

# Excitações Vibracionais Mediadas pela Ressonância de Feshbach Eletrônica $^2\Sigma_g^+$ no Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Hidrogênio

Eliane Marques de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima

Co-orientador: Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física “Gleb Wataghin”  
para a obtenção do título de Mestre em Física

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (UNICAMP)

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva (USP)

Prof. Dr. Márcio José Menon (UNICAMP)

Prof. Dr. Márcio Henrique Ferreira Bettega (UFPR)

Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin (UNICAMP)

DEQ - IFGW - UNICAMP

Campinas, 31 de Março de 2006.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

OL4e

Oliveira, Eliane Marques de  
Excitações vibracionais medidas pela ressonância de  
*Feshbach* eletrônica  $^2\Sigma_g^+$  no espalhamento de elétrons por  
moléculas de hidrogênio / Eliane Marques de Oliveira. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2006.

Orientador: Marco Aurélio Pinheiro Lima.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Método multicanal de Schwinger. 2. Excitação  
vibracional. 3. Ressonância de Feshbach. I. Lima,  
Marco Aurélio Pinheiro. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Vibrational Excitations mediated by a electronic Feshbach resonance  $^2\Sigma_g^+$  in electron scattering by hydrogen molecules
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Schwinger multichannel method
  2. Vibrational excitation
  3. Feshbach resonance
- **Área de concentração:** Física atômica e molecular
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima.  
Prof. Antônio José Roque da Silva  
Prof. Márcio José Menon  
Prof. Márcio Henrique Ferreira Betttega  
Prof. Luiz Marco Brescansin
- **Data da defesa:** 31/03/2006

# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Márcio Varella pela orientação deste trabalho, pelos vários momentos em que, pacientemente, sentou-se comigo, por horas, para discutir e me ensinar muito dos assuntos envolvidos neste trabalho.

Agradeço ao professor Marco Aurélio também pela orientação deste trabalho, pelo enorme apoio e, principalmente, por ter me dado a chance de voltar a trabalhar no grupo de Física Atômica e Molecular.

Um obrigado muito especial ao professor Amir Ordacgi Caldeira pelos inúmeros conselhos nos momentos de muita indecisão acadêmica e também por ter me ajudado a entender muitas das dúvidas surgidas nas mais diversas disciplinas que cursei durante meu mestrado.

Um obrigado, também especial, ao professor Antônio Manoel Mansanares pelos agradáveis papos.

Não posso deixar de agradecer também à professora Maria José P. M. de Almeida, FE/UNICAMP, pelos muitos conselhos.

O que dizer para a Romarly??? Dentre tantas coisas, a primeira que tenho a dizer é que sem sua ajuda eu não teria, certamente, conseguido escrever minha dissertação no latex. Agradeço demais por ter me tolerado nos momentos difíceis, por ter me dado um ombro amigo. Agradeço pelos tantos toques, pelas infinitas dúvidas esclarecidas. Enfim... MUITÍSSIMO obrigada por tudo.

Obrigada ao Sérgio, grande companheiro e amigo em nosso grupo de pesquisa. Não posso deixar de dizer meu muito obrigado também aos demais colegas do grupo: Benedito, Andreia, Felipe e Glória.

Obrigada aos meus amiguinhos da Física, Luciana, Kelly, Cris Barsanelli e Marcelo Falsarella, pela amizade e vários momentos de alegria, mas também pelos diversos momentos de desespero em função das infinitas listas, testinhos, provas *etc.*

Agradeço profundamente à minha família e, em particular, à mamãe Geralda, ao papai Francisco, Júnior, Ely e Carla, por todo apoio e incentivo à minha escolha profissional, pelo amor e ajuda nos momentos difíceis. Obrigada também à Juju e Aninha, minhas adoráveis sobrinhas, por me proporcionarem tranquilidade nos momentos de stress.

Em especial, agradeço ao meu amorzão pelo incentivo, paciência, apoio, amizade, conselhos, mas principalmente pelos momentos inesquecíveis, fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Obrigada a todo pessoal das secretarias do DEQ e da CPG: Marta e Valéria, Armando, Cássia e Maria Ignez, e também da biblioteca: Dina, Mário, Tânia, Ângela, Célia e Rita.

Finalmente, agradeço à CAPES pelo suporte financeiro.

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Geralda e Francisco.*

*Num dia lindo e ensolarado o coelho saiu de sua toca com o notebook e pôs-se à trabalhar, bem concentrado. Pouco depois passou-se por ali a raposa e viu aquele suculento coelhinho, tão distraído, que chegou a salivar. No entanto, ela ficou intrigada com a atividade do coelho e aproximou-se, curiosa.*

*– Coelhinho, o que você está fazendo aí tão concentrado?*

*– Estou redigindo a minha tese de doutorado, disse o coelho sem tirar os olhos do trabalho.*

*– Humm ... E qual é o tema da sua tese?*

*– Ah, é uma teoria provando que os coelhos são os verdadeiros predadores naturais de animais como as raposas.*

*A raposa fica indignada.*

*– Ora! Isso é ridículo! Nos é que somos os predadores dos coelhos!*

*– Absolutamente! Venha comigo à minha toca que eu mostro a minha prova experimental.*

*O coelho e a raposa entram na toca. Poucos instantes depois ouve-se alguns ruídos indecifráveis, alguns poucos grunhidos e depois ... silêncio. Em seguida o coelho volta, sozinho, e mais uma vez retoma os trabalhos da sua tese, como se nada tivesse acontecido. Meia hora depois passa um lobo. Ao ver o apetitoso coelhinho tão distraído agradece mentalmente à cadeia alimentar por estar com o seu jantar garantido. No entanto, o lobo também acha muito curioso um coelho trabalhando naquela concentração toda. O lobo então resolve saber do que se trata aquilo tudo, antes de devorar o coelhinho.*

*– Olá, jovem coelhinho. O que o faz trabalhar tão arduamente?*

*– Minha tese de doutorado, seu lobo. É uma teoria que venho desenvolvendo há algum tempo e que prova que nós, coelhos, somos os grandes predadores naturais de vários animais carnívoros, inclusive dos lobos.*

*O lobo não se contém e farfalha de risos com a petulância do coelho.*

*– Ah, ah, ah, ah!! Coelhinho! Apetitoso coelhinho! Isto é um desprósito. Nós, os lobos, é que somos os genuínos predadores naturais dos coelhos. Alias, chega de conversa ...*

*– Desculpe-me, mas se você quiser eu posso apresentar a minha prova experimental. Você gostaria de acompanhar-me à minha toca?*

*O lobo não consegue acreditar na sua boa sorte. Ambos desaparecem toca adentro. Alguns instantes depois ouve-se uivos desesperados, ruídos de mastigação e ... silêncio. Mais uma vez o coelho retorna sozinho, impassível, e volta ao trabalho de redação da sua tese, como se nada*

*tivesse acontecido ...*

*Dentro da toca do coelho vê-se uma enorme pilha de ossos ensangüentados e pelancas de diversas ex-raposas e, ao lado desta, outra pilha ainda maior de ossos e restos mortais daquilo que um dia foram lobos. Ao centro das duas pilhas de ossos, um enorme LEÃO, satisfeito, bem alimentado e sonolento, a palitar os dentes.*

*MORAL DA HISTORIA:*

*Não importa o quão absurdo é o tema de sua tese.*

*Não importa que não tenha o mínimo fundamento científico.*

*Não importa se os seus experimentos nunca cheguem a provar sua teoria.*

*Não importa nem mesmo se suas idéias vão contra o mais óbvio dos conceitos lógicos ...*

*O importante é : QUEM é seu orientador ...*

*(Tese do Coelhoinho)*

# RESUMO

A relação entre ressonâncias de Feshbach e excitações eletrônicas é bem conhecida no caso de espalhamento de elétrons por moléculas de  $H_2$ , mas ainda pouco explorada no espalhamento de pósitrons, tornando interessante, portanto, um estudo comparativo. Porém, antes de pensarmos em comparações, nos preocupamos em tentar entender se, de fato, uma ressonância de Feshbach se manifesta no espalhamento de pósitrons por moléculas de  $H_2$ . Esta preocupação foi motivada devido à não observação experimental desta ressonância em investigação realizada logo após nosso grupo de pesquisa ter publicado um estudo no qual havia evidências para a existência de uma ressonância de Feshbach em colisões pósitron- $H_2$ , obtida num cálculo realizado na aproximação de núcleos fixos para a distância internuclear de equilíbrio  $R_0=1.4a_0$ . Nossa estratégia foi calcular seções de choque, ainda na aproximação de núcleos fixos, para diversas distâncias internucleares em torno de  $R_0$ . Os resultados obtidos sugerem que a ausência experimental da ressonância esteja ligada à abertura de um novo canal eletrônico para  $R > R_0$ . Para esses cálculos utilizamos o Método Multicanal de Schwinger (SMC), para obtenção dos parâmetros de colisão (posição e largura da ressonância), em combinação com a aproximação do Potencial Complexo Local (também conhecido por *Boomerang Model*), para inclusão do acoplamento dos graus de liberdade vibracionais. A ausência da ressonância para algumas distâncias internucleares no espalhamento de pósitrons impede o cálculo de seções de choque vibracionalmente resolvidas através da aproximação local. Por outro lado, para o espalhamento de elétrons, que é um desafio como problema teórico, realizamos os cálculos e encontramos acordo razoável com os dados experimentais disponíveis.



# ABSTRACT

The relationship between Feshbach resonances and electronic excitation is well known in electron scattering by Hydrogen molecules, but still little exploited in the positron scattering case, making interesting, a comparative study. However, before thinking about comparisons, we have to address the question if, in fact, a Feshbach resonance manifests itself in the positron scattering by Hydrogen molecules. This issue is motivated by the fact that recent measured cross sections have not shown the same features presented by our earlier calculated Feshbach resonance in positron-Hydrogen collisions, carried out in the fixed-nuclei approach for the equilibrium internuclear distance,  $R_0=1.4a_0$ . Our strategy was to calculate cross sections, still in the fixed nuclei approach, for several internuclear distances around  $R_0$ . The obtained results suggest that the experimental absence of the resonance is related to the opening of a new electronic channel for  $R > R_0$ . For these calculations we have used the Schwinger Multichannel Method (SMC) to obtain the collision parameters (position and width of the resonances) in combination with the Local Complex Potential approach (also known for *Boomerang Model*), for inclusion of the coupling of the vibrational degrees of freedom. The absence of the resonance for some internuclear distances prevents the calculation of vibrationally resolved cross sections by positron impact using the local approach. On the other hand, for the electron scattering case, which is also a challenge as a theoretical problem, we have carried out the calculation and have found good agreement with available experimental data.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>O Método Multicanal de Schwinger</b>	<b>13</b>
2.1	O Problema de Espalhamento de Elétrons ou Pósitrons por Moléculas . . . . .	13
2.2	A Equação de Lippmann–Schwinger . . . . .	15
2.3	Aspectos Teóricos do Método Multicanal de Schwinger . . . . .	17
2.4	Aspectos Numéricos do Método Multicanal de Schwinger . . . . .	20
2.4.1	Descrição do Alvo . . . . .	20
2.4.2	Nível de Aproximação utilizado no Cálculo de Espalhamento: <i>acoplamento multicanal incluindo efeitos de polarização</i> . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Potencial Complexo Local – <i>Boomerang Model</i></b>	<b>23</b>
3.1	A Aproximação Adiabática . . . . .	23
3.2	Potencial Complexo Local Independente do Tempo . . . . .	25
3.2.1	Potencial Complexo Local Dependente do Tempo . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussões: Espalhamento de Elétrons</b>	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões: Espalhamento de Pósitrons</b>	<b>47</b>
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas Futuras</b>	<b>54</b>
6.1	Conclusões . . . . .	54
6.2	Perspectivas Futuras . . . . .	55

<b>A</b>	<b>O Método Multicanal de Schwinger</b>	<b>57</b>
A.1	Demonstração da Forma Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger . . . . .	57
A.2	Condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$ . . . . .	58
A.3	Expressões para o operador $A^{(\pm)}$ . . . . .	58
A.4	Demonstração da expressão (A.16) . . . . .	61
A.5	Expressão Simplificada para o Operador $A^{(\pm)}$ para o Caso de Espalhamento de Póstrons . . . . .	63
<b>B</b>	<b>Potencial Complexo Local: detalhes algébricos</b>	<b>65</b>
B.1	Teoria de Espalhamento por Dois Potenciais . . . . .	65
B.2	A Solução $ \chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ . . . . .	67
B.3	Obtenção da equação para $ \Psi_p\rangle$ . . . . .	68
B.4	Detalhes da álgebra para a obtenção da equação para $\xi_{\nu_i}(R)$ . . . . .	69
B.5	Detalhes da álgebra para obtenção da equação não-local (B.29) . . . . .	72
B.6	Interpretação da eq. (3.17) como uma largura . . . . .	74
<b>C</b>	<b>Classificação dos Estados Eletrônicos Moleculares</b>	<b>77</b>

# Capítulo 1

## Introdução

O objetivo deste estudo é calcular seções de choque de excitação vibracional mediadas pela ressonância de Feshbach eletrônica  $^2\Sigma_g^+$  no espalhamento de elétrons e pósitrons por moléculas de Hidrogênio utilizando o Método Multicanal de Schwinger (SMC) [1, 2, 3, 4] em combinação com a aproximação do Potencial Complexo Local (também conhecido por *Boomerang Model*) [5, 6, 7, 8].

São diversas as motivações para a realização deste estudo. No que se refere ao espalhamento de elétrons podemos citar, por exemplo, uma motivação de interesse tecnológico e que está relacionada aos chamados plasmas de processamento. O conhecimento de seções de choque é de extrema importância para a modelagem desses meios. Os plasmas de processamento possuem larga aplicação industrial, sendo particularmente importantes à microeletrônica.

Processos inelásticos tais como ionização, dissociação, excitações eletrônicas, rotacionais e vibracionais, os quais muitas vezes ocorrem via formação de uma ressonância, atuam de maneira efetiva na dinâmica de reações em ambientes de descarga, como é o caso dos plasmas de processamento, uma vez que esses processos funcionam como mecanismos de produção de íons. É bem conhecido que os plasmas de processamento são meios compostos por espécies reativas tais como íons, radicais moleculares e moléculas excitadas. Os radicais e íons produzidos nesses meios interagem, por exemplo, com superfícies semicondutoras através de uma série de reações químicas complexas, de onde destacamos os processos de corrosão controlada (*etching*) e recobrimento de superfícies (*coating*), bem como descontaminação e esterilização de materiais (*cleaning*). Desta forma, dados sobre colisões por elétrons são importantes para o entendimento e controle dos plasmas de processamento.

A modelagem dos plasmas de processamento tornou-se nos dias atuais uma ferramenta necessária para a elaboração de novos dispositivos semicondutores. Entretanto, para a modelagem ser, de fato, útil, ela deve ser acompanhada por um banco de dados seguro a respeito das propriedades físicas e químicas dos gases e superfícies envolvidas no processo. Dados obtidos nesses meios, referentes aos diversos processos de colisão que podem ocorrer, fazem parte deste banco de dados.

Ainda como motivação para o espalhamento de elétrons, podemos citar uma de interesse científico e outra de interesse ambiental. A motivação de interesse científico está relacionada com a ruptura mutagênica da fita de DNA. É sabido que as técnicas existentes para tratamento de tumores, as quais fazem uso de radiação eletromagnética, podem gerar elétrons secundários de baixa energia os quais podem colidir com uma determinada célula causando a quebra de seu DNA. Chamo à atenção que este processo é mediado por uma ressonância. O entedimento deste processo, portanto, torna-se interessante quando se tem como alvo células cancerígenas. A motivação de interesse ambiental está relacionada à atmosfera terrestre. Gases poluentes e elétrons livres existentes na atmosfera estão sujeitos à colisões, fazendo com que o entendimento desses processos tenha importância ambiental.

No que se refere ao espalhamento de pósitrons, podemos citar uma motivação de interesse tecnológico possuindo aplicação na medicina. Trata-se da *tomografia por emissão de pósitrons*. Esta técnica é de grande importância na medicina atual, sendo capaz, por exemplo, de mapear as funções do cérebro humano estando este em plena atividade. A tomografia por emissão de pósitrons é capaz de detectar a existência de tumores num estágio tão inicial de forma que dificilmente poderiam ser detectados por meio dos exames convencionais tais como ressonância magnética.

A razão de termos escolhido a molécula de Hidrogênio como alvo tem explicação no fato desta molécula ser um sistema protótipo. Além de ser a molécula mais simples existente na natureza, trata-se de um sistema que apresenta os aspectos essenciais e as dificuldades encontradas em moléculas mais complexas. E mesmo em se tratando do sistema de colisão molecular mais simples, é um sistema que apresenta várias estruturas ressonantes no intervalo de energia de 10–15 eV. Além disso, o sistema elétron–H<sub>2</sub>, por ser muito estudado tanto por experimentais quanto por teóricos, possui uma rica literatura. A molécula de H<sub>2</sub> é, portanto, um alvo bastante interessante para o início da construção de uma nova ferramenta de trabalho.

Uma ressonância nada mais é do que o aprisionamento temporário da partícula incidente<sup>1</sup> no campo de potencial do alvo. O estado metaestável formado por partícula incidente e alvo irá decair após um determinado período, que depende do estado em que o alvo se encontrava quando da captura do projétil. O tempo de vida de uma ressonância pode variar de  $10^{-15}$  a  $10^{-10}$  s.

Um estado ressonante pode ser substituído por um estado temporariamente ligado, capaz de decair pela emissão da partícula incidente. Portanto, a função de onda ressonante terá a seguinte dependência temporal:

$$\Psi \propto \exp \left[ -iW \frac{t}{\hbar} \right], \quad (1.1)$$

onde  $W$  é o potencial que rege o movimento dos núcleos no estado ressonante, dado por:

$$W \equiv \bar{\varepsilon}_r - \frac{i}{2}\Gamma. \quad (1.2)$$

onde  $\bar{\varepsilon}_r$  e  $\Gamma$  são a posição e largura de decaimento da ressonância, respectivamente.

Disto segue que:

$$|\Psi|^2 \propto \exp \left( -\Gamma \frac{t}{\hbar} \right), \quad (1.3)$$

isto é, o estado ressonante  $\Psi$  decai com um tempo de vida dado por  $\tau = \hbar/\Gamma$ .

Ressonâncias decaem pela emissão da partícula incidente nos vários estados finais que são acessíveis segundo as leis de conservação. Moléculas possuem uma variedade de *canais* nos quais a ressonância pode decair: excitações eletrônicas, vibracionais e rotacionais, espalhamento elástico, dissociação *etc.*

Em teoria de espalhamento, o termo canal é designado às diversas possibilidades de desdobramento do sistema partícula incidente+alvo. Um canal é dito *aberto* desde que as conhecidas leis de conservação (conservação de energia, spin total *etc*) forem respeitadas no respectivo processo de espalhamento. Caso contrário, o canal é denominado *fechado*. Se, após a colisão, o alvo permanecer em seu estado inicial, o processo é denominado *elástico*. Caso o estado final do alvo apresente modificação em algum de seus graus de liberdade, o processo é denominado *inelástico*.

---

<sup>1</sup>Por todo o texto partícula incidente significa pósitrons ou elétrons.

Ressonâncias provocam, num determinado intervalo de energia, variações abruptas nas seções de choque. Esse intervalo de energia depende do tempo de vida da ressonância. Para ressonâncias que decaem rapidamente, esse intervalo é grande ao passo que para ressonâncias que possuem um longo tempo de vida, esse intervalo é bem pequeno mostrando que tais ressonâncias ocorrem para uma energia muito bem definida. É bem conhecido que ressonâncias dão à seção de choque a forma de uma Lorentziana [9] centrada em torno de  $\bar{\epsilon}_r$ , possuindo uma largura que é inversamente proporcional ao seu tempo de decaimento.

A importância de ressonâncias em espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas é amplamente reconhecida [10, 11, 12, 13, 14]. A brusca variação da seção de choque para uma energia próxima a da ressonância está relacionada com a existência de um estado quase-ligado do sistema elétron incidente-alvo, onde os núcleos terão que adaptar seu movimento à nova superfície de potencial. Como consequência, ressonâncias conduzem, por exemplo, à fortes variações nas seções de choque de excitação vibracional.

Ressonâncias são classificadas de acordo com o mecanismo pelo qual o projétil é capturado. Uma *ressonância de Feshbach* será formada se o estado constituído pelo composto partícula incidente+alvo tiver uma energia muito próxima a de algum estado excitado do alvo neutro, o qual é denominado *estado-pai*. Em outras palavras, isto significa que se expandirmos o estado ressonante numa base de auto-estados composta pelo produto de um auto-estado do alvo por um orbital de espalhamento, os auto-estados associados ao estado-pai contribuirão de maneira significativa para a expansão. Ressonâncias de Feshbach podem estar associadas tanto a estados eletrônicos como vibracionais do alvo, sendo denominadas *ressonância de Feshbach eletrônica* ou *ressonância de Feshbach vibracional*, respectivamente. Uma ressonância de Feshbach ocorrerá sempre que a energia da partícula incidente for pouco mais baixa que a energia de excitação do estado-pai. Consequentemente, ressonâncias de Feshbach situam-se sempre abaixo de seu estado-pai.

Por outro lado, se o mecanismo responsável pela captura da partícula incidente for resultante da combinação do potencial do alvo neutro com barreiras de momento angular, haverá a formação de uma *ressonância de forma de caroço excitado*, ou simplesmente *ressonância de forma* se o potencial do alvo for o do estado fundamental. O estado associado ao potencial do alvo quando da captura da partícula incidente é o estado-pai da ressonância. Ressonâncias de forma situam-se sempre acima de seu estado-pai.

Ressonâncias de Feshbach tenderiam a decair para o estado–pai pela mera ejeção da partícula incidente. Entretanto, ressonâncias de Feshbach são proibidas de decair no estado–pai por violar a conservação de energia. Portanto, trata–se de uma ressonância que deve decair em outros estados do alvo de menor energia, sendo este um processo que deverá envolver a desexcitação do alvo antes da ejeção da partícula incidente. Por outro lado, ressonâncias de forma de caroço excitado podem decair no estado–pai uma vez que este é um canal aberto no processo de espalhamento. Como resultado, ressonâncias de forma de caroço excitado possuem um curto tempo de vida, sendo da ordem de  $\sim 10^{-15} - 10^{-14} s$ , enquanto ressonâncias de Feshbach tipicamente exibem longo tempo de vida, sendo da ordem de  $\sim 10^{-13} - 10^{-10} s$ . Ressonâncias de forma exibem tempo de vida da ordem de  $\sim 10^{-15} - 10^{-10} s$ , possuindo como possível canal de decaimento apenas o estado fundamental do alvo.

Nosso grupo de pesquisa possui dois trabalhos, realizados com o Método Multicanal de Schwinger, onde tinha–se como interesse estudar ressonâncias de Feshbach em colisões envolvendo pósitrons e elétrons por moléculas de  $H_2$ .

O primeiro trabalho foi desenvolvido em 1990 [15] e o sistema investigado foi elétron– $H_2$ . Este trabalho foi realizado utilizando a aproximação de núcleos–fixos. O interesse era apenas conseguir descrever, através da utilização do Método Multicanal de Schwinger, a bem conhecida ressonância de Feshbach que ocorre neste sistema para uma energia aproximada de  $11 eV$ . Os resultados obtidos neste trabalho estão apresentados nas figuras (1.1) e (1.2). A figura (1.1) apresenta resultados referentes ao canal elástico. Já a figura (1.2) apresenta resultados referentes ao decaimento para o canal inelástico, o estado  $b^3\Sigma_u^+$  da molécula de Hidrogênio<sup>2</sup>.

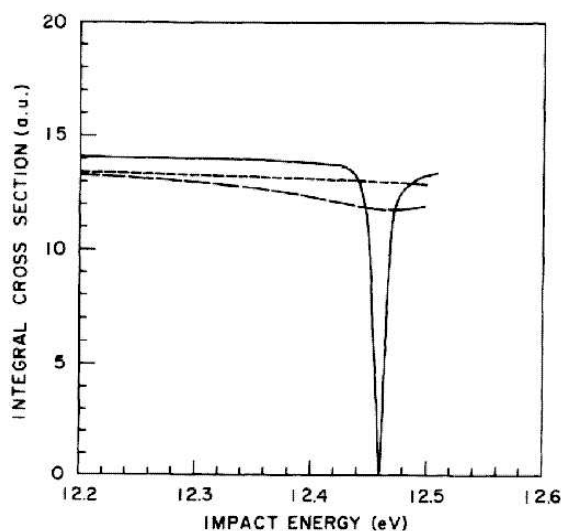
A curva cheia na figura (1.1) se refere ao cálculo onde somente o estado fundamental do alvo compõe o espaço de canais abertos. O pico pronunciado apresentado nesta curva indica a ocorrência da ressonância. A curva com traços largos se refere ao cálculo onde o estado  $b^3\Sigma_u^+$  foi incluído no espaço de canais abertos. Podemos notar que a inclusão deste estado no espaço de canais abertos faz com que o pico apresentado no cálculo citado anteriormente desapareça. Isto significa que a ressonância deve ter preferência em decair para o canal inelástico. A observação da curva com traços largos na figura (1.2) nos confirma isto.

Através destes resultados, concluímos que o Método Multicanal de Schwinger é um método

---

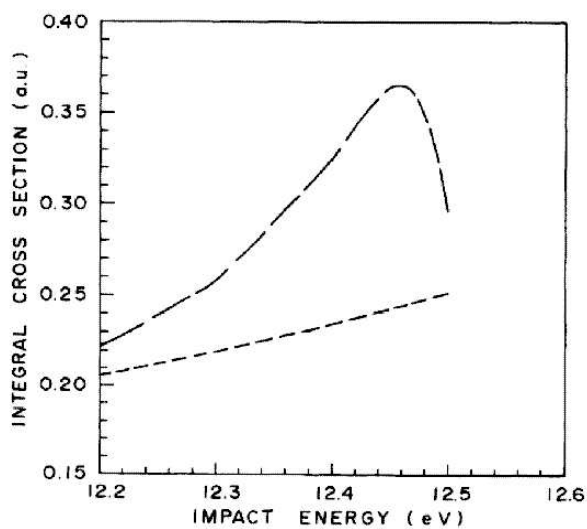
<sup>2</sup>No Apêndice C apresentamos uma breve revisão sobre a notação padronizada para denotar os estados eletrônicos citados neste texto.





$^2\Sigma_g^+$  integrated cross sections for  $e$ - $H_2$  elastic cross section: —, with the  $a^3\Sigma_g^+$  and  $E^1\Sigma_g$  states included as closed channels; ---, with the  $a^3\Sigma_g^+$ ,  $E^1\Sigma_g$ , and  $B^1\Sigma_u$  states as closed channels, and the  $b^3\Sigma_u$  state open; -·-,  $E^1\Sigma_g$  and  $B^1\Sigma_u^+$  states as closed channels and the  $b^3\Sigma_u^+$  open.

Figura 1.1: *Resultado extraído da ref. [15].*



$^2\Sigma_g^+$  integrated cross sections for excitation of the  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$  transition: ---, with the  $a^3\Sigma_g^+$ ,  $E^1\Sigma_g$ , and  $B^1\Sigma_u$  states as closed channels and the  $b^3\Sigma_u$  state open; -·-,  $E^1\Sigma_g$  and  $B^1\Sigma_u^+$  states as closed channels and the  $b^3\Sigma_u^+$  open.

Figura 1.2: *Resultado extraído da ref. [15].*

capaz de descrever processos ressonantes. O sucesso deste trabalho levou nosso grupo, em 2001, a repetir um estudo análogo a este, porém envolvendo pósitrons ao invés de elétrons [16]. A figura (1.3) mostra o resultado obtido neste estudo. Podemos notar que novamente o Método Multicanal de Schwinger descreve uma ressonância de Feshbach. Chamo à atenção para o fato que a formação de uma ressonância de Feshbach neste sistema ainda não é um assunto bem estabelecido na literatura.

A publicação deste resultado estimulou os professores Buckman, da *Australian National University*, e Surko, da *University of California*, juntamente com colaboradores, a investigarem rigorosamente este sistema a fim de detectar experimentalmente a formação desta ressonância, porém o resultado que obtiveram não confirmou o resultado obtido por nosso grupo, ou seja, a ressonância de Feshbach não foi observada experimentalmente. Os resultados obtidos por tais professores foram publicados em seguida [17], onde diziam acreditar que a ressonância descrita por nosso grupo era de natureza espúria.

Além da possibilidade de se fazer um estudo comparativo, a razão para estudarmos espalhamento de pósitrons por moléculas de  $H_2$  tem como motivação encontrar uma resposta para o desacordo entre teoria e experimento.

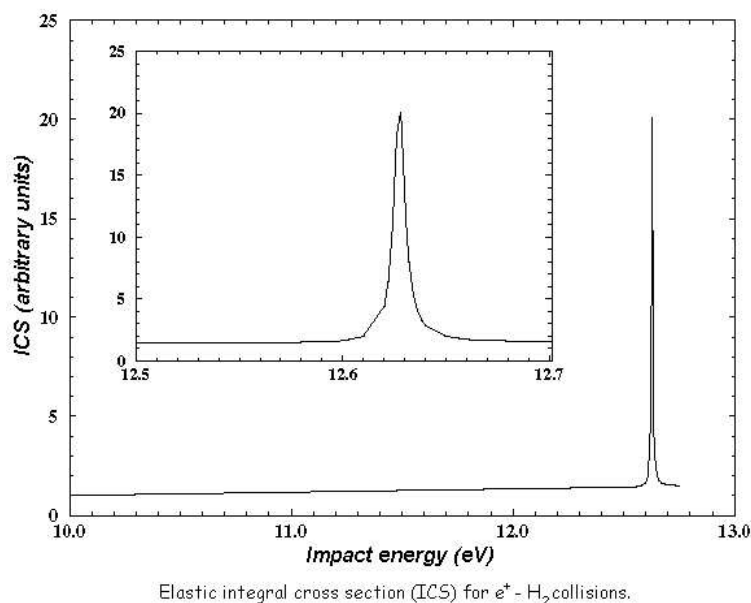


Figura 1.3: *Resultado extraído da ref. [16].*

A ressonância que temos interesse em estudar é uma ressonância de Feshbach eletrônica que ocorre na molécula de  $H_2$  para uma energia aproximada de  $11eV$ , denotada por  ${}^2\Sigma_g^+$ , e possui tempo de vida da ordem de  $10^{-13}s$ . Esta ressonância possui, para o espalhamento de elétrons, o estado eletrônico  $a^3\Sigma_g^+$  da molécula neutra como estado-pai, tendo como possíveis canais de decaimento os estados eletrônicos  $b^3\Sigma_u^+$  bem como o estado fundamental da molécula neutra. Para o espalhamento de pósitrons o estado-pai da ressonância é dado por uma mistura dos estados eletrônicos  $E, F^1\Sigma_g^+$  e  $B^1\Sigma_u^+$ , tendo como possíveis canais de decaimento os estados eletrônicos  $B^1\Sigma_u^+$  e o estado fundamental do alvo. Para distâncias internucleares aproximadamente menores que  $1.5a_0$ , somente o estado fundamental é um possível canal de decaimento. Na figura (1.4) ilustramos os estados excitados citados anteriormente juntamente com o estado fundamental da molécula de Hidrogênio.

Ora, em sendo o tempo típico de vibração nuclear da molécula de  $H_2$  da ordem de  $10^{-14}s$ , isto implica que os núcleos possuem tempo suficiente para movimentar-se durante o processo de espalhamento que é mediado por uma ressonância de Feshbach.

Conseqüentemente, se pretendemos descrever razoavelmente um processo de espalhamento onde ocorre uma ressonância de Feshbach, não podemos tratar o movimento nuclear utilizando a aproximação adiabática [18], que é uma aproximação que permite considerar que os núcleos permanecem congelados durante a colisão. Portanto, a fim de resolver nosso problema, devemos encontrar uma aproximação que leve em conta a dinâmica nuclear durante o processo de colisão.

A aproximação que utilizamos para calcular seções de choque de excitação vibracional mediadas por ressonâncias de Feshbach é denominada Potencial Complexo Local. A aproximação do Potencial Complexo Local é um método que considera como válida a aproximação de Born–Oppenheimer [7]. Como resultado, o movimento vibracional dos núcleos é descrito em termos dos parâmetros da ressonância, posição e largura de decaimento, os quais dependem parametricamente da distância internuclear, podendo, portanto, serem extraídos de seções de choque obtidas em cálculos de espalhamento *ab initio* realizados numa aproximação de núcleos fixos.

Realizamos os cálculos das seções de choque obtidas na aproximação de núcleos fixos utilizando o Método Multicanal de Schwinger (SMC), onde descrevemos a interação projétil–alvo fazendo uso da aproximação denominada acoplamento multicanal incluindo efeitos de polarização. A inclusão de efeitos de polarização em nossos cálculos permite que possamos descrever a

distorção do alvo provocada pelo campo eletromagnético da partícula incidente. A descrição deste efeito é bastante importante, em especial em espalhamento de baixa energia, principalmente quando ocorrem ressonâncias. Utilizamos a aproximação Hartree–Fock restrito para descrição do estado fundamental do alvo [19] enquanto para os estados excitados utilizamos os chamados *orbitais virtuais melhorados* (IVOs) [20].

Calculamos seções de choque elásticas e inelásticas para diversas distâncias internucleares em torno da distância de equilíbrio da molécula de  $H_2$ ,  $1.4a_0$ , onde o canal inelástico é o estado  $b^3\Sigma_u^+$  para o espalhamento de elétrons e o estado  $B^1\Sigma_u^+$  para o espalhamento de pósitrons. A fim de extrair os parâmetros da ressonância para que, finalmente, pudéssemos resolver vibracionalmente as seções de choque, fizemos uma regressão não-linear das seções de choque obtidas na aproximação de núcleos–fixos.

No que se refere ao espalhamento de pósitrons, os resultados obtidos parecem indicar uma solução para o desacordo entre os resultados previstos por nosso grupo de pesquisa e a não observação experimental da ressonância de Feshbach  $^2\Sigma_g^+$  pelos professores Buckman, Surko e colaboradores. Este assunto é discutido em detalhes no Capítulo 5. Não resolvemos vibracionalmente as seções de choque para o espalhamento de pósitrons uma vez que as seções de choque obtidas na aproximação de núcleos–fixos possuem, para a maioria das distâncias internucleares, uma forma que não nos permite a extração dos parâmetros da ressonância. Precisariamos de uma aproximação mais sofisticada para resolvermos vibracionalmente este problema, o que foge dos propósitos deste estudo.

No que se refere ao espalhamento de elétrons, que é um problema de difícil solução teórica, onde existem poucos trabalhos onde a ressonância de Feshbach foi resolvida vibracionalmente, obtivemos bom acordo com dados experimentais disponíveis.

### **Organização do Texto**

Nos capítulos 2 e 3 apresentamos, de uma maneira bastante breve, as teorias referentes ao Método Multicanal de Schwinger e ao Potencial Complexo Local, respectivamente. Os detalhes algébricos pertinente a ambos os métodos foram deixados para os apêndices A e B. No capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados obtidos para o espalhamento de elétrons ficando para o capítulo 5 os resultados e discussões referentes ao espalhamento de pósitrons. Por fim, o capítulo 6 traz as conclusões deste estudo bem como as perspectivas futuras.

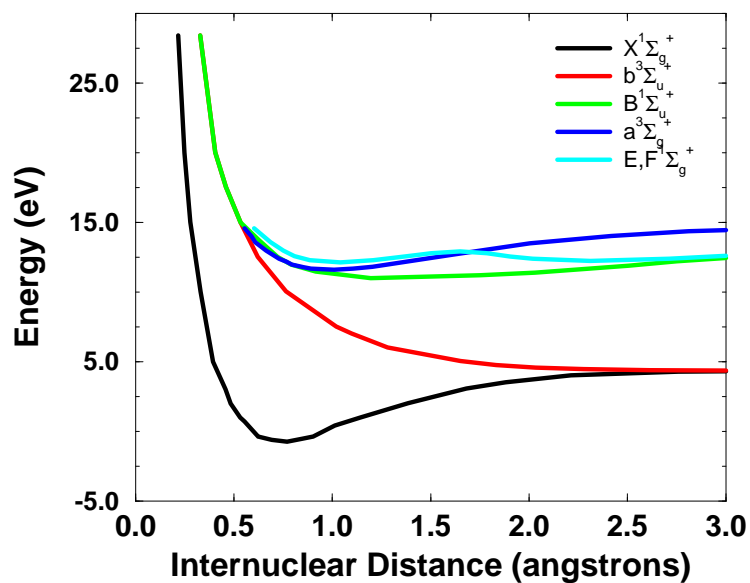


Figura 1.4: *Curvas de energia potencial da molécula de  $H_2$  referentes aos estados relevantes neste estudo.*

## Capítulo 2

# O Método Multicanal de Schwinger

O Método Multicanal de Schwinger (SMC) é um método que resolve problemas de espalhamento utilizando a aproximação de núcleos–fixos. Portanto, é um método que resolve o problema de espalhamento levando–se em conta somente os graus de liberdade eletrônicos. Por ser um método que preserva a natureza de muitos corpos da função de onda, ao contrário do que ocorre com métodos que fazem uso de potenciais modelos, os quais reduzem o problema eletrônico original de  $(N + 1)$ –corpos a um problema de uma partícula submetida ao potencial estabelecido pelo estado fundamental do alvo, o SMC torna–se um excelente método para descrever efeitos de polarização e é ideal para o tratamento multicanal em processos de espalhamento.

A seguir descreveremos, brevemente, os principais aspectos envolvidos na construção do SMC.

### 2.1 O Problema de Espalhamento de Elétrons ou Pósitrons por Moléculas

O Hamiltoniano que descreve o processo de espalhamento entre uma partícula incidente e uma molécula composta por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos é dado por:

$$H = (H_N + T_{N+1}) + V \equiv H_0 + V , \quad (2.1)$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano do sistema sem interação;  $H_N$ , o operador Hamiltoniano do alvo,  $T_{N+1}$ , o operador energia cinética da partícula incidente e  $V$ , o potencial de interação entre a

partícula incidente e o alvo molecular, são definidos por<sup>1</sup>:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right\} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.2)$$

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 \quad (2.3)$$

$$V = \pm \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} \mp \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.4)$$

onde  $Z_J$  é o número atômico correspondente ao  $J$ -ésimo núcleo,  $\{\vec{r}_j\}$  e  $\{\vec{R}_A\}$  são, respectivamente, as coordenadas eletrônicas e nucleares. Na definição dada pela eq. (2.4) o sinal superior (inferior) é utilizado para o caso de espalhamento de pósitrons (elétrons).

A solução do problema de espalhamento onde a partícula incidente, viajando ao longo da direção  $\vec{k}$ , encontra o alvo num estado eletrônico  $\alpha$ , é dada através da seguinte equação de Schrödinger:

$$(E - H_0) |\Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle = V |\Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle, \quad (2.5)$$

onde a função de onda total de espalhamento  $|\Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle$  deve satisfazer a condição de contorno<sup>2</sup>:

$$|\Psi_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} |S_{\vec{k}\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle + \sum_{\alpha'}^{abertos} f_{\vec{k}\alpha, \vec{k}\alpha'} \frac{\exp(i k_{\alpha'} r_{N+1})}{r_{N+1}} |\Phi_{\alpha'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle, \quad (2.6)$$

<sup>1</sup>Unidades atômicas são utilizadas por todo o texto.

<sup>2</sup>O comportamento assintótico dado na eq. (2.6) exclui a possibilidade de ionização. Problemas de espalhamento envolvendo potenciais de longo alcance, tal como é o caso de potenciais *coulombiano*, possuem condição de contorno em  $r_{N+1} \rightarrow \infty$  diferente da aqui apresentada [19]. Porém, num regime de baixa energia tal aproximação é válida uma vez que canais de ionização estão, muitas vezes, fracamente acoplados aos demais canais abertos. Para o nosso problema em especial, esta condição de contorno é razoável uma vez que estamos lidando com partículas incidentes possuindo uma energia aproximada de  $11eV$  ao passo que é necessária uma energia de  $13,6eV$  para promover a ionização da molécula de  $H_2$ .

onde  $|S_{\vec{k}_\alpha}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})\rangle$  é uma solução do problema sem interação, associada ao Hamiltoniano  $H_0$ ,  $|\Phi_{\alpha'}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle$  são auto-estados de  $H_N$  e  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$  é a chamada *amplitude de espalhamento*, responsável pela modulação da onda esférica associada ao canal  $\alpha'$ .

A amplitude de espalhamento  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$  se relaciona com a seção de choque de espalhamento através da expressão <sup>3</sup>:

$$\frac{d}{d\Omega} \sigma_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = \frac{k_{\alpha'}}{k_\alpha} |f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}|^2. \quad (2.7)$$

Devido ao fato do SMC solucionar um problema de espalhamento resolvendo a equação de Schrödinger em sua forma integral, denominada *equação de Lippmann–Schwinger*, apresentaremos, a seguir, esta equação.

## 2.2 A Equação de Lippmann–Schwinger

O procedimento para transformar a equação diferencial (2.5) numa equação integral é muito simples. Basta lembrarmos que a solução geral de uma equação diferencial é dada por uma solução associada ao problema homogêneo (problema sem interação) somada a uma solução particular, que pode ser obtida, por exemplo, através do método da função de Green.

Sendo assim, uma solução geral da equação (2.5) é dada por:

$$|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_\alpha}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.8)$$

que é a chamada equação de Lippmann–Schwinger, onde o superíndice  $(\pm)$  identifica a condição de contorno adequada ao problema:  $(+)$  implica que para  $r_{N+1} \rightarrow \infty$  a onda espalhada será emergente;  $(-)$  implica que para  $r_{N+1} \rightarrow \infty$  a onda espalhada será convergente.  $G_0^{(\pm)}$  é o operador

---

<sup>3</sup>Em nossos cálculos obtemos  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}$  com respeito a um referencial onde o alvo está fixo, ou seja, orientamos o eixo de maior simetria do alvo ao longo do eixo  $z$ . Denotamos esta amplitude de espalhamento por  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{body}$ . O fato de calcularmos  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{body}$  é uma estratégia para reduzirmos o esforço computacional uma vez que podemos explorar a simetria do alvo.

A fim de compararmos nossos resultados com resultados experimentais, devemos converter  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{body}$  em  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{lab}$ , onde  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{lab}$  é a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, isto é, onde o feixe de partículas é orientado ao longo da direção  $z$  (Ver [19] para detalhes da conversão.).

Ressalteamos que só faz sentido obtermos seções de choque diferenciais no referencial do laboratório. Portanto, a amplitude de espalhamento utilizada na eq. (2.7) deve ser  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}}^{lab}$ , necessariamente.



de Green, denominado operador de Green de partícula livre uma vez que está associado ao operador  $H_0$ . Formalmente podemos expressá-lo como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}. \quad (2.9)$$

Multiplicando a eq.(2.8) por  $V$ , obtemos a seguinte expressão:

$$A^{(\pm)} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\vec{k}_\alpha}\rangle, \quad (2.10)$$

onde o operador  $A^{(\pm)}$  é dado por:

$$A^{(\pm)} = (V - VG_0^{(\pm)}V). \quad (2.11)$$

Para resolver a eq. (2.10) é necessário representarmos o operador de Green numa base conveniente, isto é, numa base que diagonaliza  $H_0$ . Como  $H_0 = H_N + T_{N+1}$ , podemos escrever:

$$1_{H_0} = 1_{H_N} \otimes 1_{T_{N+1}} = \sum_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle \langle \Phi_{\alpha}| \otimes \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| \quad (2.12)$$

ou, numa notação mais compacta:

$$1_{H_0} = \sum_{\alpha} \int d^3k |\Phi_{\alpha} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\alpha}|, \quad (2.13)$$

onde o símbolo composto pelo somatório sobreposto pela integral representa uma soma sobre os canais discretos do alvo e uma integração sobre seu espectro contínuo.

Utilizando a eq. (2.13), podemos reescrever a eq. (2.9) como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\alpha} \int d^3k \frac{|\Phi_{\alpha} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\alpha}|}{\frac{k_{\alpha}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}, \quad (2.14)$$

onde, além de utilizarmos que  $H_N |\Phi_{\alpha}\rangle = \varepsilon_{\alpha} |\Phi_{\alpha}\rangle$  e  $T_{N+1} |\vec{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\vec{k}\rangle$ , utilizamos a seguinte expressão, obtida através da conservação de energia envolvida no processo de colisão:

$$E = \varepsilon_{\alpha} + \frac{k^2}{2} = \varepsilon_{\alpha'} + \frac{k_{\alpha'}^2}{2} \quad (2.15)$$

onde  $E$  representa a energia total do sistema;  $\varepsilon_{\alpha}$  e  $\varepsilon_{\alpha'}$  são as energias inicial e final do alvo, e,  $k$  e  $k_{\alpha'}$ , os módulos do vetor de onda da partícula incidente e espalhada, respectivamente.

Portanto, resolver a eq. (2.8) é equivalente a resolver a equação de Schrödinger (2.5) impondo a condição de contorno dada na eq. (2.6).

## 2.3 Aspectos Teóricos do Método Multicanal de Schwinger

O SMC é uma extensão da forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [21], que é dado por<sup>4</sup>:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \Psi_{\vec{k}'_\alpha}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | V | S_{\vec{k}'_\alpha} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}'_\alpha}^{(+)} \rangle]. \quad (2.16)$$

onde  $A^{(\pm)}$  é dado pela eq. (2.11).

Cada elemento de matriz contido na expressão acima é também uma amplitude de espalhamento. A razão por optarmos em trabalhar com esta expressão é porque com esta combinação conseguimos construir um método variacional para a amplitude de espalhamento.

Se a seguinte condição sobre os operadores  $A^{(\pm)}$  for satisfeita<sup>5</sup>:

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}, \quad (2.17)$$

o extremo da expressão (2.16) para a amplitude de espalhamento leva à solução da equação de Lippmann–Schwinger (2.10). O operador  $A^{(\pm)}$  dado pela expressão (2.11) satisfaz esta condição. Porém sua implementação computacional não é viável uma vez que, por meio da função de Green de partícula livre, trata-se de um operador que contém todos os canais do alvo, inclusive os do contínuo. Devemos encontrar uma maneira de truncar esse operador de forma a tornar viável sua implementação. A alternativa que encontramos para resolver esse problema foi projetar a função de Green sobre o espaço de canais abertos do alvo por meio do operador de projeção  $P$  dado por:

$$P \equiv \sum_m^{\text{abertos}} |\Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle \langle \Phi_m(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|. \quad (2.18)$$

---

<sup>4</sup>Ver Apêndice A, seção A.1, para demonstração.

<sup>5</sup>Ver Apêndice A, seção A.2, para detalhes.

A expressão para o operador  $A^{(\pm)}$  que satisfaz a condição dada na expressão (2.17) e que ainda é viável para ser implementada computacionalmente é dada por<sup>6</sup>:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1} \left[ \hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.19)$$

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \left[ \hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (2.20)$$

referindo-se ao espalhamento de elétrons e pósitrons, respectivamente.  $G_P^{(\pm)}$  é a função de Green projetada no espaço de canais abertos do alvo.  $\hat{H} \equiv (E - H)$ .

A expressão (2.20) ainda pode ser escrita da forma simplificada<sup>7</sup>:

$$A^{(\pm)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(\pm)}V, \quad (2.21)$$

onde  $Q = (1 - P)$  é um operador de projeção que opera sobre o espaço de canais fechados.

Então, uma vez que conseguimos definir uma expressão para o operador  $A^{(\pm)}$  que, além de ser implementável computacionalmente, satisfaz a condição (2.17), garantimos a construção de um método variacional para a amplitude de espalhamento. Desta forma, podemos expandir a função de onda total de espalhamento  $|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle$  numa base de funções tentativas  $|\chi_\beta\rangle$ , isto é:

$$|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\beta} a_{\beta}^{(\pm)} |\chi_{\beta}\rangle, \quad (2.22)$$

onde  $a_{\beta}^{(\pm)}$  são parâmetros variacionais.  $|\chi_{\beta}\rangle$  é uma função de  $N + 1$  partículas que é obtida, para o espalhamento de elétrons, através do produto antissimetrizado de um auto-estado do alvo,  $|\Phi_m\rangle$ , que é composto por  $N$  partículas, por um orbital de espalhamento,  $|\phi_j\rangle$ , composto por uma única partícula, ou seja:

$$|\chi_{\beta}\rangle = \mathcal{A}|\Phi_m\rangle|\phi_j\rangle, \quad (2.23)$$

enquanto para o espalhamento de pósitrons é dada pelo produto simples de um auto-estado do alvo por um orbital de espalhamento, isto é:

<sup>6</sup>Ver Apêndice A, seção A.3, para demonstração.

<sup>7</sup>Demonstração no Apêndice A, seção A.5.

$$|\chi_\beta\rangle = |\Phi_m\rangle|\phi_j\rangle. \quad (2.24)$$

A função  $|\chi_\beta\rangle$  é denominada configuração enquanto o conjunto formado por elas, espaço de configurações.

A determinação variacional dos coeficientes  $a_\beta^{(\pm)}$  leva à seguinte expressão final para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha\beta} \langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \chi_\alpha \rangle (d_{\alpha\beta})^{-1} \langle \chi_\beta | V | S_{\vec{k}'_\alpha} \rangle, \quad (2.25)$$

onde o elemento de matriz  $d_{\alpha\beta}$  é dado por:

$$d_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | A^{(+)} | \chi_\beta \rangle. \quad (2.26)$$

Na prática,  $|\chi_\beta\rangle$  é construído por funções de quadrado integrável. O Método Multicanal de Schwinger permite a utilização deste artifício uma vez que, além da condição de contorno estar embutida na solução do problema por meio da função de Green, os operadores contidos na expressão para o operador  $A^{(\pm)}$  são de curto alcance<sup>8</sup>.

Utilizamos Gaussianas Cartesianas como funções de base para expandir a função de onda de espalhamento uma vez que são funções indispensáveis para o estudo de alvos poliatômicos por serem as únicas funções de base a garantirem a analiticidade de todos os elementos de matriz envolvidos no cálculo da amplitude de espalhamento.

Ressaltamos que os elementos de matriz envolvendo o termo  $V G_p^{(\pm)} V$ , tal como está implementado atualmente, são os únicos que possuem solução numérica. No passado este termo já foi implementado de forma a poder ser calculado analiticamente. No entanto, era necessário um grande número de funções de base a fim de garantir a convergência dos resultados, isto quando era garantida [4]. Os elementos de matriz envolvendo esses operadores são calculados mediante uma quadratura de Gauss–Legendre.

Embora não tenha sido utilizado em nossos cálculos, vale a pena citar que o Método Multicanal de Schwinger pode realizar cálculos de espalhamento utilizando pseudopotenciais [22].

---

<sup>8</sup>O operador contido entre colchetes na expressão para o operador  $A^{(\pm)}$  referente à eqs. (2.19) e (2.20) é, por construção, feito ser nulo para  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ .

A idéia básica deste procedimento tem como objetivo reduzir o esforço computacional envolvido no problema através da substituição dos elétrons de caroço de cada átomo do alvo por um pseudopotencial, sendo necessária a descrição somente dos elétrons de valência. Isto possibilita o estudo de moléculas compostas por átomos mais pesados.

Em suma, o SMC possui os seguintes aspectos essenciais: *(i)* A função de Green utilizada no método incorpora apenas os canais abertos do alvo, sendo, portanto, computacionalmente implementável; *(ii)* A função de onda de espalhamento pode ser expandida numa base de funções tentativas as quais não precisam, necessariamente, apresentar comportamento assintótico correto, isto porque a condição assintótica de espalhamento (2.6) é embutida na solução do problema por meio da função de Green; *(iii)* A função de onda de espalhamento necessita ser descrita com precisão somente na região de interação uma vez que ela sempre aparece multiplicada por operadores de curto alcance na eq. (2.25).

O SMC, portanto, permite que a solução de um problema não quadraticamente integrável seja bem aproximada por uma combinação linear de funções tentativas de quadrado integrável.

O Método Multicanal de Schwinger foi desenvolvido ao longo da década de 80 [1, 2, 3, 4], criado originalmente apenas para o estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia (0 a  $\sim 40eV$ ) por moléculas de geometria arbitrária, sendo implementado na década de 90 para o estudo de espalhamento de pósitrons [23].

Suas características básicas são: *(i)* a ausência de parametrização, sendo, portanto, um método *ab initio*; *(ii)* a utilização de gaussianas cartesianas como funções de base, cuja importância foi citada anteriormente.

## 2.4 Aspectos Numéricos do Método Multicanal de Schwinger

Antes de apresentarmos o nível de aproximação utilizado para descrever o processo de espalhamento, faremos um breve comentário sobre como é feita a descrição dos estados eletrônicos do alvo.

### 2.4.1 Descrição do Alvo

Calculamos o estado fundamental do alvo de acordo com a aproximação Hartree–Fock (HF) [24], ou seja, como um determinante de Slater:

$$|\Phi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} |\phi_1(\vec{r}_1)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_1)\rangle & \dots & |\phi_N(\vec{r}_1)\rangle \\ |\phi_1(\vec{r}_2)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_2)\rangle & \dots & |\phi_N(\vec{r}_2)\rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\phi_1(\vec{r}_N)\rangle & |\phi_2(\vec{r}_N)\rangle & \dots & |\phi_N(\vec{r}_N)\rangle \end{vmatrix}, \quad (2.27)$$

onde  $|\phi_j(\vec{r}_i)\rangle$  é um spin-orbital molecular, constituído pelo produto de um orbital espacial, que é construído através de uma expansão em termos de combinações lineares de orbitais atômicos, os quais são descritos em termos de uma base composta por funções gaussianas cartesianas, por uma função de spin.

Com o método HF é possível gerar um conjunto de orbitais desocupados, denominados *orbitais virtuais*, com os quais podemos construir determinantes unicamente excitados sendo, portanto, úteis para descrever uma aproximação para estados excitados do alvo molecular<sup>9</sup>. Porém, estes orbitais virtuais são mais adequados para descrever íons negativos uma vez que descrevem o movimento de um elétron no campo de  $N$ -elétrons. Então, para descrever os estados excitados do alvo utilizamos os chamados *orbitais virtuais melhorados* (IVO) [20]. Uma vez que são obtidos na aproximação de caroço congelado, isto é, no campo de  $(N - 1)$ -elétrons, os *IVOS* fornecem uma representação aprimorada dos estados excitados do alvo molecular.

#### 2.4.2 Nível de Aproximação utilizado no Cálculo de Espalhamento: *acoplamento multicanal incluindo efeitos de polarização*

Num processo de espalhamento onde ocorre a formação de uma ressonância de Feshbach, que é um processo no qual ocorrem excitações do alvo, torna-se importante a inclusão de efeitos de polarização nos cálculos a fim de se fazer uma descrição mais realística do problema.

Chamamos de polarização as possíveis deformações produzidas no alvo molecular provocadas pelo campo eletromagnético da partícula incidente ao atravessar a região de alcance de potencial do alvo.

O nível de aproximação para descrever um problema é definido pela escolha do operador  $P$ , eq. (2.18), e do conjunto de funções  $\{|\chi_\beta\rangle\}$  de  $(N + 1)$ -partículas que compõem o espaço de configurações.

---

<sup>9</sup>Esta limitação do SMC em não poder levar em conta excitações duplas, triplas *etc*, vem do fato do método estar implementado atualmente de forma a descrever apenas excitações simples.

No nível de aproximação utilizado para descrever o processo de espalhamento, o espaço  $P$  bem como uma configuração são dadas, respectivamente, por:

$$P = \sum_{m=1}^{abertos} |\Phi_m\rangle \langle \Phi_m| \quad (2.28)$$

$$|\chi_\beta\rangle = \mathcal{A}|\Phi_r\rangle|\phi_j\rangle, \quad (2.29)$$

onde  $|\chi_\beta\rangle$  engloba não somente os canais abertos mas também todos os canais fechados provenientes da descrição do alvo.  $|\phi_j\rangle$  é um orbital de espalhamento descrito através dos orbitais virtuais desocupados provenientes do alvo<sup>10</sup>. O operador de antissimetrização  $\mathcal{A}$  é igual ao operador identidade para o espalhamento de pósitrons. O subíndice  $\beta \equiv (r, j)$  diz respeito à função de onda eletrônica associada ao alvo e ao orbital de espalhamento.

---

<sup>10</sup>Para o espalhamento de pósitrons todos os orbitais provenientes do alvo são utilizados na expansão dada pela eq. (2.29), inclusive os ocupados visto que não existe a barreira do princípio de exclusão de Pauli.

## Capítulo 3

# Potencial Complexo Local – *Boomerang Model*

Aprendemos no capítulo anterior a resolver o problema de espalhamento na aproximação de núcleos–fixos. Neste capítulo aprenderemos a resolver o problema de espalhamento onde podemos levar em conta a dinâmica nuclear.

Para resolver vibracionalmente um problema de espalhamento podemos utilizar o SMC, para descrever a parte eletrônica do problema, em combinação com a aproximação adiabática, descrita na seção (3.1), para o acoplamento da dinâmica nuclear. Entretanto, esse procedimento só é válido para problemas onde ocorre espalhamento direto, onde é razoável considerar que os núcleos permanecem praticamente congelados durante o processo de colisão. Na seção (3.2) apresentamos a aproximação do Potencial Complexo Local que é a aproximação que utilizamos para resolver vibracionalmente o problema proposto neste estudo.

### 3.1 A Aproximação Adiabática

O espalhamento direto é aquele no qual a partícula incidente atravessa a região de alcance do potencial do alvo num intervalo de tempo que é muito menor do que o tempo típico de vibração ou rotação dos núcleos, ou seja, neste tipo de espalhamento os núcleos não possuem tempo para se moverem no potencial formado pelo composto partícula incidente+alvo. A dinâmica nuclear neste tipo de espalhamento, portanto, pode ser levada em conta por meio da aproximação



adiabática onde a função de onda total de espalhamento  $|\Psi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R})\rangle$  é expressa da seguinte maneira:

$$|\Psi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R})\rangle \cong |\psi_{\vec{k}_{\alpha}}(\vec{r}; \vec{R})|X_{\nu}(\vec{R})\rangle, \quad (3.1)$$

ou seja,  $|\Psi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ , que é dependente tanto das coordenadas eletrônicas  $\{\vec{r}\}$  como das nucleares  $\{\vec{R}\}$ , é aproximada pelo produto de uma função de onda eletrônica de espalhamento  $|\psi_{\vec{k}_{\alpha}}(\vec{r}; \vec{R})\rangle$ , dependente parametricamente das coordenadas nucleares<sup>1</sup>, por um auto-estado vibracional do alvo  $|X_{\nu}(\vec{R})\rangle$ . Através desta expressão, podemos notar que a aproximação adiabática é construída levando-se em conta a aproximação de Born–Oppenheimer.

A amplitude de espalhamento, que é dada pelo elemento de matriz do potencial  $V$ , resultante da interação projétil–alvo, entre a função de onda do problema livre  $|\varphi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ , onde  $V=0$ , e a função de onda total de espalhamento  $|\Psi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ , pode ser expressa como:

$$f_{dir} = -\frac{1}{2\pi} \langle \varphi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R}) | V | \Psi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R}) \rangle. \quad (3.2)$$

Sendo:

$$\begin{aligned} |\varphi_{\vec{k}_{\alpha\nu}}(\vec{r}, \vec{R})\rangle &= |\Phi_{\alpha\nu}(\vec{r}, \vec{R})| \vec{k} \rangle \\ &= |\Phi_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R}) X_{\nu}(\vec{R})| \vec{k} \rangle \equiv |S_{\vec{k}_{\alpha}}(\vec{r}; \vec{R})| X_{\nu}(\vec{R}) \rangle, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde  $|\vec{k}\rangle$  é uma função de onda da partícula incidente e  $|\Phi_{\alpha\nu}(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ , um auto-estado do alvo, composto, de acordo com a aproximação de Born–Oppenheimer, pelo produto de uma função de onda eletrônica,  $|\Phi_{\alpha}(\vec{r}; \vec{R})\rangle$ , dependente parametricamente das coordenadas nucleares, por uma função de onda nuclear,  $X_{\nu}(\vec{R})$ , podemos escrever para (3.2):

$$\begin{aligned} f_{dir} &\cong -\frac{1}{2\pi} \langle X_{\nu_f}(\vec{R}) | \langle S_{\vec{k}_{\alpha}}(\vec{r}; \vec{R}) | V | \psi_{\vec{k}_{\alpha}}(\vec{r}; \vec{R}) | X_{\nu_i}(\vec{R}) \rangle \\ &= \langle X_{\nu_f}(\vec{R}) | f^{NF} | X_{\nu_i}(\vec{R}) \rangle, \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde  $f^{NF}$  é uma amplitude de espalhamento obtida numa aproximação de núcleos fixos.

<sup>1</sup>O símbolo ponto-e-vírgula é utilizado para representar a dependência paramétrica.

Há diversos métodos com os quais podemos calcular  $f^{NF}$ . O Método Multicanal de Schwinger é um deles. Uma vez determinado os auto-estados vibracionais do alvo,  $|X_\nu(\vec{R})\rangle$ , que podem ser obtidos por meio de uma quadratura numérica, por exemplo, basta realizarmos uma integração para obtermos a amplitude de espalhamento de excitação vibracional para o espalhamento direto.

Podemos notar que obter seções de choque de excitação vibracional numa colisão onde ocorre espalhamento direto é relativamente simples.

A seguir apresentaremos a aproximação do Potencial Complexo Local, aplicada ao problema proposto neste estudo, onde obteremos uma expressão para a amplitude de espalhamento de excitação vibracional para um espalhamento ressonante, ou seja, onde os núcleos possuem tempo para se movimentarem sobre a superfície de um novo potencial, resultante da molécula metaestável  $H_2^-$  formada pela partícula incidente+alvo.

## 3.2 Potencial Complexo Local Independente do Tempo

A equação de Schrödinger que descreve o problema de interesse, onde a partícula incidente, viajando ao longo da direção  $\vec{k}$ , encontra a molécula de  $H_2$  num estado eletrônico  $\alpha$  e vibracional  $\nu_i$ , pode ser escrita da seguinte maneira:

$$[H_{el}(r, R) + K_R]|\Psi_{\vec{k}\nu_i}^-(r, R)\rangle = E|\Psi_{\vec{k}\nu_i}^-(r, R)\rangle, \quad (3.5)$$

onde  $r$  e  $R$  representam as coordenadas relativas eletrônicas e nucleares, respectivamente;  $H_{el}(r, R)$  é o Hamiltoniano eletrônico;  $K_R$  é o operador energia cinética nuclear;  $E$  é a energia total do sistema, dada pela soma da energia cinética da partícula incidente e a energia do alvo;  $|\Psi_{\vec{k}\nu_i}^-(r, R)\rangle$  é a função de onda total de espalhamento, dependente tanto das coordenadas eletrônicas como das nucleares. A função de onda de espalhamento é dependente tanto do vetor de onda da partícula incidente como dos estados eletrônico e vibracional<sup>2</sup> iniciais do alvo. Por simplicidade de notação, omitimos o índice  $\alpha$ , referente ao estado eletrônico do alvo, da função de onda de espalhamento. Embora não esteja explícito na função de onda, a condição de contorno assintótica adequada ao nosso problema é a de uma onda esférica emergente para  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ .

---

<sup>2</sup>Uma vez que os graus de liberdade rotacionais possuem tempo típico da ordem de  $10^{-12}$  s para a molécula de  $H_2$  podemos desprezá-los na solução deste problema visto que o tempo típico de colisão é da de  $10^{-13}$  s. Os graus de liberdade vibracionais possuem tempo típico da ordem de  $10^{-14}$  s.

A aproximação do Potencial Complexo Local é construída fazendo uso dos *operadores de projeção de Feshbach* [25]  $\mathcal{Q}$  e  $\mathcal{P}$ , onde  $\mathcal{P}$  é definido como  $1 - \mathcal{Q}$ , tratando-se, portanto, de operadores ortogonais<sup>3</sup>. Uma vez definido o operador  $\mathcal{Q}$  e, conseqüentemente, o subespaço onde ele atuará, o subespaço projetado por  $\mathcal{P}$  será exatamente aquele complementar a  $\mathcal{Q}$ . Um detalhe importante a ser destacado é que  $\mathcal{Q}$  e  $\mathcal{P}$ , que a princípio são operadores gerais, são definidos de modo a projetar somente sobre a componente eletrônica da função de onda total de espalhamento, isto porque a aproximação do Potencial Complexo Local assume que a aproximação de Bohr–Oppenheimer é válida também para o estado metaestável  $H_2^-$  [7]. Conseqüentemente, teremos a seguinte relação:

$$\mathcal{P}K_R\mathcal{Q} = \mathcal{Q}K_R\mathcal{P} = 0, \quad (3.6)$$

ou seja, o acoplamento entre os espaços projetados pelos operadores  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{Q}$  é puramente eletrônico.

Como a definição do projetor  $\mathcal{Q}$  é arbitrária, para que fique clara a definição adotada em nosso problema, é necessário entendermos que uma ressonância, por ser um estado metaestável, pode ser descrita pela soma de uma componente discreta, que a caracteriza como um estado temporariamente ligado, juntamente com uma componente contínua, responsável por seu decaimento. Assim sendo, definimos o operador  $\mathcal{Q}$  de forma a projetar somente sobre a componente discreta da ressonância. Desta forma, o operador  $\mathcal{P}$  será um projetor sobre todo o contínuo.

Considerando a existência de um único estado ressonante<sup>4</sup>, cuja componente discreta é dada por  $|\psi_r(r; R)\rangle$ , associada à energia:

$$\varepsilon_r(R) = \langle \psi_r(r; R) | H_{el} | \psi_r(r; R) \rangle, \quad (3.7)$$

definimos o operador  $\mathcal{Q}$  como:

$$\mathcal{Q} \equiv |\psi_r(r; R)\rangle \langle \psi_r(r; R)|. \quad (3.8)$$

---

<sup>3</sup>Os operadores  $\mathcal{Q}$  e  $\mathcal{P}$  utilizados no formalismo de projeção de Feshbach **não** são os mesmos utilizados no desenvolvimento do SMC. No SMC,  $P$  e  $Q$  são operadores que projetam sobre um espaço de  $N$  corpos. Aqui,  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{Q}$  projetam sobre um espaço de  $(N + 1)$ - corpos.

<sup>4</sup>Esta hipótese é razoável uma vez que ressonâncias de Feshbach ocorrem para uma energia muito bem definida, possuindo, portanto, uma largura muito estreita, sendo facilmente distinguível de possíveis ressonâncias vizinhas.

Então, projetando o operador  $\mathcal{Q}$  sobre a função de onda total de espalhamento, obtemos a seguinte expressão:

$$\mathcal{Q}|\Psi_{\vec{k}_{\nu_i}}(r, R)\rangle \equiv |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = |\psi_r(r; R)\rangle|\xi_{\nu_i}(R)\rangle, \quad (3.9)$$

onde  $|\xi_{\nu_i}(R)\rangle = \langle\psi_r(r; R)|\Psi_{\vec{k}_{\nu_i}}(r, R)\rangle$  é a função de onda que rege o movimento dos núcleos no potencial da molécula metaestável  $\text{H}_2^-$ , dada por um pacote de onda não-estacionário.

De acordo com a definição adotada, o projetor  $\mathcal{Q}$  é um operador de curto alcance. Portanto, será a função de onda projetada no espaço  $\mathcal{P}$ , que denotaremos por  $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ , que carregará o comportamento assintótico da função de onda total de espalhamento. Sendo assim,  $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$  é uma função que tende a zero para  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ .

Inserimos os operadores de projeção  $\mathcal{Q}$  e  $\mathcal{P}$  em nosso problema aplicando-os na equação de Schrödinger (3.5). Este procedimento leva a um conjunto de duas equações acopladas nos espaços  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{Q}$ . Como estamos interessados em determinar amplitudes de espalhamento, que são quantidades relacionadas ao contínuo, devemos, a partir do conjunto de equações acopladas, obter uma solução para a função de onda projetada em  $\mathcal{P}$ , isto é,  $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ . A equação que devemos resolver é a seguinte<sup>5</sup>:

$$[E - H_{\mathcal{P}\mathcal{P}}]|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} \frac{1}{(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}} H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} |\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle, \quad (3.10)$$

onde  $H_{\mathcal{P}\mathcal{P}} \equiv \mathcal{P}H\mathcal{P} = (H_0^{\mathcal{P}\mathcal{P}} + V_{\mathcal{P}\mathcal{P}})$  é a porção do Hamiltoniano total que projeta sobre todo o contínuo;  $H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} \equiv \mathcal{P}H\mathcal{Q}$  e assim por diante.

Percebemos na expressão (3.10) que toda informação referente ao espalhamento ressonante está contida em seu termo direito ao passo que seu termo esquerdo contém informações referente ao espalhamento direto. Ou seja, como esta expressão contém em seu termo esquerdo um potencial direto e em seu termo direito um potencial ressonante, reconhecemos que estamos diante de um problema de espalhamento por dois potenciais. A *teoria de espalhamento por dois potenciais*<sup>6</sup> mostra-nos que em situações como esta a amplitude de espalhamento de excitação vibracional é dada pela seguinte expressão:

<sup>5</sup>Ver Apêndice B, seção B.3, para detalhes algébricos.

<sup>6</sup>Ver Apêndice B, seção B.1, para uma breve revisão desta teoria. Maiores detalhes são encontrados na ref. [26].

$$f_{\nu_i, \nu_f} = -\frac{1}{2\pi} [\langle \phi_p^0 | V_{pp} | \Psi_p^0 \rangle + \langle \Psi_p^0 | H_{pQ} | \Psi_Q \rangle] , \quad (3.11)$$

onde  $|\phi_p^0\rangle$  é uma solução do problema sem interação,  $V=0$ , e  $|\Psi_p^0\rangle$  uma solução do problema referente ao espalhamento direto, também denominado espalhamento de *background*.  $\nu_f$  é o estado vibracional final do alvo neutro.

Assumimos como um problema conhecido a determinação do primeiro termo do lado direito da eq. (3.11) por se tratar da amplitude do espalhamento direto, podendo ser obtida através da aproximação adiabática, residindo toda nossa ignorância no segundo termo, o qual denominaremos *amplitude de espalhamento ressonante*,  $f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f}$ . Para ressonâncias possuindo longo tempo de vida, para a energia específica para a qual a ressonância poderá ocorrer, o termo associado ao espalhamento ressonante na expressão (3.11) contribuirá de forma dominante para a seção de choque de espalhamento. Nos preocuparemos, portanto, de agora em diante, somente com  $f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f}$ .

Para obter as seções de choque ressonantes vibracionalmente resolvidas é necessário termos uma solução do problema referente ao espalhamento direto  $|\Psi_p^0\rangle$  bem como uma solução para o problema ressonante,  $|\Psi_Q\rangle$ . A determinação de  $|\Psi_Q\rangle$  é um problema de difícil solução, estando ainda em aberto. Na verdade, não sabemos como calcular a componente discreta associada ao estado ressonante,  $|\psi_r(r; R)\rangle$ . Uma maneira para tentarmos obtê-la é através de sua expansão no espaço de  $(N + 1)$ -corpos composto pelo produto dos auto-estados do alvo por um orbital de espalhamento. A dificuldade deste problema é que não sabemos o quanto cada auto-estado de espalhamento contribui na expansão.

A maneira encontrada para nos livrarmos deste inconveniente foi escrever  $|\Psi_Q\rangle$  tal como na eq. (3.9) e  $|\Psi_p^0\rangle$  de acordo com a aproximação adiabática, uma vez que é solução do problema de espalhamento direto, isto é:

$$|\Psi_p^0\rangle \cong |\psi_{\tilde{k}_{\nu_i}}(r; R)\rangle |X_{\nu_i}(R)\rangle , \quad (3.12)$$

onde  $|\psi_{\tilde{k}_{\nu_i}}(r; R)\rangle$  é uma função de onda eletrônica, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, e  $|X_{\nu_i}(R)\rangle$  é a função de onda que rege o movimento dos núcleos na superfície de potencial do alvo neutro.

Através deste procedimento, seguido de várias aproximações, conforme veremos, nos livra-

mos do problema de calcular  $|\psi_r(r; R)\rangle$  simplesmente extraindo das seções de choque obtidas na aproximação de núcleos–fixos os parâmetros da ressonância. Porém, não nos livramos do problema de calcular  $\xi_{\nu_i}(R)$ . Discutimos este assunto a seguir.

Utilizando as eqs. (3.9) e (3.12), podemos escrever, na representação das coordenadas,  $f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f}$  como:

$$f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \int dR X_{\nu_f}^*(R) \langle \psi_{\vec{k}_{\nu_f}}(r; R) | H_{el} | \psi_r(r; R) \rangle \xi_{\nu_i}(R) . \quad (3.13)$$

onde assumimos que  $|\psi_r(r; R)\rangle$  é um estado normalizado. Esta expressão ainda pode ser escrita como:

$$f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \int dR X_{\nu_f}^*(R) U_{\vec{k}_{\nu_f}}^*(R) \xi_{\nu_i}(R) , \quad (3.14)$$

onde  $U_{\vec{k}_\nu}^*(R)$ , o acoplamento entre os espaços discreto e contínuo, é definido por:

$$U_{\vec{k}_\nu}(R) \equiv \langle \psi_r(r; R) | H_{el} | \psi_{\vec{k}_\nu}(r; R) \rangle . \quad (3.15)$$

Na seção B.4 do Apêndice B mostramos que  $U_{\vec{k}_{\nu_f}}(R)$  pode ser escrito como:

$$U_{\vec{k}_{\nu_f}}(R) \cong \left( \frac{\pi}{k_f} \right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) , \quad (3.16)$$

onde  $\Gamma(R, k_r)$ , a largura de decaimento da ressonância<sup>7</sup>, é definida por:

$$\Gamma(R, k_r) \equiv 2\pi \int \Omega_k \frac{k}{(2\pi)^3} |U_{\vec{k}_\nu}(R)|^2 , \quad (3.17)$$

onde  $k_r$  é o módulo do vetor de onda da partícula incidente associado à posição da ressonância.

Então, utilizando a eq. (3.16), podemos reescrever a eq. (3.14) como:

$$f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi}{k_f} \right)^{1/2} \int dR X_{\nu_f}^*(R) \Gamma^{1/2}(R, k_r) \xi_{\nu_i}(R) . \quad (3.18)$$

Uma vez que os auto–estados vibracionais do alvo  $X_\nu(R)$  podem ser determinados, por exemplo, por meio de uma quadratura numérica e que a largura de decaimento  $\Gamma$  pode ser

<sup>7</sup>Na seção B.6 justificamos que  $\Gamma$  aqui definido é, de fato, uma largura. Uma maneira rápida de nos convencermos disto é observando que o elemento de matriz  $U_{\vec{k}_\nu}(R)$  representa exatamente o acoplamento entre os espaços discreto e contínuo. Devido a largura de decaimento depender do módulo de  $U_{\vec{k}_\nu}(R)$ , ela pode estar associada tanto à captura como à emissão da partícula incidente.

obtida através da regressão das seções de choque obtidas na aproximação de núcleos–fixos, resta–nos, apenas, encontrar uma equação com a qual podemos obter  $\xi_{\nu_i}(R)$ .

Após longa manipulação algébrica<sup>8</sup>, obtemos a seguinte expressão para calcular  $\xi_{\nu_i}(R)$ :

$$[E - K_R - W(R, k_r)] \xi_{\nu_i}(R) = \left(\frac{\pi}{k_i}\right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R) \equiv \phi_{\nu_i}(R), \quad (3.19)$$

conhecida por *equação de Schrödinger nuclear do Boomerang Model*.  $k_i$  é o módulo do vetor de onda da partícula incidente.  $W(R, k_r)$ , denominado *potencial complexo*, é definido como:

$$W(R, k_r) \equiv \bar{\varepsilon}_r(R) - \frac{i}{2}\Gamma(R, k_r), \quad (3.20)$$

onde  $\bar{\varepsilon}_r(R)$ , a posição da ressonância, é definida como:

$$\bar{\varepsilon}_r(R) \equiv \varepsilon_r(R) + \frac{\wp}{2\pi} \int dE' \frac{\Gamma(R, k')}{E - E'}, \quad (3.21)$$

onde o termo dado pelo valor principal de Cauchy é denominado *level shift*, que é praticamente zero para ressonâncias que possuem longo tempo de vida.

A eq. (3.18) é nossa expressão de trabalho para obtenção da amplitude de espalhamento para colisões de elétrons e pósitrons por moléculas de H<sub>2</sub>, mediadas por ressonâncias que possuem longo tempo de vida, onde o alvo, que estava no estado vibracional inicial  $\nu_i$ , após o espalhamento, sofrerá uma transição para o estado vibracional final  $\nu_f$ .

Na seção B.4 do Apêndice B podemos verificar que a equação obtida para encontrar  $\xi_{\nu_i}(R)$  é resultante de uma equação não–local, complexa e dependente da energia, embora exata dentro da aproximação de Bohr–Oppenheimer, dada por:

$$\begin{aligned} [E - \varepsilon_r(R) - K_R] \xi_{\nu_i}(R) &= U_{\vec{k}_{\nu_i}}^-(R) X_{\nu_i}(R) \\ &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu'} \wp \int dE_{\nu'} \int d\Omega_{\vec{k}'} k' \frac{U_{\vec{k}_{\nu'}}^-(R) X_{\nu'}(R)}{E - E_{\nu'}} \int dR' U_{\vec{k}_{\nu'}}^*(R') X_{\nu'}^*(R') \xi_{\nu_i}(R') \\ &- \frac{i\pi}{(2\pi)^3} \sum_{\nu'} \int d\Omega_{\vec{k}'} k U_{\vec{k}_{\nu'}}^-(R) X_{\nu'}(R) \int dR' U_{\vec{k}_{\nu'}}^*(R') X_{\nu'}^*(R') \xi_{\nu_i}(R'), \end{aligned} \quad (3.22)$$

Foram necessárias várias aproximações para conseguir transformar (3.22) na equação local e independente da energia (3.19). Estas aproximações são as seguintes [27]:

<sup>8</sup>Ver Apêndice B, seção B.4, para demonstração.

(i) Considerar que o alvo possui uma diferença de energia entre níveis vibracionais vizinhos bem menor do que a energia da partícula incidente. Ou seja, esta aproximação nos permite desprezar a dependência de  $U_{\bar{k}_\nu}(R)$  com respeito aos níveis vibracionais  $\nu$  do alvo. Esta aproximação é razoável em nosso problema devido ao seguinte aspecto. A ressonância que estamos interessados em estudar ocorre na molécula de  $H_2$  para uma energia de aproximadamente  $11eV$ . Isto implica que a partícula incidente deverá ter uma energia inicial desta ordem. Por outro lado, a diferença de energia entre níveis vibracionais vizinhos na molécula de  $H_2$  é aproximadamente  $0.5eV$ . Sendo assim, por mais que a partícula incidente perca energia para excitar um nível vibracional do alvo molecular, sua energia não será drasticamente alterada. Portanto,  $U_{\bar{k}_\nu}(R)$  pode ser considerado independente de  $\nu$ .

(ii) Considerar que infinitos níveis vibracionais do alvo estão presentes na solução deste problema. De acordo com a justificativa dada para a aproximação anterior, percebemos que é razoável considerar que dentro do intervalo de  $11eV$  existem muitos níveis vibracionais do alvo. Esta aproximação, juntamente com (i), permite-nos identificar na equação (3.22) a relação de completude nos níveis vibracionais do alvo, isto é:

$$\sum_{\nu} X_{\nu}^*(R') X_{\nu}(R) = \delta(R - R'). \quad (3.23)$$

Ou seja, com estas duas aproximações reduzimos a equação não-local, complexa e dependente da energia, numa local, mas ainda dependente da energia, o que já simplifica, consideravelmente, nosso problema. Mas podemos fazer mais uma aproximação a fim de obter uma expressão ainda mais simples, ou independente da energia. Esta aproximação é descrita a seguir.

(iii) Considerar que a largura de decaimento é independente da energia. De todas as aproximações citadas até aqui esta é, disparadamente, a mais comprometedora na solução de nosso problema. A razão disto são duas. Primeira: a aproximação local não obedece a chamada *Lei de Threshold de Wigner* [28], que afirma que a largura de decaimento deve se comportar com  $E^{l+1/2}$  no *threshold* do canal de decaimento, onde  $l$  é o momento angular mais baixo permitido por simetria. Segunda: esta aproximação implica que a probabilidade de captura da partícula incidente é constante, ou independente da energia, o que sabemos não ser verdadeiro uma vez que é muito maior para  $E=\bar{E}_r(R)$ . Entretanto, considerando nossas atuais limitações para resolver o problema proposto neste estudo, mesmo sabendo que esta aproximação pode afetar nossos



resultados ela se faz necessária para a obtenção de uma expressão que seja possível ser resolvida. Chamo à atenção que esta é uma das maiores limitações do nosso estudo. É devido à utilização desta aproximação que passamos a ter  $\Gamma$  independente da energia, onde trocamos  $k$  por  $k_r$ .

Conforme veremos a seguir, é mais vantajoso resolvermos a eq. (3.18) num formalismo dependente do tempo.

### 3.2.1 Potencial Complexo Local Dependente do Tempo

Para obtermos uma expressão para a amplitude de espalhamento num formalismo dependente do tempo basta reescrevermos a eq. (3.18) utilizando uma transformada de Fourier. Feito isto, obtemos como resultado a seguinte expressão [29]:

$$f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong \frac{i}{2\pi} \int_0^\infty \exp \frac{iEt}{\hbar} \langle \phi_{\nu_f} | \xi_{\nu_i}(t) \rangle dt, \quad (3.24)$$

com  $|\phi_{\nu_f}\rangle$  obtido a partir da extensão da definição dada na eq. (3.19), onde  $\xi_{\nu_i}(R, t)$  satisfaz a equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \xi_{\nu_i}(R, t) = [K_R - W(R, k_r)] \xi_{\nu_i}(R, t), \quad (3.25)$$

com a seguinte condição de contorno:

$$\lim_{t \rightarrow 0^+} \xi_{\nu_i}(R, t) = \left( \frac{\pi}{k_i} \right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R). \quad (3.26)$$

O método implementado para resolver a eq. (3.25) é bem estabelecido e se denomina *Split Operator Technique* [30]. A idéia é simples. Em mecânica quântica, a evolução temporal de uma função de onda  $\psi$  é regida por:

$$\langle r | \psi(t + \Delta t) \rangle = \psi(r, t + \Delta t) = \langle r | e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}(T+V)} | \psi(t) \rangle, \quad (3.27)$$

onde  $H = (T + V)$  é o Hamiltoniano do problema. A representação da exponencial acima é bastante complicada, pois  $T$  e  $V$  não comutam. Como consequência não podemos utilizar a relação:

$$e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}(T+V)} \neq e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}T} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}V}. \quad (3.28)$$

No entanto, vale a seguinte relação:

$$e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}(T+V)} = e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}V} e^{-i\frac{\Delta t}{\hbar}T} e^{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}V} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (3.29)$$

O operador energia cinética dificultará a resolução do problema pois não é diagonal (local) na representação de posição (de modo análogo,  $V$  não é diagonal na representação de momento). A diferenciação numérica (diferenças finitas), nem sempre é estável, e para contornar esse problema pode-se tomar a transformada de Fourier da função de onda (3.29), desprezando os termos de ordem igual ou superior a  $\Delta t^2$ .

O grande atrativo dessa técnica é que a derivação  $\nabla^2$  (vinda do operador de energia cinética) reduz-se à multiplicação por  $k^2$  no espaço de momento. O inconveniente deste procedimento é ter que fazer duas transformadas de Fourier ( $r \rightarrow k \rightarrow r$ ) para cada  $\Delta t$ . Uma maneira bem eficiente de fazê-lo é utilizando a técnica *Fast Fourier Transform* (FFT) [31], um algoritmo que reduz o esforço computacional drasticamente. Numa implementação trivial, o número de operações envolvidas numa transformada de Fourier seria  $N^2$ , onde  $N$  é a dimensão do vetor em que  $\psi$  está representado. A FFT reduz o número de operações para  $N \log_2(N)$ .

As autofunções vibracionais  $X_\nu(R)$  foram calculadas numericamente a partir das curvas de potencial, por meio da técnica *Energy Screening* [32].

Uma vez que  $\Gamma(R, k_r)$  é obtido através das seções de choque calculadas como o SMC, nosso problema está resolvido.

Na prática, a eq. (3.18) foi resolvida por meio do termo de primeira ordem em (3.29) utilizando-se  $\Delta t \simeq 0.05$  fs, onde o tempo total de integração foi de  $T = 1500$  fs, o que garantiu a convergência dos resultados.

Um outro detalhe a respeito da parte prática de nosso trabalho é que o algoritmo da FFT exige que a grade numérica na qual os operadores,  $K_r$  e  $W$ , e as funções de onda,  $\xi_{\nu_i}$  e  $\phi_{\nu_i}$ , serão representados seja uma potência de 2. Utilizamos uma rede com 256 pontos, para distâncias internucleares situando-se no intervalo  $0.6a_0 \leq R \leq 12.0a_0$ .

Podemos notar, portanto, que a amplitude de espalhamento ressonante obtida na eq. (3.24) é dada pelo *overlap* do pacote de onda propagando sobre a superfície do potencial complexo  $\xi_{\nu_i}$  com o pacote de onda estacionário determinado pelo estado vibracional final do alvo molecular neutro.

A consequência do pacote de onda  $\xi_{\nu_i}$  propagar numa superfície de potencial complexo é que ele desaparecerá para  $t \rightarrow \infty$ , o que corresponde ao decaimento da ressonância para o contínuo. A taxa com a qual este pacote de onda é “consumido” pelo potencial complexo depende da magnitude de  $\Gamma$ . Portanto, um aspecto importante de problemas ressonantes é a não conservação da norma do pacote de onda que propaga sobre a superfície de potencial da molécula metaestável. Este pacote “desaparece” depois de poucos períodos vibracionais, “aparecendo” no contínuo através da ejeção da partícula incidente. Este fato permite a utilização de aproximações semiclássicas para o cálculo da amplitude de espalhamento.

Existem duas vantagens em se utilizar a aproximação do Potencial Complexo Local em sua versão dependente do tempo para calcular a amplitude de espalhamento de excitação vibracional. A primeira delas, embora não tenha sido utilizada em nosso problema, é que técnicas semiclássicas podem ser utilizadas para propagar o pacote de onda sobre o potencial da molécula metaestável, o que reduz o esforço computacional. Este fato é bastante importante para o estudo de sistemas de colisão mais complexos. O segundo aspecto favorável é que a formulação dependente do tempo propicia uma imagem dinâmica do processo, oferecendo uma percepção da física presente no problema de uma maneira bem mais intuitiva.

É sabido que a aproximação do Potencial Complexo Local é um método simples e razoável para empregar os parâmetros da ressonância, posição e largura, para calcular seções de choque de excitação vibracional. Por exemplo, ele foi usado para calcular seções de choque de excitação vibracional ressonantes no espalhamento de elétrons por moléculas de  $N_2$ , que é um sistema que possui uma ressonância para o intervalo de energia de  $2-3eV$  muito conhecida na literatura, estudada tanto com métodos *ab initio* [5] como com semi-empíricos [7]. Os resultados obtidos concordam de maneira razoável com os dados disponíveis na literatura.

O nome *Boomerang Model* atribuído à aproximação do Potencial Complexo Local pode ser entendido a partir da física presente em nosso problema, a qual pode ser visualizada através da fig. (3.1). Ou seja, esta figura nos mostra que a partícula incidente atinge a molécula de Hidrogênio encontrando-a num certo estado vibracional inicial dado pelo auto-estado  $X_{\nu_i}(R)$ . Uma vez que a energia da partícula incidente é muito próxima à  $\bar{\epsilon}_r$ , haverá a formação da ressonância. Consequentemente, o pacote de onda  $X_{\nu_i}(R)$  é excitado verticalmente para uma região repulsiva da nova superfície de potencial, gerada pela molécula metaestável  $H_2^-$ , situando-se num certo estado intermediário. Porém, o pacote de onda propagando sobre este potencial é

$\xi_{\nu_i}(R)$ , igual a  $\phi_{\nu_i}(R) \equiv [(\pi/k_i)\Gamma(R, k_r)]^{1/2} X_{\nu_i}(R)$  para  $t \rightarrow 0$ , que é um pacote não-estacionário. Devido ao fato deste pacote ter sido lançado numa região repulsiva do potencial fará com que ele propague para a região onde  $R$  é grande. Entretanto, este pacote será refletido no ponto de retorno clássico, sofrendo uma interferência construtiva com ele mesmo. Como o tempo de vida da ressonância é da ordem de apenas um período vibracional da molécula metaestável, o pacote de onda possuirá tempo para sofrer apenas uma reflexão. Alias, é este fato, que acaba lembrando o movimento de um *boomerang*, que dá à aproximação do potencial local o nome *Boomerang Model*. A física deste problema se encerra com o decaimento da ressonância, seguido da ejeção da partícula incidente para o contínuo, deixando o alvo num estado vibracional final dado por  $X_{\nu_f}(R)$ .

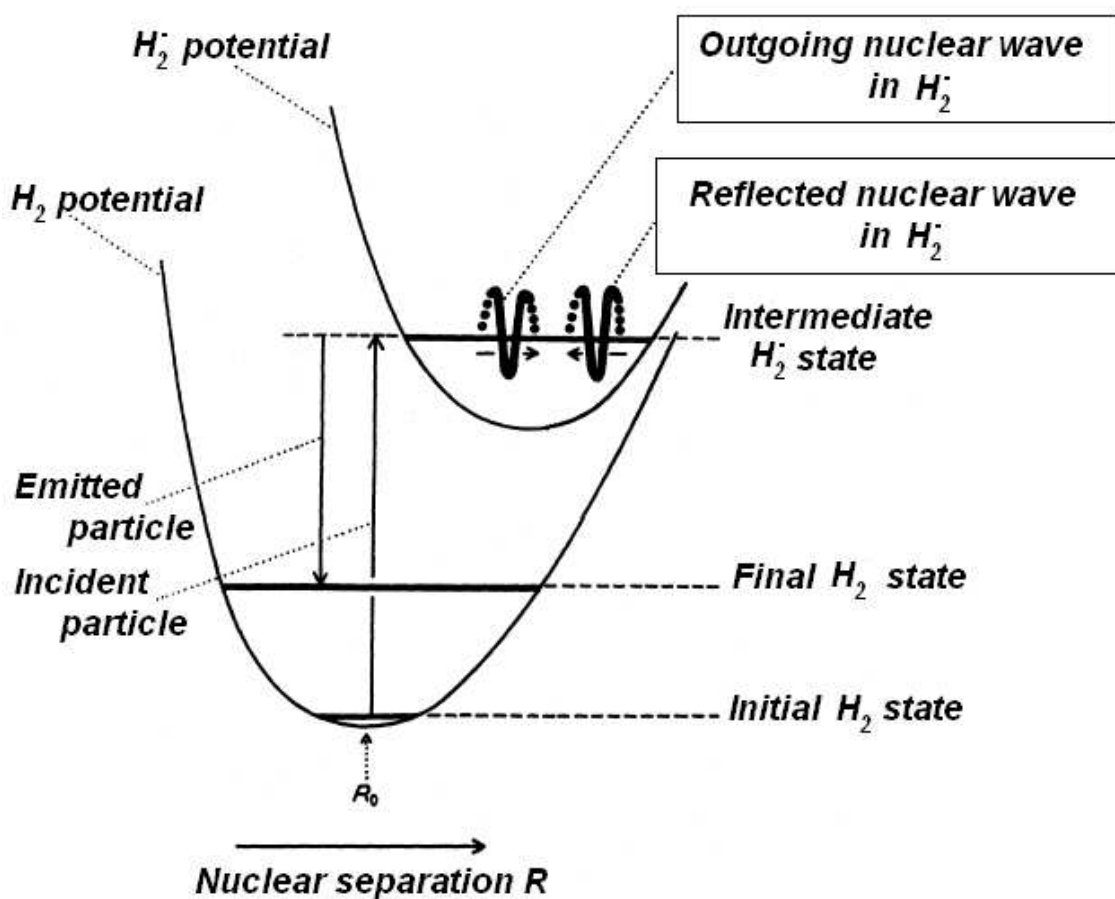


Figura 3.1: *Ilustração da função de onda nuclear da molécula metaestável  $H_2^-$ .* (Esta figura foi obtida a partir da referência [11], sendo adaptada para o caso do  $H_2^-$ .)

## Capítulo 4

# Resultados e Discussões: Espalhamento de Elétrons

A seguir são mostrados os resultados para o espalhamento de elétrons por moléculas de  $H_2$  obtidos através do Método Multicanal de Schwinger combinado com a aproximação do Potencial Complexo Local.

A fim de obter os parâmetros posição e largura da ressonância, os quais são necessários para a determinação das seções de choque de excitação vibracional, iniciamos nossos cálculos determinando as seções de choque na aproximação de núcleos fixos. O nível de aproximação utilizado para descrever o processo de espalhamento é o acoplamento multicanal incluindo efeitos de polarização. Como foi mostrado no Capítulo 2, este nível de aproximação é definido pela escolha do projetor  $P$  bem como do conjunto de funções de  $(N + 1)$ -partículas que compõem o espaço de configurações.

Para a descrição do nosso problema de espalhamento,  $P$  possui dois termos dados pelo estado fundamental do alvo,  $X^1\Sigma_g^+$ , que denotaremos por  $|\Phi_1\rangle$ , e o estado excitado  $b^3\Sigma_u^+$ , que denotaremos por  $|\Phi_2\rangle$ , isto é:

$$P = \sum_{m=1}^2 |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|. \quad (4.1)$$

O espaço de configurações é dado por:

$$\{|\chi_\beta\rangle\} = \mathcal{A}|\Phi_r\rangle|\phi_j\rangle, \quad (4.2)$$

onde  $|\Phi_r\rangle$  inclui os canais abertos, isto é,  $|\Phi_1\rangle$  e  $|\Phi_2\rangle$ , bem como todos os canais fechados gerados na descrição do alvo. O orbital de espalhamento  $|\phi_j\rangle$  é descrito utilizando os orbitais virtuais desocupados provenientes da descrição *IVO* do alvo. Utilizamos a base [33] mostrada na tabela 4.1 para a descrição do alvo que é feita através da aproximação Hartree–Fock restrito para o estado fundamental e *IVO* para os estados excitados.

As seções de choque referentes ao canal inelástico, obtidas na aproximação de núcleos fixos, são apresentadas na figura (4.1). Foram calculadas seções de choque para nove distâncias internucleares em torno da posição de equilíbrio da molécula de  $\text{H}_2$   $1.4a_0$ , variando de  $1.14$  a  $2.50a_0$ .

Observando a figura (4.1) podemos notar que todas as curvas de seção de choque apresentam uma estrutura semelhante, contendo dois picos relevantes. Ora, como estas estruturas se manifestam independentemente da distância internuclear, concluímos que estamos diante das bem conhecidas ressonâncias de forma de carço excitado, associada ao estado  $b^3\Sigma_u^+$  da molécula neutra (estrutura mais larga) e Feshbach, associada ao estado  $a^3\Sigma_g^+$ , que ocorrem na molécula de Hidrogênio para o intervalo de energia estudado [11, 14]. Uma vez que a ressonância de forma está relacionada a processos dissociativos e como ainda não dispomos de um método para tratar tais processos, iremos estudar apenas a Ressonância de Feshbach. Um outro fator complicador para estudar a ressonância de forma é que ela pode decair para o estado  $b^3\Sigma_u^+$ , o que aconteceria para uma energia muito próxima ao *threshold* deste canal. Como nossa aproximação para resolver vibracionalmente as seções de choque viola a Lei de *Threshold* de Wigner, certamente esta não seria a melhor aproximação para se estudar esta ressonância.

Antes de resolvermos vibracionalmente a ressonância de Feshbach obtida, é necessário comparar nosso resultado com a literatura. Portanto, iremos levantar a curva de potencial da ressonância e comparar com a obtida, também teoricamente, por Stibbe e Tennyson [34]. Este resultado teórico foi obtido utilizando a chamada *configuration interaction–CI* na qual é realizada uma descrição correlacionada do alvo. Estas curvas de potencial, juntamente com o estado–pai da ressonância, o estado  $a^3\Sigma_g^+$  do alvo neutro, estão apresentadas na fig. (4.2), onde a curva da ressonância é obtida a partir da seguinte expressão:

$$E_{res}^{Tot}(R) = \bar{\epsilon}_r(R) + E_0(R) + E_{nucl}(R) \equiv \bar{\epsilon}_r(R) + \Delta(R), \quad (4.3)$$

onde  $E_0(R)$  é a energia eletrônica do estado fundamental do alvo e  $E_{nucl}(R)$  é a repulsão nuclear.

Utilizando a aproximação Hartree–Fock obtemos um bom resultado para a posição da ressonância  $\bar{\epsilon}_r(R)$ , que é obtida com respeito ao estado fundamental. Este bom resultado é justificado de acordo com o teorema de Brillouin [24] que afirma que o nível de correlação Hartree–Fock com respeito ao estado fundamental concorda com uma aproximação *CI–single*. Porém, a aproximação Hartree–Fock não fornece um bom resultado para  $\Delta(R)$ . Entretanto, contornamos esta dificuldade utilizando um  $\Delta(R)$  extraído da literatura, onde escolhemos o valor *benchmark* calculado por Kolos e Rychlewski [35]. Desta forma, as curvas de potencial apresentadas na fig. (4.2) levam em conta a correlação do alvo.

Obtivemos  $\bar{\epsilon}_r(R)$  através da regressão não–linear das seções de choque obtidas na fig. (4.1). O procedimento para realizar a regressão foi o seguinte. Assumimos que o espalhamento de *background* pode ser aproximado por um polinômio de segundo grau ao passo que o espalhamento ressonante pode ser aproximado por um perfil de Breit–Wigner puro. Os parâmetros variacionais são a posição e a largura de decaimento da ressonância bem como os coeficientes do polinômio utilizado para o *background*.

Para obtermos as curvas de potencial apresentadas na fig. (4.2) ainda foi necessário fazermos uma extrapolação dos nossos dados uma vez que não fizemos cálculos para  $R$  superior à  $2.5a_0$  visto que não conseguiríamos obter resultados confiáveis utilizando a aproximação Hartree–Fock. A extrapolação foi baseada na hipótese que nossas curvas originalmente obtidas seguem paralelamente a curva de potencial de seu estado–pai para distâncias internucleares maiores que  $2.0a_0$ , tal como acontece com os resultados obtidos por Stibbe e Tennyson. Consequentemente extrapolamos os dados de forma que este comportamento fosse preservado.

O fato de termos feito uma regressão das seções de choque e não da fase do espalhamento está ligado simplesmente à nossas limitações computacionais. Não dispomos atualmente de uma ferramenta que calcule a fase para espalhamentos inelásticos. A obtenção das larguras a partir da fase é um processo mais estável pois não envolve termos de interferência no cálculo da seção de choque.

Antes dos comentários do resultado apresentado na figura (4.2), chamamos à atenção para

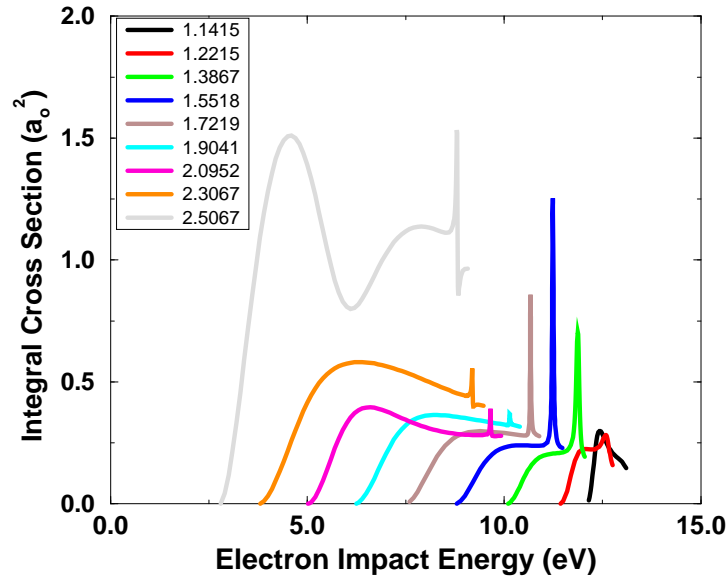


Figura 4.1: *Seções de choque integrais calculadas para diversas distâncias internucleares referente à transição  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$  para o espalhamento de elétrons. (A unidade utilizada na legenda é  $a_0$ ).*

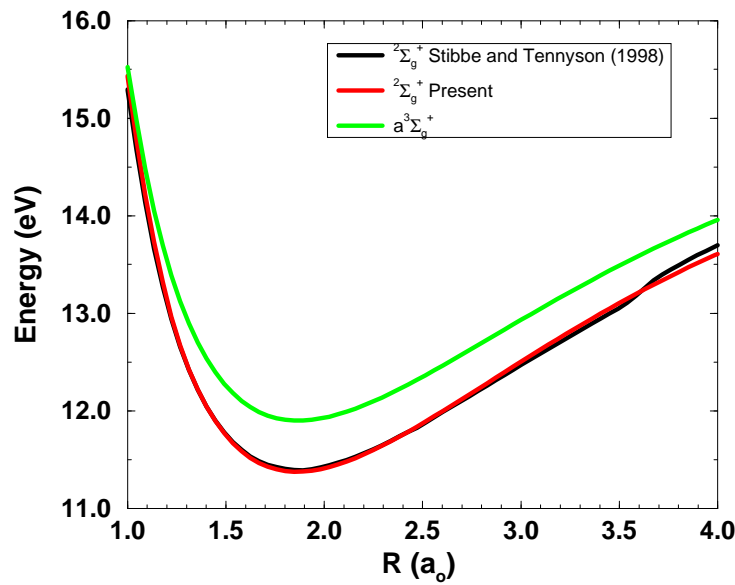


Figura 4.2: *Curvas de energia potencial:  $a^3\Sigma_g^+$  e  $^2\Sigma_g^+ - H_2^-$ . A curva de potencial utilizada para comparação da ressonância foi extraída da ref. [34].*



a curva referente à distância internuclear  $R=2.5067a_0$  apresentada na figura (4.1). Esta seção de choque apresenta valores bem maiores que as demais curvas, porém segue o mesmo padrão das demais, ou seja, manifesta tanto a ressonância de forma como a de Feshbach. Não nos preocupamos em investigar este efeito uma vez que o resultado obtido a partir dessas curvas, incluindo este  $R$ , estão bastante satisfatórios com a literatura, conforme podemos ver na fig. (4.2).

Através da observação da fig. (4.2) notamos que, independentemente da distância internuclear, existe a assinatura de uma ressonância de Feshbach presente no processo de espalhamento que estamos estudando, isto porque sua curva de potencial está sempre situada abaixo da curva de potencial de seu estado-pai. Notamos que há uma excelente concordância entre as curvas, dentro do intervalo considerado para  $R$ , que notaremos, através dos resultados obtidos para as seções de choque vibracionalmente resolvidas, ser o intervalo relevante para nosso problema. O bom acordo entre os resultados era esperado uma vez que a curva que levantamos também está levando em conta a correlação do alvo.

A figura (4.3) mostra as larguras parciais da ressonância associadas aos canais elástico e inelástico, as quais são comparadas com os resultados obtidos por Stibbe e Tennyson [34].

A teoria apresentada no Capítulo 3 é válida para o caso onde é possível o decaimento da ressonância para um único canal. A generalização para vários canais de decaimento é imediata, de onde obtemos a seguinte expressão correspondente à eq. (3.18):

$$f_{res}^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi}{k_f} \right)^{1/2} \int dR X_{\nu_f}^*(R) \Gamma_{\alpha_f}^{1/2}(R, k_r) \xi_{\nu_i}(R). \quad (4.4)$$

onde  $\Gamma_{\alpha_f}$  é a largura parcial de decaimento para o canal  $\alpha_f$ . Portanto, para calcularmos as seções de choque vibracionalmente resolvidas é necessário obtermos a largura parcial para o canal em questão. Entretanto, através da regressão das seções de choque obtemos somente a largura total. Precisaríamos saber calcular a componente discreta da ressonância para obtermos as larguras parciais. No entanto, conforme comentado no Capítulo 3, esta é uma das nossas limitações.

A maneira como Stibbe e Tennyson determinaram as larguras parciais foi através da fase, onde aplicaram o método chamado *Time Delay Matrix* [36]. Conforme já citamos anteriormente, não dispomos de um método para calcular a fase do espalhamento inelástico, conseqüentemente não podemos adotar a estratégia de Stibbe e Tennyson. A forma que encontramos para extrair

as larguras parciais, a partir da largura total, foi assumir que a relação entre as larguras obtidas por Stibbe e Tennyson e a largura total que obtivemos é linear. A partir da seguinte regra de três obtivemos nossas larguras parciais:

$$\Gamma_i \equiv \Gamma \left[ \frac{\Gamma_i^{Ten}}{\Gamma^{Ten}} \right], \quad (4.5)$$

onde o subíndice  $i$  se refere ao canal de decaimento, sendo igual a zero para o canal elástico e igual a 1 para o inelástico. As larguras com superíndice  $Ten$  são as obtidas por Stibbe e Tennyson [34].

Através da fig.(4.3), podemos observar que há um acordo bastante razoável entre os resultados referentes à largura parcial de decaimento para o canal inelástico. Por outro lado, os resultados para a largura de decaimento para o canal elástico não apresentam boa concordância.

A determinação das larguras parciais de decaimento juntamente com a violação da Lei de *Threshold* de Wigner são as grandes limitações da nossa estratégia de solução do problema proposto neste estudo. Portanto, é esperado que nossas seções de choque vibracionalmente resolvidas não apresentem resultados que concorram muito bem com a literatura.

De posse dos parâmetros da ressonância, realizamos os cálculos necessários para obtenção das seções de choque de excitação vibracional. Os resultados para as transições  $\nu_i = 0 \rightarrow \nu_f=3, 4, 5$  e  $6$ , são apresentados nas figuras (4.4) – (4.7) os quais são comparados com os valores medidos por Comer e Read [37]. Tais resultados apresentam um erro experimental de aproximadamente 20%. A tabela (4.2) mostra os resultados que obtivemos, juntamente com resultados experimentais extraídos das refs. [37, 38, 39] e teórico extraído da ref. [40], para os oito primeiros níveis de energia vibracional da ressonância relativos ao estado fundamental do alvo.

Embora a magnitude das seções de choque vibracionalmente resolvidas nem sempre concorram com a experiência, há uma boa concordância para os níveis vibracionais da ressonância, conforme mostra em maiores detalhes a tabela 4.2. Este fato está relacionado com o fato de termos obtido uma boa curva de potencial para a ressonância.

Uma vez que é sabido que a altura dos picos relativos à cada nível vibracional da ressonância depende fortemente da largura de decaimento, e lembrando do fato que a obtenção das larguras de decaimento é uma das limitações dos nossos cálculos, além de termos considerado que são independentes da energia, violando a Lei de *Threshold* de Wigner, isto pode explicar o porque

nossas seções de choque de excitação vibracional não concordam muito bem com os resultados experimentais. Existem estudos na literatura [5] que apontam a sensibilidade das seções de choque vibracionalmente resolvidas com respeito aos parâmetros da ressonância. Uma vez que nossos parâmetros podem carregar imprecisões geradas na regressão das seções de choque obtidas na aproximação de núcleos fixos, acreditamos que nossas seções de choque foram desfavorecidas devido também a este aspecto.

A conclusão de que o intervalo para  $R$  relevante para nosso estudo é  $1.0a_0 \leq R \leq 4.0a_0$  é obtida através da tabela (4.2), onde notamos que as energias envolvidas na solução do nosso problema situam-se entre  $11-14eV$ , as quais estão situadas exatamente no intervalo considerado para  $R$ .

As seções de choque apresentadas nas fig. (4.4)– (4.7) estão em unidades arbitrárias, as quais foram normalizadas através do picos mais altos. A razão disto é que ambos resultados são obtidos, na realidade, para seções de choque parciais. Os resultados experimentais foram obtidos para um ângulo fixo onde foi preciso fazer uma estimativa a partir das seções de choque parciais para a obtenção das integrais. Por outro lado, nossos resultados são parciais uma vez que nossos cálculos foram realizados levando em conta somente a simetria  $A_g$  que é a mais relevante no processo que estamos estudando.

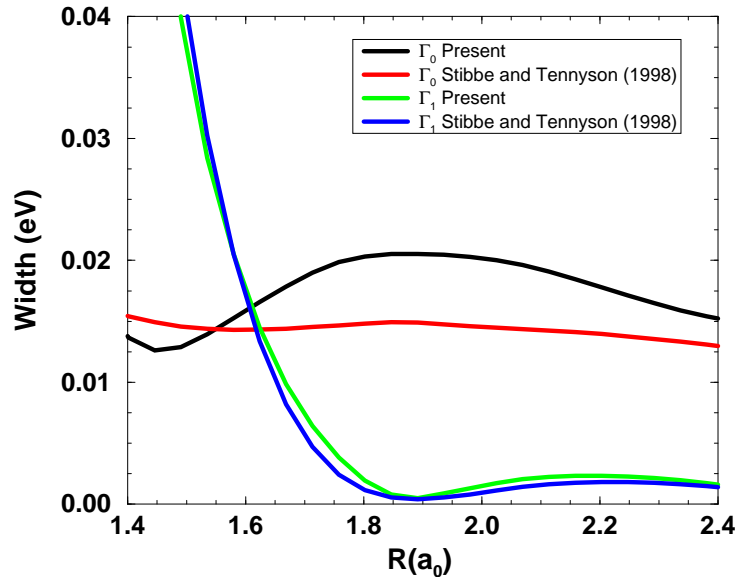


Figura 4.3: *Larguras da ressonância associadas aos canais elástico e inelástico. As larguras utilizadas para comparação foram extraídas da ref. [34].*

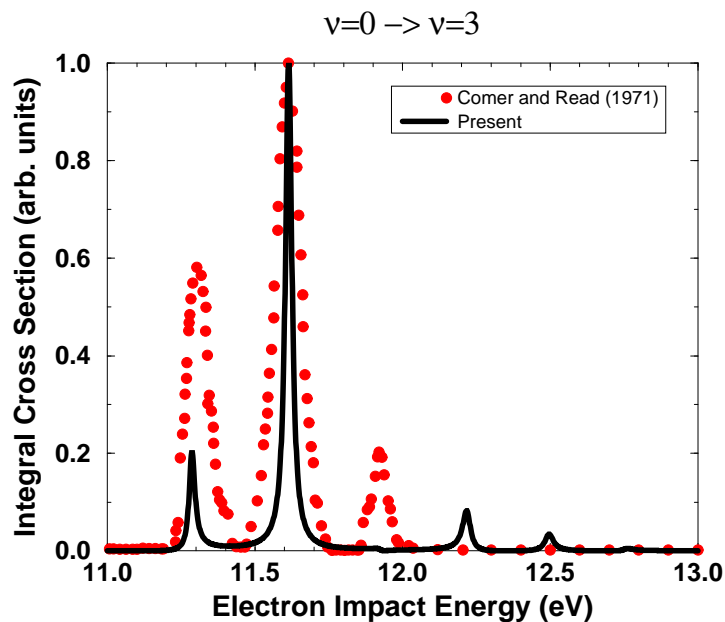


Figura 4.4: *Seção de choque integral de excitação vibracional:  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$ . O resultado experimental foi extraído da ref. [37].*

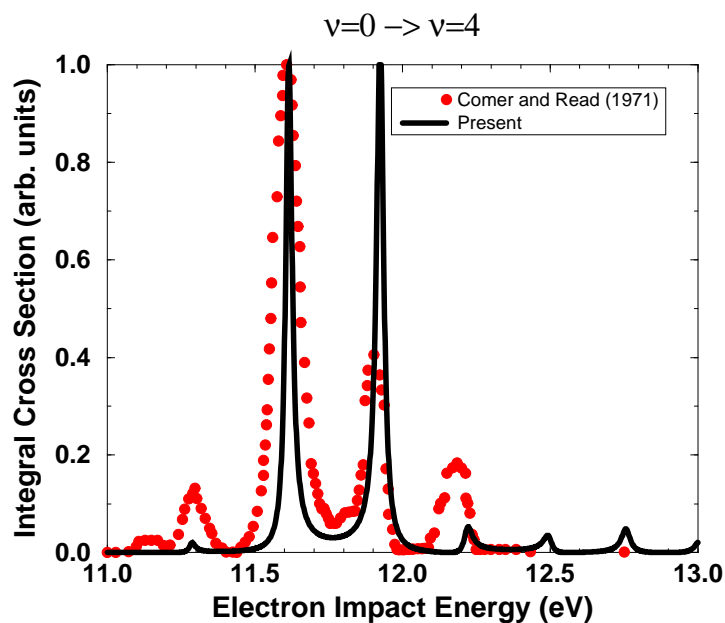


Figura 4.5: *Seção de choque integral de excitação vibracional:  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 4$ . O resultado experimental foi extraído da ref. [37].*

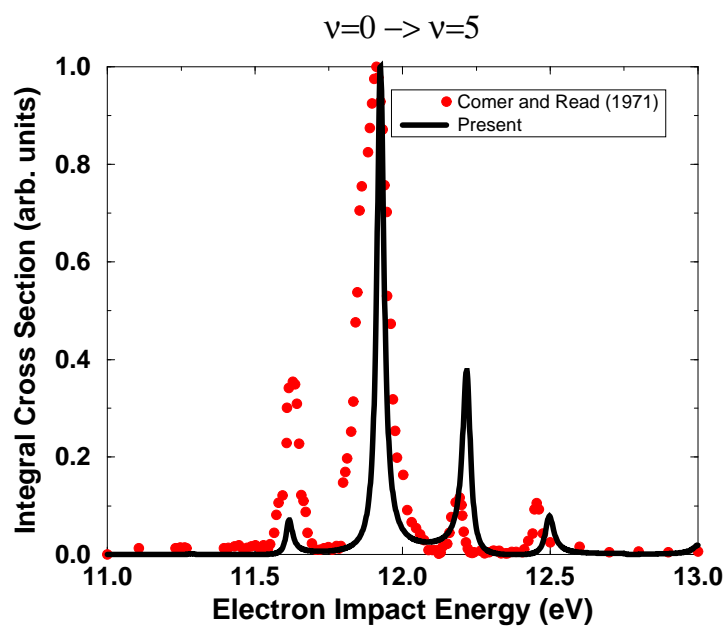


Figura 4.6: *Seção de choque integral de excitação vibracional:  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 5$ . O resultado experimental foi extraído da ref. [37].*

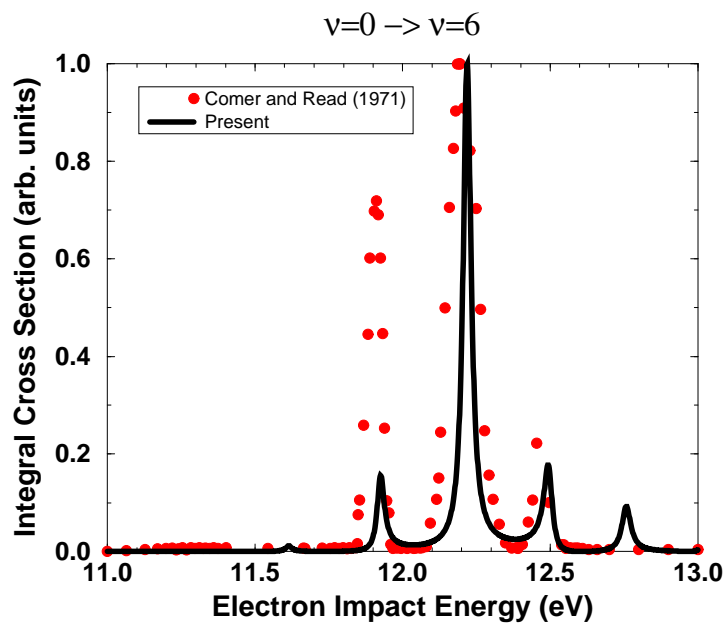


Figura 4.7: *Seção de choque integral de excitação vibracional:  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 6$ . O resultado experimental foi extraído da ref. [37].*

Tabela 4.1: *Conjunto de Funções de Base Gaussianas Cartesianas utilizada para descrição do alvo no espalhamento de elétrons [33].*

Centro	Tipo	Expoente	Coefficiente
H	<i>s</i>	48.44790	1.00000
H	<i>s</i>	7.283460	1.00000
H	<i>s</i>	1.651390	1.00000
H	<i>s</i>	0.462447	1.00000
H	<i>s</i>	0.145885	1.00000
H	<i>s</i>	0.070000	1.00000
H	<i>p</i>	4.500000	1.00000
H	<i>p</i>	1.500000	1.00000
H	<i>p</i>	0.500000	1.00000
H	<i>p</i>	0.250000	1.00000
H	<i>p</i>	0.125000	1.00000
H	<i>p</i>	0.031250	1.00000
CM	<i>s</i>	0.250000	1.00000
CM	<i>s</i>	0.050000	1.00000
CM	<i>s</i>	0.010000	1.00000
CM	<i>s</i>	0.002000	1.00000
CM	<i>p</i>	0.800000	1.00000
CM	<i>p</i>	0.200000	1.00000

Tabela 4.2: *Níveis de energia vibracionais da ressonância relativos ao estado fundamental do alvo.*

vib. level	this work	Tennyson [40]	Expt. [37]	Expt. [38]	Expt. [39]
0	11.30	11.30	11.30	11.30	
1	11.62	11.61	11.62	11.62	
2	11.92	11.90	11.91	11.92	11.92
3	12.20	12.17	12.19	12.20	12.21
4	12.48	12.43	12.45	12.46	12.48
5	12.71	12.68	12.68	12.70	
6	12.97	12.93	12.89	12.93	
7	13.20	13.17	13.10		

## Capítulo 5

# Resultados e Discussões: Espalhamento de Póstrons

A seguir são mostrados os resultados obtidos para o espalhamento de póstrons por moléculas de  $H_2$ .

Tal como feito para o espalhamento de elétrons, iniciamos nossos cálculos determinando as seções de choque na aproximação de núcleos—fixos utilizando o Método Multicanal de Schwinger a fim de obter os parâmetros da ressonância.

Utilizamos dois níveis de aproximação para resolver o processo de espalhamento. Ou seja, utilizamos a aproximação estática para o espalhamento elástico e a aproximação envolvendo o acoplamento multicanal para o espalhamento inelástico, ambas incluindo efeitos de polarização.

Para os cálculos elásticos  $P$  é dado por:

$$P = |\Phi_1\rangle\langle\Phi_1|, \quad (5.1)$$

enquanto para os cálculos inelásticos, por:

$$P = \sum_{m=1}^2 |\Phi_m\rangle\langle\Phi_m|, \quad (5.2)$$

onde  $|\Phi_1\rangle$  denota o estado fundamental e  $|\Phi_2\rangle$ , o canal inelástico dado por  $B^1\Sigma_u^+$ .

O espaço de configurações é dado por:



$$\{|\chi_\beta\rangle\} = |\Phi_r\rangle|\phi_j\rangle, \quad (5.3)$$

onde  $|\Phi_r\rangle$  inclui somente o estado fundamental,  $|\Phi_1\rangle$ , para a aproximação estática, contendo também o estado excitado,  $|\Phi_2\rangle$ , para a aproximação incluindo o acoplamento multicanal, além de todos os canais fechados gerados na descrição do alvo. O orbital de espalhamento  $|\phi_j\rangle$  é descrito utilizando todos os orbitais virtuais provenientes da descrição do alvo, inclusive os ocupados uma vez que não existe a barreira do princípio de exclusão de Pauli. Utilizamos a base [33] mostrada na tabela (5.1) para a descrição do alvo, que é feita através da aproximação Hartree–Fock restrito para o estado fundamental e *IVO* para os estados excitados. Foram calculadas seções de choque para dez distâncias internucleares em torno da distância de equilíbrio da molécula de  $H_2$ , variando entre  $1.14$  e  $2.50a_0$ .

Apresentamos na fig. (5.1) as curvas de seção de choque obtidas com a aproximação estática incluindo efeitos de polarização. Observando esta figura podemos notar que todas as seções de choque apresentam picos relevantes. Como estas estruturas se manifestam independentemente da distância internuclear, podemos concluir que estamos diante de um fenômeno ressonante. Porém, observando a tabela (5.2) perceberemos que a posição da ressonância ocorre para uma energia superior a do *threshold* do estado  $B^1\Sigma_u^+$  para as distâncias internucleares maiores que a de equilíbrio. Ora, o fato de não termos levado em conta a abertura deste canal no processo de espalhamento pode ter originado uma ressonância espúria para estas distâncias internucleares. Portanto, a estratégia foi calcular novamente as seções de choque, entretanto, levando-se em conta a abertura deste canal. Estas seções de choque foram calculadas utilizando a aproximação envolvendo o acoplamento multicanal incluindo efeitos de polarização. Estes resultados estão apresentados na fig. (5.2).

A observação das novas seções de choque obtidas nos mostra que para distâncias internucleares  $R$  menores que aproximadamente  $1.5a_0$  existe a formação de uma ressonância de Feshbach no processo de espalhamento. Porém, notamos que esta ressonância deixa de se manifestar para  $R > 1.5a_0$ . Certamente estes resultados são consequência da abertura do canal inelástico. Estes resultados sugerem, fortemente, que algo está mudando em função de  $R$  neste processo de colisão. Para tentarmos entender esta situação, devemos estudar a curva de potencial da ressonância. Esta curva é obtida a partir das seções de choque obtidas na fig. (5.1) uma vez que

não conseguimos extrair os parâmetros da ressonância para todos os  $R$  a partir da fig. (5.2).

O procedimento para obtenção da curva de potencial da ressonância é exatamente o mesmo realizado para o espalhamento de elétrons, porém utilizamos o  $\Delta(R)$  obtido através da aproximação Hartree–Fock uma vez que não temos dados para comparação.

As curvas de potencial da ressonância juntamente com as que compõem seu estado–pai, os estados  $B^1\Sigma_u^+$  e  $E, F^1\Sigma_g^+$ , são mostradas na fig. (5.3), onde as curvas de potencial dos estados  $B^1\Sigma_u^+$  e  $E, F^1\Sigma_g^+$  também são obtidas, obviamente, com o  $\Delta(R)$  Hartree–Fock.

Observamos nesta figura que para distâncias internucleares menores que aproximadamente a distância internuclear de equilíbrio do alvo existe, de fato, uma ressonância de Feshbach, conforme esperávamos. Porém, para distâncias internucleares um pouco maiores que a de equilíbrio, a curva de energia potencial da ressonância sofre um cruzamento com o estado  $B^1\Sigma_u^+$ , o qual passa a ser um possível canal de decaimento da ressonância. Ora, temos nesta situação a formação de uma ressonância de forma de caroço excitado que pode decair deixando o alvo no estado excitados  $B^1\Sigma_u^+$ . Conseqüentemente, esta ressonância terá um curto tempo de vida e é esta a razão de não conseguirmos observá-la nas seções de choque apresentadas na fig. (5.2).

Os resultados que obtivemos nos indicam que, de fato, não será possível a observação experimental da ressonância de Feshbach. A fig. (3.1) nos auxilia nesta conclusão. Conforme discutido no final do Capítulo 3, quando a ressonância se forma o pacote de onda que se propaga sobre o potencial do estado fundamental do alvo é excitado verticalmente para a superfície de potencial da molécula metaestável  $H_2^-$  numa região onde o potencial é repulsivo. Conseqüentemente, ao se propagar para a direita, onde o canal  $B^1\Sigma_u^+$  torna-se um possível canal de decaimento para a ressonância, faz com que sua probabilidade de decaimento aumente muito uma vez que seu tempo de vida diminua enormemente já que o pósitron, nesta situação, pode ser ejetado deixando a molécula neste estado excitado. Este fato possivelmente justifica a razão dos professores Buckman, Surko e colaboradores não terem conseguido observar experimentalmente esta ressonância [17].

Uma vez que não é possível fazer uma regressão das seções de choque obtidas na fig. (5.2), não podemos resolver vibracionalmente este espalhamento através do método proposto neste estudo.

Um último comentário se faz necessário sobre a fig. (5.2). Podemos notar que as seções de choque para as distâncias internucleares  $R=2.0952, 2.1152$  e  $2.5067a_0$  sofrem um grande aumento

em sua magnitude, fugindo do padrão das demais curvas referentes às distâncias internucleares maiores que  $R > 1.4a_0$ . A seção de choque para  $R=2.0952a_0$  dá um salto em relação à curva referente à  $R=1.9041a_0$ . Já a curva para  $R=2.1152a_0$  tem sua magnitude menor que a apresentada na curva referente à  $R=2.0952a_0$ . A seção de choque para  $R=2.3067a_0$  parece apresentar tendência para se normalizar, mas o aumento anormal volta a acontecer para  $R=2.5067a_0$ . Provavelmente este fato está relacionado à instabilidades numéricas geradas devido à dependências lineares ocorridas na base utilizada para expansão da função de onda de espalhamento. Não nos preocupamos, neste estudo, em tentar corrigir este aspecto uma vez que o “desaparecimento” da ressonância de Feshbach certamente não está relacionado a este fato. O crescimento abrupto manifestado nas seções de choque para distâncias internucleares maiores que  $1.3867a_0$  é devido a energia do póstron situar-se muita próxima a do *threshold* do estado  $E, F^1\Sigma_g^+$ , uma vez que o mesmo comportamento manifesta-se também nas seções de choque inelásticas, conforme podemos verificar na fig. (5.4). O *threshold* deste estado está mostrado na tabela (5.2).

Tabela 5.1: *Conjunto de Funções de Base Gaussianas Cartesianas utilizada para descrição do alvo no espalhamento de póstrons [33].*

Centro	Tipo	Expoente	Coefficiente
H	<i>s</i>	48.44790	1.00000
H	<i>s</i>	7.283460	1.00000
H	<i>s</i>	1.651390	1.00000
H	<i>s</i>	0.462447	1.00000
H	<i>s</i>	0.145885	1.00000
H	<i>s</i>	0.070000	1.00000
H	<i>s</i>	0.035000	1.00000
H	<i>p</i>	1.500000	1.00000
H	<i>p</i>	0.500000	1.00000
H	<i>p</i>	0.250000	1.00000
H	<i>p</i>	0.125000	1.00000

Tabela 5.2: *Posição da ressonância e threshold dos canais  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $E, F^1\Sigma_g^+$ , para as diversas distâncias internucleares estudadas.*

$R$ ( $a_0$ )	$\bar{\epsilon}_r(R)$ (eV)	$B^1\Sigma_u^+$ (eV)	$E, F^1\Sigma_g^+$ (eV)
1.1415	13.86	14.08	14.25
1.2215	13.48	13.65	13.89
1.3867	12.76	12.82	13.19
1.5518	12.13	12.05	12.57
1.7219	11.53	11.35	12.01
1.9041	10.98	10.65	11.47
2.0952	10.44	9.99	10.97
2.1152	10.41	9.92	10.93
2.3067	9.94	9.33	10.49
2.5067	9.48	8.77	10.09

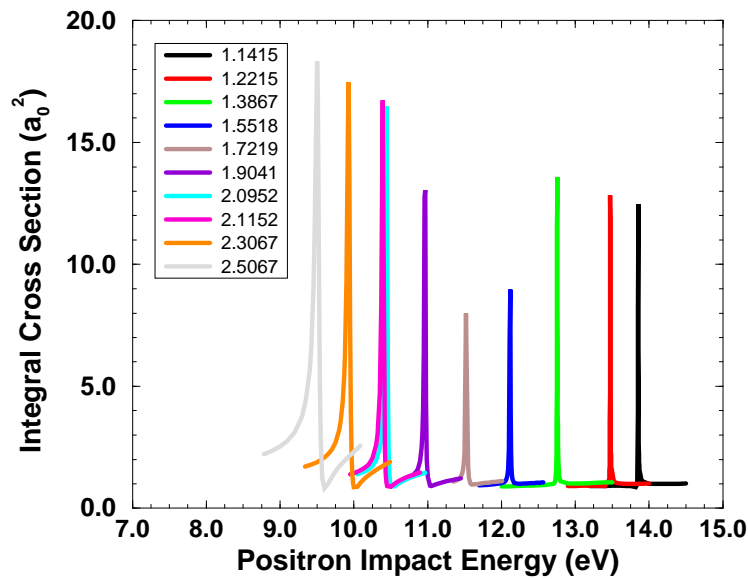


Figura 5.1: *Seções de choque integrais calculadas para diversas distâncias internucleares para o espalhamento elástico de póstrons. (A unidade utilizada na legenda é  $a_0$ .)*

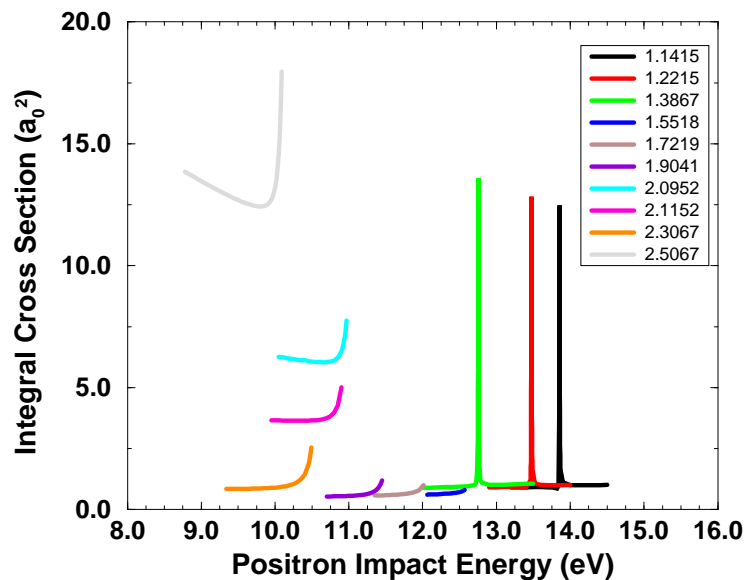


Figura 5.2: *Seções de choque integrais calculadas para diversas distâncias internucleares para o espalhamento elástico de pósitrons, obtidas na aproximação envolvendo o acoplamento multicanal incluindo efeitos de polarização. (A unidade utilizada na legenda é  $a_0$ .)*

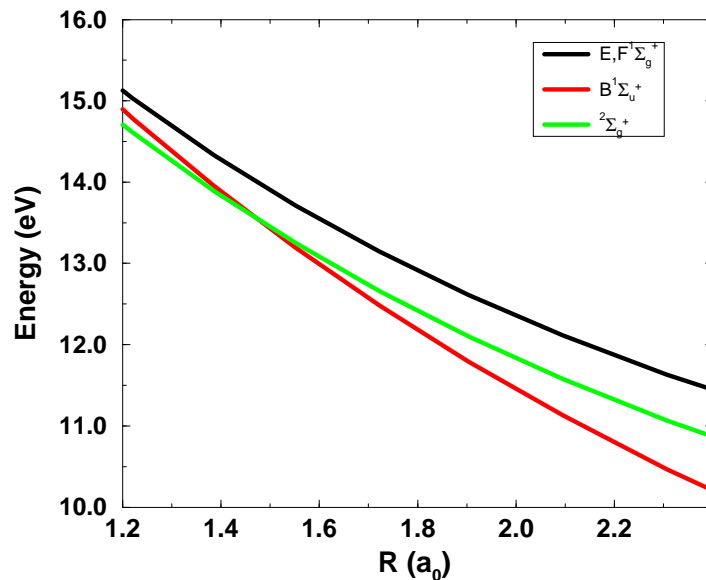


Figura 5.3: *Curvas de energia potencial:  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $E, F^1\Sigma_g^+$  e  $^2\Sigma_g^+ - H_2^-$ .*

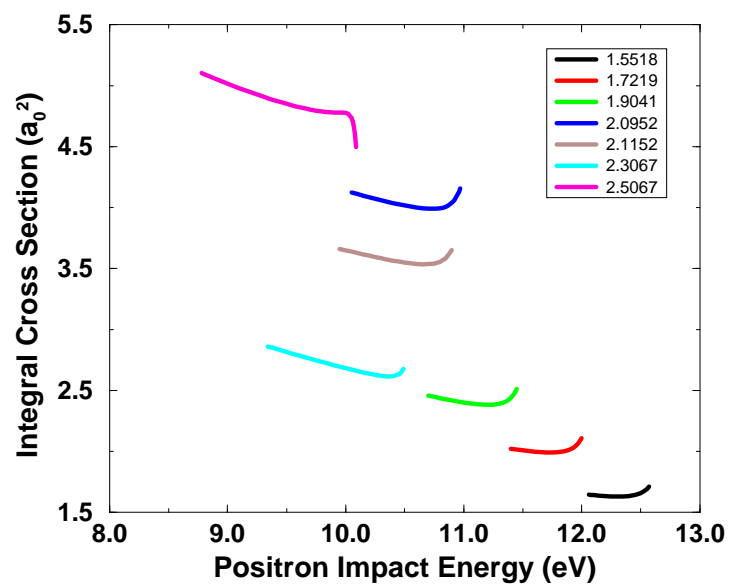


Figura 5.4: *Seções de choque integrais para as distâncias internucleares  $R > 1.3867a_0$  para o espalhamento inelástico de póstrons. (A unidade utilizada na legenda é  $a_0$ .)*

## Capítulo 6

# Conclusões e Perspectivas Futuras

### 6.1 Conclusões

No que se refere ao espalhamento de elétrons, podemos considerar que os resultados obtidos são bastante razoáveis uma vez que a ferramenta utilizada para a obtenção das seções de choque vibracionalmente resolvidas foi construída fazendo uso de muitas aproximações, desde Bohr–Oppenheimer até aquelas utilizadas para simplificar o problema não–local, complexo e dependente da energia com o qual nos deparamos.

Este é um problema de difícil solução teórica, o qual possui poucos dados teóricos disponíveis na literatura. Bardsley e Wadehra [41] resolveram este problema porém utilizando uma curva de potencial da ressonância estimada semi–empiricamente, uma vez que não dispunham de um método de espalhamento que pudesse tratar o acoplamento eletrônico multicanal. Por outro lado, Stibbe e Tennyson [34] levantaram curvas de potencial *ab initio* utilizando uma técnica bem mais sofisticada que a utilizada por nós, onde correlacionaram o alvo e o composto elétron–H<sub>2</sub>, porém não fizeram a resolução vibracional da ressonância.

Uma das razões de possuir difícil solução teórica está relacionada com o fato deste ser um problema que não pode ser resolvido utilizando potenciais modelos já que estes métodos reduzem o problema eletrônico original de  $(N + 1)$ –corpos a um problema de uma partícula submetida ao potencial estabelecido pelo estado fundamental do alvo. Portanto, potenciais modelos são incapazes de descrever fenômenos de muitos corpos, como é o caso de ressonâncias de Feshbach, pois são problemas que exigem a descrição de diferentes estados eletrônicos do alvo, não

estando, de forma alguma, ao alcance de potenciais modelos. Ressonâncias de Feshbach devem ser descritas por métodos multicanais uma vez que tais métodos fazem uso de funções de onda de muitos corpos. Além deste aspecto, podemos também mencionar o fato que ressonâncias necessitam ser resolvidas vibracionalmente utilizando—se aproximações que vão além da aproximação adiabática, sendo necessário, por exemplo, o uso de aproximações tais como o Potencial Complexo Local ou até mesmo aproximações não—locais.

Diante destes fatos e considerando as duas grandes limitações da aproximação que utilizamos para resolver o problema proposto, que são a violação da Lei de *Threshold* de Wigner [ $\Gamma(R, k) = \Gamma(R, k_r)$ ] bem como a determinação das larguras parciais, podemos dizer que os resultados obtidos são coerentes, ou seja, a boa concordância dos níveis vibracionais da ressonância é uma consequência da boa descrição da parte real do potencial complexo, enquanto a falha nas magnitudes das seções de choque vibracionalmente resolvidas certamente está relacionada com as limitações da nossa aproximação. Em função disto, acreditamos estar no caminho certo rumo à construção de uma ferramenta *ab initio* que incorpore a dinâmica nuclear na solução do problema de espalhamento ressonante, ou seja, uma aproximação mais sofisticada que a aproximação adiabática.

No que se refere ao espalhamento de pósitrons, embora não pudemos resolvê—lo vibracionalmente devido à limitação da aproximação local, os resultados obtidos a partir da aproximação de núcleos—fixos para diversas distâncias internucleares do alvo nos indicam um entendimento para a não observação experimental da ressonância de Feshbach neste sistema, a qual havia sido prevista por nosso grupo em 2001.

## 6.2 Perspectivas Futuras

A sequência deste estudo deverá incluir desde um aprimoramento na descrição do alvo, onde poderemos utilizar, por exemplo, o método CI (*configuration interaction*), até a implementação de uma aproximação semi—local, pelo menos inicialmente, para a obtenção das seções de choque vibracionalmente resolvidas. A diferença entre esta aproximação e a local que utilizamos é que esta leva em conta a dependência em energia da largura de decaimento, passando a respeitar a Lei de *Threshold* de Wigner. Trevisan *et al.* [42] utilizaram um método no qual a Lei de *Threshold* de Wigner não é violada. Ou seja, neste método ao invés de se definir  $\phi_{\nu_i}$  tal como



fizemos no Capítulo 3, isto é:

$$\phi_{\nu_i}(\vec{R}) \equiv \left(\frac{\pi}{k_i}\right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R), \quad (6.1)$$

é definida a seguinte expressão:

$$\phi_{\nu_i}(\vec{R}) \equiv \gamma^{l+1/2} \left(\frac{\pi}{k_i}\right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R), \quad (6.2)$$

onde  $\gamma$  é igual a  $k/k(R)$  se  $k < k(R)$ , ou igual a 1 caso contrário.  $k$  é o momento da partícula incidente e  $k(R)$  é o momento relacionado à energia para a qual a ressonância ocorre. Ou seja, este método envolve a introdução de uma função *ad hoc* no cálculo da função de onda nuclear da ressonância tendo como intenção respeitar a Lei de Wigner.

Temos também como objetivo aprender a determinar a componente discreta da ressonância  $|\psi_r\rangle$ . Desta forma estaremos aptos não somente a calcular as larguras parciais como também poderemos calcular seções de choque vibracionalmente resolvidas através da expressão (4.4).

Existem alguns trabalhos recentes na literatura os quais apresentam um procedimento para calcular a componente discreta da ressonância [43, 44]. Entretanto, estes procedimentos não são universais, podendo ser aplicados somente para o método da Matriz-R [45].

Um outro objetivo para o prosseguimento deste trabalho é fazer a implementação do código que nos permitirá calcular a fase para um espalhamento inelástico. Desta forma, teremos mais uma maneira para obtermos as larguras parciais de decaimento além de ser mais uma opção para o cálculo de seções de choque obtidas na aproximação de núcleos-fixos.

A caracterização do estado ressonante nos permite não somente calcular seções de choque para um espalhamento ressonante como também pode ser importante no entendimento de processos dissociativos. Conseqüentemente, temos também como objetivo estudar dissociação. Um primeiro problema a ser atacado é exatamente resolver vibracionalmente a ressonância estudada no espalhamento de elétrons no canal inelástico,  $B^1\Sigma_u^+$ , que é um canal dissociativo.

Quanto ao espalhamento de pósitrons, temos também a intenção de resolvê-lo vibracionalmente. Para tanto, será necessário a utilização de uma aproximação mais sofisticada do que a utilizada neste estudo. Inventar uma maneira para calcular a componente discreta da ressonância é uma das possíveis formas de se resolver este problema.

# Apêndice A

## O Método Multicanal de Schwinger

### A.1 Demonstração da Forma Bilinear do Princípio Variacional de Schwinger

Escrevendo a equação de Lippmann–Schwinger, eq. (2.8), na representação das coordenadas e analisando-a no limite assintótico  $r_{N+1} \rightarrow \infty$ , ao compararmos o resultado obtido com a eq. (2.6) concluímos que [19]:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle \quad (\text{A.1})$$

e

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_{\alpha'}} \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Utilizando a eq. (2.10) podemos reescrever a eq. (A.2) da seguinte forma:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Se somarmos as amplitudes de espalhamento dadas pelas eqs. (A.1) e (A.2) e subtraírmos a eq. (A.3), obtemos:

$$f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}_{\alpha'}} = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_\alpha} | V | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_{\alpha'}} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_{\alpha'}}^{(+)} \rangle], \quad (\text{A.4})$$

que é uma expressão exata uma vez que  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} + f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} - f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha} = f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha}$ . Esta é a expressão que queríamos demonstrar.

## A.2 Condição sobre os operadores $A^{(\pm)}$

Ao tomarmos variações arbitrárias, em torno dos valores exatos, do *bra*  $\langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} |$  e do *ket*  $|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(+)}\rangle$  na eq. (2.16), e impondo a estabilidade variacional sobre o funcional  $f_{\vec{k}_\alpha, \vec{k}'_\alpha}$ , obtemos as seguintes expressões, respectivamente:

$$A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}'_\alpha}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}'_\alpha}\rangle \quad (\text{A.5})$$

e

$$\langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)}|A^{(+)} = \langle S_{\vec{k}_\alpha}^-|V \implies A^{(+)\dagger}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(+)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^-\rangle. \quad (\text{A.6})$$

A eq. (A.5) corresponde à equação de Lippmann–Schwinger com a condição de contorno (+), porém para que a eq. (A.6) seja a correspondente com a condição de contorno (–) é necessário que a condição sobre os operadores  $A^{(\pm)}$ , expressa pela eq. (2.17), seja satisfeita. Ou seja, a imposição da condição estacionária sobre a equação (2.16) só levará às corretas equações de espalhamento, eq. (2.10), se a eq. (2.17) for satisfeita.

## A.3 Expressões para o operador $A^{(\pm)}$

A projeção da equação de Lippmann–Schwinger (2.8) no espaço  $P$ , dado pela eq. (2.18), faz com que a função de Green acople apenas os canais energeticamente acessíveis, ou seja:

$$P|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = P|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + PG_0^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{A.7})$$

onde  $P|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = |S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle$  visto que o canal elástico é sempre aberto;  $G_P^{(\pm)} \equiv PG_0^{(\pm)}$  é a função de Green projetada no espaço  $P$ , dada por:

$$G_P^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_m^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_m \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_m|}{\frac{k_m^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (\text{A.8})$$

Multiplicando a eq. (A.7) por  $V$ , obtemos:

$$VP|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^-\rangle + VG_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{A.9})$$

ou ainda:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^-\rangle, \quad (\text{A.10})$$

onde:

$$A^{(\pm)} = VP - VG_P^{(\pm)}V. \quad (\text{A.11})$$

Embora estejamos agora com um operador  $A^{(\pm)}$  composto por uma função de Green adequada para ser implementada computacionalmente, a eq. (A.11) não satisfaz a condição expressa na eq. (2.17), a menos que os operadores  $V$  e  $P$  comutem, o que, em geral, não acontece.

A fim de contornar este problema, vamos recuperar a informação física que foi omitida ao empregarmos o projetor  $P$  em nosso problema. Recorramos à equação de Schrödinger (2.5), reescrita da seguinte maneira:

$$(E - H)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{A.12})$$

ou ainda:

$$(E - H)[aP + (1 - aP)]|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{A.13})$$

onde  $a$  é um parâmetro a ser determinado.

Uma vez que

$$aP + (1 - aP) = 1, \quad \forall a \in \mathbf{C}, \quad (\text{A.14})$$

isto significa que a eq. (A.13) contém toda a informação física pertinente ao problema.

Após manipulação algébrica da eq. (A.13) chegamos ao seguinte resultado<sup>1</sup>:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^-\rangle, \quad (\text{A.15})$$

---

<sup>1</sup>Ver seção A.4, para detalhes da álgebra.

onde

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (\text{A.16})$$

com  $\hat{H} \equiv (E - H)$ .

Esta equação respeitará a condição imposta na eq. (2.17) se o elemento de matriz envolvendo o operador  $A^{(\pm)}$  for realizado entre funções quadraticamente integráveis. Neste caso, a validade da eq. (2.17) é independente do valor do parâmetro  $a$ . Porém, a função de onda de espalhamento não é quadraticamente integrável, por definição. Mas como  $V$  é um operador de curto alcance, nosso problema se concentra somente sobre o operador  $\frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right]$ , que é não-hermitiano pois carrega o operador energia cinética da partícula incidente. Podemos nos livrar deste problema através da definição do parâmetro  $a$ , escolhendo-o de forma a anular elementos de matriz envolvendo este operador, ou seja:

$$\langle \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(-)} | \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(+)} \rangle = 0. \quad (\text{A.17})$$

Pode ser mostrado que o parâmetro  $a$  deve ser igual a  $(N + 1)$  para o espalhamento de elétrons, onde  $N$  é o número de elétrons do centro espalhador, enquanto para o espalhamento de pósitrons, deve ser igual a 1 [46]. Desta forma, a estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento estará garantida.

Ao substituírmos na eq. (A.16) os valores convenientes para o parâmetro  $a$ , obtemos as seguintes expressões:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{N+1} \left[ \hat{H} - \frac{N+1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (\text{A.18})$$

e

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \left[ \hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) \right], \quad (\text{A.19})$$

onde a expressão (A.18) é válida para o espalhamento de elétrons, enquanto (A.19), para o espalhamento de pósitrons.

A expressão (A.19) ainda pode ser escrita da forma simplificada<sup>2</sup>:

---

<sup>2</sup>Demonstração na seção A.5.

$$A^{(\pm)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(\pm)}V, \quad (\text{A.20})$$

onde  $Q$  é um operador de projeção que opera sobre o espaço de canais fechados.

## A.4 Demonstração da expressão (A.16)

Seja  $\hat{H} \equiv (E - H) = (E - H_0 - V) \equiv \hat{H}_0 - V$ . Notando que  $[P, \hat{H}_0] = 0$ , podemos escrever a eq. (A.12) como:

$$\hat{H}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = (\hat{H}_0 - V)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{A.21})$$

Inserindo o operador  $P$  nesta expressão, obtemos:

$$\begin{aligned} \hat{H}P|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= (\hat{H}_0 - V)P|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \\ &= \left[ \left( \frac{\hat{H}_0P + P\hat{H}_0}{2} \right) - VP \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

Substituindo a eq. (A.7) na eq. (A.13), encontramos:

$$\hat{H} \left[ a \left( |S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right) + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right] = 0, \quad (\text{A.23})$$

que ainda pode ser escrita como:

$$(\hat{H}_0 - V) \left[ a \left( |S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right) + (1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle \right] = 0, \quad (\text{A.24})$$

ou ainda:

$$a\hat{H}_0|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle - aV|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle + a\hat{H}_0G_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle - aVG_P^{(\pm)}V|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle + \hat{H}(1 - aP)|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0. \quad (\text{A.25})$$

Como:

$$\begin{aligned} H_0|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle &= (H_N + T_{N+1})|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = \\ &= \left( \varepsilon_r + \frac{k_\alpha^2}{2} \right) |S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle = E|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.26})$$

temos:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle &= (E - H_0) |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle = \\ &= (E - E) |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle = 0 . \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

O terceiro termo do lado esquerdo da eq. (A.25) pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} a\hat{H}_0 G_P^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle &= a(E - H_0) P G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle = \\ &= a(E - H_0) \frac{P}{E - H_0} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle = \\ &= aPV |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

Substituindo as eqs. (A.27) e (A.28) na eq. (A.25), obtemos:

$$-aV |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle + aPV |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle - aV G_P^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle + \hat{H} (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle = 0 , \quad (\text{A.29})$$

que pode ser reescrita como:

$$\left[ PV - V G_P^{(\pm)} V + \hat{H} \left( \frac{1}{a} - P \right) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle = V |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle . \quad (\text{A.30})$$

Como  $\hat{H} = \hat{H}_0 - V$ , obtemos para a eq. (A.30):

$$\begin{aligned} \left[ PV - V G_P^{(\pm)} V + (\hat{H}_0 - V) \left( \frac{1}{a} - P \right) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle &= V |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle \\ \left( PV - V G_P^{(\pm)} V + \frac{\hat{H}}{a} - \hat{H}_0 P + VP \right) |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle &= V |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

Como  $[\hat{H}_0, P] = 0$ , a eq. (A.31) resulta no seguinte:

$$\left[ PV + VP - V G_P^{(\pm)} V + \frac{\hat{H}}{a} - \frac{1}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)} \rangle = V |S_{\vec{k}_\alpha}^- \rangle , \quad (\text{A.32})$$

que ainda pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned}
 \left[ PV + VP - VG_P^{(\pm)}V + \frac{\hat{H}}{a} - \frac{1}{2} (\hat{H}P + VP + P\hat{H} + PV) \right] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= \\
 &= V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle \\
 \left\{ PV + VP - \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right\} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle &= \\
 &= V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle,
 \end{aligned} \tag{A.33}$$

ou ainda:

$$\left\{ \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] \right\} |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle. \tag{A.34}$$

Finalmente:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\vec{k}_\alpha}^{\pm}\rangle, \tag{A.35}$$

onde:

$$A^{(\pm)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(\pm)}V + \frac{1}{a} \left[ \hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \tag{A.36}$$

que é a expressão que queríamos demonstrar.

## A.5 Expressão Simplificada para o Operador $A^{(\pm)}$ para o Caso de Espalhamento de Pósitrons

Para o espalhamento de pósitrons a eq. (A.13) é dada por:

$$\hat{H} [P + (1 - P)] |\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = 0, \tag{A.37}$$

onde podemos definir  $(1 - P) \equiv Q$  que nada mais é do que o espaço complementar a  $P$ .

Utilizando, então, a definição para  $Q$ , as identidades  $P^2 = P$  e  $[\hat{H}_0, P] = 0$ , podemos escrever:



$$\begin{aligned}
 \hat{H} - \frac{1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) &= (P+Q) \hat{H} (P+Q) - \frac{1}{2} [(P+Q) \hat{H}P + P\hat{H} (P+Q)] \\
 &= P\hat{H}P + P\hat{H}Q + Q\hat{H}P + Q\hat{H}Q - \frac{1}{2} (P\hat{H}P + Q\hat{H}P + P\hat{H}P + P\hat{H}Q) \\
 &= \frac{1}{2} P\hat{H}Q + \frac{1}{2} Q\hat{H}P + Q\hat{H}Q \\
 &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2} [P(\hat{H}_0 - V)Q + Q(\hat{H}_0 - V)P] \\
 &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2} (P\hat{H}_0Q - PVQ + Q\hat{H}_0P - QVP) \\
 &= Q\hat{H}Q + \frac{1}{2} (\hat{H}_0PQ - PVQ + QP\hat{H}_0 - QVP) \\
 &= Q\hat{H}Q - \frac{1}{2} (PVQ + QVP) , \tag{A.38}
 \end{aligned}$$

onde utilizamos o fato que  $Q$  e  $P$  são operadores ortogonais.

Por outro lado:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} (PV + VP) &= \frac{1}{2} [PV(P+Q) + (P+Q)VP] \\
 &= \frac{1}{2} (PVP + PVQ + PVP + QVP) \\
 &= PVP + \frac{1}{2} (PVQ + QVP) . \tag{A.39}
 \end{aligned}$$

Utilizando (A.38) e (A.39) podemos reescrever (A.19) como:

$$A^{(\pm)} = PVP + \frac{1}{2} (PVQ + QVP) - VG_P^{(\pm)}V + Q\hat{H}Q - \frac{1}{2} (PVQ + QVP) , \tag{A.40}$$

ou ainda:

$$A^{(\pm)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(\pm)}V , \tag{A.41}$$

conforme queríamos demonstrar.

## Apêndice B

# Potencial Complexo Local: detalhes algébricos

### B.1 Teoria de Espalhamento por Dois Potenciais

A teoria de espalhamento por dois potenciais torna-se uma teoria útil quando sabemos lidar com parte do potencial envolvido no problema de interesse.

Considerando que o problema a ser estudado seja entre uma partícula incidente que colide com a molécula de  $H_2$ , que está num estado vibracional  $\nu_i$ , podemos representar esta situação através da equação de Schrödinger:

$$(H_0 + V)|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = E|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.1})$$

onde  $H_0$  é o Hamiltoniano do problema sem interação,  $V$ , o potencial de interação entre a partícula incidente e o alvo,  $|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ , a função de onda total de espalhamento e  $E$ , a energia total do sistema.

Consideremos que o potencial  $V$  pode ser escrito como a soma de um potencial  $V_0$  juntamente com um potencial  $V_1$ , onde  $V_0$  é a parcela de  $V$  que assumimos saber resolver o problema, enquanto  $V_1$  é a parcela que incorpora toda nossa ignorância com respeito à solução do problema associada ao Hamiltoniano  $H = (H_0 + V)$ . Sendo assim, a eq. (B.1) pode ser reescrita como:

$$[E - (H_0 + V_0)]|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = V_1|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{B.2})$$

A solução geral deste problema pode ser obtida através da equação de Lippmann–Schwinger, isto é:

$$|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle + G_{\text{hom}}^{(\pm)} V_1 |\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.3})$$

onde  $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ , uma solução do problema homogêneo associada ao Hamiltoniano  $(H_0 + V_0)$ , e  $G_{\text{hom}}^{(\pm)}$ , o operador de Green, são dados por<sup>1</sup>:

$$|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle + G_{\text{hom}}^{(\pm)} V_0 |\Phi_{\nu_i}\rangle, \quad (\text{B.4})$$

e

$$G_{\text{hom}}^{(\pm)} = \frac{1}{E - (H + V_0)}. \quad (\text{B.5})$$

Lembrando que a amplitude de espalhamento é o elemento de matriz do potencial entre a função de onda do problema sem qualquer interação, neste caso  $|\Phi_{\nu_i}\rangle$ , e a função de onda espalhada,  $|\Psi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ , podemos escrever:

$$f_{\nu_i, \nu_f} = -\frac{1}{2\pi} [\langle \Phi_{\nu_i} | V_0 | \Psi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle + \langle \Phi_{\nu_i} | V_1 | \Psi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle]. \quad (\text{B.6})$$

Se substituirmos no primeiro termo da direita da eq. (B.6) a eq. (B.3), e no segundo, a eq. (B.4), encontramos:

$$f_{\nu_i, \nu_f} = -\frac{1}{2\pi} [\langle \Phi_{\nu_i} | V_0 | \chi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle + \langle \chi_{\nu_i}^{(\mp)} | V_1 | \Psi_{\nu_f}^{(\pm)} \rangle], \quad (\text{B.7})$$

Portanto, a teoria de espalhamento por dois potenciais nos ensina que ao depararmos com uma equação de Schrödinger tal como a dada na eq. (B.2), onde sabemos resolver o problema envolvendo parte do potencial, a amplitude de espalhamento será dada por uma expressão como a eq. (B.7).

---

<sup>1</sup>Ver seção B.2 para demonstração da solução  $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$ .

## B.2 A Solução $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$

Seja  $H = (H_0 + V_0)$  o operador Hamiltoniano para um determinado processo de espalhamento. A equação de Schrödinger que descreve este problema é dada por:

$$(H_0 + V_0)|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = E|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.8})$$

onde  $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$  é a função de onda total de espalhamento.

É usual reescrever a eq. (B.8) da seguinte forma:

$$(E - H_0)|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = V_0|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle. \quad (\text{B.9})$$

A solução geral da eq. (B.9) pode ser encontrada lembrando que  $|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle$  pode ser escrita como a soma da solução do problema homogêneo com uma solução particular, isto é:

$$|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\chi_{\text{hom}}\rangle + |\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle + |\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle, \quad (\text{B.10})$$

onde  $|\chi_{\text{hom}}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle$  é uma solução do problema homogêneo, associada ao Hamiltoniano  $H_0$ , enquanto  $|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle$  é uma solução particular.

Lembrando que  $H = (H_0 + V_0)$ , podemos reescrever a eq. (B.9) da seguinte forma:

$$(E - H)|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = 0, \quad (\text{B.11})$$

onde, ao substituir a eq. (B.10), resulta:

$$\begin{aligned} (E - H)(|\Phi_{\nu_i}\rangle + |\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle) &= (E - H)|\Phi_{\nu_i}\rangle + (E - H)|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = 0 \implies \\ (H_0 - E)|\Phi_{\nu_i}\rangle + V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle + (H - E)|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Visto que  $H_0|\Phi_{\nu_i}\rangle = E|\Phi_{\nu_i}\rangle$ , temos que  $(E - H_0)|\Phi_{\nu_i}\rangle = 0$ . Desta forma, a eq. (B.12) fica como:

$$(E - H)|\chi_{\text{scat}}^{(\pm)}\rangle = V_0|\Phi_{\nu_i}\rangle \quad (\text{B.13})$$

com solução dada por:

$$|\chi_{scat}^{(\pm)}\rangle = \frac{1}{E - H} V_0 |\Phi_{\nu_i}\rangle \equiv G^{(\pm)} V_0 |\Phi_{\nu_i}\rangle . \quad (\text{B.14})$$

Substituindo a eq. (B.14) na eq. (B.10), finalmente, obtemos:

$$|\chi_{\nu_i}^{(\pm)}\rangle = |\Phi_{\nu_i}\rangle + G^{(\pm)} V_0 |\Phi_{\nu_i}\rangle , \quad (\text{B.15})$$

onde  $G^{(\pm)}$  é o operador de Green associado ao Hamiltoniano  $(H_0 + V_0)$ . Esta é a equação que queríamos demonstrar.

### B.3 Obtenção da equação para $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$

Lembrando que  $(\mathcal{Q} + \mathcal{P}) = 1$ , podemos escrever a equação de Schrödinger dada pela eq. (3.5) como:

$$H(\mathcal{Q} + \mathcal{P})|\Psi_{\vec{k}_{\nu_i}}(r, R)\rangle = E|\Psi_{\vec{k}_{\nu_i}}(r, R)\rangle , \quad (\text{B.16})$$

onde  $H = [H_{el}(r, R) + K_R]$ .

Se projetarmos a eq. (B.16) sobre os espaços  $\mathcal{P}$  e  $\mathcal{Q}$  obteremos, respectivamente:

$$(E - H)_{\mathcal{P}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}(r, R)\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}|\Psi_{\mathcal{Q}}(r, R)\rangle \quad (\text{B.17})$$

$$(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}|\Psi_{\mathcal{Q}}(r, R)\rangle = H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}(r, R)\rangle . \quad (\text{B.18})$$

onde as eqs. (B.17) e (B.18) formam um conjunto de equações acopladas em  $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$  e  $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ .

Como nosso objetivo é encontrar uma equação para  $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ , devemos encontrar uma solução de  $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ .

Utilizando a eq. (B.18), obtemos a seguinte solução geral para  $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ :

$$|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = \frac{1}{(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}} H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} |\Psi_{\mathcal{P}}\rangle , \quad (\text{B.19})$$

que coincide com uma solução particular uma vez que a única solução homogênea associada à  $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$  é nula.

Substituindo a eq. (B.19) na eq. (B.17), obtemos a seguinte expressão:

$$(E - H)_{\mathcal{P}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} \frac{1}{(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}} H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} |\Psi_{\mathcal{P}}\rangle, \quad (\text{B.20})$$

que pode ser reescrita como:

$$[E - (H_0^{\mathcal{P}\mathcal{P}} + V_{\mathcal{P}\mathcal{P}})]|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} \frac{1}{(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}}} H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} |\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle, \quad (\text{B.21})$$

onde  $H_{\mathcal{P}\mathcal{P}} = (H_0^{\mathcal{P}\mathcal{P}} + V_{\mathcal{P}\mathcal{P}})$ . Esta é a equação que queríamos demonstrar.

## B.4 Detalhes da álgebra para a obtenção da equação para $\xi_{\nu_i}(R)$

Como temos interesse em obter uma informação relacionada à ressonância, que é a obtenção de  $\xi_{\nu_i}(R)$ , devemos buscar uma equação para  $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ .

Então, retomemos ao conjunto de equações acopladas, eqs. (B.17) e (B.18), para obter uma solução, através de (B.17), para  $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ , isto é:

$$|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = |\Psi_{\mathcal{P}}^0\rangle + \frac{1}{(E - H)_{\mathcal{P}\mathcal{P}}} H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle. \quad (\text{B.22})$$

Substituindo a eq. (B.22) em (B.18), encontramos:

$$(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} (|\Psi_{\mathcal{P}}^0\rangle + G_{\mathcal{P}} H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle), \quad (\text{B.23})$$

onde  $G_{\mathcal{P}}$ , definido por:

$$G_{\mathcal{P}} = \frac{1}{(E - H)_{\mathcal{P}\mathcal{P}}}, \quad (\text{B.24})$$

é o operador de Green associado ao Hamiltoniano  $H_{\mathcal{P}\mathcal{P}}$ .

Utilizando a eq. (3.9), podemos escrever (B.23) como:

$$(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} |\psi_r(r; R)\rangle |\xi_{\nu_i}(R)\rangle = H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} (|\Psi_{\mathcal{P}}^0\rangle + G_{\mathcal{P}} H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\psi_r(r; R)\rangle |\xi_{\nu_i}(R)\rangle). \quad (\text{B.25})$$

Projetando a eq. (B.25) sobre  $\langle \psi_r(r; R)|$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_r(r; R) | (E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} | \psi_r(r; R) \rangle | \xi_{\nu_i}(R) \rangle &= \\
 &= \langle \psi_r(r; R) | H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} | \Psi_{\mathcal{P}}^0(r; R) \rangle + \langle \psi_r(r; R) | H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} G_{\mathcal{P}} H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} | \psi_r(r; R) \rangle | \xi_{\nu_i}(R) \rangle .
 \end{aligned} \tag{B.26}$$

Lembrando que  $|\psi_r(r; R)\rangle$  é um estado normalizado e utilizando as eqs. (3.6) e (3.7), podemos escrever para (B.26):

$$\begin{aligned}
 [E - \varepsilon_r(R) - K_R] | \xi_{\nu_i}(R) \rangle &= \\
 \langle \psi_r(r; R) | H_{e_l} | \Psi_{\mathcal{P}}^0(r; R) \rangle + \langle \psi_r(r; R) | H_{e_l} \mathcal{P} G_{\mathcal{P}} \mathcal{P} H_{e_l} | \psi_r(r; R) \rangle | \xi_{\nu_i}(R) \rangle .
 \end{aligned} \tag{B.27}$$

A fim de resolver a eq. (B.27) é necessário fazermos uma representação espectral do operador de Green  $G_{\mathcal{P}}$ . Para tanto a base conveniente a ser utilizada, de acordo com a definição dada pela eq. (B.24), é aquela que diagonaliza o Hamiltoniano  $H_{\mathcal{P}\mathcal{P}}$ . O subespaço vetorial determinado por  $H_{\mathcal{P}\mathcal{P}}$  é dado pelo produto dos auto-estados de  $T_{N+1}$  e  $H_N^{\mathcal{P}\mathcal{P}} \equiv (H_N + V_{\mathcal{P}\mathcal{P}})$ , isto é:

$$\begin{aligned}
 1_{H_{\mathcal{P}\mathcal{P}}} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu}^{\int} \int d^3k | \Psi_{\mathcal{P}}^0 \rangle \langle \Psi_{\mathcal{P}}^0 | \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu}^{\int} \int d^3k | \psi_{\vec{k}_{\nu}}^{-} X_{\nu} \rangle \langle X_{\nu} \psi_{\vec{k}_{\nu}}^{-} | .
 \end{aligned} \tag{B.28}$$

Inserindo a eq. (B.28) em (B.27), e reescrevendo-a na representação das coordenadas, após manipulação algébrica apresentada na seção (B.5), obtemos a seguinte expressão não-local, complexa e dependente da energia para  $\xi_{\nu_i}(R)$ :

$$\begin{aligned}
 [E - \varepsilon_r(R) - K_R] \xi_{\nu_i}(R) &= U_{\vec{k}_{\nu_i}}^{-}(R) X_{\nu_i}(R) \\
 &+ \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu}^{\int} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{\kappa'} k' \frac{U_{\vec{k}'_{\nu}}(R) X_{\nu}(R)}{E - E'_{\nu}} \int dR' U_{\vec{k}'_{\nu}}^*(R') X_{\nu}^*(R') \xi_{\nu_i}(R') \\
 &- \frac{i\pi}{(2\pi)^3} \sum_{\nu}^{\int} \int d\Omega_{\kappa} k U_{\vec{k}_{\nu}}^{-}(R) X_{\nu}(R) \int dR' U_{\vec{k}_{\nu}}^*(R') X_{\nu}^*(R') \xi_{\nu_i}(R') ,
 \end{aligned} \tag{B.29}$$

onde  $\wp$  é o valor principal de Cauchy.

Então, utilizando as aproximações (i) e (ii) citadas no Capítulo 3, obtemos a seguinte expressão para (B.29):

$$\begin{aligned}
 [E - \varepsilon_r(R) - K_R] \xi_{\nu_i}(R) &= U_{\vec{k}_{\nu_i}}(R) X_{\nu_i}(R) \\
 &+ \left\{ \frac{1}{2\pi} \wp \int dE'_\nu \left[ \frac{\Gamma(R, k')}{E - E'_\nu} \right] - \frac{i}{2} \Gamma(R, k_\nu) \right\} \xi_{\nu_i}(R), \quad (\text{B.30})
 \end{aligned}$$

onde  $\Gamma$  é definido por:

$$\Gamma(R, k) \equiv 2\pi \int d\Omega_k \frac{k}{(2\pi)^3} |U_{\vec{k}_\nu}(R)|^2. \quad (\text{B.31})$$

Uma vez que o problema vibracional pode ser desacoplado da distribuição angular, vamos tomar uma média sobre  $\hat{k}_{\nu_i}$ , isto é:

$$\begin{aligned}
 U_{\vec{k}_{\nu_i}}(R) &= e^{i\delta(R)} U_{E_{\nu_i}}(R) \equiv e^{i\delta(R)} \left[ \frac{1}{4\pi k} \int \Omega_{k_i} k_i |U_{\vec{k}_{\nu_i}}(R)|^2 \right]^{1/2} \\
 &= e^{i\delta(R)} \left( \frac{\pi}{k_i} \right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_{\nu_i}) \cong e^{i\delta(R)} \left( \frac{\pi}{k_i} \right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r), \quad (\text{B.32})
 \end{aligned}$$

onde utilizamos a aproximação (iii) expressa no Capítulo 3 para trocar  $k_{\nu_i}$  por  $k_r$ .

Considerando que  $\delta(R)$  depende fracamente de  $R$ , podemos incorporar a fase da eq. (B.32) na função de onda  $\xi_{\nu_i}$ . Então, substituindo a eq. (B.32) em (B.30), obtemos a seguinte expressão:

$$[E - K_R - W(R, k_r)] \xi_{\nu_i}(R) = \left( \frac{\pi}{k_i} \right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R), \quad (\text{B.33})$$

onde  $W(R, k_r)$  é dado por:

$$W(R, k_r) \equiv \bar{\varepsilon}_r(R) - \frac{i}{2} \Gamma(R, k_r), \quad (\text{B.34})$$

com  $\bar{\varepsilon}_r(R)$  definido por:

$$\bar{\varepsilon}_r(R) \equiv \varepsilon_r(R) + \frac{\wp}{2\pi} \int dE' \frac{\Gamma(R, k')}{E - E'}, \quad (\text{B.35})$$

(B.33) é exatamente a expressão que queríamos mostrar.



## B.5 Detalhes da álgebra para obtenção da equação não-local

### (B.29)

Inserindo  $1_{\mathcal{H}\mathcal{P}\mathcal{P}}$ , dado pela eq. (B.28), à esquerda e à direita de  $G_{\mathcal{P}}$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
 G_{\mathcal{P}} &= \frac{1}{E - \mathcal{P}\mathcal{H}\mathcal{P}} = \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^6} \not\int_{\nu'} \not\int_{\nu'} \int d^3k \int d^3k' |\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} \psi_{\vec{k}'\nu'} | \frac{1}{E - \mathcal{P}\mathcal{H}\mathcal{P}} |\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} \psi_{\vec{k}'\nu'} | \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \not\int_{\nu'} \int d^3k' \frac{|\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} \psi_{\vec{k}'\nu'} |}{E - E'_{\nu}}, \tag{B.36}
 \end{aligned}$$

onde  $E'_{\nu} = \frac{1}{2}k'^2 + \varepsilon_{\nu}$ . Utilizando  $d^3k' = k'^2 d\Omega_{k'}$ , e  $dE'_{\nu} = k' dk'$ , obtemos:

$$G_{\mathcal{P}} = \frac{1}{(2\pi)^3} \not\int_{\nu'} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{k'} k' \frac{|\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} \psi_{\vec{k}'\nu'} |}{E - E'_{\nu}}. \tag{B.37}$$

Substituindo (B.37) no segundo termo do lado direito da eq. (B.27), que denotaremos compactamente por  $\mathcal{O}_{rr}|\xi_{\nu_i}(R)\rangle \equiv \langle \psi_r | H_{el} \mathcal{P} G_{\mathcal{P}} \mathcal{P} H_{el} | \psi_r \rangle |\xi_{\nu_i}(R)\rangle$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{O}_{rr}|\xi_{\nu_i}(R)\rangle &= \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \not\int_{\nu'} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{k'} k' \frac{\langle \psi_r | H_{el} \mathcal{P} |\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} \psi_{\vec{k}'\nu'} | \mathcal{P} H_{el} | \psi_r \rangle}{E - E'_{\nu}} |\xi_{\nu_i}(R)\rangle \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \not\int_{\nu'} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{k'} k' \frac{\langle \psi_r | H_{el} |\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} \psi_{\vec{k}'\nu'} | H_{el} | \psi_r \rangle}{E - E'_{\nu}} |\xi_{\nu_i}(R)\rangle, \tag{B.38}
 \end{aligned}$$

onde utilizamos que  $\mathcal{P}|\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle = |\psi_{\vec{k}'\nu'} X_{\nu'}\rangle$ .

Utilizando a definição  $\langle \psi_r | H_{el} |\psi_{\vec{k}'\nu'}\rangle \equiv U_{\vec{k}'\nu'}^-(R)$ , podemos escrever (B.38) como:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{O}_{rr}|\xi_{\nu_i}(R)\rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} \not\int_{\nu'} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{k'} k' \frac{U_{\vec{k}'\nu'}^-(R) |X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} | U_{\vec{k}'\nu'}^*(R)}{E - E'_{\nu}} |\xi_{\nu_i}(R)\rangle \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \not\int_{\nu'} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{k'} \int dR'' \int dR''' k' \frac{U_{\vec{k}'\nu'}^-(R) |R''\rangle \langle R'' | X_{\nu'}\rangle \langle X_{\nu'} | R'''\rangle \langle R''' | U_{\vec{k}'\nu'}^*(R)}{E - E'_{\nu}} |\xi_{\nu_i}(R)\rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{\kappa'} \int dR'' \int dR''' k' \frac{U_{\vec{k}'_{\nu}}(R)|R''\rangle X_{\nu}(R'') X_{\nu}^*(R''') \langle R'''|U_{\vec{k}'_{\nu}}^*(R)}{E - E'_{\nu}} |\xi_{\nu_i}(R)\rangle. \\
 & \tag{B.39}
 \end{aligned}$$

Projetando (B.39) sobre  $\langle R|$ , obtemos:

$$\begin{aligned}
 \langle R|\mathcal{O}_{rr}|\xi_{\nu_i}(R)\rangle &= \mathcal{O}_{rr}\xi_{\nu_i}(R) \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{\kappa'} \int dR'' \\
 &\quad \times \int dR''' k' \frac{\langle R|U_{\vec{k}'_{\nu}}(R)|R''\rangle X_{\nu}(R'') X_{\nu}^*(R''') \langle R'''|U_{\vec{k}'_{\nu}}^*(R)}{E - E'_{\nu}} \int dR' |R'\rangle \langle R'|\xi_{\nu_i}(R)\rangle \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{\kappa'} \int dR' \int dR'' \\
 &\quad \times \int dR''' k' \frac{U_{\vec{k}'_{\nu}}(R'') \langle R|R''\rangle X_{\nu}(R'') X_{\nu}^*(R''') U_{\vec{k}'_{\nu}}^*(R''') \langle R'''|R'\rangle}{E - E'_{\nu}} \xi_{\nu_i}(R') \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{\kappa'} \int dR' k' \frac{U_{\vec{k}'_{\nu}}(R) X_{\nu}(R) X_{\nu}^*(R') U_{\vec{k}'_{\nu}}^*(R')}{E - E'_{\nu}} \xi_{\nu_i}(R'). \\
 & \tag{B.40}
 \end{aligned}$$

Lembrando que  $G_p$  carrega implicitamente em seu denominador o termo  $+i\epsilon$ , estando, portanto, implícito também no denominador da eq. (B.40), podemos utilizar a seguinte relação, válida quando  $\epsilon \rightarrow 0$ , para reescrever a equação anterior:

$$\frac{1}{x - x' + i\epsilon} = \wp \frac{1}{x - x'} - i\pi\delta(x - x'), \tag{B.41}$$

onde  $\wp$  é o *valor principal de Cauchy*. Consequentemente, temos:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{O}_{rr}\xi_{\nu_i}(R) &= \\
 &= \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \wp \int dE'_{\nu} \int d\Omega_{\kappa'} k' \frac{U_{\vec{k}'_{\nu}}(R) X_{\nu}(R)}{E - E'_{\nu}} \int dR' U_{\vec{k}'_{\nu}}^*(R') X_{\nu}^*(R') \xi_{\nu_i}(R') \\
 &\quad - \frac{i\pi}{(2\pi)^3} \sum_{\nu} \int d\Omega_{\kappa} k U_{\vec{k}_{\nu}}(R) X_{\nu}(R) \int dR' U_{\vec{k}_{\nu}}^*(R') X_{\nu}^*(R') \xi_{\nu_i}(R'). \\
 & \tag{B.42}
 \end{aligned}$$

Como fizemos uma projeção sobre  $\langle R|$ , esta operação deve ser realizada também nos demais termos da eq. (B.27). Deste procedimento, teremos:

$$\begin{aligned}
 \langle R|[E - \varepsilon_r(R) - K_R]|\xi_{\nu_i}(R)\rangle &= [E - \varepsilon_r(R) - K_R]\langle R|\xi_{\nu_i}(R)\rangle \\
 &= [E - \varepsilon_r(R) - K_R]\xi_{\nu_i}(R)
 \end{aligned} \tag{B.43}$$

$$\begin{aligned}
 \langle R|\langle\psi_r(r; R)|H_{el}|\psi_{\vec{k}_{\nu_i}}(r; R)\rangle|X_{\nu_i}\rangle &= \langle\psi_r(r; R)|H_{el}|\psi_{\vec{k}_{\nu_i}}(r; R)\rangle\langle R|X_{\nu_i}\rangle \\
 &= U_{\vec{k}_{\nu_i}}(R)X_{\nu_i}(R) .
 \end{aligned} \tag{B.44}$$

A eq. (B.29) é obtida com a soma das eqs. (B.42), (B.43) e (B.44).

## B.6 Interpretação da eq. (3.17) como uma largura

Obtivemos a seguinte expressão para  $\xi_{\nu_i}(R)$ :

$$\left[ E - K_R - \bar{\varepsilon}_r + \frac{i}{2}\Gamma \right] \xi_{\nu_i}(R) = \left( \frac{\pi}{k_i} \right)^{1/2} \Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R) . \tag{B.45}$$

Conseqüentemente:

$$\xi_{\nu_i}(R) = \left( \frac{\pi}{k_i} \right)^{1/2} \frac{\Gamma^{1/2}(R, k_r) X_{\nu_i}(R)}{E - K_R - \bar{\varepsilon}_r + \frac{i}{2}\Gamma} . \tag{B.46}$$

Substituindo a eq. (B.46) na expressão obtida no Capítulo 3 para a amplitude de espalhamento, a saber:

$$f^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi}{k_f} \right)^{1/2} \int dR X_{\nu_f}^*(R) \Gamma^{1/2}(R, k_r) \xi_{\nu_i}(R) , \tag{B.47}$$

que ainda pode ser reescrita como:

$$f^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi}{k_f} \right)^{1/2} \langle X_{\nu_f} | \Gamma^{1/2} | \xi_{\nu_i} \rangle , \tag{B.48}$$

obtemos:

$$f^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi^2}{k_i k_f} \right)^{1/2} \frac{\langle X_{\nu_f} | \Gamma | X_{\nu_i} \rangle}{E - K_R - \bar{\varepsilon}_r + \frac{i}{2}\Gamma} . \tag{B.49}$$

Considerando que os núcleos são fixos, isto é,  $K_R = 0$ , obtemos para a eq. (B.49):

$$f^{\nu_i \rightarrow \nu_f} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi^2}{k_i k_f} \right)^{1/2} \frac{\langle X_{\nu_f} | \Gamma | X_{\nu_i} \rangle}{E - \bar{\varepsilon}_r + \frac{i}{2}\Gamma}. \quad (\text{B.50})$$

Vimos no Capítulo 3, eq. (3.4), que a expressão para a amplitude de espalhamento pode ser escrita como:

$$f_{dir} \cong \langle X_{\nu_f} | f^{NF} | X_{\nu_i} \rangle. \quad (\text{B.51})$$

Comparando (B.50) e (B.51), concluímos:

$$f^{NF} \cong -\frac{1}{2\pi} \left( \frac{\pi^2}{k_i k_f} \right)^{1/2} \frac{\Gamma}{E - \bar{\varepsilon}_r + \frac{i}{2}\Gamma}. \quad (\text{B.52})$$

Conseqüentemente, a seção de choque obtida mantendo os núcleos fixos é dada por:

$$\sigma^{NF} = \frac{k_f}{k_i} |f^{NF}|^2 \cong \frac{1}{4k_i^2} \frac{\Gamma^2}{(E - \bar{\varepsilon}_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \quad (\text{B.53})$$

O valor máximo de  $\sigma^{NF}$  ocorrerá para  $E = \bar{\varepsilon}_r$ . Vamos, então, procurar para qual valor de  $E$  a seção de choque assume a metade de seu valor máximo, isto é:

$$\frac{(\sigma^{NF})_{max}}{2} = \frac{1}{4k_i^2} \frac{\Gamma^2}{(E - \bar{\varepsilon}_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2}. \quad (\text{B.54})$$

Sendo  $(\sigma^{NF})_{max} = 1/k_i^2$ , podemos escrever (B.54) como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2k_i^2} &= \frac{1}{4k_i^2} \frac{\Gamma^2}{(E - \bar{\varepsilon}_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2} \implies (E - \bar{\varepsilon}_r)^2 + \frac{1}{4}\Gamma^2 = \frac{\Gamma^2}{2} \implies \\ (E - \bar{\varepsilon}_r)^2 &= \frac{\Gamma^2}{4} \implies E - \bar{\varepsilon}_r = \pm \frac{\Gamma}{2} \implies E = \bar{\varepsilon}_r \pm \frac{\Gamma}{2}. \end{aligned} \quad (\text{B.55})$$

Então, um esboço da seção de choque, obtida com os núcleos fixos, em função da energia é mostrado na figura (B.1), de onde podemos concluir que  $\Gamma$  é exatamente a definição de largura tal como conhecemos.

Para  $\Gamma \rightarrow 0$ , o que implica longo tempo de duração, a ressonância se manifestará como picos estreitos nas curvas de seção de choque calculadas na aproximação de núcleos fixos.

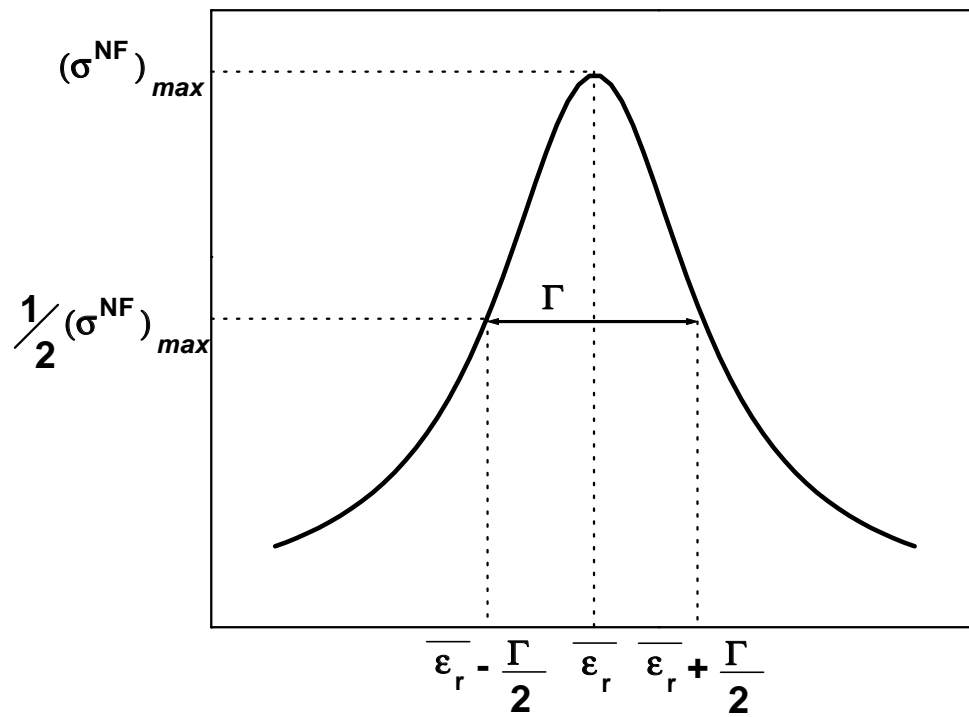


Figura B.1: *A forma Lorentziana da seção de choque de uma ressonância pura.*

## Apêndice C

# Classificação dos Estados Eletrônicos Moleculares

De uma maneira genérica, os estados eletrônicos de moléculas diatômicas são representados da seguinte forma:

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{\pm}, \quad (\text{C.1})$$

onde a notação é explicada a seguir.

$\Lambda$  é definido como o módulo de  $M_L$ , onde  $M_L$  é a projeção do momento angular orbital total sobre o eixo  $z$ . Ao invés de se dar o valor numérico à  $\Lambda$ , utiliza-se os símbolos  $\Sigma$ ,  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ ,  $\Gamma$ , ... correspondendo aos valores  $\Lambda = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$  em unidades de  $\hbar$ . Se  $\Lambda \neq 0$  dois estados são possíveis, diferindo no sinal da componente de  $M_L$ . Uma mudança no sinal desta componente corresponde à uma reflexão sobre um plano através do eixo  $z$  da molécula. O Hamiltoniano é invariante sob tal reflexão. Dois estados diferindo no sinal da componente de  $M_L$  tem a mesma energia. Conseqüentemente, os estados  $\Pi$ ,  $\Delta$ ,  $\Phi$ , ... são duplamente degenerados ao passo que o estado  $\Sigma$  ( $\Lambda = 0$ ) é não-degenerado. Portanto, dois tipos de estados  $\Sigma$  são possíveis, diferindo em seu comportamento sob reflexão no plano ao longo do eixo  $z$ . Visto que uma dupla reflexão sobre este plano é equivalente à uma transformação idêntica, a função de onda referente ao estado  $\Sigma$  ou muda de sinal ou permanece inalterada sob tal reflexão. Os estados correspondentes são denotados por  $\Sigma^-$  e  $\Sigma^+$ .

Os estados eletrônicos diferem não somente por  $M_L$ , mas também pelo valor do spin total  $S$ .

Quando o acoplamento spin-órbita é desprezado, os  $(2S+1)$  estados, diferindo nas componentes  $z$  do spin total, tem a mesma energia. Quando o acoplamento spin-órbita é levado em conta, esses estados formam um grupo de  $(2S+1)$  níveis, situando-se próximos uns dos outros. O número  $(2S+1)$  é, então, denominado *multiplicidade do estado eletrônico*. A classificação em termos da multiplicidade conduz aos estados singletos, dubletos, tripletos, . . .

Por fim, o subíndice  $g/u$  indicam se as funções de onda são simétricas ou antissimétricas sob inversão com respeito ao centro de massa da molécula. Se a função de onda trocar de sinal utiliza-se o símbolo  $u$ . Caso contrário,  $g$ .

# Bibliografia

- [1] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **24**, 2437 (1981)
- [2] K. Takatsuka and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **30**, 1734 (1984)
- [3] M. A. P. Lima and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38**, 501 (1988)
- [4] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, A. J. R. da Silva, K. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990)
- [5] A. U. Hazi, T. N. Rescigno and M. Kurilla, *Phys. Rev. A* **23**, 1089, (1981)
- [6] D. T. Birtwistle and A. Herzenberg, *J. Phys. B* **4**, 53 (1971)
- [7] L. Dubé and A. Herzenberg, *Phys. Rev. A* **20**, 194 (1979)
- [8] A. Herzenberg, *J. Phys. B* **1**, 548 (1968)
- [9] G. Breit and E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **49**, 519, 642 (1936)
- [10] J. N. Bardsley and F. Mandl, *Rep. Prog. Phys.* **31**, 471 (1968)
- [11] G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 423 (1973)
- [12] D. E. Golden, *Adv. At. Mol. Phys.* **14**, 1 (1978)
- [13] P. G. Burke, *Adv. At. Mol. Phys.* **15**, 471 (1979)
- [14] N. F. Lane, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 29 (1980)
- [15] A. J. R. da Silva, M. A. P. Lima, L. M. Brescansin and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 2903 (1990)



- [16] M. T. do N. Varella, C. R. C. de Carvalho and M. A. P. Lima, *On the contribution of polarization–correlation forces to high annihilation rates in positron–molecule collisions* **In: New Directions in Antimatter Chemistry and Physics**, Edited by C. M. Surko and F. A. Gianturco, Kluwer, Amsterdam (2001)
- [17] J. P. Sullivan, S. J. Gilbert, S. J. Buckman and C. M. Surko, *J. Phys. B* **34**, L467 (2001)
- [18] D. M. Chase, *Phys. Rev.* **104**, 838 (1956)
- [19] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, K. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **41**, 327 (1990)
- [20] W. J. Hunt and A. Goddard III, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 414, (1969)
- [21] B. A. Lippmann and J. Schwinger, *Phys. Rev. A* **79**, 469 (1950)
- [22] M. H. F. Bettega, L. G. Ferreira and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 1111 (1993)
- [23] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, *Phys. Rev. A* **47**, 3976 (1993)
- [24] A. Szabo and Östlund, *Modern Quantum Chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Dover Publication Inc., Nova Iorque, caps. 1–4, (1989)
- [25] H. Feshbach, *Ann. Phys.* **5**, 357 (1958); *ibid.* **8**, 287 (1962)
- [26] L. S. Rodberg and R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Academic Press, Inc. (1967)
- [27] L. S. Cederbaum and W. Domcke, *J. Phys. B* **14**, 4665 (1981)
- [28] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **73**, 1002 (1948)
- [29] C. W. McCurdy and J. L. Turner, *J. Chem. Phys.* **78**, 6773 (1983)
- [30] K. Takahashi and K. Ikeda, *J. Chem. Phys.* **99**, 8680 (1993)
- [31] D. Kosloff and R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* **52**, 35 (1983); R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988)
- [32] K. Takatsuka and N. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* **103**, 6057 (1995)

- [33] T. L. Gibson, M. A. P. Lima, V. McKoy and W. M. Huo, *Phys. Rev. A* **35**, 2473 (1987)
- [34] D. T. Stibbe and J. Tennyson, *J. Phys. B* **31**, 815 (1998)
- [35] W. Kolos and J. Rychlewski, *J. Mol. Spectrosc.* **169**, 341 (1995)
- [36] F. T. Smith, *Phys. Rev.* **118**, 349 (1960)
- [37] J. Comer and F. H. Read, *J. Phys. B* **4**, 368 (1971)
- [38] A. Weingartshofer, E. M. Clarke, J. K. Holmes and J. W. McGowan, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 1552 (1975)
- [39] J. M. Furlong and W. R. Newell, *J. Phys. B* **28**, 1851 (1995)
- [40] D. T. Stibbe and J. Tennyson, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4116 (1997)
- [41] J. N. Bardsley and J. M. Wadehra, *Phys. Rev. A* **20**, 1398 (1979)
- [42] C. S. Trevisan, K. Houfek, Z. Zhang, A. E. Oreal, C. W. McCurdy and T. N. Rescigno, *Phys. Rev. A* **71**, 052714 (2005)
- [43] P. Kolorenč, V. Brems and J. Horáček, *Phys. Rev. A* **72**, 012708 (2005)
- [44] B. M. Netsmann, *J. Phys. B* **31**, 3929 (1998)
- [45] C. J. Gillan, O. Nagy, P. G. Burke, L. A. Mogan and C. J. Noble, *J. Phys. B* **20**, 4585 (1987)
- [46] M. T. do N. Varella, *Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons*, Campinas: UNICAMP, IFGW (2001). (Tese de doutoramento)

# Participação em Artigo

# Similarities and differences in $e^{\pm}$ -molecule scattering: Applications of the Schwinger multichannel method

F. Arretche, R.F. da Costa, S. d'A. Sanchez, A.N.S. Hisi, E.M. de Oliveira, M.T. do N. Varella, M.A.P. Lima \*

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil*

Available online 17 April 2006

## Abstract

In this paper, we present a comparative study of low energy electron and positron scattering by  $H_2$  and  $N_2$  molecules, using the Schwinger multichannel (SMC) method. We briefly discuss the elastic collision of electrons and positrons by  $H_2$  below positronium formation threshold. The electronic excitation of  $N_2$  by electron impact is then compared with available data in the literature and with previously published results by positron impact. Strategies to treat the nuclear dynamics in the collision process, specifically adiabatic approximation for direct scattering and boomerang model for resonant scattering, are introduced within the SMC context. Partial results for  $H_2$  are shown.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 34.80.Gs; 34.85.+x; 78.70.Bj

Keywords: Electronic excitation; Vibrational excitation; Electron impact; Positron impact; Schwinger multichannel

## 1. Introduction

The knowledge of low energy  $e^{\pm}$ -molecule cross sections is of relevance for a great number of research areas. It is not hard to list a set of problems which, to be handled, need the information about the strength of the  $e^{\pm}$  interaction with a given medium. Electron cross sections are important for atmospheric science [1], plasma physics [2] and astrophysical environments as stellar atmospheres [3], for example. Positron physics, on the other hand, has applications in solid state physics [4], positron emission tomography [5] and, since the discovery of annihilation radiation from the inner galaxy [6], to model the positron dynamics in the interstellar medium [7]. For basic science, the calculation of  $e^{\pm}$ -molecule cross sections is the first step towards a better understanding of matter and matter-anti-

matter chemistry, since these are the simplest “chemical reactions” to consider involving molecules.

The study of positron-atom (molecule) interaction has been following the same path once developed for the electronic case. However, intrinsic difficulties in producing collimated beams of positrons has slowed the development in this area of research. For this reason, theoretical work becomes even more important. Among the available methods, the Schwinger multichannel method (SMC) is currently able to perform calculations for both projectiles. It is a fully ab initio method, i.e. there are no adjustable parameters. It works directly and explicitly with the many-body character of the problem.

In this paper, we present a comparative study of low energy electron and positron scattering using the SMC method with, whenever possible, the same basic assumptions on target descriptions, scattering basis sets, angular momentum couplings, quadrature expansions and so on. For this comparison we have chosen specific processes involving  $e^{\pm}$ - $H_2$  and  $N_2$  collisions. The article is organised

\* Corresponding author. Tel.: +55 19 37885415; fax: +55 19 37885427.  
E-mail address: [maplima@ifi.unicamp.br](mailto:maplima@ifi.unicamp.br) (M.A.P. Lima).

as follows: after presenting the basic differences and similarities between electron-SMC and positron-SMC approaches, we present and discuss elastic scattering results for  $H_2$  and electronic excitation results for  $N_2$  keeping the nuclei fixed. We then consider vibrational excitation of  $H_2$  employing the adiabatic [8] approximation for non-resonant collisions. We also present a preliminary study on the composite systems  $e^+ + H_2$  and  $e^- + H_2$ , which provides a possible explanation of why electronic Feshbach resonances are present in the electron but absent in positron- $H_2$  scattering. Conclusions and perspectives are presented in the last section.

## 2. Similarities and differences for electron and positron scattering in Schwinger multichannel method (SMC)

The Schwinger multichannel method for electrons [9] and positrons [10] was presented and discussed in more detail elsewhere. Here, we just point out the main features, which are relevant to compare electron and positron calculations.

The working expression for the scattering amplitude looks the same for both projectiles,

$$f_{\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle [d^{-1}]_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (1)$$

but it contains important differences in the definition of  $V$ ,  $\chi_m$  and in the matrix  $d$ . The latter is defined through its elements  $d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle$  with the operator  $A^{(+)}$  given by

$$A_{\text{elec}}^{(+)} = \frac{\hat{H}}{(N+1)} - \frac{(\hat{H}P + P\hat{H})}{2} + \frac{(PV + VP)}{2} - VG_P^{(+)}V \quad (2)$$

for electrons and

$$A_{\text{pos}}^{(+)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_P^{(+)}V \quad (3)$$

for positrons.

In Eq. (1),  $S_{\vec{k}}$  is a solution of the unperturbed Hamiltonian (kinetic energy operator for the incident particle plus the molecular Hamiltonian),  $V$  is the scattering potential (which changes sign for electrons and positrons),  $\chi_m$  is a trial scattering basis function (discussed below),  $P$  and  $Q$  are projection operators onto energetically open and closed electronic states of the target, respectively;  $\hat{H}$  is the total energy minus the full scattering Hamiltonian; and  $G_P^{(+)}$  is the free-particle Green's function projected on  $P$  space.

All matrix elements of (1) involve short-range (asymptotically vanishing) operators, either  $V$  or  $Q$ , and the correct asymptotic condition is included in the Green's function. As a consequence, the scattering wave function can be expanded in a set of trial scattering basis functions  $\{\chi_m\}$  (also known as *configurations*) constructed from square-integrable functions (Cartesian Gaussians):

$$\Psi_{\vec{k}}^{(+)}(1, \dots, N, N+1) = \sum_m a_m^{(+)} \chi_m(1, \dots, N, N+1). \quad (4)$$

Eq. (1) is obtained using a bilinear form of the Schwinger variational principle [9,10] with  $\{a_m^{(+)}\}$  being the variational coefficients. The *configurations* for electron and positron scattering are functions of  $N+1$  particles of the form

$$\chi_m = \chi_{ij} = A_K[\Phi_i(1, \dots, N) \otimes \varphi_j(N+1)], \quad (5)$$

where  $\Phi_i$  is the  $i$ th molecular target state,  $\varphi_j(N+1)$  is a scattering orbital and  $m$  is a contracted notation for the  $i, j$  labels.  $A_K$  is an antisymmetrizer for electron scattering (to warrant that the scattering electron is identical to the target ones) and it is the unit operator for positron scattering. The set of scattering orbitals is taken from the set of molecular orbitals provided by a Restricted Hartree-Fock (RHF) calculation used in the target descriptions. For closed shell targets, the occupied orbitals are not included in the set of scattering orbitals for electron calculations due to the Pauli exclusion principle. For positrons, there is no exclusion principle and the occupied orbitals must be included in the basis set expansion. The projector formalism makes the method adequate to treat collisions in low energy regime because the effect of inelastic channels can be explicitly investigated. In order to account for polarisation effects (closed-channel space) we have used the complete single excitation configuration space for both positron and electron scattering.

## 3. Low energy elastic scattering of electrons and positrons by $H_2$

We start presenting results for  $e^\pm + H_2$  elastic cross sections from 0.1 to 8.0 eV, therefore below positronium (Ps) formation threshold ( $\sim 8.6$  eV) and other inelastic thresholds (ionisation, electronic excitation, etc.). The calculations were performed within the fixed-nuclei approximation, using the same basis set, for  $e^+$  and  $e^-$  scattering, as the one used in [11]. Here, we have also used a cubic arrangement of basis functions (Gaussian functions) in order to better describe polarisation effects in the scattering process. For positrons, it was verified that this kind of arrangement, “brings” the electrons to a region where the nuclear field on the positron is weaker. This gives an enhancement of the elastic cross section and also of the annihilation parameter  $Z_{\text{eff}}$ , probably due to a better description of the virtual positronium (closed) channel. To compare both results, the cubic arrangement was also kept for electron scattering.

The partial-wave decomposition of the scattering amplitude for electron impact showed that the lower partial waves ( $\ell \leq 1$ ) practically reproduced the earlier results of Gibson et al. [12]. Same angular momentum expansion reproduces the results of Lino et al. [11] for positron scattering with differences smaller than 5%. For electron scattering, when higher partial waves were included in the calculation, spurious structures appeared if the extra cubic centers were taken into account. So, without loss in the

quality of the results, and in order to compare positron and electron scattering with the same basic assumptions (basis set expansion and angular momentum coupling), we have included only the  $\ell = 0$  and  $\ell = 1$  contributions to the scattering amplitude.

For  $H_2$ , we first compare the pure static (S) (static-exchange (SE)) with static plus polarisation (SP) (static-exchange plus polarisation (SEP)) approximations for positron (electron) scattering. As it is well known in literature (see also other comparative studies as in [13,14]), the polarisation potential is always attractive, although the static one is repulsive for positrons and attractive for electrons. Besides, electrons feel the exchange interaction while positrons do not.

Fig. 1 shows our present theoretical results compared to the respective experimental cross sections of Jones [15] for electrons and Hoffman [16] for positrons. We can observe that the electron cross section is practically always (except for very low energies) larger than the positron one. For the energy range considered here, the effects of the exchange and polarisation potentials are relevant. At higher energies, where the static potential dominates the scattering process, it was verified that the S (SE) and SP (SEP) integral cross sections tend to get closer.

There are no experimental data for both projectiles for energies below 1 eV. This energy region is specially interesting for positrons because of the annihilation channel. Our calculations show that at  $\sim 0.2$  eV the positron cross section becomes larger than the electron one. This is due to an overwhelming stronger polarisation potential (originated by a near formation of a virtual state related to virtual positronium) on top of an opposite sign but weaker static potential. This scenario is obviously not found in the electron scattering case.

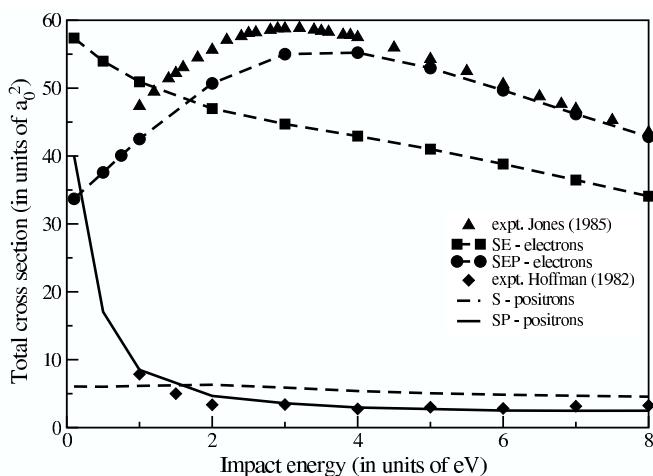


Fig. 1. Total integral cross section for positron and electron impact on  $H_2$ . Triangles: experimental data of Jones [15]; dashed line with squares: present SE results; dashed line with circles: present SEP results; full diamonds: experimental data of Hoffman [16]; point line with triangles down: present S results; full line: present SP results.

#### 4. A comparative study of positron and electron-impact electronic excitation of $N_2$

In this section, we present a comparative study for the electronic excitation of  $N_2$  by positron and electron impact. Our study includes the  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$  electronic transition for impact energies up to 20 eV. The scattering amplitudes were obtained within a three-state close-coupling level of approximation. In order to analyse the effects arising from the interaction of different projectiles with the  $N_2$  target, we have performed calculations for positron and electron scattering with the same basis set, namely those used first in [17] and then in [18].

The calculations were performed within the framework of the fixed-nuclei approximation at the equilibrium internuclear distance of  $2.068a_0$ . The target ground state was described at the RHF level, while the improved virtual orbital (IVO) approximation [19] was used to describe the excited states. It should be noticed that, for singlet transitions, the long-range character of the potential requires the use of a large number of partial waves to properly describe the scattering in the forward direction. This can considerably enlarge the computational effort, specially for dipole-allowed transitions. To overcome such a problem, the contribution from higher partial waves can be accounted for by means of a Born-closure (BC) procedure. In this case, for angular momenta up to a given value of  $\ell_{\max}$ , contributions to the cross section were obtained from the SMC (here we used  $\ell_{\max} = 2$ ), while the first Born approximation (FBA) was used to include contributions above  $\ell_{\max}$  [20].

The numerical stability of the present calculations was investigated using a procedure similar to that developed by Chaudhuri and co-workers [18,21]. In short, the analysis begins with the diagonalization of the matrix elements of the modified operator given by

$$\tilde{V} \equiv PVP \quad (6)$$

for the positron scattering problem, and

$$\tilde{V} \equiv \frac{1}{2}(PV + VP) \quad (7)$$

for the electron one.

The next step consists in the identification of the configurations weakly coupled to the interaction potential, i.e. the eigenvectors associated to small eigenvalues  $V_{mm} = \langle \chi_m | \tilde{V} | \chi_m \rangle \approx 0$ . Finally, the cut off criteria that we have used to eliminate the troublesome functions from the configuration space is based on the removal of the eigenvectors associated with the lowest eigenvalues of the matrix representation of the modified potentials (6) and (7).

In Fig. 2, we present the differential cross sections (DCS) at the incident energies of 12.5, 15, 17.5 and 20 eV, respectively. At the impact energy of 12.5 eV, DCS for both incident particles are very similar in shape and magnitude in the whole angular range. For higher energies, the DCS obtained for positrons display a smoother angular

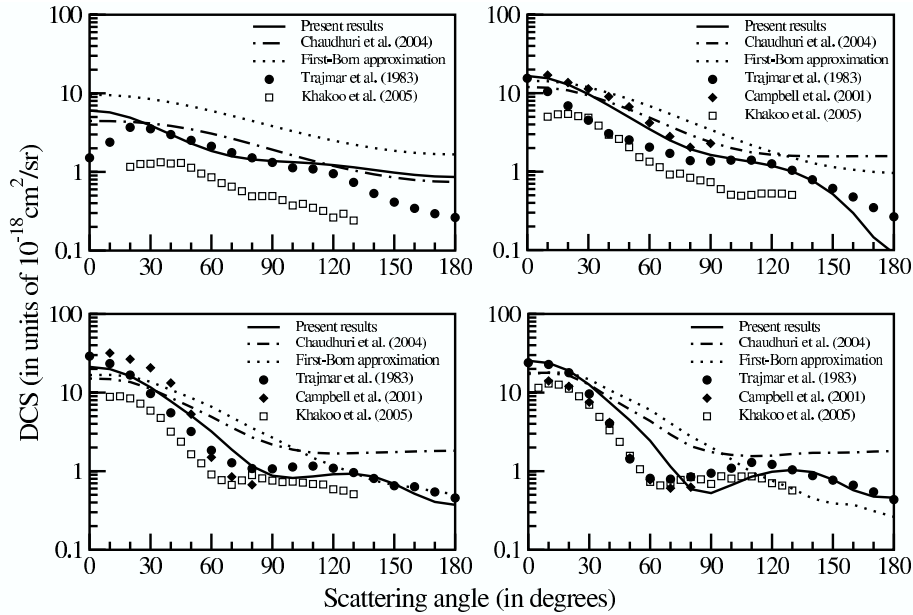


Fig. 2. Differential cross sections for the  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$  electronic excitation of the  $N_2$  molecule: (a) 12.5 eV, (b) 15 eV, (c) 17.5 eV and (d) 20 eV. Solid line: present results for SMC electron scattering calculations; dashed-dotted line: earlier results for SMC positron scattering calculations from Chaudhuri et al. [18]; dotted line: First-Born approximation of [18]; full circles, full diamonds and open squares: experimental electron-impact excitation results from Cartwright et al. [24] renormalized by Trajmar et al. [25], Campbell et al. [29] and Khakoo et al. [22], respectively.

distribution if compared with the results of electron-impact calculations. Above  $30^\circ$ , the results for electron are lower than those for positron scattering. Below this angle, the cross sections for electrons are a little bit more forward peaked. For all energies considered herein, the agreement of present DCS results with the experimental data from Khakoo et al. [22], Brunger and Teubner [23] and Cartwright et al. [24] (renormalized by Trajmar et al. [25]) for the electron-impact excitation is quite reasonable. At the energies of 15, 17.5 and 20 eV, the shape of the present DCS are in very good agreement with measured values and, in special, with the extrapolated data from [24] for the angles above  $140^\circ$ .

In Fig. 3 we show the integral cross sections (ICS) for the electronic excitation of the  $a^1\Pi_g$  state of the  $N_2$  molecule. The present results for electron-impact scattering are compared with earlier results for positron scattering, with the first-Born approximation (FBA) [18] and with available experimental data in the literature. The most prominent feature is the appearance of a resonant structure at around 13.5 eV in the electron-impact ICS, not seen in the case of positron impact. For energies lower than 13 eV and higher than 15 eV, the ICS results obtained in the SMC calculations show the same energy dependence, the cross section for electrons being smaller in magnitude compared with the ICS for positrons. The ICS obtained in the FBA approximation is larger in magnitude in the entire energy range if compared with the results from electron and positron-impact SMC calculations. Comparison of our results with the experimental data available in the literature shows that the cross sections for the electronic excitation of the  $N_2$  molecule by positron impact do not

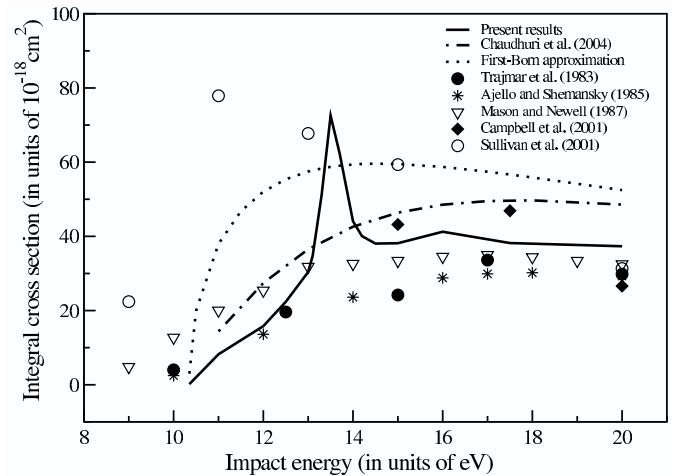


Fig. 3. Integral cross sections for the  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g$  electronic excitation of the  $N_2$  molecule. Solid line: present results for SMC electron scattering calculations; dashed-dotted line: earlier results for SMC positron scattering calculations from Chaudhuri et al. [18]; dotted line: First-Born approximation of [18]; full circles, stars, open down-triangles and full diamonds: experimental electron-impact excitation results from Cartwright et al. [24] renormalized by Trajmar et al. [25], Ajello and Shemansky [27], Mason and Newell [28] and Campbell et al. [29], respectively; open circles: experimental positron-impact excitation results from Sullivan et al. [26].

reproduce the resonant structure observed in the experimental data from Sullivan et al. [26]. As previously discussed in [18], it is possible that the inclusion of polarisation effects associated to the positronium formation channel could affect the collision dynamics thus making the scattering potential attractive enough to bear

a core-excited shape resonance. Investigations in this direction are underway. On the other hand, the present results for the excitation by electron impact are in very good agreement with the experimental data of Cartwright et al. [24,25], Ajello and Shemansky [27], Mason and Newell [28] and Campbell et al. [29] in the entire energy range, except around the resonance position. The  $N_2$  molecule has several competing electronic states just above the threshold of the  $a^1\Pi_g$  state. As a result, the nature of the calculated resonance in the electron scattering case must be subject of further investigations, since in a multichannel calculation it may disappear.

### 5. Vibrational excitation of molecular hydrogen by electron and positron impact within the adiabatic approximation

Here, we present a comparative study of vibrational excitation cross sections for electron and positron scattering by molecular hydrogen. Using a set of SMC scattering amplitudes, calculated at specific quadrature points of internuclear distances, we have obtained vibrationally resolved cross sections in the adiabatic approximation [8]. For a reasonable comparison, the scattering amplitudes were calculated with the same Gaussian basis set [11] for both projectiles. We have applied the SEP approximation for electrons and SP for positrons. For the vibrational wave functions, we have used the eigenfunctions of a simple harmonic oscillator (with the experimental frequency) in both cases (electron and positron). Being careful in choosing the same Cartesian Gaussian basis set and angular momentum expansion for both scattering processes, we were able to study the similarities and differences in the vibrational excitation cross sections due to the important dynamic aspects of these processes (difference in charge of the projectile, absence of exchange for positrons, etc.).

The vibrational cross section is given by

$$\frac{d\sigma_{v_i \rightarrow v_f}(\theta)}{d\Omega} = \frac{k_{v_f}}{k_{v_i}} \times \int \int \left| \int \chi_{v_f}(R) f_{k_r, v_i, k_r, v_f}^{Lab} \chi_{v_i}(R) dR \right|^2 d\Omega_{k_r} d\phi_{k_r}, \quad (8)$$

where  $v_i$  and  $v_f$  are the vibrational quantum numbers of the molecule (initial and final vibrational states) and  $R$  is the interatomic distance. The integral cross section is obtained by angular integration of Eq. (8).

We present our results for the  $0 \rightarrow 1$  excitation of  $H_2$  in Fig. 4, where reasonable agreement with experimental data can be seen. The markedly different behaviour of the cross sections reflects the nature of the scattering potentials for positron and electron projectiles. For energies above 1.5 eV, electron cross sections are larger than the positron ones, as expected (due to a weaker positron potential). At lower energies (below 1.0 eV) the positron cross sections are larger than the electron ones and the expected threshold behaviour (as in the electron case) is masked by a large cross section, possibly related to the near formation of a virtual state.

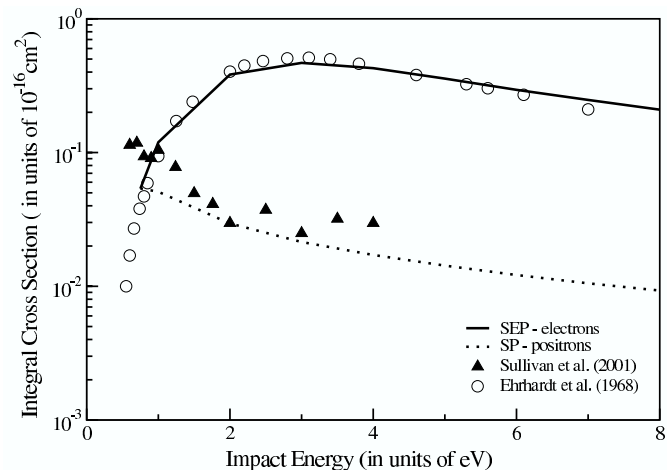


Fig. 4. Integral vibrational excitation cross section for the  $0 \rightarrow 1$  vibrational transition induced by electron and positron impact on molecular hydrogen. Full line: SMC result for electron impact; circles: experimental data of Ehrhardt et al. [30]; dotted line: SMC result for positron impact; triangles: experimental data of Sullivan et al. [31].

### 6. Perspectives to treat nuclear motion with the boomerang model combined with SMC

Neutral molecular hydrogen is a prototype system to understand the dynamical features of nuclear motion in more complex molecules. Specifically, the  $e^-H_2$  collision system has been well studied. Even this simplest system shows an enormously complicated resonance structure in the 10–15 eV region due to the presence of many electronically excited target states. The lowest three resonances series, the so-called *a*, *b* and *c* series, have been extensively studied [32–35]. The analogue  $e^+H_2$  remains essentially unexplored since recent measurements [36] failed to detect the resonant feature predicted in fixed-nuclei calculations [37].

We are interested in the study of vibrational excitation of  $H_2$  mediated by  $^2\Sigma_g$  the Feshbach resonance. Electron and positron collisions are described with SMC and will, in the future, be combined with a formulation for the *local complex potential* (also known as “boomerang model”) [38,39] to account for the nuclear dynamics. This work is still in progress and therefore only preliminary results are shown.

We explored the  $e^-H_2^2\Sigma_g$  ( $e^+H_2^2\Sigma_g$ ) resonance associated with the  $a^3\Sigma_g^+$ ,  $c^3\Pi_u$  and  $E, F^1\Sigma_g^+$  ( $B^1\Sigma_u^+$  and  $E, F^1\Sigma_g^+$ ) states of  $H_2$  and its influence on the elastic and on the  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$  ( $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$ ) excitation cross sections.

In Fig. 5 the left panel (right panel) shows fixed nuclei cross sections for excitation to the  $b^3\Sigma_u^+$  ( $B^1\Sigma_u^+$ ) state for electron (positron) scattering for several internuclear distances and the potential energy curves of  $H_2$  and  $e^- + H_2$  ( $e^+ + H_2$ ). As we can notice, in the case of electron scattering, the cross sections present a typical structure of resonant scattering, independently of internuclear distances. This is due to the fact that the ion potential curve,



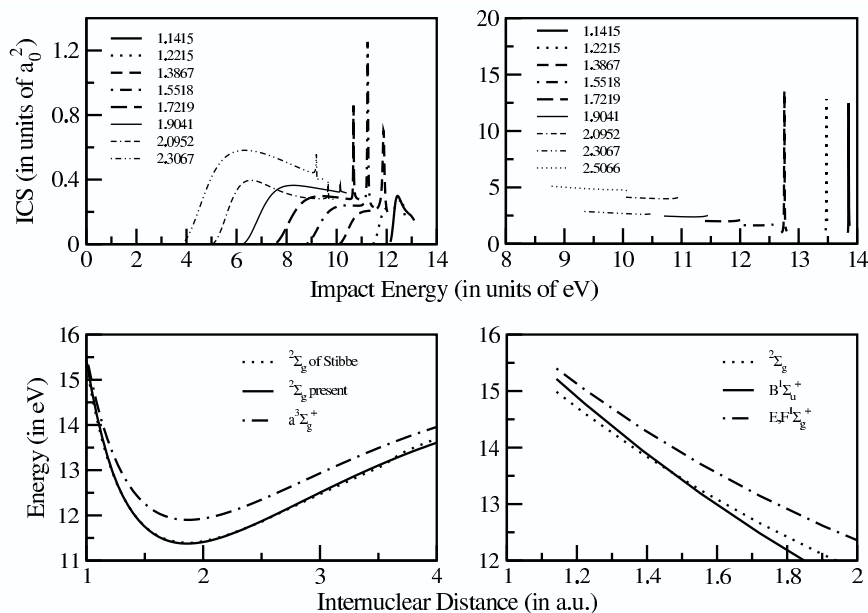


Fig. 5. Upper left panel (right panel): fixed-nuclei integral cross sections for the  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$  ( $B^1\Sigma_u^+$ ) for electron (positron) scattering; lower left panel (right panel): potential energy curves of  $H_2$  and  $e^- + H_2$  ( $e^+ + H_2$ ).

$e^- + H_2$ , always follows the parent state potential curve,  $a^3\Sigma_g^+$  (Fig. 5, left panel) giving rise to well known Feshbach resonances [32–35]. On the other hand, positron scattering cross sections do not present resonant features for internuclear distances larger than the equilibrium separation of  $1.4a_0$ , since the ion potential curve,  $e^+ + H_2$  (Fig. 5, right panel) crosses that of the parent state,  $B^1\Sigma_u^+$  state (and the latter becomes an open channel), thus suggesting that this resonance would not actually exist, as foreseen experimentally [36]. So, a long-standing puzzling disagreement between theory and experiment in  $e^+ + H_2$  collisions is now clearer in this position-dependent study. Though our calculations do not include a thorough description of correlation in the target states (RHF and IVO approximations), we were able to describe the dynamics of the resonant collisions over a fairly broad range of interatomic distances.

## 7. Summary and perspectives

We have outlined similarities and differences of positron and electron scattering by molecules in a broad context, i.e. elastic scattering, electronic and vibrational excitations (resonant and non-resonant behaviours). Electronic excitation by positron impact is still very challenging for both theoreticians and experimentalists. Available calculations are sparse, and Sullivan et al. [26] have reported the only available measurements. It is highly desirable that other experimental groups join this effort, and also that different theories are applied to moderately sized systems, such as  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$  and  $C_2H_4$ . On the electron scattering case, the coupling between singlet and triplet states is an important issue still to be better understood.

Finally, the vibrational frontier deserves a long series of future work. Also, it would be desirable to see cross sections for other vibrational transitions. The vibrational problem is of special interest for positrons, since there is no closed picture about the influence of vibrational degrees of freedom on positron annihilation.

## Acknowledgements

FA, MTNV, RFC, SdAS and ANSH acknowledge support from the Brazilian Agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). MAPL acknowledges support from the Brazilian Agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). E.M.O. acknowledges financial support from the Brazilian Agency Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Part of these calculations were run at Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-São Paulo).

## References

- [1] G.V.G. Baranoski, J.G. Rokne, P. Shirley, T.S. Trondsen, R. Bastos, J. Visual. Comput. Animat. 14 (2003) 43.
- [2] A. Grill, Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications, Wiley-IEEE Press, New York, 1994.
- [3] R.A. Baragiola, Nucl. Instr. and Meth. B 232 (2005) 98; S. Boldyrev, C.R. Gwinn, Astroph. J. (Part 1) 624 (2005) 213.
- [4] G.P. Karwasz, A. Zecca, R.S. Brusa, D. Pliszka, J. Alloys Compd. 382 (2004) 244.
- [5] K. Doghmi et al., Presse Med. 34 (2005) 227.
- [6] W.N. Johnson, R.C. Haymes, F.R. Hamden, S.N. Shore, Astroph. J. 172 (1972) L1.
- [7] N. Guessoum, P. Jean, W. Gillard, Astr. Astroph. 436 (2005) 171.
- [8] D.M. Chase, Phys. Rev. 104 (1956) 838.

- [9] K. Takatsuka, V. McKoy, Phys. Rev. A 30 (1984) 1734.
- [10] J.S.E. Germano, M.A.P. Lima, Phys. Rev. A 47 (1993) 3976.
- [11] J.L.S. Lino, J.S.E. Germano, E.P. da Silva, M.A.P. Lima, Phys. Rev. A 58 (1998) 3502.
- [12] T.L. Gibson, M.A.P. Lima, K. Takatsuka, V. McKoy, Phys. Rev. A 30 (1984) 3005.
- [13] W.E. Kauppila, T.S. Stein, Adv. At. Mol. Opt. Phys. 26 (1989) 1.
- [14] M. Kimura, O. Sueka, A. Hamada, Y. Itikawa, Adv. Chem. Phys. 111 (2000) 537.
- [15] R.K. Jones, Phys. Rev. A 31 (1985) 2898.
- [16] K.R. Hoffman, M.S. Dababneh, Y.-F. Hsieh, W.E. Kauppila, V. Pol, J.H. Smart, T.S. Stein, Phys. Rev. A 25 (1982) 1393.
- [17] C.R.C. de Carvalho, M.T.N. Varella, E.P. da Silva, J.S.E. Germano, M.A.P. Lima, Nucl. Instr. and Meth. B 171 (2000) 33.
- [18] P. Chaudhuri, M.T.N. Varella, C.R.C. Carvalho, M.A.P. Lima, Phys. Rev. A 69 (2004) 042703.
- [19] W.A. Goddard III, W.J. Hunt, Chem. Phys. Lett. 24 (1974) 464.
- [20] R.F. da Costa, F.J. da Paixão, M.A.P. Lima, J. Phys. B 37 (2004) L129.
- [21] P. Chaudhuri, M.T.N. Varella, C.R.C. Carvalho, M.A.P. Lima, Nucl. Instr. and Meth. B 221 (2004) 69.
- [22] M.A. Khakoo, P.V. Johnson, I. Ozkay, P. Yan, S. Trajmar, I. Kanik, Phys. Rev. A 71 (2005) 062703.
- [23] M.J. Brunger, P.J.O. Teubner, Phys. Rev. A 41 (1990) 1413.
- [24] D.C. Cartwright, S. Trajmar, A. Chutjian, W. Williams, Phys. Rev. A 16 (1977) 1041.
- [25] S. Trajmar, D.F. Register, A. Chutjian, Phys. Rep. 97 (1983) 221.
- [26] J.P. Sullivan, J.P. Marler, S.J. Gilbert, S.J. Buckman, C.M. Surko, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 073201.
- [27] J.M. Ajello, D.E. Shemansky, J. Geophys. Res. Space Phys. 90 (1985) 9845.
- [28] N.J. Mason, W.R. Newell, J. Phys. B 20 (1987) 3913.
- [29] L. Campbell, M.J. Brunger, A.M. Nolan, L.J. Kelly, A.B. Wedding, J. Harrison, P.J.O. Teubner, D.C. Cartwright, B. McLaughlin, J. Phys. B 34 (2001) 1185.
- [30] H. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder, H.S. Taylor, Phys. Rev. 173 (1968) 222.
- [31] J.P. Sullivan, S.J. Gilbert, C.M. Surko, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 1494.
- [32] A.J.R. da Silva, M.A.P. Lima, L.M. Brescansin, V. McKoy, Phys. Rev. A 41 (1990) R2903.
- [33] D.T. Stübbe, J. Tennyson, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 4116; D.T. Stübbe, J. Tennyson, J. Phys. B 31 (1998) 815.
- [34] J. Comer, F.H. Read, J. Phys. B 4 (1971) 368.
- [35] A. Weingartshofer, E.M. Clarke, J.K. Holmes, J.W. McGowan, J. Phys. B 8 (1975) 1552.
- [36] J.P. Sullivan, S.J. Gilbert, S.J. Buckman, C.M. Surko, J. Phys. B 34 (2001) L467.
- [37] M.T. do N. Varella, C.R.C. de Carvalho, M.A.P. Lima, in: *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2001, p. 493.
- [38] L. Dubé, A. Herzenberg, Phys. Rev. A 20 (1979) 194.
- [39] A.U. Hazi, T.N. Rescigno, M. Kurilla, Phys. Rev. A 23 (1981) 1089.