relação $\sigma = 20/k$, tem-se que a meia largura da gaussiana é de aproximadamente $5,5 \times 10^{-9} \text{ m}$, o

que está dentro da condição estabelecida inicialmente.

Na prática, notou-se que as escolhas dos parâmetros, de modo geral no problema, provaram-se melhores quando as transformadas de Fourier ocorriam sem problemas, já que as mesmas se configuram como ponto chave nesse cálculo, e foi uma forma intuitiva de testar a convergência do método durante a etapa de programação.

6.2.2 Probabilidades de transição eletrônica

A probabilidade de transição representa o percentual de ocupação de um determinado nível excitado. No caso do espalhamento $e^+ + H$, com o átomo inicialmente no estado fundamental, $n = 1$, foram calculadas as probabilidades de transição para os níveis eletrônicos $n' = 2, 3, 4, 5$ e 6 , considerando o cálculo com seis canais acoplados. Os resultados das probabilidades P aqui apresentados são de 0 a 1 , em que 0 indica que não há probabilidade de transição nesse nível, e 1 significa que a ocupação é máxima. Na literatura, não foram encontrados dados experimentais de probabilidade de transição para este espalhamento, e os poucos dados teóricos encontrados serão apontados.

Nesta seção, os resultados obtidos não incluem o potencial de polarização, e levam-se em conta somente os canais elásticos e de excitação eletrônica, sem ionização, aniquilação elétron-pósitron e formação de positrônio. Além disso, considera-se somente $l = 0$ na expansão do potencial estático coulombiano. Quanto aos parâmetros discutidos na seção anterior, tem-se aqui a tabela 2 para consulta dos valores utilizados.

Tabela 2: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos. * Quanto mais alta a energia incidente, menor deve ser o Δt , para que possa captar todas as transformações na função de onda.

PARÂMETRO	VALOR	DADOS
σ	$20/k$	todos
$grade_r$	2800 pontos	todos
Δt	entre $10 \times 10^{-17} s$ e $2 \times 2^{-17} s$	$0 eV$ a $80 eV$ *

6.2.2.1 Excitações eletrônicas reais e virtuais

Além das excitações reais, em que o elétron é encontrado em um nível excitado ao final do espalhamento, é possível ocorrer um processo em que o átomo é primeiro virtualmente excitado em uma transição eletrônica e depois é desexcitado, retornando para o nível de origem.

Para energias com intensidade abaixo do limiar de excitação para o segundo nível eletrônico do átomo de hidrogênio, que é igual a $E_2 - E_1 = -\frac{13,6}{4} eV - (-13,6 eV) = 10,2 eV^2$, é possível observar na curva de 6,0 eV da figura 40 que a ocupação do segundo nível é praticamente nula antes da colisão, aumenta quando o pósitron encontra o átomo, e cai totalmente ao final, o que significa que houve uma excitação virtual. Para 11,0 eV, curva azul da figura 40, o canal $n = 2$ é aberto e é possível encontrar uma probabilidade maior de o elétron ser encontrado nesse nível ao final, mas ainda se percebe o surgimento de uma excitação virtual. Atribui-se que a probabilidade de transição apresenta uma componente virtual e uma real. À energia incidente de 16,0 eV, figura 41, há uma excitação eletrônica real com a probabilidade indicada pela altura máxima da curva.

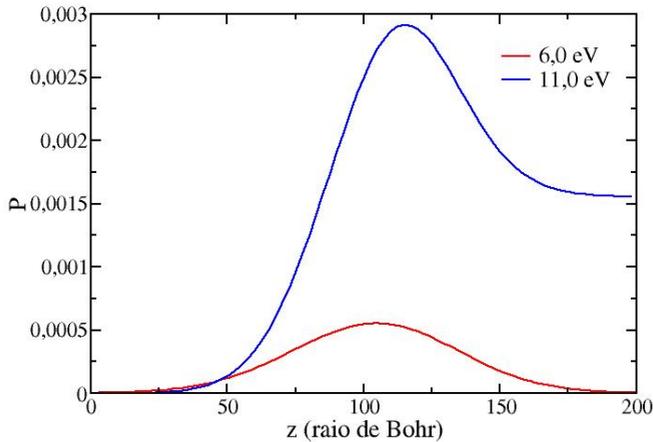


Figura 40: Probabilidades de transição ao segundo nível eletrônico em função da distância radial às energias incidentes de 6,0 eV e 11,0 eV calculadas com 6 canais acoplados; o átomo está centrado em $z = 100 a_0$.

²As energias necessárias para abrir cada canal colisional de $e^+ + H$ estão exibidas na tabela 1.

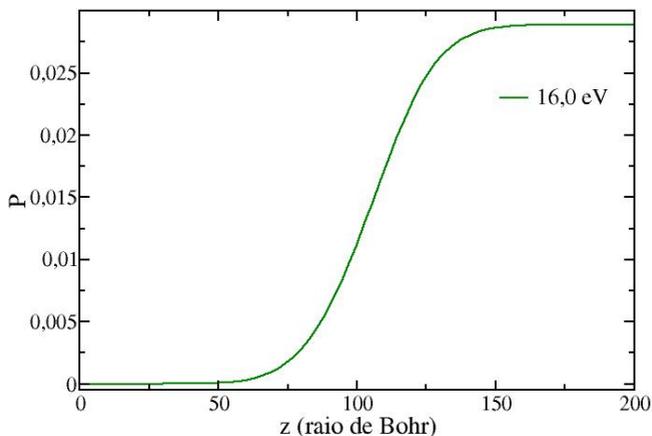


Figura 41: Probabilidade de transição ao segundo nível eletrônico em função da distância radial à energia incidente de $16,0 \text{ eV}$ calculada com 6 canais acoplados; o átomo está centrado em $z = 100 a_0$.

Esses gráficos (figura 40 e 41) podem ser interpretados também como a probabilidade de transição em função do tempo, uma vez que os resultados dos coeficientes das funções de onda para cada estado são calculados a cada passo no tempo. Sendo assim, plotou-se P em função da coordenada espacial $z = \cos \theta$, que nada mais é do que a velocidade multiplicada pela coordenada temporal.

No caso da formação de positrônio, processo que se pretende calcular na sequência desta pesquisa, como seu canal abre à $6,7 \text{ eV}$, antes do primeiro canal de excitação eletrônica, é essencial que as transições eletrônicas virtuais estejam sendo captadas, assim como salienta Bransden (1962).

6.2.2.2 Dependência com relação à energia

A energia incidente atua de forma significativa na probabilidade de transição, porque pode abrir ou fechar canais dependendo de seu valor. Na figura 42, tem-se explicitamente essa relação nas curvas das probabilidades de transição para $n' = 2, 3, 4, 5$ e 6 em função da energia incidente. Nota-se que a partir de 10 eV é que se inicia a probabilidade de transição para $n' = 2$, assim como por volta de 15 eV , inicia-se para $n' = 4$, que são valores aproximados das energias que abrem esses canais. Ademais, todas as curvas apresentam seu máximo em torno de $26 - 30 \text{ eV}$, que são energias que promovem uma

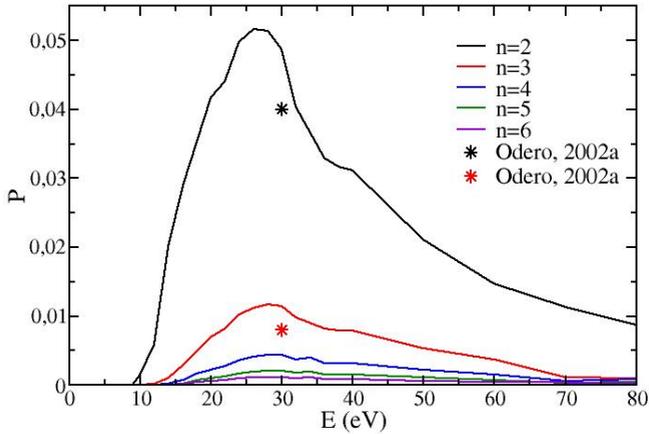


Figura 42: Probabilidades de transição em função da energia incidente para as transições $n = 1 \rightarrow n' = 2, 3, 4, 5$ e 6 calculadas com 6 canais acoplados.

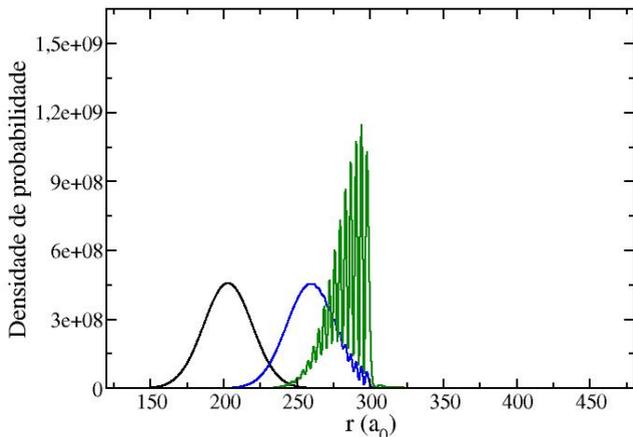
maior interação do pósitron incidente com o alvo atômico, permitindo que este tenha mais chance de sofrer uma excitação eletrônica. Além disso, as maiores probabilidades são de se encontrar o átomo nos níveis mais baixos, de maneira que enquanto $n' = 2$ tem ocupação máxima na ordem de 5×10^{-2} , para $n' = 6$ é de 1×10^{-3} .

Pensando em uma comparação com dados teóricos na literatura, obtidos por Otero (2002a) e que estão apresentados no gráfico da figura 42 através dos asteriscos preto (para $2s$) e vermelho (para $3s$), ambos em $30 eV$, percebe-se que os resultados estão um pouco acima. Vale elucidar que os dados de Otero (2002a) são obtidos de maneira dependente do tempo, com o operador de evolução temporal sendo expandido em série de Taylor, e o potencial de interação com momento angular total igual a zero e potencial de polarização, calculando as probabilidades de transição em função do tempo, em $30 eV$, para os canais finais $2s$, $3s$, $2p$ e $3p$. Essa comparação assinala que o caminho tomado até aqui está correto e que, muito provavelmente para um tratamento mais completo os resultados podem ser muito satisfatórios.

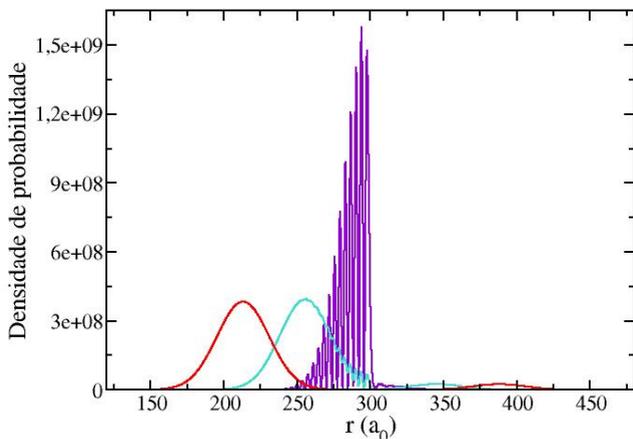
6.2.3 Evolução do pacote de onda

Por fim, será apresentada a evolução temporal do pacote de onda, isto é, $|\psi|^2$, com a interação pósitron-hidrogênio. Os resultados apresentados não consideram o potencial de polarização e são calculados para energia incidente

de 20 eV.



(a)



(b)

Figura 43: Evolução do pacote de onda elástico ($|\psi_1(r)|^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de posição, à 20 eV, para (a) $t = 0$ (curva preta), $t = 4 \Delta t$ (curva azul) e $t = 6 \Delta t$ (curva verde); e (b) $t = 7 \Delta t$ (curva violeta), $t = 10 \Delta t$ (curva turquesa) e $t = 13 \Delta t$ (curva vermelha). O átomo está centralizado em $r = 300 a_0$ e a grade tem extensão de 0 a $600 a_0$.

Para a função de onda elástica, ψ_1 , a evolução da densidade de probabilidade no espaço de posição está representada nas figuras 43(a) e (b), com

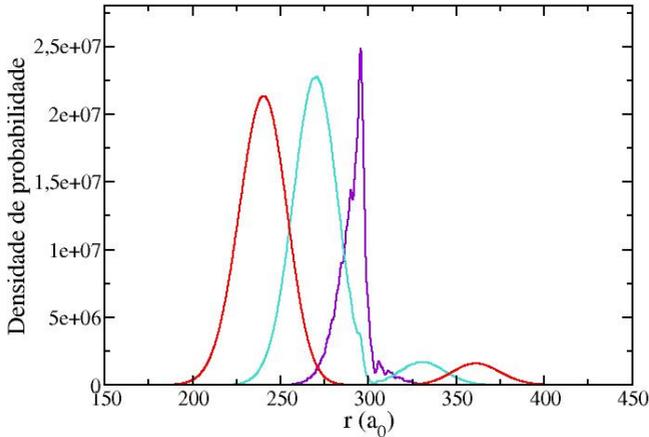


Figura 44: Evolução do pacote de onda excitado ($|\psi_2(r)|^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de posição, à 20 eV, para $t = 7 \Delta t$ (curva violeta), $t = 10 \Delta t$ (curva turquesa) e $t = 13 \Delta t$ (curva vermelha). O átomo está centralizado em $r = 300 a_0$ e a grade tem extensão de 0 a $600 a_0$.

o pacote gaussiano incidente sendo solto em $r = 200 a_0$. Cada curva, caracterizada pela cor indicada na legenda, é dada para um determinado passo no tempo, sendo $13 \Delta t$ ao total. Nota-se o surgimento de oscilações na região em que o pacote incidente encontra o átomo, por volta de $3 \Delta t$, e um consequente aumento da intensidade de $|\psi_1(r)|^2$, como se pode ver nas curvas verde (figura 43(a)) e violeta (figura 43(b)), o que é um comportamento conhecido e esperado em uma região de tunelamento. Outro ponto importante é como a função de onda, após passar pela região atômica, espalha uma grande parte para o sentido oposto ao inicial e segue para frente com pequena probabilidade em picos simétricos, no caso das curvas turquesa e vermelha (figura 43(b)), o que indica que, à 20 eV, o pósitron tem mais chance de ser espalhado no ângulo de 180° .

Para a função de onda de excitação ψ_2 , a evolução temporal da densidade de probabilidade no espaço de posição está expressa na figura 44. Constata-se que não há intensidade até o pacote incidente chegar na região do átomo, e isso é esperado, já que só pode ocorrer excitação após a interação pósitron-átomo. Ainda, é possível perceber que a intensidade máxima nesse nível (ordem de $2,5 \times 10^7$) é menor do que no estado fundamental (ordem de $1,5 \times 10^9$), o que se atribui à probabilidade de o átomo estar ao final no estado $n = 2$ ser menor do que no estado não excitado.

A evolução temporal da função de onda elástica no espaço de mo-

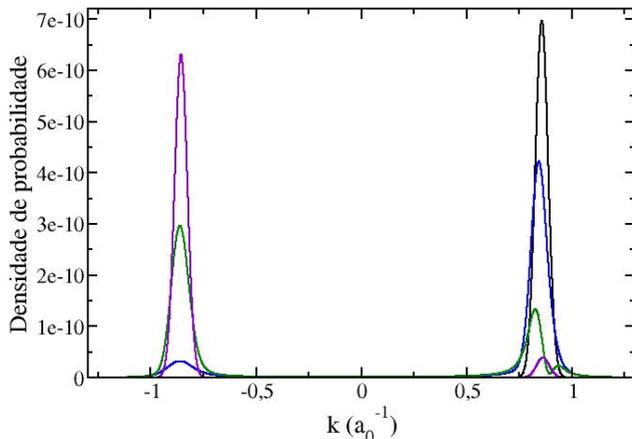


Figura 45: Evolução do pacote de onda elástico ($|\psi_1(k)|^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de momento, à 20 eV , para $t = 0$ (curva preta), $t = 6 \Delta t$ (curva azul), $t = 8 \Delta t$ (curva verde) e $t = 13 \Delta t$ (curva violeta). A grade de k tem extensão de -2 a $2 a_0^{-1}$.

mento está mostrada na figura 45. Nesse caso, a intensidade de $|\psi_1(k)|^2$ diminui no lado positivo de k , no valor de $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ inicial, que é positivo, conforme há interação do pacote incidente com o átomo. Concomitantemente, do lado negativo, há o aumento da densidade, o que mostra a inversão no sentido da propagação inicial por maior parte do pacote após a colisão. O surgimento de dois picos na curva verde não parece ser um problema na transformada de Fourier, mas sim um comportamento fruto da região de tunelamento, já que se normaliza ao final do processo. Plotar a evolução da função de onda nessa grade alternativa proporcionou duas importantes confirmações: i) a de que há conservação de energia no sistema, uma vez que os picos em k praticamente não se deslocam ao longo do processo; e ii) a de que o princípio de incerteza entre as grandezas de posição e de momento está sendo aparentemente preservado, pois que, a largura do pacote em k e em r respeitam essa relação.

Por último, a evolução temporal da função de onda de $n = 2$ no espaço de momento está mostrada na figura 46. Novamente, só há densidade de probabilidade considerável quando o pacote incidente alcança o alvo. Verifica-se também que a intensidade de $|\psi_2(k)|^2$ é menor do que a de a intensidade de $|\psi_1(k)|^2$, assim como foi o caso dos pacotes no espaço de posição. Além disso, o valor de k também é menor para o nível excitado, porque o pacote divide sua energia inicial para todos os canais possíveis, com menor parte

para os canais mais excitados.

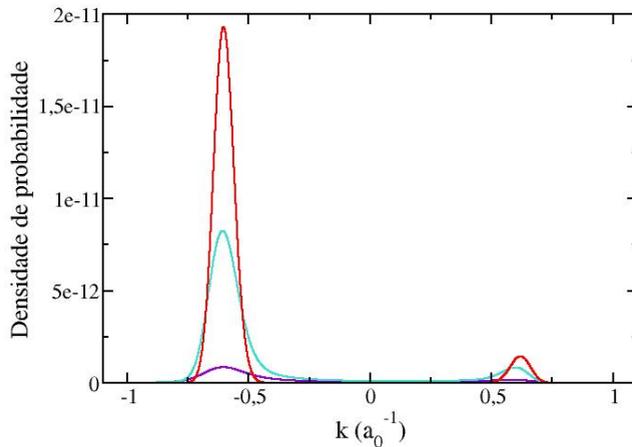


Figura 46: Evolução do pacote de onda excitado ($|\psi_2(k)|^2$) para o espalhamento $e^+ + H$ na representação de momento, à 20 eV , para $t = 6 \Delta t$ (curva violeta), $t = 8 \Delta t$ (curva turquesa) e $t = 13 \Delta t$ (curva vermelha). A grade de k tem extensão de -2 a $2 a_0^{-1}$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O problema de espalhamento em primeiros princípios é sempre um desafio para o campo da física, já que se trata de um sistema quântico de muitos corpos, e para tratá-lo o mais exatamente possível necessita-se de um bom entendimento do fenômeno e de um razoável empenho numérico. Nesta pesquisa, buscou-se apresentar as vantagens das abordagens dependente e independente do tempo, apresentando as particularidades dos métodos em cada caso. A metodologia independente do tempo traz uma vantagem importante em termos de implementação numérica, e trata o fenômeno como um problema de contorno, em que os resultados são captados após a colisão. Os resultados obtidos são muito satisfatórios nesse sentido, e apresentam enorme validação na literatura de espalhamento. Quando, porém, o espalhamento envolve ressonância, fotoquímica ou ainda potenciais dependentes do tempo, a formulação dependente do tempo fornece informações mais significativas sobre como se dá a interação entre as partículas do sistema no intervalo de tempo em que a mesma é relevante. As desvantagens são principalmente o gasto numérico, que precisa ser cuidadosamente otimizado, e a escassez de dados na literatura que possam ser comparados nos instantes da colisão.

Neste trabalho, para o espalhamento $e^- + N_2$ independente do tempo, apresentaram-se as DCS's calculadas para transições vibracionais às energias em torno da ressonância de $^2\Pi_g$. A dinâmica da colisão foi modelada via BFVCC na aproximação estático-correlação-polarização, com potencial de troca calculado de maneira exata. Os resultados calculados para excitações a partir do estado vibracional fundamental $v = 0$ para $v' = 1, 2, 3, 4$ mostraram, em geral, uma boa concordância com os dados experimentais. As possíveis razões para algumas discrepâncias observadas foram discutidas, assim como as estratégias para abordagens posteriores do problema. Por fim, a excitação vibracional entre estados excitados também foi apresentada, e espera-se que sirva como referência para trabalhos futuros nesta área.

Como foi discutido no decorrer do trabalho, as excitações vibracionais nas moléculas desempenham um papel importante nos processos atmosféricos, como os aurorais e os ionosféricos, e, no caso da molécula de nitrogênio em colisão com elétrons, suas populações vibracionalmente excitadas são necessárias para a determinação de funções de distribuição de energia eletrônica de plasmas moleculares, o que tem uma grande variedade de aplicações tecnológicas.

Para o espalhamento $e^+ + H$ dependente do tempo, foi promovida a evolução temporal da função de onda do espalhamento, utilizando o método

de Fourier como base pseudoespectral, com grade espacial de pontos igualmente espaçados, e com grade correspondente de momento, já que, para a propagação do pacote de onda, a matriz do hamiltoniano precisa sofrer consecutivas transformadas de Fourier de posição para momento, e vice-versa. O método do operador dividido foi aplicado para reduzir o erro da ordem de Δt^2 , com a aproximação $e^{-\frac{iH\Delta t}{\hbar}} \approx e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{\hbar}}$, para um erro da ordem de Δt^3 , com a aproximação $\approx e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}} e^{-\frac{iT\Delta t}{\hbar}} e^{-\frac{iV\Delta t}{2\hbar}}$. E o potencial de interação foi obtido segundo a aproximação de canais acoplados, com o potencial estático expandido em termos dos canais eletrônicos e $l = 0$ (esfericamente simétrico), e com a indicação de um potencial de polarização fenomenológico para aplicação futura.

Com isso, foram calculadas as probabilidades de transição eletrônica, com seis canais acoplados, às energias até 80 eV, a cada passo no tempo, possibilitando diversas análises das excitações e das potencialidades do método. Em vista de poucos dados disponíveis na literatura, sentiu-se necessidade de testar a metodologia também a partir da obtenção das seções de choque elásticas pela aproximação de Born em primeira ordem, mostrando que as escalas e o comportamento estão adequados.

A relevância deste cálculo especificamente não está tão contida no espalhamento escolhido, já que se tratou de um problema-teste, mas sim no desenvolvimento dessa abordagem dependente do tempo, que possui um algoritmo complexo e que foi implementado desde o princípio, em todas as etapas, o que permite que se tenha um conhecimento completo de todo o programa e rotinas. Isso propicia uma enorme flexibilidade na escolha do objeto de estudo.

Como projeções para o futuro desta pesquisa, tem-se uma vasta lista de possibilidades (que não se excluem entre si), tais como: i) aplicar o potencial de polarização nos cálculos, inclusive buscando modelos mais atualizados que o de Temkin (1962); ii) considerar, na expansão do potencial estático, também os $l \neq 0$, mais a sua parte angular, enxergando a molécula como não simétrica esféricamente, e englobando as incidências não frontais do pósitron; iii) calcular as seções de choque de excitação eletrônica para o espalhamento $e^+ + H$ dependente do tempo, com uma abordagem mais significativa, como, por exemplo, o teorema ótico, que relaciona a parte imaginária da amplitude de espalhamento para frente (ângulo de espalhamento $\theta = 0$) com a seção de choque total, tratando-se de uma consequência direta da conservação do fluxo de probabilidade; iv) incluir o tratamento da formação de pósitronio e seus estados excitados, que, de todos os processos, talvez seja o mais relevante no espalhamento estudado, e, pelo formalismo dependente do tempo, pela captura de excitações virtuais, e pela vantagem de somente inserir mais canais em forma de modelo, poder-se contribuir muito com a vasta pesquisa

na área; v) abranger também os canais acoplados do processo de aniquilação, que ocorre para energias muito baixas, e que depende da superposição entre o elétron e o pósitron; vi) outras partículas incidentes que não necessitem do potencial de troca, como prótons, a título de exemplo, também podem ser aplicados neste problema, e isso pode ser feito alterando a massa ou ainda testando outros tipos de pacote incidente; vii) aplicar um potencial dependente do tempo é ainda um próximo caminho a ser tomado, quando os testes para o hamiltoniano sem dependência temporal estiverem já bem estabelecidos, e, para o caso de um alvo molecular, por exemplo, pode-se considerar um potencial que varie no tempo a distância internuclear (vibrando); viii) tem-se ainda a proposta de inserir a colisão $e^+ + H$ em um plasma, como feito por Ghoshal e Ho (2009), Bhattacharya *et al* (2013), Jing, Zhang e Kar (2015) e Masanta, Ghoshal e Ho (2022), no entanto, com o formalismo dependente do tempo aqui proposto; ix) como última sugestão, há o recobrimento das motivações iniciais, com um alvo molecular, e buscando-se estudar as ressonâncias durante a região crítica da colisão, em que a molécula captura o elétron incidente temporariamente, tornando-se virtualmente um íon negativo.

Estas são possibilidades de continuidade desta pesquisa que apresenta frentes tão vastas, e que pretende atuar como um incitamento para novos trabalhos nesta linha.

REFERÊNCIAS

ABDURAKHMANOV, I. et al. Proton scattering from excited states of atomic hydrogen. **Plasma Physics and Controlled Fusion**, IOP Publishing, v. 60, n. 9, p. 095009, 2018.

ABDURAKHMANOV, I. et al. Wave-packet continuum-discretization approach to ion-atom collisions including rearrangement: Application to differential ionization in proton-hydrogen scattering. **Physical Review A**, APS, v. 97, n. 3, p. 032707, 2018.

ABDURAKHMANOV, I.; KADYROV, A.; BRAY, I. Wave-packet continuum-discretization approach to ion-atom collisions: Nonrearrangement scattering. **Physical Review A**, APS, v. 94, n. 2, p. 022703, 2016.

ALLAN, M. Measurement of the elastic and $v = 0 \rightarrow 1$ differential electron- n_2 cross sections over a wide angular range. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 20, p. 3655, 2005.

ARCHER, B.; PARKER, G.; PACK, R. Positron-hydrogen-atom s-wave coupled-channel scattering at low energies. **Physical Review A**, APS, v. 41, n. 3, p. 1303, 1990.

ASTRONOO. **Tamanho dos atomos**. <http://www.astronoo.com/pt/artigos/tamanho-dos-atomos.html>. Acesso em: 22-11-2022.

BALINT-KURTI, G. G.; DIXON, R. N.; MARSTON, C. C. Grid methods for solving the schrödinger equation and time dependent quantum dynamics of molecular photofragmentation and reactive scattering processes. **International Reviews in Physical Chemistry**, Taylor & Francis, v. 11, n. 2, p. 317-344, 1992.

BAND, Y. B. Charge exchange: theory and application to proton-hydrogen-atom collisions. **Physical Review A**, APS, v. 8, n. 1, p. 243, 1973.

BASU, D.; BANERJI, G.; GHOSH, A. Positron-hydrogen scattering using an integral approach. **Physical Review A**, APS, v. 13, n. 4, p. 1381, 1976.

- BHATTACHARYA, A. et al. Positron scattering from hydrogen atom embedded in dense quantum plasma. **Physics of Plasmas**, American Institute of Physics, v. 20, n. 8, p. 083514, 2013.
- BRANDSEN, B. The low energy scattering of positrons by hydrogen atoms. **Proceedings of the Physical Society (1958-1967)**, IOP Publishing, v. 79, n. 1, p. 190, 1962.
- BRENNAN, M. et al. Elastic electron scattering and rovibrational excitation of n_2 at low incident energies. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 25, n. 11, p. 2669, 1992.
- BRUNGER, M. et al. Vibrational excitation of n_2 in the $2\pi g$ resonance region. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 22, n. 9, p. 1443, 1989.
- BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J. Electron–molecule scattering cross-sections. i. experimental techniques and data for diatomic molecules. **Physics reports**, Elsevier, v. 357, n. 3-5, p. 215–458, 2002.
- CAMPBELL, C. et al. Positron collisions with one-and two-electron atoms. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 41–56, 1998.
- CAMPBELL, L. et al. Production of vibrationally excited n_2 by electron impact. **Planetary and Space Science**, Elsevier, v. 52, n. 9, p. 815–822, 2004.
- CAMPBELL, L. et al. Role of electronic excited n_2 in vibrational excitation of the n_2 ground state at high latitudes. **Journal of Geophysical Research: Space Physics**, Wiley Online Library, v. 111, n. A9, 2006.
- CAPITELLI, M. et al. The role of electron scattering with vibrationally excited nitrogen molecules on non-equilibrium plasma kinetics. **Physics of plasmas**, American Institute of Physics, v. 20, n. 10, p. 101609, 2013.
- CHANDRA, N.; TEMKIN, A. Hybrid theory and calculation of e-n 2 scattering. **Physical Review A**, APS, v. 13, n. 1, p. 188, 1976.
- CHILD, M. S. **Molecular collision theory**. [S.l.]: Academic Press, 1974. (Theoretical chemistry: a series of monographs 4).
- CHOI, S.; VANÍČEK, J. A time-reversible integrator for the time-dependent schrödinger equation on an adaptive grid. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing LLC, v. 151, n. 23, p. 234102, 2019.

COALSON, R. D. Application of the time-dependent hartree grid method to inelastic molecular scattering problems. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 165, n. 5, p. 443–448, 1990.

COCHRAN, W. T. et al. What is the fast fourier transform? **Proceedings of the IEEE**, IEEE, v. 55, n. 10, p. 1664–1674, 1967.

COLBERT, D. T.; MILLER, W. H. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the s-matrix kohn method. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 96, n. 3, p. 1982–1991, 1992.

COOLEY, J. W.; TUKEY, J. W. An algorithm for the machine calculation of complex fourier series. **Mathematics of computation**, JSTOR, v. 19, n. 90, p. 297–301, 1965.

CVITAŠ, M. T.; ALTHORPE, S. C. A chebyshev method for state-to-state reactive scattering using reactant-product decoupling: $\text{Oh} + \text{h}_2^+ \rightarrow \text{h}_2\text{o} + \text{h}$. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 139, n. 6, p. 064307, 2013.

DAS, J.; BISWAS, A. Positron-hydrogen scattering at intermediate and high energies. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 14, n. 8, p. 1363, 1981.

DEMARS, C. et al. Deep minima in the triply differential cross section for ionization of atomic hydrogen by electron and positron impact. **Atoms**, MDPI, v. 8, n. 2, p. 26, 2020.

FARGHER, H.; ROBERTS, M. The orientation of atomic hydrogen induced by electron and positron impact in various approximations. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 17, n. 17, p. L587, 1984.

FATTAL, E.; BAER, R.; KOSLOFF, R. Phase space approach for optimizing grid representations: The mapped fourier method. **Physical Review E**, APS, v. 53, n. 1, p. 1217, 1996.

FEIT, M.; FLECK, J. Computation of mode eigenfunctions in graded-index optical fibers by the propagating beam method. **Applied Optics**, Optica Publishing Group, v. 19, n. 13, p. 2240–2246, 1980.

FENG, H.; SUN, W.; MORRISON, M. A. Parameter-free nonadiabatic correlation-polarization potential for vibrational excitation in electron-molecule scattering: Application to $e\text{-n}_2$ collisions. **Physical Review A**, APS, v. 68, n. 6, p. 62709, 2003.

GELTMAN, S. A close-coupling approach to laser-assisted electron–atom scattering. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 35, n. 23, p. 4787, 2002.

GHOSHAL, A.; HO, Y. Positron scattering from hydrogen atom embedded in weakly-coupled plasmas. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 55, n. 3, p. 581–589, 2009.

GILLAN, C. et al. Electron scattering by nitrogen molecules. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 20, n. 17, p. 4585, 1987.

GRANT, I. **The Non-Crossing Rule**. <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2002/grant/webcomp/non-crossing.html>. Acesso em: 10-02-2019.

HO, Y.; GREENE, C. H. Positron-hydrogen resonances associated with the $n=2$ positronium and $n=3$ hydrogen thresholds. **Physical Review A**, APS, v. 35, n. 7, p. 3169, 1987.

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

HORBATSCH, M.; DAREWYCH, J.; MCEACHRAN, R. Polarised density approach to atomic collisions. scattering of positrons from atomic hydrogen and the noble gases. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 16, n. 23, p. 4451, 1983.

HUANG, J. et al. Time-dependent wave packet dynamics calculations of cross sections for ultracold four-atom reactions. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 11, n. 20, p. 8560–8564, 2020.

ITIKAWA, Y. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, NIST, v. 35, n. 1, p. 31–53, 2006.

JIANG, Z.; ZHANG, Y.-Z.; KAR, S. Resonances in positron-hydrogen scattering in dense quantum plasmas. **Physics of Plasmas**, AIP Publishing LLC, v. 22, n. 5, p. 052105, 2015.

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

JUDSON, R. S. et al. A comparison of three time-dependent wave packet methods for calculating electron–atom elastic scattering cross sections. **The**

Journal of chemical physics, American Institute of Physics, v. 94, n. 5, p. 3577–3585, 1991.

KENNERLY, R. Absolute total electron scattering cross sections for n_2 between 0.5 and 50 eV. **Physical Review A**, APS, v. 21, n. 6, p. 1876, 1980.

KOSLOFF, D.; KOSLOFF, R. A fourier method solution for the time dependent schrödinger equation as a tool in molecular dynamics. **Journal of Computational Physics**, Elsevier, v. 52, n. 1, p. 35–53, 1983a.

KOSLOFF, R.; KOSLOFF, D. A fourier method solution for the time dependent schrödinger equation: A study of the reaction $h^{++} h_2$, $d^{++} hd$, and $d^{++} h_2$. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 79, n. 4, p. 1823–1833, 1983b.

KOSLOFF, R.; KOSLOFF, D. A fourier method solution for the time dependent schrödinger equation: A study of the reaction $h^{++} h_2$, $d^{++} hd$, and $d^{++} h_2$. **The Journal of chemical physics**, American Institute of Physics, v. 79, n. 4, p. 1823–1833, 1983c.

KULHAR, V.; SHASTRY, C. Application of the two state approximation to positronium formation in hydrogen. **Canadian Journal of Physics**, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 55, n. 16, p. 1393–1398, 1977.

LANDAU, L. D. Zur theorie der energieübertragung. ii. **Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion**, v. 2, p. 46–51, 1932.

LAPORTA, V.; CELIBERTO, R.; WADEHRA, J. Theoretical vibrational-excitation cross sections and rate coefficients for electron-impact resonant collisions involving rovibrationally excited n_2 and no molecules. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 21, n. 5, p. 055018, 2012.

LAPORTA, V. et al. Electron-impact resonant vibrational excitation and dissociation processes involving vibrationally excited n_2 molecules. **Plasma Sources Science and Technology**, IOP Publishing, v. 23, n. 6, p. 065002, 2014.

LARKIN, J. et al. Numerical study of positron-hydrogen scattering. **Physical Review A**, APS, v. 57, n. 4, p. 2572, 1998.

LEE, M.-T.; MAZON, K. Electron scattering by vibrationally excited h_2 in the low-energy range. **Physical Review A**, APS, v. 65, n. 4, p. 042720, 2002.

LEFORESTIER, C. et al. A comparison of different propagation schemes for the time dependent schrödinger equation. **Journal of Computational Physics**, Elsevier, v. 94, n. 1, p. 59–80, 1991.

LI, W.; ZHANG, D. H.; SUN, Z. Efficient fourth-order split operator for solving the triatomic reactive schrödinger equation in the time-dependent wavepacket approach. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 118, n. 42, p. 9801–9810, 2014.

LIGHT, J.; HAMILTON, I.; LILL, J. Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 82, n. 3, p. 1400–1409, 1985.

LINERT, I.; ZUBEK, M. Differential cross sections for electron elastic scattering and vibrational $v=1$ excitation in nitrogen in the energy range from 5 to 20 eV measured over an angular range of 10–180. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 42, n. 8, p. 85203, 2009.

MARSTON, C. C.; BALINT-KURTI, G. G. The fourier grid hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 91, n. 6, p. 3571–3576, 1989.

MARTENDAL, L. **Excitação vibracional na molécula de N₂ por impacto de elétrons**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina.

MARTENDAL, L.; MAZON, K. T. Vibrational excitation in the nitrogen molecule by electron impact. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 76, n. 7, p. 1–8, 2022.

MASANTA, N.; GHOSHAL, A.; HO, Y. K. Positron scattering from hydrogen atom in quantum plasmas: S-wave resonance states. **Physics of Plasmas**, AIP Publishing LLC, v. 29, n. 5, p. 053505, 2022.

MAZON, K.; FUJIWARA, R.; LEE, M.-T. Exact exchange effects on vibrational excitation of h_2 by electron impact. **Physical Review A**, APS, v. 64, n. 4, p. 42705, 2001.

MAZON, K. et al. Vibrational cross sections for positron scattering by nitrogen molecules. **Physical Review A**, APS, v. 82, n. 3, p. 032704, 2010.

MCCURDY, C. W.; HORNER, D. A.; RESCIGNO, T. N. Time-dependent approach to collisional ionization using exterior complex scaling. **Physical Review A**, APS, v. 65, n. 4, p. 042714, 2002.

MCCURDY, C. W.; STROUD, C. K.; WISINSKI, M. K. Solving the time-dependent schrödinger equation using complex-coordinate contours. **Physical Review A**, APS, v. 43, n. 11, p. 5980, 1991.

MITROY, J. Close coupling theory of positron-hydrogen scattering. **Australian journal of physics**, CSIRO Publishing, v. 46, n. 6, p. 751–772, 1993.

MITTLEMAN, M. H. Resonances in proton-hydrogen and positron-hydrogen scattering. **Physical Review**, APS, v. 152, n. 1, p. 76, 1966.

MORRISON, M. A.; FELDT, A. N.; AUSTIN, D. Adiabatic approximations for the nuclear excitation of molecules by low-energy electron impact: Rotational excitation of h_2 . **Physical Review A**, APS, v. 29, n. 5, p. 2518, 1984.

MORRISON, M. A.; HAY, P. J. Molecular properties of n_2 and co_2 as functions of nuclear geometry: Polarizabilities, quadrupole moments, and dipole moments. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 70, n. 9, p. 4034–4043, 1979.

MUKHERJEE, A.; SURAL, D. An integral approach to the second-order potential method: electron and positron scattering by hydrogen, helium and lithium. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 12, n. 13, p. 2201, 1979.

MUSE, J. et al. Low energy elastic scattering of electrons from h_2 and n_2 . **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 9, p. 095203, 2008.

NEST, M.; SAALFRANK, P. Open-system quantum dynamics for gas-surface scattering: Nonlinear dissipation and mapped fourier grid methods. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 113, n. 19, p. 8753–8761, 2000.

NICKEL, J. et al. Absolute elastic differential electron scattering cross sections for carbon monoxide and molecular nitrogen in the intermediate energy region. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 21, n. 10, p. 1867, 1988.

ODERO, D. Excitation of hydrogen atom by positron using hylleraas time-dependent approach. **The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics**, Springer, v. 19, n. 1, p. 3–8, 2002a.

ODERO, D. Visualization of the time-dependent correlated wavefunctions of positron–hydrogen scattering system. **International Journal of Modern Physics C**, World Scientific, v. 13, n. 02, p. 253–264, 2002b.

ODERO, D. et al. Time-dependent treatment of electron-hydrogen scattering for higher angular momenta (> 0). **Physical Review A**, APS, v. 63, n. 2, p. 022708, 2001.

PADIAL, N.; NORCROSS, D. Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. **Physical Review A**, APS, v. 29, n. 4, p. 1742, 1984.

PLANTE, D.; PINDZOLA, M. Time-dependent close-coupling calculations of positronium formation in positron-hydrogen collisions. **Physical Review A**, APS, v. 57, n. 2, p. 1038, 1998.

POVEDA, L. A.; VARELLA, M. T. d. N.; MOHALLEM, J. R. Vibrational excitation cross-section by positron impact: A wave-packet dynamics study. **Atoms**, MDPI, v. 9, n. 3, p. 64, 2021.

RATNAVELU, K.; BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J. Recommended positron scattering cross sections for atomic systems. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, AIP Publishing LLC for the National Institute of Standards and Technology, v. 48, n. 2, p. 023102, 2019.

SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics, revised edition**. 1994.

SCHULZ, G. Vibrational excitation of $n=2$, CO , and H_2 by electron impact. **Physical Review**, APS, v. 135, n. 4A, p. A988, 1964.

SECKER, T. et al. Three-body recombination calculations with a two-body mapped grid method. **Physical Review A**, APS, v. 103, n. 3, p. 032817, 2021.

SHAIK, S.; REDDY, A. C. Transition states, avoided crossing states and valence-bond mixing: fundamental reactivity paradigms. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 90, n. 12, p. 1631–1642, 1994.

SHI, X.; STEPHEN, T.; BURROW, P. Differential cross sections for elastic scattering of electrons from $n=2$ at 0.55, 1.5 and 2.2 eV. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 26, n. 1, p. 121, 1993.

SHYN, T.; CARIGNAN, G. Angular distribution of electrons elastically scattered from gases: 1.5–400 eV on n 2. ii. **Physical Review A**, APS, v. 22, n. 3, p. 923, 1980.

SHYTOV, A. Landau-Zener transitions in a multilevel system: An exact result. **Physical Review A**, APS, v. 70, n. 5, p. 052708, 2004.

SIEGEL, J.; DILL, D.; DEHMER, J. L. Differential elastic electron scattering cross sections for n 2 from 0 to 30 eV. **Physical Review A**, APS, v. 17, n. 6, p. 2106, 1978.

SOHN, W. et al. Near-threshold vibrational excitation and elastic electron scattering from n2. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 19, n. 23, p. 4017, 1986.

STEIN, T. et al. Measurements of positron scattering by hydrogen, alkali metal, and other atoms. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier, v. 143, n. 1-2, p. 68–80, 1998.

STEIN, T. et al. Measurements of total and (or) positronium-formation cross sections for positrons scattered by alkali, magnesium, and hydrogen atoms. **Canadian journal of physics**, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 74, n. 7-8, p. 313–333, 1996.

SUN, W. et al. Detailed theoretical and experimental analysis of low-energy electron-n 2 scattering. **Physical Review A**, APS, v. 52, n. 2, p. 1229, 1995.

SUN, Z.; YANG, W.; ZHANG, D. H. Higher-order split operator schemes for solving the Schrödinger equation in the time-dependent wave packet method: applications to triatomic reactive scattering calculations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 6, p. 1827–1845, 2012.

SWANN, A.; GRIBAKIN, G. Calculations of positronium-atom scattering using a spherical cavity. **Physical Review A**, APS, v. 97, n. 1, p. 012706, 2018.

TANAKA, H.; YAMAMOTO, T.; OKADA, T. Electron impact cross sections for $v=0$ vibrational excitation of n2 at electron energies from 3 to 30 eV. **Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1968-1987)**, IOP Publishing, v. 14, n. 12, p. 2081, 1981.

TANNOR, D. J. **Introduction to quantum mechanics: a time-dependent perspective**. [S.l.]: University Science Books, 2007.

TAO, L.; MCCURDY, C.; RESCIGNO, T. Grid-based methods for diatomic quantum scattering problems. iii. double photoionization of molecular hydrogen in prolate spheroidal coordinates. **Physical Review A**, APS, v. 82, n. 2, p. 023423, 2010.

TEMKIN, A. Positron-hydrogen scattering. **Proceedings of the Physical Society (1958-1967)**, IOP Publishing, v. 80, n. 6, p. 1277, 1962.

TENFEN, W. et al. Elastic and inelastic vibrational cross sections for positron scattering by carbon monoxide. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Elsevier, v. 362, p. 25–28, 2015.

TONG, X.; HINO, K.; TOSHIMA, N. State-specified protonium formation in low-energy antiproton–hydrogen-atom collisions. **Physical review letters**, APS, v. 97, n. 24, p. 243202, 2006.

VÁŇA, M.; HOUFEK, K. Time-dependent formulation of the two-dimensional model of resonant electron collisions with diatomic molecules and interpretation of the vibrational excitation cross sections. **Physical Review A**, APS, v. 95, n. 2, p. 022714, 2017.

VARGA, K. et al. Description of positron-hydrogen resonances using the stochastic variational method. **Physical Review A**, APS, v. 77, n. 4, p. 044502, 2008.

WAKID, S. Resonances in low-energy positron-hydrogen collisions. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 54, n. 1, p. 103–105, 1975.

WALTERS, H. Positron scattering by atomic hydrogen at intermediate energies: 1s to 1s, 1s to 2s and 1s to 2p transitions. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 21, n. 10, p. 1893, 1988.

WALTERS, H. et al. Positron scattering by atoms. **Pramana**, Springer, v. 50, n. 6, p. 573–589, 1998.

WANG, J. et al. Time-dependent approach to positron–hydrogen scattering. **Australian journal of physics**, CSIRO Publishing, v. 52, n. 3, p. 595–602, 1999.

YAMANAKA, N.; KINO, Y. Time-dependent coupled-channel calculations of positronium-formation cross sections in positron-hydrogen collisions. **Physical Review A**, APS, v. 64, n. 4, p. 042715, 2001.

YAMANAKA, N.; KINO, Y. Time-dependent coupled-channel calculation for elastic scattering of positrons by hydrogen atoms and helium ions.

Physical Review A, APS, v. 68, n. 5, p. 052715, 2003.

YOON, J.-S. et al. Electron impact cross sections of vibrationally and electronically excited molecules. **Physics Reports**, Elsevier, v. 543, n. 4, p. 199–244, 2014.

ZECCA, A.; KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S. One century of experiments on electron-atom and molecule scattering: A critical review of integral cross-sections. **La Rivista del Nuovo Cimento (1978-1999)**, Springer, v. 19, n. 3, p. 1–146, 1996.

ZENER, C. Non-adiabatic crossing of energy levels. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 137, n. 6, p. 696–702, 1932.

ZHOU, S. et al. Measurements of total cross sections for positrons and electrons colliding with atomic hydrogen. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 10, p. 1443, 1994.

ZHOU, S. et al. Measurements of total and positronium formation cross sections for positrons and electrons scattered by hydrogen atoms and molecules. **Physical Review A**, APS, v. 55, n. 1, p. 361, 1997.