

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

**Determinação das seções de choque elásticas
para colisões de pósitrons com as moléculas F_2
e Cl_2**

Josiney de Souza Glória

Pelotas, 2023

Josiney de Souza Glória

**Determinação das seções de choque elásticas para
colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Tenfen

Pelotas

2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

G541d Glória, Josiney de Souza

Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2 / Josiney de Souza Glória ; Wagner Tenfen, orientador. — Pelotas, 2023.

92 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Espalhamento. 2. Pósitron. 3. Seções de choque. 4. Moléculas. 5. Deslocamentos de fase. I. Tenfen, Wagner, orient. II. Título.

CDD : 539.7214

Elaborada por Ubirajara Buddin Cruz CRB: 10/901

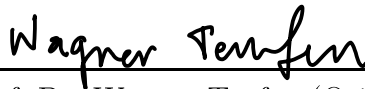
Josiney de Souza Glória

Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 05 de Setembro de 2023

Banca examinadora:



Prof. Dr. Wagner Tenfen (Orientador)
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Catarina

Documento assinado digitalmente



MAURICIO JEOMAR PIOTROWSKI
Data: 08/09/2023 10:39:32-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria

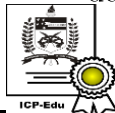
Documento assinado digitalmente



ELITON POPOVICZ SEIDEL
Data: 07/09/2023 21:39:55-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eliton Popovicz Seidel
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Catarina

Documento assinado digitalmente



Felipe Arretche
Data: 08/09/2023 10:22:09-0300
CPF: ***.014.669-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Felipe Arretche
Doutor em Física pela Universidade
Estadual de Campinas

Pelotas

2023

À Deus em primeiro lugar pelo dom da vida e por permitir chegar até aqui e completar mais uma etapa da minha trajetória acadêmica.

Ao meu querido e amado avô Valdomiro Costa da Glória (*in memoriam*) por todo carinho e cuidado e por sempre crer em um futuro melhor conquistado com esforço e humildade.

À minha mãe Joelma de Souza Glória por sempre acreditar em mim e enaltecer a importância dos meus estudos.

À minha esposa Leyce Alcântara da Silva e ao meu filho Pietro da Silva Glória pela parceria, confiança e companheirismo em todas os momentos.

E a toda minha família que direta ou indiretamente contribuiu na minha formação.

Ao meu orientador Professor Dr. Wagner Tenfen pela dedicação, profissionalismo, enorme paciência e pela amizade nesse período. Pelo incentivo à pesquisa na área de espalhamento.

Aos membros do Grupo de Física Atômica e Molecular (GFAM): Professor Dr. Wagner Tenfen; Professor Dr. Felipe Arretche; Dr. Eliton Seidel; Dr. Marcos Barp; Sarah e Beatriz, pelos seminários semanais, pelos projetos de grupo, pelas discussões sobre a grande área, porém, pouco explorada, que é a área de espalhamento.

Ao Grupo Computacional Matéria Condensada (GTCMC).

Também gostaria de agradecer à Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudos (pouco dinheiro).

Ao Instituto de Física e Matemática e Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFís pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Aos professores e pesquisadores pelo conhecimento compartilhado e pelo acompanhamento durante as disciplinas.

Ao \LaTeX por deixar o “word” no chinelo.

“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.”
(Dalai Lama.)

À Deus, à minha mãe, à minha esposa, a meu filho, a meus amigos...

RESUMO

GLÓRIA, Josiney de Souza. **Determinação das seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2** . 2023. 92 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

Neste trabalho são apresentadas seções de choque diferenciais e integrais para o espalhamento elástico de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2 em baixa energia, entre 1 a 20 eV. Foi empregado um modelo de potencial espalhador dado na aproximação estático-correlação-polarização que envolve os termos de polarização dipolar, quadrupolar, a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades, o potencial de correlação entre pósitrons e moléculas, bem como o potencial eletrostático. Nessa perspectiva, foi utilizado o Método das Frações Continuadas, juntamente com o potencial modelo, para resolver as equações de espalhamento. Esse método mostrou-se eficiente nos cálculos das seções de choque para as colisões de pósitrons com outras moléculas, tanto na aplicabilidade computacional quanto na precisão dos resultados, como podemos verificar para o caso do O_2 . Da mesma forma, foi realizado o estudo sistemático da descrição dos níveis de polarização, ao incluir a interação de ordens superiores da polarização termo a termo no potencial de espalhamento e os efeitos que essa inserção produz nas seções de choque e nos deslocamentos de fase das respectivas moléculas alvo dessa pesquisa. Além disso, interessantes fenômenos ligados ao espalhamento de pósitrons com moléculas foram observados na região de baixa energia, a saber, o efeito Ramsauer-Townsend. Outrossim, são realizadas comparações dos nossos cálculos para os deslocamentos de fase com o resultado disponível na literatura para o Cl_2 . Os resultados apresentados demonstram a existência de um estado ligado. Dessa forma, nossos resultados contribuem significativamente para o aprofundamento da compreensão da dinâmica de espalhamento de pósitrons com as moléculas estudadas neste trabalho.

Palavras-chaves: Espalhamento, Pósitron, Seções de Choque, Moléculas, Deslocamentos de Fase.

ABSTRACT

GLÓRIA, Josiney de Souza. **Determination of elastic cross sections for collisions of positrons with the molecules F_2 and Cl_2** . 2023. 92 f. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023.

This work presents differential and integral cross sections for the elastic scattering of positron with molecules F_2 and Cl_2 at low energy, between 1 and 20 eV. A scattering potential model was employed within the static-correlation-polarization approximation, involving terms of dipolar and quadrupolar polarization, the first and second hyperpolarizabilities, the correlation potential between positrons and molecules, as well as the electrostatic potential. In this perspective, the Method of Continued Fractions was used, along with the potential model, to solve the scattering equations. This method proved to be efficient in calculating cross sections for positrons collisions with other molecules, both in computational applicability and accuracy of results, as we can verify in the case of O_2 . Similarly, a systematic study of the description of polarization levels was conducted by including term-by-term interaction of higher-orders polarization in the scattering potential and the effects of this insertion produces on the cross sections and phase shifts of the respective target molecules of this research. Furthermore, interesting phenomena related to positrons scattering with molecules have been observed in the low-energy region, namely, the Ramsauer-Townsend effect. Likewise, comparisons of our phase shifts calculations with the results available in the literature for Cl_2 are performed. The present results demonstrate the existence of a bound state. In this way, our results contribute significantly to a deeper understanding of the scattering dynamics of positron with the molecules studied in this work.

Keywords: Scattering, Positron, Cross sections, Molecules, Phase shifts

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Diagrama esquemático do tubo de voo e contadores, mostrando o moderador de palhetas de ouro em detalhes. Adaptado da referência [9].	15
Figura 2 – Diagrama de um experimento de espalhamento. FONTE: Adaptado da referência [88].	26
Figura 3 – Ilustração das coordenadas utilizadas. FONTE: Extraído da referência[89].	27
Figura 4 – Comportamento de baixa energia da mudança de fase da onda s . A curva 1 corresponde a um potencial que não pode suportar um estado ligado (estado virtual) e a curva 2 refere-se a um potencial que pode produzir um estado fracamente ligado. FONTE: Extraído da referência [89].	35
Figura 5 – Comparação entre os termos estático e estático-correlação-polarização do potencial espalhador para F_2 . A linha preta pontilhada dupla e tracejada representa o potencial estático. Os termos de correlação-polarização são: linha roxa tracejada - PD; linha azul pontilhada - PQ; linha verde pontilhada de traço longo - PB; linha vermelha sólida - PG.	62
Figura 6 – (a) Dependência das ICS para colisões de pósitrons com F_2 obtida na aproximação PG com o número de ondas parciais: a linha preta pontilhada é para $l = 4$; a linha azul traço ponto $l = 6$; a linha roxa tracejada é para $l = 8$; a linha vermelha sólida é para $l = 14$. (b) Dependência das seções de choque integrais para colisões de pósitrons com F_2 com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.	63
Figura 7 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com F_2 a 1,0 eV com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 2$. Os termos de correlação - polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.	65
Figura 8 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com F_2 a 2,0 eV (a) e 4,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.	66

- Figura 9 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com F_2 a 10,0 eV (a) e 20,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG. 68
- Figura 10 – Comparação entre os termos estático e estático-correlação-polarização do potencial espalhador para Cl_2 . A linha preta pontilhada dupla e tracejada é o potencial estático. Os termos de correlação-polarização são: linha azul tracejada - PD; linha laranja pontilhada - PQ; linha verde pontilhada de traço longo - PB; linha vermelha sólida - PG. . . . 70
- Figura 11 – (a) Dependência das ICS para colisões de pósitrons com Cl_2 obtida na aproximação PG com o número de ondas parciais: a linha preta pontilhada é para $l = 4$; a linha azul traço ponto $l = 6$; a linha roxa tracejada é para $l = 8$; a linha vermelha sólida é para $l = 14$. (b) Dependência das seções de choque integrais para colisões de pósitrons com Cl_2 com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termo de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG. 71
- Figura 12 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com Cl_2 a 1,0 eV com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG. 72
- Figura 13 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com Cl_2 a 2,0 eV (a) e 4,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG. 74
- Figura 14 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com Cl_2 a 10,0 eV (a) e 20,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG. 75

Figura 15 – Comparação dos <i>phase shifts</i> para colisões de pósitrons com Cl ₂ obtidos através do presente trabalho com os resultados reportados por Swann e Gribakin [86]. Os triângulos margenta indicam estado virtual; os losangos azuis indicam estado ligado. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.	77
Figura 16 – Seção de choque diferencial para colisões de elétrons com Cl ₂ a 2 eV. Curva sólida é o modelo teórico de Kutz [80] e a curva pontilhada com círculos é dado experimental dado por Gote [80, 79] Retirado da referência [80].	91
Figura 17 – Seção de choque total para colisões de elétrons com Cl ₂ até 9 eV. Retirado da referência [76].	92

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	TEORIA DE ESPALHAMENTO	25
2.1	Função de Onda de Espalhamento	25
2.2	Seção de Choque	27
2.3	Método das Ondas Parciais	30
2.4	Efeito Ramsauer-Townsend	34
2.5	Equação Integral de Espalhamento	36
3	MÉTODOS	40
3.1	Método Hartree-Fock	40
3.2	Aproximação de Acoplamento Forte	45
3.2.1	Potencial de Polarização	49
3.2.2	Potencial de Correlação Pósitron-Alvo	51
3.3	Expansão do Potencial Eletrostático	52
3.4	Método das Frações Continuadas	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1	Estrutura Eletrônica do F_2	59
4.2	Resultados de Seções de Choque Elásticas para o F_2	60
4.3	Estrutura Eletrônica do Cl_2	69
4.4	Resultados de Seções de Choque Elásticas e <i>Phase Shifts</i> para o Cl_2	69
5	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	78
	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICES	90
	APÊNDICE A – ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR CLORO MOLECULAR	91

1 INTRODUÇÃO

A previsão teórica da existência do pósitron simbolizado por e^+ ou β^+ , conhecido também como antipartícula do elétron, foi feita por Dirac [1] nos seus estudos do comportamento relativístico do elétron, onde na sua teoria, desenvolveu a chamada Equação de Dirac, que afirmava que existiria uma partícula com a mesma massa que a do elétron, porém, com carga positiva. A primeira evidência experimental foi encontrada em 1933 por Anderson [2] em suas pesquisas sobre raios cósmicos. Ambos receberam o Prêmio Nobel de Física por suas contribuições. No vácuo, o pósitron é considerado uma partícula estável de acordo com as teorias da física de partículas, e Van Dyck, Schwinger e Dehmelt em 1987 [3] realizaram experimentos que corroboraram essa afirmação, nos quais pósitrons individuais foram aprisionados por períodos da ordem de três meses, com isso estima-se que o tempo de vida intrínseco do pósitron deve ser $\geq 4 \times 10^{23}$ anos. Quando um pósitron encontra a matéria, eventualmente ele se aniquila com um elétron deste meio após um tempo de vida que é inversamente proporcional à densidade eletrônica local.

Na matéria condensada, os tempos de vida médio são tipicamente, dependendo do material, inferiores a 500 ps, enquanto nos gases esse valor pode ser considerado como um limite inferior, encontrado em densidades de gás muito altas ou quando o pósitron forma um estado ligado ou entra em ressonância de longa duração com um átomo ou molécula [4]. Neste contexto, verifica-se que os pósitrons podem ser usados como sondas nanoscópicas, cujo uso fornece dados significativos para testes fundamentais da estrutura da matéria baseados em mecânica quântica, tanto do ponto de vista teórico como experimental [5].

Quando falamos em espalhamento, os parâmetros de interesse são as seções de choque de espalhamento. Estas seções de choque estão associadas aos possíveis processos colisionais, sejam estes elásticos ou inelásticos. De forma geral, consideramos as seções de choque elásticas quando associadas a processos de colisão nos quais não há perda de energia da partícula do feixe incidente, isto é, o alvo permanece em seu estado quântico original. Chamamos de inelásticas as seções de choque associadas com colisões que removem energia das partículas do feixe incidente para promover mudanças no alvo, como excitação eletrônica, ionização, formação de positrônio, excitações rotacionais, etc. Como as seções de choque rotacionais e vibracionais geralmente são muito pequenas quando comparadas às seções de choque elásticas, dizemos que uma seção de choque que envolva apenas os processos elástico e de excitação rotacional e vibracional é quase-elástica. Seções de choque que contém todos os possíveis processos colisionais para cada energia são chamadas de seções de choque totais [6].

Nessa perspectiva, podemos citar os experimentos de Coleman *et al.* [7, 8] que têm

importância do ponto de vista histórico, pois foram os primeiros trabalhos a apresentar medidas de seções de choque totais - TCS¹ para colisões de pósitrons com átomos de Xe, Kr, Ar, Ne e He e moléculas de H₂, D₂, N₂ e CO na faixa de energia que varia de 2 a 400 eV. Para realizar essas medições foi utilizado um aparato experimental, conforme descrito por Coleman *et al.* [9], o qual aumenta o rendimento de feixes de pósitrons lentos provenientes de uma fonte relativamente fraca de ²²Na. Assim, através da difusão dos pósitrons rápidos emitidos pela fonte em um cilindro de colimação revestido de ouro, além do emprego da técnica de tempo de voo para determinar as energias com que os pósitrons acessam a câmara de espalhamento. O princípio do método é medir o intervalo de tempo entre a emissão de um pósitron da fonte até sua chegada e a imediata aniquilação com os elétrons de um alvo no final de sua trajetória de voo, como ilustrado na Figura 1. TCS para colisões

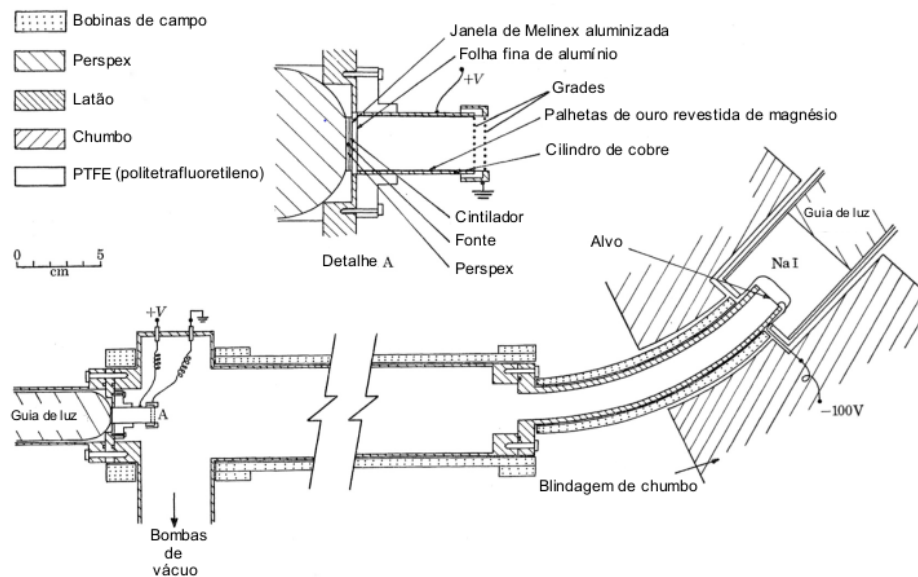


Figura 1 – Diagrama esquemático do tubo de voo e contadores, mostrando o moderador de palhetas de ouro em detalhes. Adaptado da referência [9].

de pósitrons com as moléculas H₂, O₂, N₂, CO₂ e CH₄ para energias intermediárias, de 15 a 600 eV foram determinadas experimentalmente por Charlton *et al.* [10], corrigindo alguns erros intrínsecos ao método das medidas anteriores. Medidas de TCS para espalhamento de pósitrons e elétrons por H₂, N₂ e CO₂ foram feitas posteriormente por Hoffman *et al.* [11] utilizando um aparato experimental que se diferencia do aparato de Coleman pela fonte de pósitrons e pelo tipo de detector empregado. Mais tarde, Charlton *et al.* [12] revisita as medidas de TCS para colisões de pósitrons com estas mesmas moléculas, embora agora, para baixas energias, em torno de 2 a 20 eV, obtendo resultados semelhantes aos de Hoffman *et al.* [11], mesmo utilizando aparatos experimentais significativamente diferentes. Medidas de seções de choque inelásticas para colisões de pósitrons com O₂ na faixa de 7,8 a 30,6 eV foram feitas por Katayama, Sueoka e Mori [13], também empregando um

¹ Total Cross Section. São seções de choque que envolvem tanto os canais elásticos como os inelásticos.

aparato experimental de tempo de voo igual ao de Coleman *et al.* [7, 8]. Dababneh *et al.* [14] apresentaram medições de TCS para espalhamento de pósitrons e elétrons por O₂, CH₄ e SF₆, mesmo aparato experimental de Hoffman *et al.* [11]. Uma terceira montagem experimental foi desenvolvida por Sueoka e Hamada [15], que reportaram seções de choque totais para espalhamento de pósitrons com N₂, CO, e CO₂ na faixa de energia de 0,3 a 10 eV. Seções de choque diferenciais - DCS² foram medidas por Przybyla *et al.* [16] para espalhamento quase elástico de pósitrons (pósitrons que foram espalhados elasticamente ou produziram excitações rotacionais ou vibracionais) por N₂, CO, O₂, N₂O e CO₂ na faixa de energia que se estende desde antes do limiar da formação de positrônio³ de cada molécula até 100 eV. Trabalhos que tratam do espalhamento de pósitrons por moléculas de O₂ foram reportados por Chiari *et al.* [17], os quais apresentaram resultados de TCS medidas na faixa de energia de 0,1 a 50 eV e por Tenfen, Barp e Arretche [18], que reportaram resultados de seções de choque integrais - ICS⁴ e DCS para o espalhamento elástico a baixa energia. Eles analisaram como os níveis de polarização (polarizabilidades e hiperpolarizabilidades) influenciam no potencial espalhador e nas seções de choque.

Destaca-se que N₂ e O₂ são as únicas moléculas com estudadas experimentalmente através de feixe cruzado disponíveis na literatura [16, 19] sobre o espalhamento de pósitrons com moléculas diatômicas homonucleares, mesmo grupo de simetria molecular dos alvos estudados no presente trabalho. Dessa forma, comparações de dados teóricos com essas medições podem ser realizadas [20].

Dentre os possíveis processos colisionais para pósitrons em energias suficientemente baixas, o espalhamento elástico é geralmente o único canal aberto além da aniquilação direta [4]. No entanto, à medida que a energia cinética do pósitron aumenta, vários canais inelásticos tornam-se acessíveis, incluindo excitação rotacional [21, 22, 23, 24], excitação vibracional [25, 26], formação de positrônio [27, 28], excitação eletrônica [29] e ionização [30, 31]. Considerando que as massas dos núcleos são muito maiores que a massa de um elétron, não apenas o movimento eletrônico pode ser calculado com os núcleos considerados fixos, mas o movimento dos núcleos pode, por sua vez, ser pensado como ocorrendo de forma adiabática em relação ao potencial criado pelos elétrons. Dessa forma, para realizar esse cálculo é utilizada a aproximação rotacional adiabática - ARA⁵ (Mukherjee e Ghosh [32] denominam essa aproximação de rotação nuclear adiabática - ANR⁶), a qual baseia-se na ideia de que, se o pósitron cruza o campo alvo rápido o suficiente, então a configuração nuclear do sistema alvo permanece praticamente constante durante todo o processo de espalhamento. Neste contexto, a seção de choque de excitação rotacional

² *Differential Cross Section.*

³ Limiar de formação de positrônio é a menor energia necessária para que o pósitron incidente e um elétron do alvo formem um átomo de positrônio.

⁴ *Integral Cross Section.*

⁵ *Adiabatic Rotational Approximation.*

⁶ *Adiabatic Nuclei Rotation.*

pode ser calculada de uma amplitude de espalhamento obtida com uma configuração de núcleo fixo [24]. Para ionização desenvolveram-se aproximações, a saber, o BED⁷ e sua versão mais simples o BEB⁸, para reproduzir com precisão seções de choque para ionização de átomos e moléculas por impacto de elétrons [33], trabalhos posteriores demonstraram a validade da técnica e a aplicação para vários sistemas atômicos e moleculares [34]. Mais tarde, foi relatado a aplicabilidade dessas aproximações para obter seções de choque de ionização direta por impacto de pósitrons para uma ampla faixa de energias de colisão [30, 31].

A aniquilação de um pósitron com um elétron pode ocorrer por vários mecanismos, sendo que o mais provável desses processos de aniquilação é quando o pósitron e o elétron se encontram em estado de spin singleto, convertendo-se em dois γ [4]. Essa aniquilação pósitron-elétron é um processo relativístico, onde as massas das partículas são convertidas em energia eletromagnética, a saber, em dois raios γ de 511 keV que se deslocam em direções opostas, que são chamados fótons de aniquilação [35]. A seção de choque de aniquilação de um pósitron colidindo com um elétron livre, a chamada taxa de Dirac, é $\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 c/v$. Note que $\sigma_{2\gamma} \rightarrow \infty$ com $v \rightarrow 0$, mesmo que a taxa de aniquilação, que é proporcional ao produto $v\sigma_{2\gamma}$, permaneça finita. Para o caso de aniquilação de pósitrons em moléculas, é interessante determinar o parâmetro de aniquilação Z_{eff} , que é proporcional à seção de choque de aniquilação

$$\sigma_{2\gamma} = \pi r_0^2 \frac{c}{v} Z_{eff}, \quad (1.1)$$

onde v é a velocidade do pósitron, c é a velocidade da luz, r_0 é o raio clássico do elétron e o parâmetro de aniquilação é interpretado como uma medida da distorção da nuvem eletrônica pela presença do pósitron.

Positrônio (Ps) é o nome dado ao estado ligado neutro quase estável de um elétron e de um pósitron, por vezes, também chamado de “átomo” de positrônio [4]. O positrônio pode existir em dois estados de spin, o estado singleto no qual os spins do pósitron e do elétron são antiparalelos, e é denominado para-positrônio (para-Ps), no qual o par pósitron-elétron se aniquila e resultam em dois raios γ . No caso do estado tripleto os spins do pósitron e do elétron são paralelos, dessa forma é denominado orto-positrônio (orto-Ps), a saber, o par pósitron-elétron se aniquila resultando em três raios γ [4]. O estado de spin tem uma influência considerável na estrutura no nível de energia do positrônio e também no seu tempo de vida contra a auto-aniquilação. De acordo com essa definição, o positrônio é considerado quase estável, uma vez que os tempos de vida para o estado singleto e estado tripleto são $1,25 \times 10^{-10}$ s e $1,4 \times 10^{-7}$ s, respectivamente [4].

A descoberta do positrônio por Deutsch [36] em 1951 foi realizada por colisões de pósitrons em gases, técnica que vem sendo amplamente utilizada desde então. As

⁷ *Binary-Encouter-Dipole.*

⁸ *Binary-Encouter-Bethe.*

partículas e^+ emitidas pela fonte radioativa são moderadas no gás, que normalmente tem uma densidade numérica de átomos (ou moléculas) de aproximadamente 10^{25} m^{-3} , e ao perder suas últimas dezenas de eV de energia cinética podem formar positrônio. Nos gases, o positrônio pode ser criado na colisão de um pósitron com um átomo ou molécula (X) de acordo com $e^+ + X \rightarrow Ps + X^+$, isto é, a formação de positrônio ocorre apenas quando a energia do pósitron incidente está acima do limiar de formação do Ps dado por $E_{Ps} = E_i - 6,8 \text{ eV}$, onde E_i é a energia de ionização do alvo e 6,8 eV é a energia de ligação do Ps no estado fundamental.

É esperado que a formação de positrônio no seu estado fundamental seja dominante sobre os demais possíveis processos. Pode acontecer aniquilação do pósitron também com energias abaixo do limiar de formação de Ps. A aniquilação acontece, portanto, quando o pósitron está dentro do alcance da nuvem eletrônica do alvo no estado fundamental. Nesse caso, ocorre como resultado da sobreposição das densidades dos pósitrons e elétrons durante a colisão. À medida que o pósitron se aproxima do alvo, existe uma probabilidade de que ele se ligue a um elétron, formando assim, um “átomo” de positrônio. Esse fenômeno pode ser virtual, caso o pósitron incidente não tenha energia suficiente para afastar o elétron do alvo, ou real, caso contrário [28]. O cálculo da seção de choque de formação de positrônio em uma aproximação de acoplamento forte⁹, exige a inclusão de um conjunto adicional de estados. Isso representa um sério desafio para a teoria que ainda não foi bem resolvida sequer para o espalhamento elástico, particularmente em valores mais baixos de energia do pósitron incidente, onde abordagens perturbativas simples, como a aproximação de Born, são inválidas [37]. Essa dificuldade pode ser evitada através do uso de potenciais modelo.

A grande diversidade de áreas da ciência e tecnologia que fazem uso do sinal de aniquilação de pósitrons com a matéria em contextos específicos, faz com que estudos precisos de colisões elásticas e inelásticas de pósitrons com átomos e moléculas sejam cada vez mais relevantes. Além de sua importância fundamental para a compreensão dos fenômenos físicos discutidos anteriormente, a relevância dos pósitrons para o nosso mundo cotidiano abrange a ciência dos materiais [38], bem como muitos dados necessários para uma série de aplicações em tecnologia [39], medicina [40] e no meio ambiente [41]. Informações sobre os processos das interações e consequentemente aniquilação de pósitrons com átomos e moléculas, são de fundamental importância em toda a astrofísica [42, 43].

Em relação à compreensão do universo, podemos citar estudos que vão desde as implicações sobre o tipo de ambiente no qual os pósitrons se originam em nossa galáxia [44], até a distribuição dos raios gama da aniquilação de pares pósitron-elétron em toda a região celeste [45]. Pesquisas sobre fluxo e aniquilação de pósitrons galácticos [46, 47], matéria escura [48], em explosões solares [49] e no meio interestelar [50] mostram a relevância

⁹ Esta aproximação será discutida na seção 3.2.

dessa temática. Quando a matéria é irradiada por pulsos de *laser* suficientemente intensos, plasma denso pode ser formado, com isso a interação de pares pósitron-elétron vem sendo estudada por meio da absorção de campo de *laser* em plasma [51, 39].

No que diz respeito à ciência dos materiais, os pósitrons podem fornecer informações únicas sobre uma ampla variedade de problemas na física da matéria condensada [35], e vários métodos baseados na aniquilação de pósitrons evoluíram como ferramentas importantes para investigar a estrutura e algumas características físico-químicas dos materiais, como é o caso da Espectroscopia por Aniquilação de Pósitrons - PAS¹⁰. O PAS tornou-se uma ferramenta valiosa, uma sonda sensível [52] para o estudo das estruturas eletrônicas, determinando a estrutura, a natureza e a concentração de defeitos pontuais e estendidos (defeitos atômicos) e propriedades interfaciais de uma ampla variedade de materiais, com ênfase particular em metais e ligas, semicondutores e cristais iônicos [38, 53].

O PAS é cientificamente muito rico, pois pode fornecer informações fundamentais sobre a matéria, isto é, a densidade de probabilidade dos elétrons do material em análise. O método se baseia no acúmulo preferencial dos pósitrons em regiões de volume livre de um sólido e na emissão de raios γ de aniquilação que escapam do sistema de teste em análise. Esses raios γ contém informações sobre o ambiente eletrônico (densidade do elétron e o momento do elétron) na região em que ocorre a aniquilação [41]. As medidas do tempo de vida da aniquilação de pósitrons fornecem informações adicionais sobre as microestruturas (forma e composição) dos materiais, particularmente interessante no estudo de polímeros [54, 55]. As aplicações do PAS abrangem também áreas das ciências biológicas como liberação de medicamentos e materiais biocompatíveis, com estudos de biomoléculas e biomateriais, incluindo cristais líquidos, aminoácidos, proteínas, enzimas e músculos [56].

É claramente perceptível o uso e a importância do espalhamento de pósitrons no que se refere às aplicações tecnológicas na medicina [57, 40], pois o interesse pela difusão e aniquilação de pósitrons está relacionado à busca de métodos que possibilitem a fabricação de dispositivos e equipamentos que operem com base na interação destas partículas e de radiações com a matéria. Dessa forma, os pósitrons são amplamente utilizados na maioria dos grandes hospitais através da Tomografia por Emissão de Pósitrons - PET¹¹. Desde o seu desenvolvimento [58], o PET representa uma poderosa tecnologia de produção imagens que mede e quantifica processos bioquímicos dentro dos tecidos do corpo humano [59], isto é, estes dispositivos criam imagens tridimensionais detalhadas da atividade metabólica no corpo humano. A sua principal diferença em relação a outras tecnologias de imagem reside na capacidade de detectar e analisar a doença por suas características biológicas em oposição a definições anatômicas de doença [60]. Em um *scanner* PET o paciente é

¹⁰ *Positron Annihilation Spectroscopy.*

¹¹ *Positron Emission Tomography.*

cercado por um anel de detectores estacionários, que captam os raios γ produzidos pela aniquilação de um pósitron com um elétron, e a partir do qual uma imagem tridimensional dos processos funcionais no corpo pode ser reconstruída [61].

O espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas em fase gasosa são campos de pesquisa teórico e experimental bem consistentes na Física, e esses estudos são de interesse não apenas por si mesmos, mas também porque comparações com os resultados obtidos com outros projéteis, como elétrons, prótons, antiprótons, fornecem informações sobre os efeitos no processo de espalhamento de diferentes partículas e, portanto, com diferentes massas e cargas [4]. A comparação entre o espalhamento de pósitrons e elétrons é natural, e as principais diferenças nas características dos mecanismos de interesse dessas partículas com átomos e moléculas estão elencados na Tabela 1. O tratamento do espalhamento de

Tabela 1 – Comparação das principais características das interações de elétrons e pósitrons com átomos e moléculas [4].

	Elétron	Pósitron
Interação estática	atractiva	repulsiva
Interação polarização	atractiva	atractiva
Troca com elétrons do alvo	sim	não
Formação de positrônio	não	sim
Aniquilação pósitron-elétron	não	sim

pósitrons e elétrons a partir de átomos e moléculas apresenta semelhanças e diferenças interessantes e tem sido estudado tanto teórica quanto experimentalmente [62, 63]. A principal diferença significativa está no fato de o pósitron ser distinguível dos elétrons do alvo e, portanto, os efeitos de troca são ausentes durante o espalhamento de pósitrons [11]. Dessa maneira, o potencial de espalhamento para pósitrons por átomos e moléculas é dado pelos termos do potencial estático $V_{st}(\vec{r})$ (interação coulombiana entre a partícula incidente e cada uma das partículas do alvo), mais potencial de correlação-polarização $V_{cp}(\vec{r})$ (interação atrativa devido à distorção da nuvem eletrônica produzida pela presença de uma partícula carregada), enquanto para o espalhamento de elétrons o potencial espalhador é a junção dos termos do potencial estático $V_{st}(\vec{r})$, potencial de correlação-polarização $V_{cp}(\vec{r})$ e do potencial de troca $V_{ex}(\vec{r})$ (interação resultante da antissimetrização da função de onda do sistema elétron+alvo) [64].

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_{st}(\vec{r}) + V_{cp}(\vec{r}), & \text{para pósitrons,} \\ V_{st}(\vec{r}) + V_{cp}(\vec{r}) + V_{ex}(\vec{r}), & \text{para elétrons.} \end{cases} \quad (1.2)$$

Outra diferença importante, pelo menos do ponto de vista teórico, surge do sinal oposto da carga dos dois projéteis, conseqüentemente, no sinal do potencial eletrostático. Essa

mudança de sinal em relação a carga do pósitron, apesar de aparentemente simples, tem várias consequências muito importantes no processo de colisão. Nessa perspectiva, a interação estática associada ao potencial coulombiano entre um pósitron e um alvo molecular não distorcido é igual em magnitude, porém, sendo repulsiva para pósitrons e atrativa para elétrons [65]. Entretanto, o potencial de polarização resultante da distorção do alvo, é atrativo e de mesma magnitude tanto para pósitrons quanto para elétrons. Dessa forma, dois componentes importantes da interação entre o projétil e o alvo são de sinais opostos para pósitrons e, portanto, tendem a ser cancelar, tornando a interação à grandes distâncias menos atrativa do que para elétrons. Consequentemente, em baixas energias do projétil, quando os efeitos de polarização são mais pronunciados, as seções de choque de espalhamento total são geralmente menores para pósitrons do que para elétrons [4]. Em energias suficientemente altas, a polarização e as interações de troca se tornarão sem importância, deixando apenas a interação estática com o resultado de que as seções de choque de espalhamento de pósitrons e elétrons convergirão entre si [11]. Neste trabalho, chamamos de baixas energias aquelas que estão abaixo de 10 eV, energias intermediárias aquelas entre 10 e 100 eV e de energias altas as que estão acima de 100 eV. Uma consequência interessante da mudança de sinal do potencial eletrostático no espalhamento de pósitrons de baixas energias em relação a elétrons é que um pósitron tem menos probabilidade do que um elétron de se ligar a um átomo ou molécula [4].

As seções de choque calculadas para espalhamento de pósitrons de baixa energia são muito sensíveis à inclusão de termos de polarização e correlação no potencial espalhador, de modo que diferentes métodos de aproximação produzem uma gama muito mais ampla de resultados do que para o caso correspondente ao elétron [4]. Por esse motivo o espalhamento de pósitrons é considerado mais sensível às interações projétil-alvo do que para o espalhamento de elétrons [16]. A ausência de interação de troca e a presença de termos atrativos e repulsivos no espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas, faz com que as seções de choque de espalhamento sejam sensíveis ao balanço entre termos, particularmente na região periférica do alvo.

É conhecido que a realização de cálculos para moléculas representa um problema significativamente mais complicado quando se torna necessário considerar mais de um centro de espalhamento para a partícula alvo, juntamente com os canais de espalhamento adicionais de dissociação e excitação rotacional e vibracional. Dessa forma, as moléculas são alvos fascinantes para o espalhamento de pósitrons, pois representam um nível de complexidade maior do que alvos atômicos [66]. Isso ocorre porque o potencial pósitron-átomo é, em geral, esfericamente simétrico quando expresso em termos de coordenadas com origem no átomo, enquanto o potencial pósitron-molécula não é esfericamente simétrico quando expresso em termos de coordenadas fixadas em relação à molécula [6].

A Física de interações de pósitrons com átomos e moléculas na fase gasosa ainda

apresenta grandes desafios, dada a dificuldade em produzir feixes de pósitrons com alta contagem de partículas por unidade de tempo e baixos valores de energias, mas nos últimos anos esse campo ganhou considerável interesse devido a avanços experimentais que permitiram a obtenção de feixes de pósitrons mais intensos [67]. Apesar dos avanços nos estudos na área de espalhamento, fornecer dados teóricos e, principalmente experimentais, para pósitrons, nem sempre é uma tarefa fácil quando se considera os dados publicados disponíveis na literatura, pois a comunidade que estuda pósitrons é bem restrita [19, 68].

A partir deste ponto, vamos revisar brevemente as interações de pósitrons e elétrons com as moléculas F_2 e Cl_2 que estão disponíveis, até o momento, para a comunidade científica. Sabe-se que dados precisos de espalhamento de elétrons de baixa energia com moléculas são necessários para a modelagem de *laser* de gás gerados por feixes de elétrons [69]. Em particular, as seções de choque para a ligação dissociativa a F_2 são necessárias para a modelagem de *laser* de fluoreto de gás raro [70]. Nessa perspectiva, os cálculos de Schneider e Hay [71] representam os primeiros resultados para a interação elástica de elétrons com a molécula F_2 que se tem notícia. Mais tarde, Morgan e Noble [69] também apresentaram resultados para seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por F_2 . Posteriormente, Tarana e Horáček [72] analisaram os efeitos de correlação em cálculos de seções de choque de espalhamento elástico de elétron por F_2 . Patel, Pandya e Baluja [73] apresentaram resultados teóricos das TCS de colisões de elétrons com moléculas de N_2O , CF_4 , NO e F_2 nos limites de 5 keV, empregando a metodologia de potencial de absorção. Recentemente, Tenfen, Glória e Arretche [20] apresentaram e discutiram pela primeira vez resultados de seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com o átomo de F e a molécula de F_2 . Vale a pena salientar que esse artigo é fruto de parte desta dissertação de mestrado. Destaca-se ainda que não existem dados experimentais para o espalhamento tanto de pósitrons como de elétrons para a molécula F_2 .

O cloro molecular (Cl_2) é um dos gases mais reativos e mais simples usados no processamento de plasma, muitas vezes em mistura com o argônio (Ar) [74]. É comum utilizar o Cl_2 em gravadores de plasma de semicondutores, nos quais os átomos de Cl produzidos em uma descarga gravam de forma eficaz usando uma superfície de silício [75]. Seu estudo também é de interesse atmosférico e ambiental, pois os átomos de cloro são liberados através do processo de fotossíntese [76]. Os primeiros experimentos analisando a velocidade e, desse modo, as energias características dos elétrons durante a colisão por Cl_2 foram realizados por Bailey e Healey [77]. Os primeiros dados de TCS para o espalhamento de elétrons por Cl_2 são as medidas de Fisk [78]. São apresentadas medidas feitas por Gote e Ehrhardt [79] para as DCS de excitação rotacional para as moléculas diatômicas N_2 , Cl_2 , CO e HCl . Cálculos foram realizados por Kutz e Meyer [80] para colisões elásticas e excitação rotacional das moléculas diatômicas homonucleares N_2 e Cl_2 para energias de elétrons incidentes variando de 0,1 a 1000 eV. Medidas feitas por Gulley *et al.* [81] de TCS absolutas para o espalhamento de elétrons com Cl_2 para energias entre 20 meV e 9,5 eV

foram apresentadas. Esses valores representam as primeiras medidas absolutas de seções de choque de espalhamento de elétrons registrados para Cl_2 . Medidas feitas por Cooper *et al.* [82] de TCS absolutas para o espalhamento de elétrons com Cl_2 para energias entre 0,3 a 23 eV foram apresentadas posteriormente.

As medidas feitas por Cooper *et al.* [82] foram comparadas com as medidas de Gote e Ehrhardt [79] e com os cálculos feitos por Kutz e Meyer [80] para seções de choque de excitação rotacional para o espalhamento de elétrons com Cl_2 . O trabalho de revisão de Christophorou e Olthoff [76] reportou seções de choque totais, espalhamento elástico, excitação rotacional, excitações eletrônicas, excitação vibracional, dissociação e ionização de Cl_2 por impacto de elétrons. Em seguida, Rescigno [83] calculou as seções de choque para espalhamento elástico total a baixa energia, em torno de 0,2 a 3,5 eV. Nessa mesma perspectiva, Makochekanwa *et al.* [84] apresentaram medidas das TCS para o espalhamento de elétrons por Cl_2 na faixa de energia de 0,8 a 600 eV. Um compilado de trabalhos de seções de choque para espalhamento de elétrons com Cl_2 foi feito por Gregório e Pitchford [85].

Por mais que os estudos teóricos ou experimentais de espalhamento de pósitrons e elétrons com átomos e moléculas ocorram há bastante tempo, tanto quanto sabemos, ainda não existem resultados de seções de choque elásticas para colisões de pósitrons com a molécula Cl_2 . O único resultado disponível na literatura que se aproxima do presente trabalho é a curva de deslocamentos de fase de espalhamento para as colisões de pósitrons com Cl_2 determinada por Swann e Gribakin [86], que empregaram um método de potencial modelo para calcular a ligação, o espalhamento elástico e aniquilação de pósitrons pelos átomos de Be, Mg, He, Ar e para as moléculas apolares pequenas H_2 , N_2 , Cl_2 e CH_4 . Em relação às colisões de pósitrons com a molécula Cl_2 , os resultados apresentados por Swann e Gribakin [86] têm um caráter ainda preliminar, pois indicam a existência de um estado ligado ou de um estado virtual, dependendo do modelo de polarização adotado. Neste cenário, a motivação para estudar o espalhamento elástico de pósitrons por moléculas de F_2 e Cl_2 é fortemente baseada na inovação, isto é, trata-se de um estudo inédito. Além disso, o aprendizado neste estudo servirá de base para estudos de espalhamento de elétrons por estas moléculas, que traz resultados teóricos ainda discrepantes dos dados experimentais disponíveis.

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo principal obter os parâmetros necessários para calcular o potencial de polarização, já descrito em detalhes em trabalho anterior [18], agora, porém, para as moléculas F_2 e Cl_2 e, conseqüentemente, apresentar resultados inéditos de seções de choque elásticas para as colisões de pósitrons de baixas energias com as referidas moléculas. Os cálculos do potencial modelo foram realizados através do método das frações continuadas - MCF¹² [87]. Escolhemos calcular as seções

¹² *Method of Continued Fractions*. Esse método é descrito com mais detalhes no capítulo 3 na seção 3.4.

de choque elásticas, pois o processo elástico é dominante na região de energias inferiores ao limiar de formação de positrônio. Avançaremos na determinação das seções de choque inelásticas quando o espalhamento elástico estiver bem resolvido.

Essa dissertação está dividida em 4 partes: o capítulo 2 é dedicado ao estudo de aspectos importantes sobre a teoria de espalhamento, a saber, amplitude de espalhamento, seções de choque, deslocamentos de fase, expansão em ondas parciais, equação integral de espalhamento. O capítulo 3 fornece um breve relato dos métodos utilizados para a realização dos cálculos, o potencial modelo utilizado e o método das frações continuadas. No capítulo 4 apresentamos os resultados dos nossos cálculos de seções de choque elásticas para as colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2 . O capítulo 5 destina-se à conclusão e perspectivas referentes aos resultados de seções de choque para as colisões de pósitrons com outras moléculas, tanto para canais elásticos quanto para os inelásticos.

2 TEORIA DE ESPALHAMENTO

Este capítulo dedica-se ao estudo de aspectos físicos importantes da teoria de espalhamento. Dessa maneira, muito do que sabemos sobre as forças e interações com átomos e moléculas foi aprendido com experimentos de espalhamento, nos quais determinados alvos são bombardeados com feixe de partículas [88]. Essas partículas são espalhadas pelos alvos e posteriormente são detectadas por dispositivos que podem fornecer informações sobre a quantidade dessas partículas em função do ângulo de espalhamento. Dessa forma, analisamos a função de onda de espalhamento na região assintótica. Nessa perspectiva, estudamos a seção de choque diferencial e integral e sua dependência direta da amplitude de espalhamento. É apresentado o método das ondas parciais que consiste em separar as soluções da equação de Schrödinger independente do tempo em coordenadas polares esféricas e obter uma conexão simplificada entre as soluções radiais e a forma assintótica da função de onda de espalhamento estacionário, bem como a relação da amplitude de espalhamento e os deslocamentos de fase [89]. Finalmente, apresentamos a equação integral de espalhamento e também a aproximação de acoplamento forte.

2.1 Função de Onda de Espalhamento

Neste trabalho trataremos do espalhamento de pósitrons de baixas energias por moléculas, de modo que a equação de Schrödinger não relativística é suficiente para descrever a dinâmica dessas partículas. Genericamente, vamos considerar o espalhamento de uma partícula de massa m por um potencial $V(\vec{r})$. A equação de Schrödinger dependente do tempo para esse sistema é

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.1)$$

que admite soluções estacionárias da forma

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right), \quad (2.2)$$

onde a função de onda $\psi(\vec{r})$ é uma solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\vec{r})\right)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (2.3)$$

A energia E da partícula tem valor definido em termos do seu momento linear e da sua massa,

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.4)$$

onde

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} = m\vec{v}, \quad (2.5)$$

é o momento linear da partícula, \vec{k} é o vetor de onda correspondente a este momento linear. As magnitudes desses vetores são dadas respectivamente por p , k . É conveniente definir o potencial reduzido

$$U(\vec{r}) = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) V(\vec{r}), \quad (2.6)$$

que permite reescrever a equação 2.3 como

$$\left[\nabla_r^2 + k^2 - U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = 0. \quad (2.7)$$

Quando um feixe de partículas incidentes, que são colimadas na entrada da câmara de espalhamento, incidem sobre o alvo com um vetor de onda incidente (\vec{k}), assumimos que toda a interação entre as partículas incidentes e os alvos atômicos ou moleculares pode ser descrita por $U(\vec{r})$. Para tanto, as colisões devem ser binárias, e assume-se que este é o caso quando a câmara de espalhamento está preenchida com um gás suficientemente rarefeito, seja gás nobre, um gás de moléculas diatômicas homonucleares, ou um gás de moléculas de geometria arbitrária, tal como ilustrado na figura 2. Vamos supor que o potencial

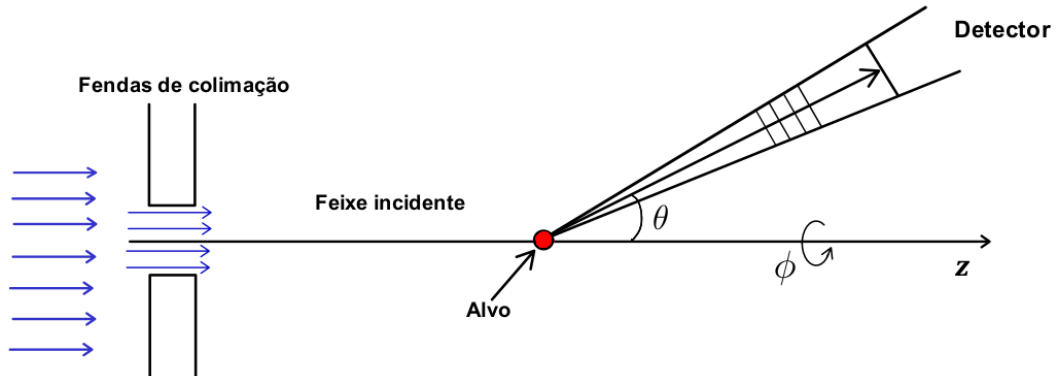


Figura 2 – Diagrama de um experimento de espalhamento. FONTE: Adaptado da referência [88].

$V(\vec{r})$ tende a zero mais rapidamente que a função r^{-1} quando $r \rightarrow \infty$. Isso nos habilita a procurar uma solução particular $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ (função de onda emergente) da equação 2.7 que chamaremos de função de onda de espalhamento estacionária. Esta função deve satisfazer a condição de contorno assintótica

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A \left(\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \right), \quad (2.8)$$

onde o primeiro termo representa a função de onda da partícula incidente, isto é, a frente de onda plana que propaga-se sem espalhamento na direção do eixo z . O segundo termo corresponde à função de onda espalhada que emerge do alvo, ou seja, uma onda esférica

que se propaga radialmente a partir do centro espalhador, sendo A uma constante de normalização. \vec{k}_i é o vetor de onda da partícula incidente, \vec{r} é a coordenada do pósitron, $f(\theta, \phi)$ representa a amplitude de espalhamento, e os ângulos θ e ϕ estão ilustrados na Figura 3. Podemos verificar facilmente que para qualquer função $f(\theta, \phi)$ a equação de

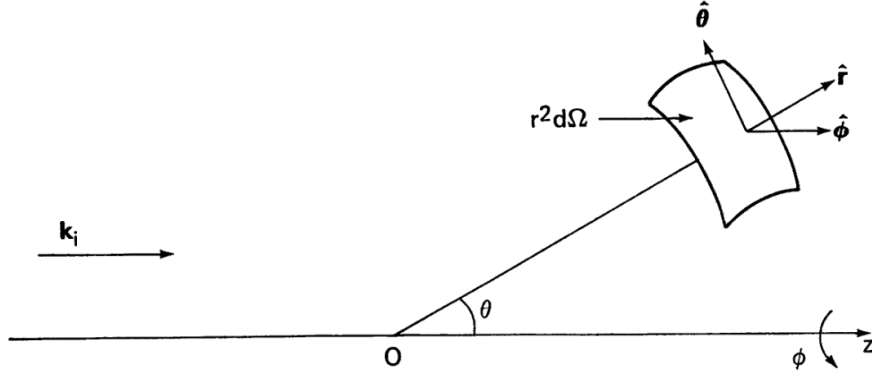


Figura 3 – Ilustração das coordenadas utilizadas. FONTE: Extraído da referência[89].

Schrödinger independente do tempo 2.3 é satisfeita pela equação 2.8 assintoticamente. Para isso os termos da ordem de $1/r$ devem ser desprezados na região onde $V(\vec{r}) \rightarrow 0$, desde que $V(\vec{r})$ se anule mais rapidamente que r^{-1} com $r \rightarrow \infty$. As coordenadas espaciais nas quais estas condições são satisfeitas fazem parte da chamada região assintótica.

2.2 Seção de Choque

Inicialmente vamos considerar a densidade de corrente de probabilidade associada à equação de Schrödinger

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^*(\vec{r}) (\vec{\nabla}_r \psi(\vec{r})) - (\vec{\nabla}_r \psi^*(\vec{r})) \psi(\vec{r}) \right] \\ &= \text{Re} \left[\frac{\hbar}{mi} \psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r \psi(\vec{r}) \right], \end{aligned} \quad (2.9)$$

satisfaz a equação da continuidade

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.10)$$

onde $\rho = |\psi|^2$ é a chamada densidade de probabilidade. Para condições estacionárias $\partial \rho / \partial t = 0$, a equação 2.10 fica

$$\vec{\nabla}_r \cdot \vec{j} = 0. \quad (2.11)$$

Em coordenadas polares o operador $\vec{\nabla}_r$ é dado por

$$\vec{\nabla}_r = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi}, \quad (2.12)$$

o que nos permite escrever a parte radial da densidade de corrente de probabilidade correspondente à solução $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ como

$$\begin{aligned} \vec{j} \cdot \hat{r} &= \text{Re} \left\{ A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[\exp(-ikr \cos \theta) + f^*(\theta, \phi) \frac{\exp(-ikr)}{r} \right] \right. \\ &\times \left. \frac{\partial}{\partial r} \left[\exp(ikr \cos \theta) + f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Consideremos que a dinâmica da partícula incidente está associada com a onda plana

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = A \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}). \quad (2.14)$$

Sem perda de generalidade, escolhamos o eixo z como sendo a direção do feixe incidente, de modo que o fluxo da densidade de corrente de probabilidade através de um elemento de área unitário é

$$\begin{aligned} \vec{j}_{inc} \cdot \hat{k}_i &= \text{Re} \left[A^* A \frac{\hbar}{mi} \exp(-ikz) \frac{d}{dz} \exp(ikz) \right] \\ &= A^* A \frac{\hbar k}{m} = A^* Av, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde \vec{j}_{inc} é a densidade de corrente de probabilidade associada com a função de onda da partícula incidente, e usamos o fato de que $v = \hbar k/m$. O fluxo radial da onda esférica de saída considerada isoladamente pode ser escrito como

$$(\vec{j}_{out} \cdot \hat{r}) r^2 d\Omega = \text{Re} \left\{ A^* A \frac{\hbar}{mi} f^*(\theta, \phi) \frac{\exp(-ikr)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \right] \right\} r^2 d\Omega, \quad (2.16)$$

ou,

$$(\vec{j}_{out} \cdot \hat{r}) r^2 d\Omega = \left(A^* Av \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r^3}\right) \right) r^2 d\Omega, \quad (2.17)$$

onde \vec{j}_{out} é a densidade de corrente de probabilidade associada com a onda esférica emergente, e desprezamos termos de ordem superior em $1/r$. Portanto, podemos reescrever a equação 2.13 como

$$\vec{j} \cdot \hat{r} = (\vec{j}_{inc} + \vec{j}_{out} + \vec{j}_{int}) \cdot \hat{r}, \quad (2.18)$$

onde o termo de interferência $\vec{j}_{int} \cdot \hat{r}$ é

$$\begin{aligned} \vec{j}_{int} \cdot \hat{r} &= \text{Re} \left\{ A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[\exp(-ikr \cos \theta) \frac{\partial}{\partial r} f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. f^*(\theta, \phi) \frac{\exp(-ikr)}{r} \frac{\partial}{\partial r} \exp(ikr \cos \theta) \right] \right\} \\ &= \text{Re} \left\{ A^* A \frac{\hbar}{mi} \left[ik f(\theta, \phi) \frac{1}{r} \exp\{ikr(1 - \cos \theta)\} + \right. \right. \\ &+ \left. \left. ik \cos \theta f^*(\theta, \phi) \frac{1}{r} \exp\{-ikr(1 - \cos \theta)\} \right] + \dots \right\}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Agora vamos levar em conta o fato de que o vetor de onda incidente não possa ser definido com precisão, mas que temos uma superposição de ondas com vetores de onda em um intervalo δk em torno de k_i , ou seja, um pacote de ondas. Os termos oscilatórios podem ser desprezados para $\theta \neq 0$, uma vez que

$$\int_k^{k+\delta k} \exp \{ikr(1 - \cos \theta)\} dk = \frac{1}{ir(1 - \cos \theta)} \exp \{ikr(1 - \cos \theta)\} \Big|_k^{k+\delta k}, \quad (2.20)$$

e, portanto

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \int_k^{k+\delta k} \exp \{ikr(1 - \cos \theta)\} dk = 0, \quad \theta \neq 0. \quad (2.21)$$

Assim, o termo de interferência 2.19 pode ser descartado para que os fluxos de entrada e de saída sejam calculados separadamente, exceto para $\theta = 0$. O fluxo de saída de partículas que passam através de um elemento de superfície esférica $r^2 d\Omega$ para r muito grande, é dado por $A^* A v |f(\Omega)|^2 d\Omega$. Os fluxos incidente e de saída representam o número de partículas que entram na câmara de espalhamento e o número de partículas que emergem da câmara de espalhamento, respectivamente, em um dado intervalo de tempo dt . Definimos a seção de choque diferencial como sendo a razão entre o número partículas espalhadas em um determinado elemento de ângulo sólido $d\Omega$ pelo número de partículas incidentes sobre o alvo

$$d\sigma = \frac{\vec{J}_{out} \cdot \hat{r} r^2 d\Omega}{\vec{J}_{inc} \cdot \hat{r}}. \quad (2.22)$$

Substituindo na equação acima as expressões 2.15 e 2.17 obtemos a seção de choque diferencial como o módulo quadrado da amplitude de espalhamento

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2. \quad (2.23)$$

Integrando a seção de choque diferencial em todos os possíveis ângulos de espalhamento, isto é, em todos os ângulos sólidos, obtém-se a seção de choque integral de espalhamento

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi) d\Omega. \quad (2.24)$$

A quantidade $f(\theta, \phi)$ é chamada de amplitude de espalhamento. A equação 2.23 é a relação procurada entre o comportamento assintótico da função de onda e a seção de choque diferencial. Notamos que a amplitude de espalhamento é uma quantidade puramente teórica, enquanto que a seção de choque diferencial pode ser determinada experimentalmente. A equação 2.23 justifica a comparação direta entre valores determinados para as seções de choque diferenciais obtidas em abordagens teóricas e experimentais. Uma derivação alternativa da equação 2.23 pode ser encontrada em [90]. Esta expressão é central na teoria de espalhamento, pois permite comparar a seção de choque diferencial calculada com esta mesma quantidade tal como observada em laboratório.

2.3 Método das Ondas Parciais

O método de ondas parciais foi aplicado pela primeira vez ao problema de espalhamento quântico por Faxén e Holtzmark em 1927 [91], mas foi usado muito antes por Rayleigh no tratamento do espalhamento de ondas sonoras. O objetivo deste método é converter a equação de Schrödinger independente do tempo de uma equação diferencial parcial em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, para as quais as técnicas de solução são mais conhecidas [92].

Suponhamos o espalhamento de uma partícula por um potencial central $V(r)$. O operador Hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(r), \quad (2.25)$$

escrito em coordenadas esféricas, fica

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] + V(r). \quad (2.26)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo dada pela equação 2.3 é satisfeita pela função de onda estacionária de espalhamento

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) + V(r)\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(r) = E\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}). \quad (2.27)$$

Podemos reescrever o Hamiltoniano da equação 2.26 em termo do operador momento angular orbital

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2}\right] + V(r) \quad (2.28)$$

notando que

$$[H, L^2] = [H, L_z] = 0. \quad (2.29)$$

Dadas estas relações de comutação, podemos encontrar auto funções comuns a esses três operadores. Para tanto, expandimos a função de onda de espalhamento em ondas parciais correspondentes a valores dos números quânticos l e m , da forma

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm}(k) R_{l,m}(k, r) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.30)$$

Aqui, mostramos explicitamente a dependência da função $\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ com as funções radiais $R_{l,m}$ e dos coeficientes de expansão c_{lm} com o número de onda $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$. Em primeira análise, notamos que usando a expansão 2.30 na equação de Schrödinger escrita com o Hamiltoniano 2.28, obtemos um conjunto de equações radiais

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]R_l(k, r) + V(r)R_l(k, r) = ER_l(k, r). \quad (2.31)$$

Escrevemos $R_l(k, r)$ em vez de $R_{l,m}(k, r)$, pois não há dependência do número quântico magnético m na equação 2.31. É conveniente definir a função radial $u_l(k, r)$

$$u_l(k, r) = rR_l(k, r), \quad (2.32)$$

e introduzir o potencial reduzido dado pela equação 2.6. A nova equação radial é, então

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) + k^2 \right] u_l(k, r) = 0. \quad (2.33)$$

Podemos analisar as soluções da equação 2.33 para $U(r) = 0$, ou seja

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] y_l(k, r) = 0, \quad (2.34)$$

que deve ser a equação radial para uma partícula livre. Mudando de variáveis para $\rho = kr$ e definindo a função

$$f_l(\rho) = y_l/\rho. \quad (2.35)$$

Reescrevemos a equação 2.34 como

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right) \right] f_l(\rho) = 0, \quad (2.36)$$

onde a equação 2.36 é conhecida como equação diferencial esférica de Bessel. Soluções dessa equação que são usadas na teoria de espalhamento são a função esférica de Bessel j_l , a função esférica de Neumann n_l e as funções esféricas de Hankel $h_l^{(1)}$ e $h_l^{(2)}$.

A solução geral da equação 2.36 é uma combinação linear de duas variáveis particulares. Como os pares de funções (j_l, n_l) e $(h_l^{(1)}, h_l^{(2)})$ são soluções linearmente independentes da equação 2.36, podemos escrever a solução geral da equação 2.36 como

$$y_l(k, r) = kr \left[C_l^{(1)}(k)j_l(kr) + C_l^{(2)}(k)n_l(kr) \right], \quad (2.37)$$

ou

$$y_l(k, r) = kr \left[D_l^{(1)}(k)h_l^{(1)}(kr) + D_l^{(2)}(k)h_l^{(2)}(kr) \right]. \quad (2.38)$$

Escolhendo o eixo z ao longo da direção de \vec{k}_i de modo que $\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) = \exp(ikz)$ é independente do ângulo azimutal, obtém-se a bem conhecida fórmula de Rayleigh [93].

$$\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) = \exp(ikz) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta), \quad (2.39)$$

que representa a expansão em ondas parciais da onda plana $\exp(ikz)$. As funções $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre

$$P_l(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l,0}(\theta). \quad (2.40)$$

Usando o teorema da adiça3o dos harm4onicos esf3ericos

$$P_l(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.41)$$

tamb3em podemos escrever a equa33o 2.39 da seguinte forma

$$\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}). \quad (2.42)$$

Comparando 2.42 com 2.30, podemos determinar os coeficientes da expans3o para uma onda plana

$$C_{lm}^0 = [4\pi (2l+1)]^{1/2} i^l \delta_{m,0}. \quad (2.43)$$

Uma an3lise similar pode ser feita para a equa33o radial 2.33, isto 3, as express3es assint3ticas para as solu33es desta equa33o devem ser similares 3s da part3cula livre

$$j_l(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{x} \sin \left(x - \frac{1}{2} l\pi \right), \quad (2.44a)$$

$$n_l(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{x} \cos \left(x - \frac{1}{2} l\pi \right), \quad (2.44b)$$

$$h_l^{(1)}(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} -i \frac{\exp \left\{ i \left(x - \frac{1}{2} l\pi \right) \right\}}{x}, \quad (2.44c)$$

$$h_l^{(2)}(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} i \frac{\exp \left\{ -i \left(x - \frac{1}{2} l\pi \right) \right\}}{x}, \quad (2.44d)$$

isto 3, na regi3o assint3tica podemos escrever a fun33o radial

$$u_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} kr \left[C_l^{(1)}(k) j_l(kr) + C_l^{(2)}(k) n_l(kr) \right]. \quad (2.45)$$

Combinando as equa33es 2.44a e 2.44b, e notando que os argumentos destas fun33es devem diferir apenas por um deslocamento de fase produzido pela intera33o com o potencial espalhador, escrevemos

$$u_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A_l(k) \sin \left[kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l(k) \right], \quad (2.46)$$

onde $\delta_l(k)$ 3 o chamado deslocamento de fase.

$$A_l(k) = \left\{ [C_l^{(1)}(k)]^2 + [C_l^{(2)}(k)]^2 \right\}^{1/2}, \quad (2.47)$$

com

$$\tan \delta_l(k) = -\frac{C_l^{(2)}(k)}{C_l^{(1)}(k)}. \quad (2.48)$$

Recuperamos a fun33o radial $R_l(k, r)$ substituindo as equa33es 2.45 e 2.48 na defini33o 2.32, resultando em

$$R_l(k, r) \rightarrow \hat{A}_l(k) [j_l(kr) - \tan \delta_l(k) n_l(kr)]. \quad (2.49)$$

Notamos que as quantidades δ_l são chamadas de deslocamento de fases.

Para encontrar a amplitude de espalhamento, utilizamos a equação 2.39 juntamente com a equação 2.44a na forma assintótica da função dada pela equação 2.8. Com isso, obtemos

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A(k) \left[\sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l \frac{\text{sen}(kr - \frac{1}{2}l\pi)}{kr} P_l(\cos \theta) + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.50)$$

substituindo a equação 2.40 em 2.50, resulta

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} A(k) & \left[\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{+l} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \right. \\ & \times \frac{\exp\{i(kr - \frac{1}{2}l\pi)\} - \exp\{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi)\}}{2ikr} Y_{lm}(\theta, \phi) \delta_{m,0} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \left. \right], \quad (2.51) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-1}^{+l} c_{lm}(k) A_l(k) \frac{1}{2ir} & \left[\exp\{i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)\} \right. \\ & \left. - \exp\{-i(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l)\} \right] Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.52) \end{aligned}$$

que permite a comparação dos coeficientes das expansões 2.51 e 2.52, resultando em

$$c_{lm} = \frac{A(k)}{kA_l(k)} [4\pi(2l+1)]^{1/2} i^l \exp(i\delta_l) \delta_{m,0}. \quad (2.53)$$

A substituição direta dos coeficientes c_{lm} na expansão em ondas parciais da função de onda de espalhamento 2.30, leva a

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = A(k) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{kA_l(k)} i^l \exp(i\delta_l) R_l(k, r) P_l(\cos \theta). \quad (2.54)$$

Finalmente, substituindo nesta expressão a forma assintótica da função radial $R_l(k, r)$, e comparando os coeficientes das ondas esféricas emergentes nas equações 2.8 e 2.54, encontramos que

$$f(k, \theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \{ \exp[2i\delta_l(k)] - 1 \} P_l(\cos \theta), \quad (2.55)$$

mostrando que a amplitude de espalhamento é independente do ângulo ϕ para potenciais centrais.

Identificando as amplitudes de ondas parciais $a_l(k)$

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} \{ \exp[2i\delta_l(k)] - 1 \}, \quad (2.56)$$

podemos obter a amplitude de espalhamento diretamente a partir da determinação dos deslocamentos de fase¹

$$f(k, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) a_l(k) P_l(\cos \theta). \quad (2.57)$$

¹ *Phase shifts.*

A determinação específica dos deslocamentos de fase será discutida mais adiante. No momento, notamos que a equação 2.55 pode ser escrita como

$$f(k, \theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\{i\delta_l(k)\} \text{sen } \delta_l(k) P_l(\cos \theta), \quad (2.58)$$

as amplitudes de ondas parciais $a_l(k)$ é dada por

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} \{\exp[2i\delta_l(k)] - 1\}, \quad (2.59)$$

como verificado na equação 2.23, a seção de choque diferencial de espalhamento é dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(k, \theta) &= |f(k, \theta)|^2, \\ &= \frac{1}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) \exp\{i[\delta_l(k) - \delta_{l'}(k)]\} \\ &\quad \times \text{sen } \delta_l(k) \text{sen } \delta_{l'}(k) P_l(\cos \theta) P_{l'}(\cos \theta), \\ &= \left| \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\{i\delta_l(k)\} \text{sen } \delta_l(k) P_l(\cos \theta) \right|^2. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Integrando, tal como na equação 2.24, obtemos a seção de choque de espalhamento

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k). \quad (2.61)$$

Podemos também escrever a equação 2.61 como

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \quad (2.62)$$

onde cada seção de choque de onda parcial $\sigma_l(k)$ é dada por

$$\sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \text{sen}^2 \delta_l(k), \quad (2.63)$$

sendo que a contribuição máxima de cada onda parcial ocorre quando

$$\delta_l(k) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.64)$$

sendo que para $\delta_l = 0$ temos o surgimento do mínimo de Ramsauer, para $\delta_l = \pi/2$ temos ressonância. Na Figura 4 é mostrado o comportamento de baixa energia de um deslocamento de fase correspondente a um poço quadrado que pode suportar um estado fracamente ligado.

2.4 Efeito Ramsauer-Townsend

Estudos de espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos de gases raros foram feitos de forma independente por Ramsauer [94] e Townsend [95]. Eles descobriram

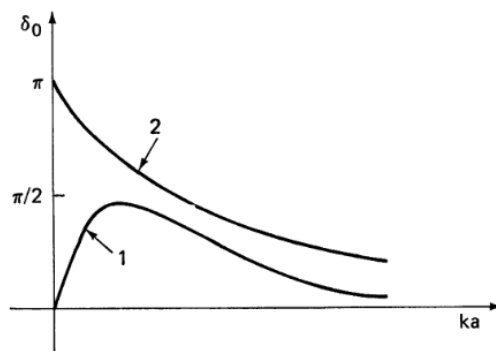


Figura 4 – Comportamento de baixa energia da mudança de fase da onda s . A curva 1 corresponde a um potencial que não pode suportar um estado ligado (estado virtual) e a curva 2 refere-se a um potencial que pode produzir um estado fracamente ligado. FONTE: Extraído da referência [89].

que para elétrons com cerca de 1 eV um mínimo muito pronunciado nas seções de choque era evidente, conhecido como efeito Ramsauer-Townsend (RT) ou simplesmente mínimo de Ramsauer. No que diz respeito aos conceitos clássicos, a seção de choque de espalhamento efetivo de um feixe de elétrons colidindo com átomos e moléculas apresenta comportamento monotônico, isto é, sem estruturas aparentes [96]. A observação de um mínimo bastante pronunciado nestas seções de choque, o então mínimo de Ramsauer ficou sem explicação satisfatória até o desenvolvimento da teoria quântica de espalhamento [97]. A análise de ondas parciais da seção de choque de espalhamento 2.63, indica que esse efeito ocorre pela anulação de algum δ_l .

Reid e Wadehra [98] afirmam que o mínimo de Ramsauer aparece nas seções de choque apenas quando a polarização de longo alcance do alvo (átomo ou molécula) é levada em consideração junto com a interação estática, representando uma aproximação razoável do potencial espalhador. Da mesma forma, Arretche *et al.* [99] afirmam que o efeito Ramsauer funciona como uma impressão digital que caracteriza cada espécie atômica e reiteram que o estudo desse fenômeno no espalhamento de pósitron com átomos é interessante pois, ao passo que a interação geral elétron-átomo é atrativa, a interação pósitron-átomo é ditada pelo equilíbrio entre a interação estática repulsiva e uma polarização atrativa. Em outras palavras, esse fenômeno pode ser pensado como um efeito de difração do feixe de partículas incidentes sobre uma “barreira” atômica, onde a largura dessa “barreira” é determinada pelo potencial de polarização do alvo [100]. Quando o deslocamento de fase δ_0 , geralmente chamado de deslocamento de fase da onda s , se anula em energias nas quais os demais δ_l não contribuem de forma significativa, a seção de choque de espalhamento apresenta uma estrutura de mínimo como evidenciado [4]

2.5 Equação Integral de Espalhamento

Reescrevendo a equação 2.7 na forma

$$\left[\nabla_r^2 + k^2\right] \psi(k, \vec{r}) = U(\vec{r})\psi(k, \vec{r}), \quad (2.65)$$

expressamos a equação de espalhamento na forma de uma equação diferencial não homogênea. A solução geral desta equação pode ser expressa como

$$\psi(k, \vec{r}) = \Phi(k, \vec{r}) + \int G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(k, \vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.66)$$

onde $\Phi(k, \vec{r})$ é uma solução da equação homogênea

$$\left[\nabla_r^2 + k^2\right] \Phi(k, \vec{r}) = 0, \quad (2.67)$$

e $G_0(k, \vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green correspondente ao operador ∇_r^2 e ao número k , tal que

$$\left[\nabla_r^2 + k^2\right] G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (2.68)$$

Comparando as equações 2.8 e 2.66, podemos observar que a função de onda da partícula livre $\Phi_{\vec{k}_i}$ é apenas a onda plana incidente $\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) = \exp(ikz)$, com o eixo z escolhido ao longo de \vec{k}_i tal como feito anteriormente. Vamos denotar esta função de onda plana por $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ e normalizá-la de modo que

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}). \quad (2.69)$$

Podemos empregar a notação de Dirac para escrever esta função mais sintética, tal como

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \vec{k}_i \rangle = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}). \quad (2.70)$$

Isto nos remete automaticamente à relação de ortogonalidade

$$\langle \Phi_{\vec{k}'}(\vec{r}) | \Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = \langle \vec{k}' | \vec{k} \rangle = \delta(\vec{k} - \vec{k}'), \quad (2.71)$$

enquanto a relação de completeza

$$\int |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| d\vec{k} = 1, \quad (2.72)$$

deve ser satisfeita.

Substituindo 2.69 em 2.66, encontramos

$$\psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \int G_0(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (2.73)$$

pois $\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r})$ corresponde à função onda plana como observado anteriormente, e \vec{k}_i é o vetor de onda da partícula incidente.

Para determinarmos a função de Green $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$, utilizamos a definição integral de δ no espaço dos vetores de onda

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int \exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}')) d\vec{k}'. \quad (2.74)$$

Com isto, a função de Green pode ser representada por

$$G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = (2\pi)^{-3} \int g_0(\vec{k}', \vec{r}') \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) d\vec{k}', \quad (2.75)$$

tal que

$$g_0(\vec{k}', \vec{r}') = \frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{k^2 - k'^2}, \quad (2.76)$$

e, portanto,

$$G_0(k, \vec{r}, \vec{r}') = -(2\pi)^{-3} \int \frac{\exp(i\vec{k}' \cdot (\vec{r} - \vec{r}'))}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (2.77)$$

O integrando da equação 2.77 possui polos em $k' = \pm k$, e para evitar singularidades nestes pontos específicos devemos invocar as condições de contorno para a função de onda de espalhamento na região assintótica 2.8.

$$G_0(R) = -(4\pi^2 R)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{k' \text{sen } k' R}{k'^2 - k^2} d\vec{k}'. \quad (2.78)$$

A função de Green que contém a informações das condições de contorno para a função de onda emergente é

$$G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ik|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (2.79)$$

Substituindo esta função de Green na equação 2.73, encontramos a função de espalhamento correspondente a estas condições de contorno

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \int G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}') \psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.80)$$

Esta é a equação de Schrödinger na representação integral, conhecida também como equação Lippmann-Schwinger para espalhamento por um potencial [89]. Esta equação traz as informações dada pela equação de Schrödinger e, simultaneamente, as condições de contorno do problema de espalhamento em termos da função de Green $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$. Esta equação pode ser representada na notação de Dirac como

$$|\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Phi_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(+)} U |\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle. \quad (2.81)$$

Para determinar os deslocamentos de fase a partir da equação de Lippmann-Schwinger, devemos fazer a expansão em ondas parciais da equação 2.81. Empregando a equação 2.54 juntamente com a adição do teorema dos harmônicos esféricos na forma da equação 2.41, escrevemos

$$\psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(k, \vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_l R_l(k, r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.82)$$

onde os coeficientes c_l dependem da normalização adotada para as funções radiais R_l . Utilizando a expansão 2.42, expressamos a função da onda plana incidente como

$$\Phi_{\vec{k}_i}(\vec{r}) = (2/\pi)^{1/2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.83)$$

Como $G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ depende apenas de $|\vec{r} - \vec{r}'|$, obtemos

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} g_l^{(+)}(r, r') Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{lm}(\hat{r}). \quad (2.84)$$

Partindo desta equação, podemos demonstrar

$$G_0^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -ik \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) Y_{lm}^*(\hat{r}') Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.85)$$

onde $r_{<}$ é o menor e $r_{>}$ é o maior entre os valores de r e r' .

De acordo com as expansões 2.82, 2.83 e 2.85, podemos fazer a análise de ondas parciais da equação de Lippmann-Schwinger. Substituindo na equação 2.81 e usando a propriedade de ortonormalidade dos harmônicos esféricos, encontramos que

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_l R_l(k, r) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \left(\left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} i^l j_l(kr) - ikc_l \int_0^{\infty} j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) U(r') R_l(k, r') r'^2 dr' \right) Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}), \quad (2.86)$$

que implica em

$$c_l R_l(k, r) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} i^l j_l(kr) - ikc_l \int_0^{\infty} j_l(kr_{<}) h_l^{(1)}(kr_{>}) U(r') R_l(k, r') r'^2 dr'. \quad (2.87)$$

Empregando a definição de $r_{<}$ e $r_{>}$ tal como dada anteriormente, podemos escrever esta equação de forma explícita

$$c_l R_l(k, r) = \left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} i^l j_l(kr) - ikc_l h_l^{(1)}(kr) \int_0^r j_l(kr') U(r') R_l(k, r') r'^2 dr' - ikc_l j_l(kr) \int_r^{\infty} h_l^{(1)}(kr') U(r') R_l(k, r') r'^2 dr'. \quad (2.88)$$

Analisando o comportamento desta equação com $r \rightarrow \infty$ percebemos que o último termo se anula, o que permite escrever a função radial como

$$R_l(k, r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} j_l(kr) \left(\left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} - ik \int_0^{\infty} j_l(kr') U(r') R_l(k, r') r'^2 dr' \right) + n_l(kr) \left(k \int_0^{\infty} j_l(kr') U(r') R_l(k, r') r'^2 dr' \right), \quad (2.89)$$

onde usamos o fato de que $h_l^{(1)}(kr) = j_l(kr) + in_l(kr)$ tal como indicado na equação 2.44c. Comparando a equação acima com a equação 2.49, obtemos

$$\tan \delta_l = \frac{-k \int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(k, r) r^2 dr}{\left(\frac{2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{i^l}{c_l} - ik \int_0^{\infty} j_l(kr) U(r) R_l(k, r) r^2 dr}, \quad (2.90)$$

e uma escolha específica para os coeficientes c_l ,

$$c_l = \frac{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} i^l}{1 + ik \int_0^\infty j_l(kr)U(r)R_l(k, r)r^2 dr}, \quad (2.91)$$

que implica em

$$\tan \delta_l = -k \int_0^\infty j_l(kr)U(r)R_l(k, r)r^2 dr. \quad (2.92)$$

Devemos notar que a função radial $R_l(kr)$ é dependente dos deslocamentos de fase, o que faz da equação 2.92 uma equação autoconsistente que necessita de um método específico para sua resolução. Além disso, a formulação apresentada é válida para um potencial espalhador central, de modo que as expressões de interesse devem sofrer alguns ajustes para se adequar ao espalhamento por um potencial não central.

3 MÉTODOS

Este capítulo destina-se ao estudo de um conjunto de métodos fundamentais para a abordagem teórica inerentes a esta pesquisa de mestrado, com foco especial para o Método Hartree-Fock, a aproximação de acoplamento forte, dos quais é possível obter as funções dos potenciais estático e de polarização. Dessa maneira, apresentamos o modelo do potencial espalhador dado pelos potenciais eletrostático mais o potencial de correlação-polarização, a partir do qual podemos utilizar a equação de espalhamento a ser resolvida pelo Método das Frações Continuadas, uma técnica valiosa para obter resultados das seções de choque de espalhamento. Essas ferramentas constituem a base essencial para compreender e descrever a dinâmica de espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas.

Portanto, com essas técnicas à nossa disposição, podemos avançar em nossas investigações teóricas, explorando sistemas, de certo ponto, complexos. Dessa maneira, neste capítulo aprofundaremos cada método, destacando suas aplicações e contribuições para a compreensão dos fenômenos físicos presentes no problema de espalhamento.

3.1 Método Hartree-Fock

A aproximação Hartree-Fock (HF) [101] desempenha um papel importante na descrição de sistemas atômicos e moleculares, pois encontrar e descrever soluções aproximadas da equação de Schrödinger para problemas de muitos corpos, isto é, com o Hamiltoniano (escrito em unidades atômicas¹) dado por

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (3.1)$$

não é uma tarefa fácil. Sendo que o primeiro termo da equação 3.1 é o operador da energia cinética dos N elétrons; o segundo termo é o operador da energia cinética dos M núcleos; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto e o quinto termos representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente. Em cada um destes operadores, \vec{r}_i representa as coordenadas de um dado elétron e \vec{R}_A representa as coordenadas de um núcleo. Dessa forma, o operador ∇_i^2 atua exclusivamente sobre o conjunto das coordenadas eletrônicas enquanto ∇_A^2 atua somente sobre as coordenadas nucleares.

¹ Nas unidades atômicas \hbar , e , m_e e $4\pi\epsilon_0$ são todas quantidades definidas como 1.

A resolução do problema de muitos corpos exige aproximações. Uma aproximação que simplifica significativamente o Hamiltoniano 3.1 é a aproximação de Born-Oppenheimer [102], na qual consideramos que o movimento dos núcleos ocorre adiabaticamente no campo médio eletrônico, devido ao fato de que a massa do elétron é muito menor que a massa de cada um dos núcleos que compõem o sistema. Nessa aproximação, os termos do Hamiltoniano que envolvem as coordenadas \vec{R}_A podem ser desconsiderados em um primeiro momento, o que nos leva ao Hamiltoniano eletrônico

$$H_{elet} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.2)$$

A energia total do sistema deve levar em conta o termo do potencial internuclear, que é uma constante quando consideramos o problema de muitos corpos a núcleos fixos. Mesmo que seja possível determinar a dinâmica de nuclear a partir da curva de energia total, este não é um objetivo deste trabalho, nos bastando encontrar um solução aproximada do Hamiltoniano eletrônico 3.2

Nesse sentido, a presente seção dedica-se à descrição, ainda que brevemente, da teoria de Hartree-Fock e dos cálculos *ab initio*. Esta aproximação, apesar de elaborada por volta de 1930, ainda é relevante em cálculos de estrutura eletrônica e constitui o primeiro passo para um conjunto de outras aproximações [101]. Quando trabalhamos com sistemas compostos por mais de um elétron, não podemos determinar soluções analíticas para a equação de Schrödinger, uma vez que esta torna-se inseparável, e isto exige que recorramos à aproximações. Sendo assim, utilizamos o método Hartree-Fock que considera cada orbital ocupado por um dado elétron como sendo independente dos demais, o que permite determinar um campo médio que atua sobre cada um dos constituintes do sistema e, subsequentemente, determinar a função de onda do respectivo orbital de forma autoconsistente. Este é o conhecido método do campo autoconsistente - SCF².

A forma matemática de representar a função de onda de um sistema composto por N elétrons que ocupam N spin-orbitais independentes $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$ foi proposta originalmente por Slater [103] na forma do determinante

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{\chi}_1) & \phi_2(\vec{\chi}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{\chi}_1) \\ \phi_1(\vec{\chi}_2) & \phi_2(\vec{\chi}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{\chi}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{\chi}_N) & \phi_2(\vec{\chi}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{\chi}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.3)$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é um fator de normalização e $\vec{\chi}_i(\vec{r}_i, \omega)$ representa a coordenadas espaciais (\vec{r}_i) e de spin (ω) do i -ésimo elétron. Observa-se que as linhas do determinante de Slater descrevem a possibilidade de que cada elétron ocupe qualquer spin-orbital, ao passo que

² *Self consistent field.*

as colunas representam cada spin-orbital ocupado por qualquer elétron, implicando que ao trocar as coordenadas dos elétrons troca-se também o sinal do determinante. Dessa forma, o determinante de Slater atende o requisito do princípio da antissimetria, resultante do princípio da exclusão de Pauli, através da troca do sinal da função de onda por permutações simples das coordenadas de quaisquer dois elétrons. Podemos escrever a equação 3.3 na forma simplificada

$$|\Psi\rangle = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{N!}} |\phi_1(\vec{\chi}_1) \phi_2(\vec{\chi}_2) \phi_3(\vec{\chi}_3) \dots \phi_N(\vec{\chi}_N)\rangle, \quad (3.4)$$

onde \mathcal{A} é o operador antissimetrizador que garante a troca de sinal do determinante sob permutações ímpares dos seus elementos, e a soma em todas as possíveis permutações está implícita. Esta formulação facilita manipulações algébricas.

A limitação mais importante do método Hartree-Fock reside no fato de não considerar a correlação eletrônica, implicando que este termo fique de fora da descrição dos orbitais moleculares determinados nesta formulação. Isto significa que a energia determinada para átomos ou moléculas a partir deste método não será igual à energia experimental. A melhor função de onda que pode ser determinada por este método resultará em uma energia para o sistema que sempre estará acima do valor de referência. Dizemos que a energia calculada com esta função de onda está no limite Hartree-Fock. Outras propriedades do sistema também estão sujeitas ao limite Hartree-Fock, tais como os momentos multipolares e as polarizabilidades atômicas ou moleculares [101]. A descrição destas propriedades só será aprimorada com a inclusão dos efeitos de correlação eletrônica em algum nível de aproximação.

Assumimos que a função de onda que melhor representa o sistema na aproximação Hartree-Fock é dada pelo princípio variacional, ou seja, a função de onda que minimiza a energia para uma sistema de N elétrons descritos por um Hamiltoniano eletrônico H_{elet}

$$E = \langle \Psi | H_{elet} | \Psi \rangle, \quad (3.5)$$

isto é, a função de onda Ψ é tal que dada a variação infinitesimal de primeira ordem $\Psi \rightarrow \Psi + \delta\Psi$, garante-se que

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi + \delta\Psi | H_{elet} | \Psi + \delta\Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | H_{elet} | \Psi \rangle + \langle \delta\Psi | H_{elet} | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_{elet} | \delta\Psi \rangle + \dots \\ &= E + \delta E \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde δE é a variação em primeira ordem de energia. No contexto do método variacional, procuramos uma função de onda Ψ tal que a energia seja estacionária, e em particular um mínimo, de modo que

$$\delta E = 0. \quad (3.7)$$

Utilizando o Hamiltoniano de N elétrons com a função de onda dada pela aproximação de orbitais independentes, obtemos a equação [101]

$$\begin{aligned} h(\vec{r}_1)\phi_a(\vec{\chi}_1) + \sum_{b \neq a} \left[\int \phi_b^*(\vec{\chi}_2)\phi_b(\vec{\chi}_2)r_{12}^{-1}d\vec{r}_2 \right] \phi_a(\vec{\chi}_1) \\ - \sum_{b \neq a} \left[\int \phi_b^*(\vec{\chi}_2)\phi_a(\vec{\chi}_2)r_{12}^{-1}d\vec{r}_2 \right] \phi_b(\vec{\chi}_1) = \epsilon_a\phi_a(\vec{\chi}_1), \end{aligned} \quad (3.8)$$

na qual

$$h(\vec{r}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|}, \quad (3.9)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética de um elétron e o segundo termo é a energia potencial de atração nuclear sobre um único elétron. Esta equação implica que o spin-orbital ϕ_a corresponde à energia ϵ_a .

Dessa forma, o método Hartree-Fock se baseia em uma função de onda global descrita como uma combinação de funções de onda monoelétrônicas. Nessa perspectiva, ao minimizar a energia E em relação à escolha dos spin-orbitais, podemos escrever a chamada equação de Hartree-Fock (similar à equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$), a saber

$$f(\vec{r}_i)\phi_a(\vec{\chi}_i) = \epsilon_a\phi_a(\vec{\chi}_i), \quad (3.10)$$

onde definimos um operador efetivo $f(\vec{r}_i)$ conhecido como operador de Fock, que atua sobre a função de onda de cada elétron de forma individual, resultando em uma energia individual ϵ_a que na prática é a energia do orbital do i -ésimo elétron sujeito ao potencial médio produzido pelos demais, $V^{HF}(\vec{r}_i)$, tal como

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + V^{HF}(\vec{r}_i). \quad (3.11)$$

Podemos entender o método SCF fazendo uma suposição inicial da função de onda, a partir da qual podemos calcular o campo médio para cada elétron e com isso resolver a equação de autovalores 3.10. Usando esses novos spin-orbitais, obtém-se novas funções de onda, isto é, uma função de onda melhorada e com isso uma nova energia para o sistema. Essa nova função entra novamente no cálculo e gera uma nova função de onda e repetimos o procedimento até que se atinja convergência dentro de um critério definido previamente. Isso deve implicar que os campos não mudem mais e os spin-orbitais usados para construir o operador de Fock sejam os mesmos que suas autofunções. Sendo assim, a solução da equação 3.10 fornece um conjunto de ϕ_N de spin-orbitais Hartree-Fock ortonormais com energias ϵ_a , tais que $E = \sum \epsilon_a$.

Mesmo que o método autoconsistente de HF forneça resultados satisfatórios para sistemas atômicos, não há solução prática para estas equações em sistemas moleculares. Dessa maneira, Roothaan propôs em 1951 [104] uma alternativa para resolver o problema molecular. Ele sugeriu que à medida que átomos inicialmente isolados se aproximam

uns dos outros, orbitais moleculares $\psi_i(\vec{r})$ podem ser escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos - LCAO³, e os coeficientes desta combinação linear podem ser determinados variacionalmente, seguindo o método SCF. A função de onda para cada orbital molecular $\psi_i(\vec{r})$ é descrita como uma combinação linear de funções de base⁴, onde cada uma dessas funções é um orbital atômico, tal como

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu i} \phi_{\mu}(\vec{r}), \quad (3.12)$$

onde $C_{\mu i}$ é o coeficiente da combinação linear de cada orbital e $\phi_{\mu}(\vec{r})$ são as funções de base representando cada orbital atômico.

À medida que o conjunto de base se torna cada vez mais completo, a expansão 3.12 leva a representações cada vez mais precisas dos orbitais moleculares. A dificuldade no cálculo dos orbitais moleculares na aproximação Hartree-Fock é devido ao cálculo simultâneo do conjunto de coeficientes de expansão $C_{\mu i}$. Uma das aproximações inerentes a maioria dos métodos *ab initio* é a introdução de um conjunto de funções de base. O tipo de funções de base usada influencia diretamente na precisão dos cálculos. A expansão dos orbitais moleculares leva à integrais de operadores quânticos sobre as funções de base, e a complexidade dessas operações depende diretamente do tipo de função de base escolhida [105]. Conjuntos de bases centradas no átomo ajudam a descrever a região crítica ao redor dos núcleos de forma eficiente, esses conjuntos têm sido usados também nos estudos de moléculas. Dos tipos de funções de base existentes, dois são os mais comuns para cálculos de estrutura eletrônica: os orbitais do tipo Slater - STO⁵ e os orbitais do tipo gaussiano - GTO⁶

Caso tivéssemos que resolver a equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio em bases finitas, a escolha natural seria funções da forma

$$\phi_{STO}(\vec{r}) = r^L e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.13)$$

que é a função de base de Slater, particularmente adequada para cálculos atômicos. As funções de base STO são usadas principalmente para sistemas atômicos e diatômicos onde é necessária alta precisão nos resultados. A dependência exponencial da distância entre os núcleos e o elétron garante uma convergência rápida para um caso simples, como é o caso do hidrogênio. No entanto, a aplicabilidade das funções do tipo Slater abordando integrais para sistemas moleculares mais complexos não pode ser realizado analiticamente, ou seja, o cálculo é dificultado pela complexidade computacional das expressões resultantes para os elementos de matriz do Hamiltoniano.

³ *Linear Combination of Atomic Orbital.*

⁴ Inúmeras funções de base estão disponíveis em endereços eletrônicos como <bse.pnl.gov/bse/portal> e <www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>

⁵ *Slater Type Orbitals.*

⁶ *Gaussian Type Orbitals.*

Considerando a integrabilidade das funções de base, propõe-se o uso de funções tipo gaussianas cartesianas que são representadas como

$$\phi_{GTO}(\vec{r}) = x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}. \quad (3.14)$$

Esta é uma função gaussiana centrada na origem com o expoente orbital α . Nesta função, l , m e n são expoentes inteiros e não representam números quânticos, embora a sua soma indique o autovalor do momento angular orbital associado com esta função. Com estas funções, os elementos de matriz que devem ser calculados tornam-se analíticos, o que dinamiza o processo computacional SCF e facilita a determinação da função de onda. De fato, uma gaussiana do tipo s , isto é, uma função com $l + m + n = 0$, é bem mais suave na origem, ao passo que uma função de Slater do tipo s apresenta um cúspide na origem. Além disso, as funções gaussianas decaem em r mais rapidamente que as funções de Slater. Para descrever funções de onda com o comportamento próximo daquele dado pelas funções STO com orbitais GTO, é preciso fazer uma combinação linear de um número suficiente de funções gaussianas. Ainda assim, a analiticidade dos elementos de matriz calculados com funções GTO requeridos no processo SCF dinamiza o processo computacional, fazendo com que os cálculos destes elementos sejam mais eficientes para uma combinação de funções gaussianas do que a resolução numérica para um único orbital tipo Slater [105].

Sendo assim, neste trabalho utilizaremos funções de base gaussianas cartesianas para obter as funções de onda das moléculas estudadas (F_2 e Cl_2), justificado pelo menor custo computacional em relação às funções STO. Para a construção do estado fundamental das referidas moléculas através da combinação linear de orbitais atômicos dado na aproximação de núcleos fixos por meio dos coeficientes $C_{\mu i}$ dado pela equação 3.12, utilizamos o programa GAMESS⁷ [106] que é um pacote geral aberto⁸ de química quântica *ab initio*.

3.2 Aproximação de Acoplamento Forte

A aproximação de acoplamento forte⁹ foi inicialmente proposta por Massey e Mohr [107], para o espalhamento de elétrons. Dessa forma, para o caso da presente dissertação, basta desprezar o termo de troca, pois o pósitron é distinguível dos elétrons do alvo como já mencionado anteriormente.

Nessa perspectiva, partindo da equação de Schrödinger

$$H\psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{r}) = E\psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{r}), \quad (3.15)$$

⁷ *General Atomic and Molecular Electronic Structure System.*

⁸ O programa pode ser baixado gratuitamente no endereço <www.msg.chem.iastate.edu/gamess/index.html>.

⁹ *Close-coupling.*

podemos representar a função de onda aproximada do sistema pósitron-molécula para N canais dada por

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \vec{r}) = \sum_{m=1}^N \phi_m(\{\vec{r}_i\}) F_m(\vec{r}), \quad (3.16)$$

onde $\phi_m(\{\vec{r}_i\})$ é a função de onda que descreve o alvo no seu estado m , $\{\vec{r}_i\}$ é o conjunto das coordenadas eletrônicas e $F_m(\vec{r})$ é a função que representa a função de onda do pósitron espalhado associado com este estado do alvo. A fim de simplificar a notação $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_i$. Dessa maneira, substituindo 3.16 em 3.15, temos

$$H \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = E \sum_m \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}), \quad (3.17)$$

enquanto o Hamiltoniano total do sistema é dado por

$$H = H_{mol} - \frac{\nabla_r^2}{2} + V(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (3.18)$$

sendo que H_{mol} representa o Hamiltoniano molecular, \vec{r}_i o conjunto das coordenadas dos elétrons do alvo e \vec{r} a coordenada do pósitron. Dessa forma, passando o termo da energia da equação 3.17 para o primeiro membro e substituindo o Hamiltoniano total 3.18, obtemos

$$\sum_m \left[H_{mol} - \frac{\nabla_r^2}{2} + V(\vec{r}_i, \vec{r}) - E_{tot} \right] \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = 0, \quad (3.19)$$

onde a energia total do sistema é representada por $E_{tot} = E_m + k_1^2/2$ e $H_{mol}\phi_m(\vec{r}_i) = \phi_m(\vec{r}_i)E_m$, de forma que a equação 3.19 pode ser simplificada

$$\sum_m \left[\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{k_1^2}{2} - V(\vec{r}_i, \vec{r}) \right] \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = 0. \quad (3.20)$$

Somente o potencial $V(\vec{r}_i, \vec{r})$ depende das coordenadas eletrônicas \vec{r}_i , que pode então ser movido para o termo à direita da igualdade, como

$$\sum_m \left[\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{k_1^2}{2} \right] \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}) = \sum_m V(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m(\vec{r}_i) F_m(\vec{r}). \quad (3.21)$$

A fim de explorar a ortonormalidade das funções do alvo, multiplicamos ambos os lados da igualdade por $\phi_n^*(\vec{r}_i)$ e integramos sobre as coordenadas desta função

$$\sum_m \left[\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{k_1^2}{2} \right] \left(\int \phi_n^*(\vec{r}_i) \phi_m(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right) F_m(\vec{r}) = \sum_m \left(\int \phi_n^*(\vec{r}_i) V(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \right) F_m(\vec{r}), \quad (3.22)$$

observando que do lado esquerdo a integração resulta em uma delta de Kronecker. Para simplificar a notação, definimos os elementos de matriz

$$\nu_{nm}(\vec{r}) = \int \phi_n^*(\vec{r}_i) V(\vec{r}_i, \vec{r}) \phi_m(\vec{r}_i) d\vec{r}_i, \quad (3.23)$$

e dessa maneira podemos reescrever a equação 3.22 na forma

$$\sum_m \left[\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{k_1^2}{2} \right] F_m(\vec{r}) \delta_{mn} = \sum_m \nu_{nm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}). \quad (3.24)$$

Ao somar o termo à esquerda da igualdade sobre todos os possíveis estados do alvo, obtemos

$$\left[\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{k_1^2}{2} \right] F_n(\vec{r}) = \sum_m \nu_{nm}(\vec{r}) F_m(\vec{r}), \quad (3.25)$$

que desacopla as coordenadas dos elétrons e do pósitron, enquanto no lado direito a dependência com as coordenadas eletrônicas está contida parametricamente nos elementos de matriz ν_{nm} . Nota-se que o número de estados a considerar nesta expansão é, a princípio, infinito. Entretanto, é impraticável resolver um conjunto de infinitas equações acopladas, de modo que devemos escolher um número máximo para o rótulo que conta os estados do alvo m , isto é, N deve ser finito para que esta expressão tenha alguma aplicabilidade prática.

A equação 3.25 ganha uma forma mais concreta ao considerarmos explicitamente que o alvo encontra-se inicialmente no estado fundamental, isto é, usando $n = 1$

$$\left[\frac{\nabla_r^2}{2} + \frac{k_1^2}{2} \right] F_1(\vec{r}) = \sum_m \nu_{1m}(\vec{r}) F_m(\vec{r}), \quad (3.26)$$

reorganizando os termos desta equação, temos

$$\left[\nabla_r^2 + k_1^2 \right] F_1(\vec{r}) = 2 \sum_m \nu_{1m}(\vec{r}) F_m(\vec{r}). \quad (3.27)$$

Podemos observar que trata-se uma única equação acoplada para os N estados $m = 1, 2, \dots, N$ excitados considerados na expansão. Dessa forma, para calcular a função $F_1(\vec{r})$ precisamos conhecer todas as funções $F_m(\vec{r})$ associadas com a excitação do estado fundamental do alvo para algum estado excitado m , inclusive $m = 1$. Como o acoplamento entre o estado inicial do alvo com todos os seus estados aparece explicitamente na equação de espalhamento, chamamos esta expansão de aproximação do acoplamento forte [107].

Para desenvolver os elementos de matriz que aparecem na expansão de acoplamento forte, primeiramente vamos fixar o núcleo atômico de carga Z_a na posição \vec{R}_a em relação à origem do sistema de coordenadas, de forma que o potencial de interação experimentado pelo pósitron é dado por

$$V(\vec{r}_j, \vec{r}) = \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} - \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}|}, \quad (3.28)$$

onde \vec{r} é o vetor que localiza o pósitron e \vec{r}_j é o vetor que representa a posição do j -ésimo elétron do alvo. Dessa forma, o elemento de matriz $\nu_{nm}(\vec{r})$ é determinado a partir da definição 3.23

$$\nu_{nm}(\vec{r}) = \langle \phi_n(\vec{r}_i) | V(\vec{r}_j, \vec{r}) | \phi_m(\vec{r}_i) \rangle, \quad (3.29)$$

e reescrevendo 3.29 em relação à equação 3.28, obtemos

$$\begin{aligned} \nu_{nm}(\vec{r}) &= \langle \phi_n(\vec{r}_i) | \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} - \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} | \phi_m(\vec{r}_i) \rangle \\ &= \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} \delta_{mn} - \sum_j \int \frac{\phi_n^*(\vec{r}_i) \phi_m(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} d\vec{r}_i, \end{aligned} \quad (3.30)$$

pois a dependência das funções de onda do alvo com as coordenadas nucleares são paramétricas em um cálculo a núcleo fixo. Nesta expressão fica claro que os elementos de matriz da interação do pósitron com o alvo são compostos exclusivamente pela repulsão produzida pelos núcleos e pela atração exercida pela densidade de carga eletrônica do alvo.

No caso específico do espalhamento elástico e estático devemos adotar $m = n = 1$ (isto é, o alvo permanece no estado fundamental após o processo colisional), o que implica em $\delta_{11} = 1$, que leva à conclusão de que a expressão do potencial pode ser reescrita como

$$\nu_{11}(\vec{r}) = \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} - \sum_j \int \frac{\phi_1^*(\vec{r}_i)\phi_1(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_j - \vec{r}|} d\vec{r}_i \quad (3.31)$$

onde $\nu_{11}(\vec{r}) = V_{st}(\vec{r})$ é o potencial estático, isto é, o potencial efetivo que o pósitron sente pela distribuição de cargas (nuclear e eletrônica) do alvo no seu estado fundamental. Nesta aproximação, que não admite excitações do alvo mesmo que virtuais, a equação de espalhamento 3.27 fica completamente determinada e pode ser resolvida numericamente. Mesmo que o espalhamento estático forneça informações importantes a respeito da dinâmica de espalhamento de um pósitron sobre um determinado alvo molecular, esta aproximação é pouco realista, uma vez que as funções de onda do alvo devem ser alteradas apreciavelmente pela presença do pósitron. Os efeitos da distorção da nuvem eletrônica do alvo devem ser considerados de alguma forma.

Uma maneira de abordar o espalhamento elástico para além da aproximação estática, é definir um potencial efetivo também chamado de potencial óptico $V_{opt}(\vec{r})$, tal que as funções de canal $F_1(\vec{r})$ para o espalhamento elástico satisfaçam a equação de espalhamento por um potencial [88], dado por

$$\left[\nabla_1^2 + k_1^2 - 2V_{opt}(\vec{r}) \right] F_1(\vec{r}) = 0, \quad (3.32)$$

no qual o potencial óptico $V_{opt}(\vec{r})$ é expresso pelo potencial estático $V_{st}(\vec{r})$ mais o potencial de polarização $V_{pol}(\vec{r})$

$$V_{opt}(\vec{r}) = V_{st}(\vec{r}) + V_{pol}(\vec{r}). \quad (3.33)$$

Para que esta aproximação faça sentido mesmo na condição de espalhamento elástico, precisamos definir o potencial de polarização $V_{pol}(\vec{r})$ que corresponda, mesmo que aproximadamente, às excitações virtuais do alvo tais como descritas pela aproximação de acoplamento forte 3.27. Considerando o espalhamento no regime de baixas energias, podemos desconsiderar a contribuição da energia cinética do pósitron para o Hamiltoniano do sistema, isto é, a equação de Schrödinger

$$[H_0 + V(\vec{r}_i, \vec{r})] \psi(\vec{r}_i, \vec{r}) = E\psi(\vec{r}_i, \vec{r}), \quad (3.34)$$

fica escrita apenas em termos do potencial de interação entre o pósitron e os constituintes da molécula e do Hamiltoniano do alvo

$$H_0 = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a,i} \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}_i|}. \quad (3.35)$$

Ao considerar a solução da equação de 3.34 na condição em que $r \rightarrow \infty$, o potencial tende a zero e a função de onda nesse limite é a própria solução do alvo no seu estado fundamental $\psi(\vec{r}_i, \vec{r}) \rightarrow \phi_1(\vec{r}_i)$, ou seja, a energia do sistema é simplesmente a energia do estado fundamental do alvo $E \rightarrow E_1$. Isto indica que os efeitos produzidos sobre o alvo pela aproximação do pósitron podem ser considerados a partir de teoria de perturbação, desde que esta correção seja pequena, isto é, que o pósitron esteja suficientemente longe do alvo. Esta aproximação geralmente é adotada no espalhamento de pósitrons e elétrons por átomos e moléculas a partir da formulação de potencial óptico, e tem-se demonstrado razoável desde que se garanta a convergência da série perturbativa.

Supomos que $|\vec{r}| \gg |\vec{r}_i|$, de modo que torna-se possível a aplicação da teoria de perturbação para construir o potencial de interação assintótico entre o pósitron e a molécula, considerada no seu estado fundamental, como

$$E(\vec{r}) = E_1^{(0)} + E_1^{(1)}(\vec{r}) + E_1^{(2)}(\vec{r}) + E_1^{(3)}(\vec{r}) + \dots, \quad (3.36)$$

onde $E_1^{(0)}$ é a energia do estado fundamental (dada pela perturbação de ordem zero), e $E_1^{(1)}(\vec{r})$ é a correção de primeira ordem, $E_1^{(2)}(\vec{r})$ a correção de segunda ordem, $E_1^{(3)}(\vec{r})$ a correção de terceira ordem e, assim, sucessivamente. $E_1^{(0)}$ é determinada a partir da equação 3.34, considerando que $V(\vec{r}_i, \vec{r}) \rightarrow 0$, ou seja, $E_1^{(0)}$ é simplesmente o autovalor associado ao Hamiltoniano 3.35, que pode ser determinado a partir do método de Hartree-Fock, como discutido anteriormente.

É imediato observar que a correção de primeira ordem $E_1^{(1)}(\vec{r})$ é dada por

$$E_1^{(1)}(\vec{r}) = \langle \phi_1(\vec{r}_i) | V(\vec{r}_i, \vec{r}) | \phi_1(\vec{r}_i) \rangle, \quad (3.37)$$

que é justamente o termo identificado anteriormente como o potencial eletrostático $V_{st}(\vec{r})$ experimentado pelo pósitron na presença do alvo no seu estado fundamental, isto é, a correção para a primeira ordem de energia é o potencial estático como visto na equação 3.31. Com isto, temos

$$E(\vec{r}) = E_1^{(0)} + V_{st}(\vec{r}) + E_1^{(2)}(\vec{r}) + \dots \quad (3.38)$$

3.2.1 Potencial de Polarização

Continuando a identificação dos termos da série expressos pela equação 3.37, a correção de segunda ordem via teoria de perturbação é dada pela expressão

$$E_1^{(2)}(\vec{r}) = \sum_{n \neq 1} \frac{|\langle \phi_1(\vec{r}_i) | V(\vec{r}_i, \vec{r}) | \phi_n(\vec{r}_i) \rangle|^2}{E_1 - E_n}, \quad (3.39)$$

onde $n \neq 1$ significa que o estado fundamental está excluído da contagem dos estados excitados virtuais que o alvo pode acessar.

A forma explícita do potencial perturbativo 3.28 pode ser reescrita identificando a função geradora dos polinômios de Legendre [88], isto é

$$\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_i^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta_i). \quad (3.40)$$

Com efeito, ao substituir esta expansão na forma do potencial perturbativo, encontramos

$$V(\vec{r}_i, \vec{r}) = - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_i \frac{r_i^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta_i), \quad (3.41)$$

o que permite calcular os elementos de matriz da equação 3.39, tal como

$$E_1^{(2)}(\vec{r}) = \sum_{n \neq 1} \frac{\left| \langle \phi_1(\vec{r}_i) | - \sum_a \frac{Z_a}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_i \frac{r_i^l}{r^{l+1}} P_l(\cos \theta_i) | \phi_n(\vec{r}_i) \rangle \right|^2}{E_1 - E_n}. \quad (3.42)$$

Notando que

$$\mathcal{Q}_l = \langle \phi_1(\vec{r}_i) | \sum_i r_i^l P_l(\cos \theta) | \phi_n(\vec{r}_i) \rangle, \quad (3.43)$$

onde \mathcal{Q}_l representa os momentos multipolares em coordenadas esféricas [108], a equação 3.42 pode ser reescrita como

$$E_1^{(2)}(\vec{r}) = - \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{l'=1}^{\infty} \frac{1}{r^{l+1}} \frac{1}{r^{l'+1}} \sum_{q \neq 1} \frac{\mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_{l'}}{E_1 - E_n}, \quad (3.44)$$

onde o termo $l = 0$ anula-se junto com a carga nuclear por estarmos tratando de moléculas neutras. Definindo o tensor de polarizabilidade [108] como

$$\alpha_{ll'} = 2 \sum_{q \neq 1} \frac{\mathcal{Q}_l \mathcal{Q}_{l'}}{E_1 - E_n}, \quad (3.45)$$

podemos substituir 3.45 em 3.44. Considerando que os efeitos dipolares são os mais significativos na distorção da nuvem eletrônica do alvo com a aproximação do pósitron incidente, é possível obter a expressão final para o potencial de polarização

$$V_{pol} = - \sum_{l=1}^{\infty} \frac{\alpha_l}{2r^{2l+2}}, \quad (3.46)$$

onde r é o módulo da coordenada do pósitron e α_l é a polarizabilidade. A contribuição energética para cada momento multipolar é corrigida pela polarizabilidade correspondente, isto é, para $l = 1$ corresponde à polarizabilidade dipolar α_1 , para $l = 2$ refere-se à polarizabilidade quadrupolar α_2 , e assim por diante. Cada uma destas polarizabilidades pode ser calculada componente a componente, e é usual reescrevermos o tensor de polarizabilidades em coordenadas cartesianas. Desta forma, identificamos a correção de energia por teoria de perturbação de segunda ordem como [109]

$$V_{pol}(\vec{r}) = - \frac{\alpha_d}{2r^4} - \frac{\alpha_2}{2r^4} P_2(\cos \theta) - \frac{\alpha_q}{2r^6} + \dots, \quad (3.47)$$

onde α_d é a polarizabilidade dipolar, α_2 é a anisotropia da polarizabilidade dipolar, α_q é a polarizabilidade quadrupolar, e assim por diante.

Ainda falta incluir as demais correções para energia, dadas por teoria de perturbação de terceira ordem e superiores. O desenvolvimento dos demais termos em terceira e quarta ordem de perturbação/ está dado em suficiente detalhe na referência [18], bastando observar que em ordens superiores da teoria de perturbação temos a contribuição das hiperpolarizabilidades, cujos primeiros termos não nulos (para moléculas pertencentes ao grupo $D_\infty h$) são

$$E_1^{(3)} = +\frac{B}{2r^7}, \quad (3.48)$$

e

$$E_1^{(4)} = -\frac{\gamma}{24r^8}, \quad (3.49)$$

onde B é a hiperpolarizabilidade mista dipolo-dipolo-quadrupolo (a hiperpolarizabilidade pura dipolo-dipolo-dipolo, β , é nula para moléculas pertencentes ao grupo $D_\infty h$), e γ é a hiperpolarizabilidade dipolo-dipolo-dipolo-dipolo. Observamos, portanto, que ao considerar os termos que contribuem significativamente para a energia originados na teoria de perturbação até quarta ordem, o potencial de polarização deve ser escrito como

$$V_{pol}(\vec{r}) = -\frac{\alpha_d}{2r^4} - \frac{\alpha_2}{2r^4} P_2(\cos \theta) - \frac{\alpha_q}{2r^6} + \frac{B}{2r^7} - \frac{\gamma}{24r^8}. \quad (3.50)$$

No contexto da teoria de espalhamento, a teoria de perturbação possui o papel fundamental de descrever as mudanças impostas sobre o alvo molecular pela presença da partícula incidente. Por exemplo, ao aproximar um pósitron de um átomo ou molécula espera-se que a distorção da nuvem eletrônica diminua a energia do sistema em relação ao sistema estático, e esta diferença em energia pode ser determinada por teoria de perturbação e representada matematicamente em termos das chamadas polarizabilidades do alvo [110, 111], gerando o chamado potencial de polarização 3.50. Entretanto, ainda devemos notar que esta expressão é válida para distâncias significativamente grandes entre o pósitron e a origem do sistema de coordenadas em relação às posições dos elétrons do alvo, isto é, determinamos a correção para a energia do sistema em teoria de perturbação que é válida para $|\vec{r}| \gg |\vec{r}_i|$. Os efeitos de polarização sobre o alvo, quando o pósitron efetivamente penetra na sua nuvem eletrônica, ainda devem ser levados em consideração.

3.2.2 Potencial de Correlação Pósitron-Alvo

Uma vez que a teoria de perturbação pode ser efetivamente empregada na região assintótica, isto é, região onde se assegura que a perturbação seja pequena, os efeitos energéticos provenientes da distorção da função de onda eletrônica do alvo devido à proximidade do pósitron devem ser descritos por meio de um potencial modelo. Neste

trabalho, empregamos o modelo pósitron-correlação-polarização - PCOP¹⁰, tal como dado por Jain e Gianturco [112]. Neste modelo o potencial de correlação é parametrizado em termos do raio r_s

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}}, \quad (3.51)$$

que é o parâmetro necessário para calcular o potencial de correlação que é modelado pela energia de um gás de elétrons livres na presença de um pósitron e é descrito por,

$$V_{corr}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \begin{cases} \frac{-1,82}{\sqrt{r_s}} + (0,051 \ln(r_s) - 0,115) \ln(r_s) + 1,167, & \text{para } 0 \leq r_s \leq 0,302 \\ -0,92305 - \frac{0,09098}{r_s^2}, & \text{para } 0,302 < r_s \leq 0,56 \\ \frac{-8,7674r_s}{(r_s+2,5)^3} - \frac{13,151-0,9552r_s}{(r_s+2,5)^2} + \frac{2,8655}{(r_s+2,5)} - 0,6298, & \text{para } 0,56 < r_s \leq 8,0 \end{cases} \quad (3.52)$$

Para o espalhamento de pósitrons por átomos e moléculas, deve-se garantir que conforme $r_s \rightarrow \infty$, a energia produzida pela distorção da nuvem eletrônica seja dada pelo potencial de polarização. Desta forma, definimos o potencial de correlação-polarização como

$$V_{cp}(\vec{r}) = \begin{cases} V_{corr}(\vec{r}), & \text{para } r \leq r_c \\ V_{pol}(\vec{r}), & \text{para } r > r_c \end{cases}, \quad (3.53)$$

onde r_c , o raio de corte, é a coordenada radial em que o potencial de correlação cruza o potencial de polarização pela primeira vez. De acordo com O'Connell e Lane [113], não há razão física para escolher esse cruzamento como sendo particularmente significativo. Esta escolha é justificada simplesmente pelo fato de os deslocamentos de fase calculados concordarem melhor com os dados experimentais. Vale salientar que esta escolha para se construir esse potencial é absolutamente arbitrária, e que ainda busca-se uma interpretação física para o raio de corte.

3.3 Expansão do Potencial Eletrostático

Nesta parte do trabalho apresentamos o potencial eletrostático, conforme observado na equação 3.31, analisamos sua estrutura matemática e a sua expansão na base de harmônicos esféricos. Dessa forma, para determinar as seções de choque demonstramos uma análise detalhada utilizando o MCF em conjunto com o modelo de potencial espalhador, que leva em consideração a aproximação estático-correlação-polarização - SCP¹¹ [18]. Essa abordagem combinada nos permite obter uma compreensão mais abrangente e com resultados satisfatórios para as seções de choque. A equação a seguir representa o modelo teórico utilizado nesse contexto

$$V_{scp}(\vec{r}) = V_{st}(\vec{r}) + V_{cp}(\vec{r}), \quad (3.54)$$

¹⁰ *Positron Correlation Polarization.*

¹¹ *Static Correlation Polarization.*

onde $V_{st}(\vec{r})$ corresponde ao potencial estático e $V_{cp}(\vec{r})$ ao potencial de correlação-polarização.

De acordo com a análise realizada na seção anterior, o potencial estático para a interação pósitron com um alvo específico, seja atômico ou molecular, é dividido em duas componentes distintas

$$V_{st}(\vec{r}) = V_{st}^{e^-}(\vec{r}) + V_{st}^N(\vec{r}), \quad (3.55)$$

onde $V_{st}^{e^-}(\vec{r})$ é o termo eletrônico e $V_{st}^N(\vec{r})$ é o termo nuclear, que são definidos de modo usual por

$$V_{st}(\vec{r}) = - \sum_m^M \int \frac{\phi_m^*(\vec{r}_i) \phi_m(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} d\vec{r}_i + \sum_j^A \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}, \quad (3.56)$$

onde M é o número de orbitais moleculares, A é o número de átomos que compõem a molécula e \vec{r} , \vec{r}_i e \vec{R}_j representam as coordenadas do pósitron, eletrônicas e nucleares, respectivamente, e ϕ_m são os orbitais moleculares do estado fundamental. Esses orbitais são calculados a partir da aproximação HF restrita a núcleos fixos e são representados em termos de uma base gaussiana cartesiana (ver equação 3.14). Assim sendo, uma boa representação dos orbitais moleculares do estado fundamental é imprescindível para a determinação do termo eletrônico do potencial eletrostático, e a qualidade desta descrição pode ser verificada através da comparação entre momentos eletrostáticos calculados a partir desta função de onda para a molécula e valores de referência da literatura.

Para empregar o MCF, torna-se essencial expandir o potencial estático na base de harmônicos esféricos. Nesse contexto, procedemos inicialmente a expansão do termo eletrônico da equação 3.56 em ondas parciais, na qual é representada por

$$V_{st}^{e^-}(\vec{r}) = - \sum_m^M \int \frac{\phi_m^*(\vec{r}_i) \phi_m(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} d\vec{r}_i, \quad (3.57)$$

ao considerar isso, temos

$$V_{st}^{e^-}(\vec{r}) = \sum_{lm} [V_{st}^{e^-}]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.58)$$

para que esta expansão possa ser desenvolvida, precisamos expandir também os orbitais eletrônicos na base de harmônicos esféricos $[\phi(r')]_{l'm'}$, tal que

$$\phi^*(\vec{r}') = \frac{1}{r'} \sum_{l'm'} \phi_{l'm'}^*(r') Y_{l'm'}(\theta, \phi), \quad (3.59)$$

da mesma maneira para

$$\phi(\vec{r}') = \frac{1}{r'} \sum_{l''m''} \phi_{l''m''}(r') Y_{l''m''}(\theta, \phi). \quad (3.60)$$

Conforme visto anteriormente em 3.40 e 2.41, temos que

$$\frac{1}{r} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.61)$$

organizando os termos

$$\frac{1}{r} = \begin{cases} \sum_{lm} \frac{1}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi); & r > r' \\ \sum_{lm} \frac{1}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi); & r' > r \end{cases}. \quad (3.62)$$

Dessa forma, podemos escrever os coeficientes da expansão do termo eletrônico do potencial

$$V_{st}^{e-} = \int_{\Omega} \sum_{orb} \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} \sum_{lm} \left[\frac{1}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta', \phi') \right. \\ \left. \times \phi_{l'm'}^*(r') Y_{l'm'}^*(\theta', \phi') Y_{l'm'}(\theta', \phi') \phi_{l''m''}(r') Y_{l''m''}(\theta', \phi') \right] r'^2 \sin \theta' d\theta' d\phi' dr', \quad (3.63)$$

são simplesmente

$$\left[V_{st}^{e-} \right]_{lm} = \sum_{l'm'} \sum_{l''m''} \left[\frac{2l'+1}{4\pi(2l''+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \langle ll'00 | l'0 \rangle \langle ll'mm' | l''m'' \rangle \\ \times (2l+1)^{\frac{1}{2}} \sum_{orb} \left[\int_0^r \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} \phi_{l'm'}^*(r') \phi_{l''m''}(r') dr' \right. \\ \left. + \int_r^\infty \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} \phi_{l'm'}^*(r') \phi_{l''m''}(r') dr' \right], \quad (3.64)$$

lembrando que $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan representados na equação acima por $\langle ll'00 | l'0 \rangle \langle ll'mm' | l''m'' \rangle$.

O termo nuclear da equação 3.56 é representado por

$$V_{st}^N(\vec{r}) = \sum_j^A \frac{Z_j}{|\vec{R}_j - \vec{r}|}, \quad (3.65)$$

de forma similar ao termo eletrônico, o termo nuclear $V_{st}^N(\vec{r})$ também é expandido em ondas parciais, com isso temos

$$V_{st}^N(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[V_{st}^N(r) \right]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.66)$$

sendo os coeficientes $\left[V_{st}^N(r) \right]_{lm}$ expressos por

$$\left[V_{st}^N(r) \right]_{lm} = \sum_A \frac{4\pi}{(2l+1)} \frac{r^l}{r^{l+1}} Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (3.67)$$

Utilizando as equações 3.64 e 3.67, podemos reescrever a equação do potencial estático 3.55 expandido em ondas parciais

$$V_{st}^N(\vec{r}) = \sum_{lm} \left[V_{st}^N(r) \right]_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (3.68)$$

com isso podemos obter

$$\left[V_{st}(r) \right]_{lm} = \left[V_{st}^{e-}(r) \right]_{lm} + \left[V_{st}^N(r) \right]_{lm}. \quad (3.69)$$

3.4 Método das Frações Continuadas

Nessa seção, discutiremos o Método das Frações Continuadas [87], uma técnica geral recorrente para obtenção de resultados de maneira satisfatória em problemas de espalhamento para um dado potencial. O MCF é um método para calcular um conjunto relativamente grande de seções de choque elásticas e de potenciais de interação [87], tal como reportado por [18, 114, 115, 116] e se mostra tão bom e eficiente quanto qualquer outro método disponível na literatura [117, 118]. Dessa maneira, o MCF foi empregado para o cálculo das seções de choque na presente dissertação. Sendo assim, uma vez que o potencial espalhador é definido, a equação de espalhamento fica completamente determinada e pode ser resolvida numericamente [87]. Dessa forma, sua aplicação permite resolver a equação de Lippmann-Schwinger (a equação 2.81 com todos os índices omitidos, por simplicidade de notação) para um dado potencial $U = U(\vec{r})$, que é dada por

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + G_0 U |\psi\rangle, \quad (3.70)$$

que deve ser resolvida para encontrar as seções de choque. A dependência de \vec{r} é descartada para facilitar o entendimento. $|\psi\rangle$ é a função de onda que descreve a dinâmica de espalhamento, $|\Phi\rangle$ é uma onda plana e G_0 é a função de Green, dada em termos das funções de Riccati-Bessel ($u_l(kr)$) e de Riccati-Neumann ($\nu_l(kr)$) como [89]

$$G_0 = \begin{cases} -u_l(kr)\nu_l(kr')k^{-1} & \text{se } r' > r \\ -u_l(kr')\nu_l(kr)k^{-1} & \text{se } r > r' \end{cases}. \quad (3.71)$$

A dinâmica de espalhamento pode ser determinada em termos dos elementos da matriz K , definida como

$$K = \langle \Phi | U | \psi \rangle, \quad (3.72)$$

e, para tanto, supomos que a primeira aproximação de Born para a matriz K seja diferente de zero, ou seja, $\langle \Phi | U | \Phi \rangle \neq 0$. Com isto, definimos um potencial enfraquecido $U^{(1)}$ [87], dado por

$$U^{(1)} = U - \frac{U |\Phi\rangle \langle \Phi| U}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle}, \quad (3.73)$$

e observamos as propriedades

$$U^{(1)} |\Phi\rangle = 0, \langle \Phi | U^{(1)} = 0. \quad (3.74)$$

Substituindo este potencial na equação de espalhamento 3.70, obtemos

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + G_0 U |\Phi\rangle \frac{\langle \Phi | U | \psi \rangle}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle} + G_0 U^{(1)} |\psi\rangle, \quad (3.75)$$

que, usando as propriedades dadas na equação 3.74, pode ser reescrita de forma mais conveniente como

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + \left(1 - G_0 U^{(1)}\right)^{-1} G_0 U |\Phi\rangle \frac{\langle \Phi | U | \psi \rangle}{\langle \Phi | U | \Phi \rangle}. \quad (3.76)$$

Com o objetivo de obter a solução $|\psi\rangle$ e usá-la na equação 3.72 para determinar a matriz K , definimos as novas funções

$$|\Phi_1\rangle = G_0 U |\Phi\rangle, \quad (3.77)$$

e também

$$|\psi_1\rangle = \left(1 - G_0 U^{(1)}\right)^{-1} |\Phi_1\rangle, \quad (3.78)$$

e reescrevemos a equação 3.76 tal que

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle\Phi|U|\psi\rangle}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle}. \quad (3.79)$$

Multiplicando esta expressão por $\langle\Phi|U$ em ambos os lados da igualdade, e após algum trabalho algébrico, obtemos

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{\langle\Phi|U|\Phi\rangle}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle - \langle\Phi|U|\psi_1\rangle}, \quad (3.80)$$

que substituída na equação 3.72 permite escrever a matriz K como

$$K = \frac{\langle\Phi|U|\Phi\rangle^2}{\langle\Phi|U|\Phi\rangle - \langle\Phi|U|\psi_1\rangle}. \quad (3.81)$$

A matriz K fica completamente determinada ao conhecermos $|\psi_1\rangle$, que pode ser obtida ao notarmos que

$$|\psi_1\rangle = |\Phi_1\rangle + G_0 U^{(1)} |\psi_1\rangle, \quad (3.82)$$

também é uma equação de Lippmann-Schwinger. Esta pode ser reorganizada seguindo novamente os passos anteriores, em particular, definindo um novo potencial enfraquecido de segunda ordem, representado por

$$U^{(2)} = U^{(1)} - \frac{U^{(1)} |\Phi_1\rangle \langle\Phi_1| U^{(1)}}{\langle\Phi_1| U^{(1)} |\Phi_1\rangle}, \quad (3.83)$$

que implica em

$$|\psi_1\rangle = |\Phi_1\rangle + |\psi_2\rangle \frac{\langle\Phi_1| U^{(1)} |\Phi_1\rangle}{\langle\Phi_1| U^{(1)} |\Phi_1\rangle - \langle\Phi_1| U^{(1)} |\psi_2\rangle}, \quad (3.84)$$

e

$$|\psi_2\rangle = |\Phi_2\rangle + G_0 U^{(2)} |\psi_2\rangle. \quad (3.85)$$

O procedimento descrito acima pode ser repetido tantas vezes quanto necessário. Após N passos, temos que

$$|\psi_N\rangle = |\Phi_N\rangle + |\psi_{N+1}\rangle \frac{\langle\Phi_N| U^{(N)} |\Phi_N\rangle}{\langle\Phi_N| U^{(N)} |\Phi_N\rangle - \langle\Phi_N| U^{(N)} |\psi_{N+1}\rangle}, \quad (3.86)$$

$$|\Phi_{N+1}\rangle = G_0 U^{(N)} |\Phi_N\rangle, \quad (3.87)$$

de modo que a função de onda de espalhamento passa a ser dada por

$$|\psi_{N+1}\rangle = |\Phi_{N+1}\rangle + G_0 U^{(N+1)} |\psi_{N+1}\rangle. \quad (3.88)$$

O operador $U^{(N)}$ é ortogonal a $|\Phi\rangle, |\Phi_1\rangle, \dots, |\Phi_{n-1}\rangle$,

$$U^{(N)} |\Phi_i\rangle = 0, \quad \langle \Phi_i | U^{(N)} = 0, \quad \text{para } i = 0, 1, \dots, N-1, \quad (3.89)$$

portanto, esperamos que o operador potencial $U^{(N)}$ se torne cada vez mais fraco com o aumento de N . Em geral, após M iterações, podemos desprezar o termo $G_0 U^{(M)} |\psi_M\rangle$, e em conformidade com a equação 3.88 implica em obter

$$|\psi_M\rangle \approx |\Phi_M\rangle, \quad (3.90)$$

que permite construir recursivamente a função de onda de espalhamento $|\psi\rangle$ ou a matriz K . A quantidade física obtida da função de onda de espalhamento é a própria matriz K [119], cujos elementos estão diretamente relacionados aos deslocamentos de fase de espalhamento

$$K = -\frac{1}{k} \tan \delta_l. \quad (3.91)$$

Os deslocamentos de fase, por sua vez, permitem determinar a seção de choque diferencial de espalhamento para uma dada energia do pósitron incidente (ver equações 2.23 e 2.60).

Para construir recursivamente a matriz K , utilizamos as relações

$$\langle \Phi_N | U^{(N)} |\Phi_{N+2}\rangle = \langle \Phi_{N+1} | U^{(N+1)} |\Phi_{N+1}\rangle, \quad (3.92)$$

e também

$$\langle \Phi_N | U^{(N)} |\Phi_{N+2}\rangle = 0, \quad \text{para } M = 3, 4, \dots \quad (3.93)$$

onde, $\Phi_0 = \Phi$, $U^{(0)} = U$.

Ao definir o termo parcial como K_i ($i = 1, 2, \dots$), podemos representar K_i da seguinte forma

$$K_i = \langle \Phi_{i-1} | U^{(i-1)} |\psi_i\rangle. \quad (3.94)$$

Ao utilizar as equações 3.86 e 3.92, podemos expressar K_i , na forma de uma fração continuada, conforme observado em

$$K_i = \langle \Phi_{i-1} | U^{(i-1)} |\psi_i\rangle + \frac{\langle \Phi_i | U^{(i)} |\Phi_i\rangle^2}{\langle \Phi_i | U^{(i)} |\Phi_i\rangle - K_{i+1}}. \quad (3.95)$$

A amplitude K_1 dada pela equação 3.95 está relacionada com a amplitude de espalhamento da matriz K

$$K = K_B + K_1 \frac{K_B}{K_B - K_1}, \quad (3.96)$$

sendo que $K_B = \langle \Phi | U | \Phi \rangle$ é a matriz K na primeira aproximação de Born.

É importante observar que a equação 3.95 é a parte central deste método, pois trata-se de uma expressão de fração continuada e, portanto, recebe o nome de método das frações continuadas. Sendo assim, uma vez obtido o termo K_1 , a função de onda $|\psi\rangle$ é calculada com o auxílio de $|\psi_1\rangle$ da equação 3.80, obtemos

$$|\psi\rangle = |\Phi\rangle + |\psi_1\rangle \frac{K_B}{K_B - K_1}. \quad (3.97)$$

A integração da seção de choque diferencial resulta na seção de choque integral, que geralmente é o observável disponível nos experimentos de espalhamento de pósitrons por moléculas.

Portanto, através do pacote computacional do MCF implementado por Ribeiro *et al.* [117] e adaptado para o espalhamento de pósitrons por Tenfen e colaboradores [118, 114], foi possível determinar as seções de choque para colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2 . Geralmente, são necessárias em torno de seis iterações para obter os elementos da matriz K convergidos em $\epsilon = \pm 10^{-5}$ rad (a maior diferença tolerada em qualquer elemento da matriz K entre duas iterações sucessivas), uma vez que o potencial espalhador dado pelas equações 3.56 e 3.53 é de alcance limitado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo apresenta uma análise detalhada a respeito das seções de choque elásticas diferenciais e integrais calculadas para colisões de pósitrons a baixas energias (até 20 eV) com as moléculas diatômicas homonucleares F_2 e Cl_2 , identificando padrões e comportamentos a partir dos respectivos potenciais espalhadores. Um dos pontos de destaque neste trabalho é o estudo da inserção de polarização de ordens superiores e como esse aspecto influencia as seções de choque integrais e diferenciais calculadas. Para tanto, estudamos a estrutura eletrônica das moléculas F_2 e Cl_2 , bem como a convergência das seções de choque em termos da expansão em ondas parciais e, em seguida, apresentamos os deslocamentos de fase de onda s para o Cl_2 comparados com valores encontrados na literatura. Neste capítulo, apresentamos as seções de choque para colisões de pósitrons por F_2 , resultados que foram publicados recentemente por Tenfen, Glória e Arretche [20], e que qualificam este trabalho como pioneiro no estudo das colisões de pósitrons com esta molécula.

4.1 Estrutura Eletrônica do F_2

O estado fundamental da molécula F_2 foi determinado a partir de cálculo de campo auto consistente a núcleos fixos utilizando a base de funções gaussianas cartesianas conforme apresentado na Tabela 2. A partir da função de onda deste estado foram determinadas algumas propriedades da molécula F_2 , tal como a energia do estado fundamental $E_{SCF} = -198,7379$ Ha que concorda de forma satisfatória com os valores calculados por Maroulis e Thakkar [120]. Da mesma forma, os momentos de quadrupolo e hexadecapolo calculados são, respectivamente, $\Theta_{zz} = 0,5752$ a.u. e $\Phi_{zz} = 12,66$ a.u., que também concordam satisfatoriamente com os valores de referência. Estes resultados são comparados na Tabela 3.

A comparação favorável destas propriedades calculadas com os valores dados na referência [120] indica que o estado fundamental da molécula F_2 está suficientemente bem descrito, a nível SCF. Desta forma podemos determinar o potencial eletrostático com os orbitais que geram este estado, com boa segurança de que este potencial será representativo no contexto do espalhamento de pósitrons com F_2 . Além disso, a densidade eletrônica do alvo pode ser empregada diretamente para a determinação do potencial de correlação, restando apenas definir as polarizabilidades e hiperpolarizabilidades para o conjunto de aproximações possíveis de potencial de polarização.

Tabela 2 – Funções Gaussianas Cartesianas utilizadas para representar o estado fundamental da molécula F_2 . Esse conjunto é referente à base dada por Dunning [121] e aumentada por Maroulis e Thakkar [120].

Tipo	Expoente	Coefficiente
s	9994,79	0,002017
	1506,03	0,015295
	350,269	0,073110
	104,053	0,246420
	34,8432	0,612593
	4,36880	0,242489
s	12,2164	1,000000
s	1,2078	1,000000
s	0,3634	1,000000
s	0,109339	1,000000
s	0,032898	1,000000
p	44,3555	0,020868
	10,0820	0,130092
	2,99590	0,396219
	0,93830	0,620368
p	0,2733	1,000000
p	0,079604	1,000000
p	0,023187	1,000000
d	0,9000	1,000000
d	0,332103	1,000000
d	0,122547	1,000000

4.2 Resultados de Seções de Choque Elásticas para o F_2

Nessa parte do trabalho iremos apresentar e discutir os resultados obtidos para o potencial espalhador e as respectivas seções de choque integrais e seções de choque diferenciais para o espalhamento de pósitrons de baixa a média energia, de 1,0 a 20,0 eV por F_2 . Neste sentido, sabemos que o limiar da formação de positrônio para o F_2 é cerca de 8,89 eV, uma vez que o potencial de ionização é 15,69 eV [122], isto é, as seções de choque elásticas servem como uma boa estimativa para eventuais seções de choque totais medidas até aproximadamente 8,89 eV. As seções de choque elásticas calculadas foram obtidas empregando o método das frações continuadas, conforme visto na seção (3.4), onde o potencial espalhador modelo utilizado é dado na aproximação estático-correlação-polarização. Foram feitos estudos de convergência para verificar se as seções de choque

Tabela 3 – Propriedades SCF para o estado fundamental da molécula F_2 .

Propriedades	F_2 (Este trabalho)	F_2 (Maroulis e Thakkar [120])
E_{SCF} (Ha)	-198,7379	-198,7404
Θ_{zz} (a.u.)	0,5752	0,5157
Φ_{zz} (a.u.)	12,66	11,87

obtidas estão bem calculadas em termos da expansão em ondas parciais e do número de iterações para determinação da matriz K .

A Figura 5 apresenta o termo esférico do potencial espalhador para as colisões de pósitrons com a molécula F_2 dado na aproximação estática e estático-correlação-polarização. Nesta figura podemos analisar claramente a diferença entre as curvas do termo estático e do termo de correlação-polarização. O termo estático é representado pela linha preta pontilhada dupla e tracejada, enquanto que os termos de correlação-polarização são dadas por: polarização dipolar - PD representada pela linha roxa tracejada; polarização quadru-polar - PQ representada pela linha azul pontilhada; a primeira hiperpolarizabilidade - PB representada pela linha verde pontilhada de traço longo e a segunda hiperpolarizabilidade - PG representada pela linha vermelha sólida. Dessa maneira, a aplicação do termo PG parece ser necessária para que o potencial espalhador esteja convergido em termos de teoria de perturbação. A convergência do potencial espalhador ao considerar uma descrição mais cuidadosa da interação de polarização, isto é, que vai além da polarização dipolar, foi observada anteriormente para a molécula de O_2 [18].

Analisando o termo PG na Figura 5, percebemos que o raio de corte se estabelece em $r_c = 3,018 a_0$, isto é, para coordenadas radiais menores que este valor o potencial espalhador é dado pela soma do potencial de correlação com o potencial eletrostático, enquanto que para valores maiores que r_c o potencial de polarização é adicionado ao termo eletrostático. Identificamos esta coordenada radial como a região limítrofe da molécula, isto é, a coordenada radial em que a nuvem eletrônica passa a contribuir pouco na interação total, a não ser pela sua polarização. O potencial na borda da molécula é muito importante, e a sua correta descrição é determinante sobre as seções de choque. Ainda, analisando as características do potencial espalhador, notamos que $r \approx 1,3 a_0$ corresponde às posições dos núcleos [123] de modo que o potencial espalhador fica intensamente repulsivo, isto é, quem predomina nesta região é o termo nuclear do potencial eletrostático, importando pouco a forma do potencial de correlação. As polarizabilidades e hiperpolarizabilidades necessárias para a determinação do potencial de polarização dentro de cada uma destas aproximações são fornecidas na Tabela 4. Uma vez que as polarizabilidades entram como parâmetros numéricos no modelo de espalhamento por um potencial, empregamos as

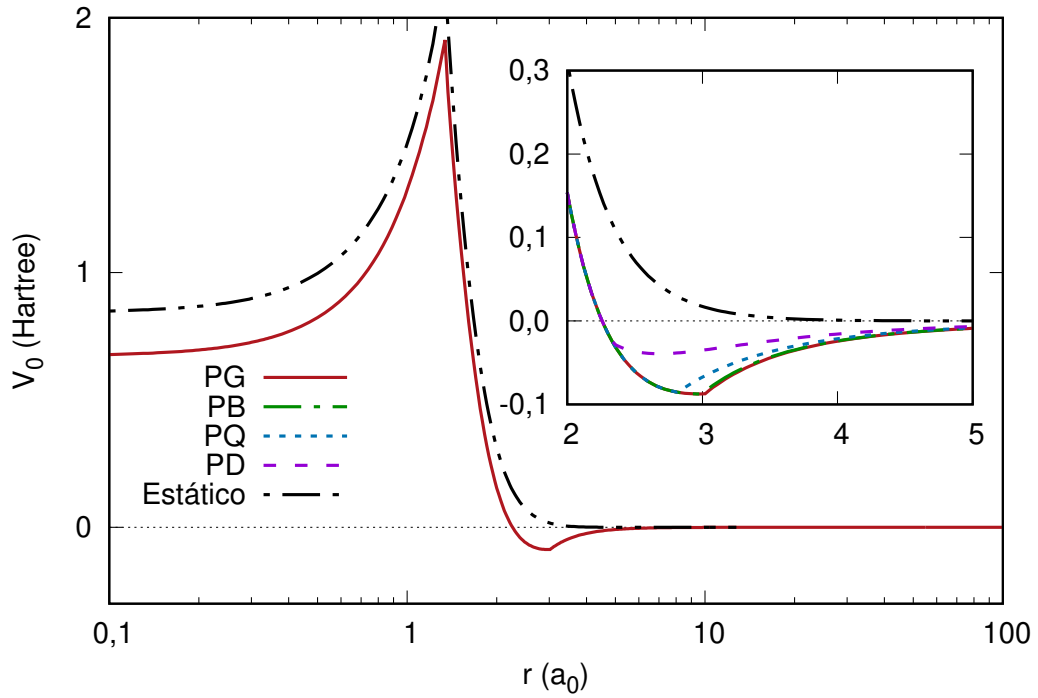


Figura 5 – Comparação entre os termos estático e estático-correlação-polarização do potencial espalhador para F_2 . A linha preta pontilhada dupla e tracejada representa o potencial estático. Os termos de correlação-polarização são: linha roxa tracejada - PD; linha azul pontilhada - PQ; linha verde pontilhada de traço longo - PB; linha vermelha sólida - PG.

Tabela 4 – Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades para o F_2 . Todos os valores são fornecidos em unidades atômicas ($a.u.$) e foram obtidos por Maroulis e Thakkar [120].

Quantidade	F_2
α_0	8,485
α_2	3,976
α_Q	47,176
B	-84,0
γ	512,0

polarizabilidades da teoria de perturbação de quarta ordem do trabalho de Maroulis e Thakkar [120], que são os valores mais refinados à disposição na literatura, a fim de aproximar o modelo da descrição do sistema real o máximo possível.

As seções de choque integrais elásticas para colisões de pósitrons com F_2 entre 0,01 e 20,0 eV são apresentadas na Figura 6, enquanto os valores numéricos entre 0,01 e 10,0 eV são mostrados na Tabela 5.

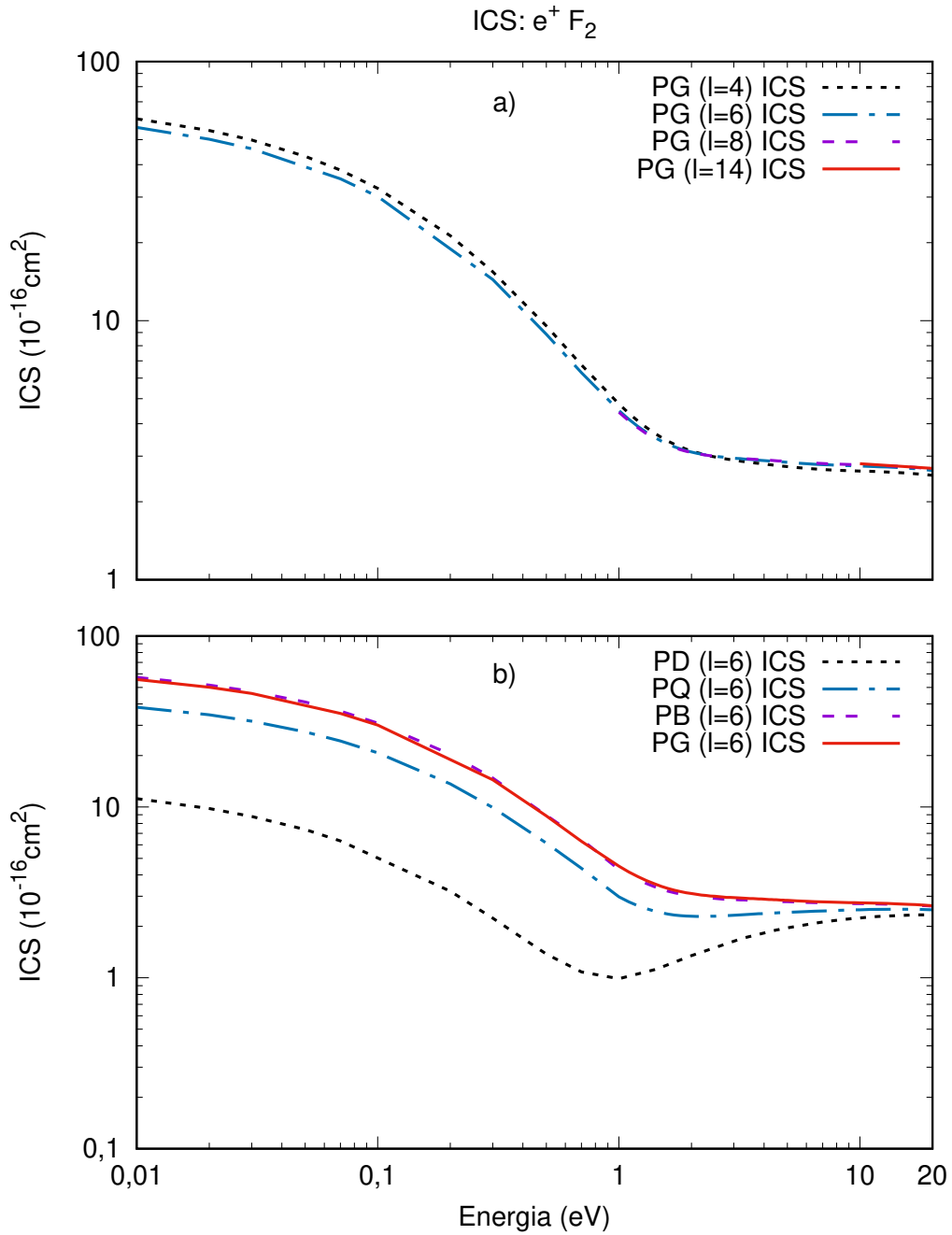


Figura 6 – (a) Dependência das ICS para colisões de pósitrons com F_2 obtida na aproximação PG com o número de ondas parciais: a linha preta pontilhada é para $l = 4$; a linha azul traço ponto $l = 6$; a linha roxa tracejada é para $l = 8$; a linha vermelha sólida é para $l = 14$. (b) Dependência das seções de choque integrais para colisões de pósitrons com F_2 com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

A Figura 6 (a) nos mostra as seções de choque integrais elásticas e sua dependência com o número de termos adotado na expansão da função de onda de espalhamento em

Tabela 5 – Seções de choque integrais elásticas para F_2 de 0,01 a 10,0 eV.

Energia (eV)	ICS (10^{-16}cm^2)	Energia (eV)	ICS (10^{-16}cm^2)
0,01	55,7061	1,5	3,43109
0,02	50,1491	1,6	3,33497
0,03	46,0953	1,8	3,19813
0,07	35,2720	2,0	3,11038
0,1	30,1501	2,5	2,99778
0,3	14,4118	3,0	2,94606
0,5	8,86218	4,0	2,88424
0,7	6,29682	5,0	2,83834
1,0	4,49881	6,0	2,80487
1,1	4,16480	7,0	2,78222
1,2	4,16480	8,0	2,76707
1,3	3,70847	9,0	2,75623
1,4	3,55302	10,0	2,74738

ondas parciais: a linha preta pontilhada representa o número de ondas parciais $l = 4$, a linha azul traço ponto representa o número de ondas parciais $l = 6$, a linha roxa tracejada representa o número de ondas parciais $l = 8$ e linha vermelha sólida representa o número de ondas parciais $l = 14$. Todas essas seções de choque foram obtidas na aproximação PG do potencial de polarização. A comparação entre as seções de choque integrais obtidas para estes diferentes níveis de tratamento da expansão da função de onda de espalhamento demonstra que há boa convergência nas energias mais baixas empregando-se até $l = 6$, enquanto que para energias mais altas é necessário utilizar o maior número possível de termos na expansão em ondas parciais, de modo que em 20,0 eV a expansão adotada se dá com $l = 14$, quase no limite das nossas capacidades computacionais.

Na Figura 6 (b) são apresentadas as ICS para colisões de pósitrons com F_2 determinadas em função do modelo de polarização empregado, e é visível que os níveis de polarização influenciam na convergência das seções de choque. Com o modelo PD podemos verificar o surgimento do mínimo de Ramsauer nas ICS, esse mínimo ocorre nitidamente em torno de 1,0 eV conforme indica a linha preta pontilhada. Este mínimo torna-se sucessivamente menos evidente conforme o modelo de polarização é aprimorado, deslocando a sua posição para energias mais altas. À medida que o nível de polarização aumenta, ou seja, com a inclusão dos termos PQ indicada pela linha azul traço ponto é possível identificar uma discrepância nas seções de choque até energias da ordem de 10,0 eV quando comparada com o termo PD; PB é descrito pela linha roxa tracejada e PG é indicada pela linha vermelha sólida, e observamos a convergência das seções de choque em torno de 20,0 eV, principalmente com a inclusão dos termos PB e PG (as hiperpolarizabilidades). A correção do termo PB torna-se quase indistinguível ao termo PG, o que indica convergência do potencial espalhador, tal como observado na Figura 5. Todos os modelos de polarização resultam em seções de choque similares para energias mais

altas, indicando que este efeito é particularmente importante na descrição do espalhamento de baixa energia, isto é, para energias menores que 10,0 eV.

A Figura 7 mostra as seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 1,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 2$. A comparação entre as curvas obtidas demonstra a grande sensibilidade das seções de choque diferenciais com o modelo de polarização, particularmente na região de ângulos mais baixos. A polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada tem seu mínimo acentuado em torno de 90 graus, a polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto tem seu mínimo em torno de 125 graus e a primeira hiperpolarizabilidade - PB simbolizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade - PG reproduzida pela linha vermelha sólida apresentam seus mínimos em um ângulo um pouco menor do que 140 graus. Comparando-se estas seções de choque diferenciais com a Figura 6 (b) fica evidente que um modelo de espalhamento subpolarizado tende a produzir seções de choque menores na região de baixas energias. De maneira equivalente, se um aparato experimental não conseguir resolver pósitrons espalhados a baixos ângulos de pósitrons não espalhados, as seções de choque medidas potencialmente ficarão abaixo dos valores esperados, podendo até mesmo apresentar mínimos de Ramsauer não físicos em energias da ordem de 1,0 eV.

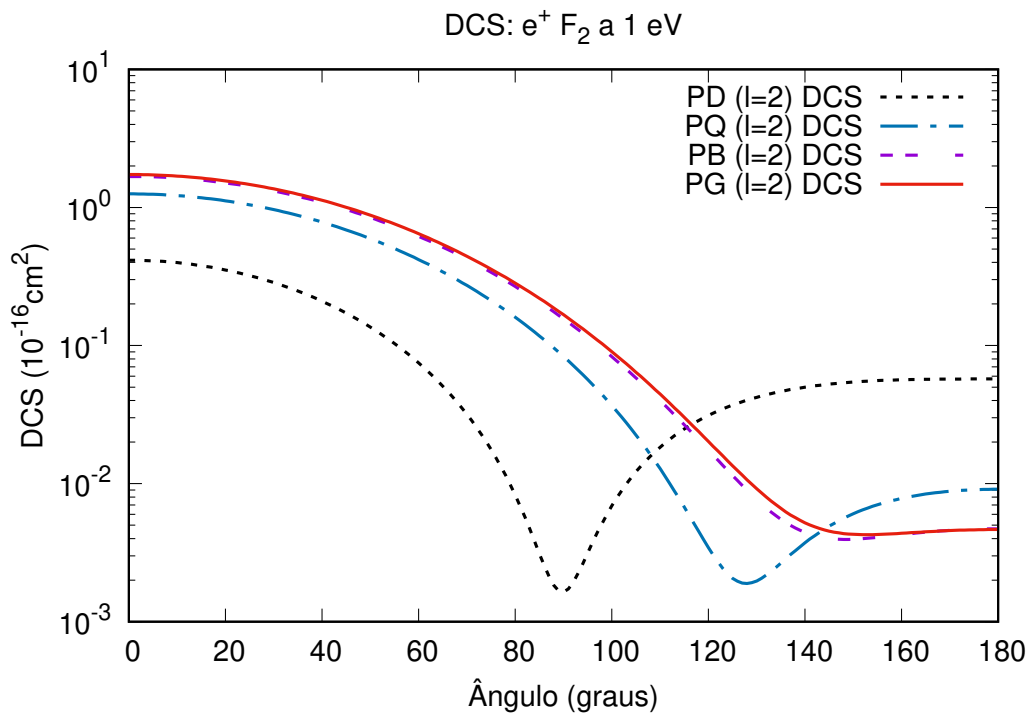


Figura 7 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com F₂ a 1,0 eV com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 2$. Os termos de correlação - polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

A Figura 8 (a) reporta seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 2,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu mínimo acentuado em torno de 60 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o mínimo da

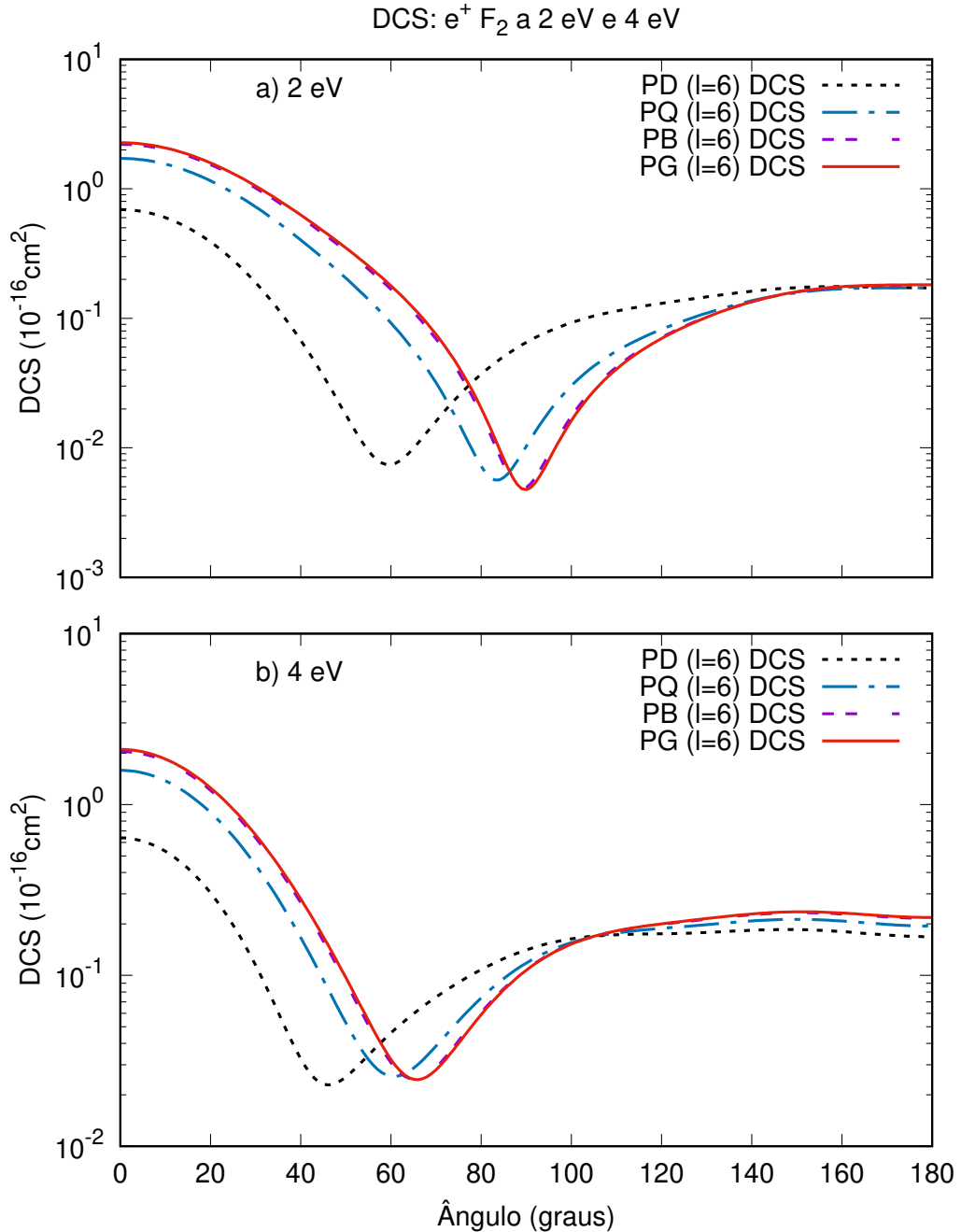


Figura 8 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com F_2 a 2,0 eV (a) e 4,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 80 graus. Já com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida, os mínimos das seções de choque vão para 90 graus aproximadamente. Nota-se que todas estas seções de choque começam a convergir para os ângulos superiores a 150 graus.

A Figura 8 (b) apresenta seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 4,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada tem seu mínimo acentuado em torno de 45 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 60 graus. Já com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida os mínimos das seções de choque estão a cerca de 70 graus. Todas estas seções de choque começam a convergir para ângulos superiores a 110 graus. Isto indica que para energias superiores daquela em que o mínimo de Ramsauer se manifesta, a seção de choque de alto ângulo é dominada pela interação eletrostática, que é o termo em comum para todas estas aproximações.

A Figura 9 (a) reporta seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 10,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu mínimo acentuado em torno de 25 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 40 graus. Já com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida os mínimos das seções de choque avançam sutilmente para ângulos maiores, mas ainda permanecendo em torno de 40 graus. Todas estas seções de choque começam a convergir para ângulos superiores a 120 graus.

A Figura 9 (b) apresenta seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 20,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 14$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu primeiro mínimo acentuado um pouco abaixo de 20 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 30 graus. Já com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida, os mínimos das seções de choque avançam sutilmente para ângulos mais altos mas permanecendo em torno de 30 graus. Todas estas seções de choque começam a convergir para os ângulos superiores a 90 graus. É notável que, para esta energia, as diferenças nas seções de choque

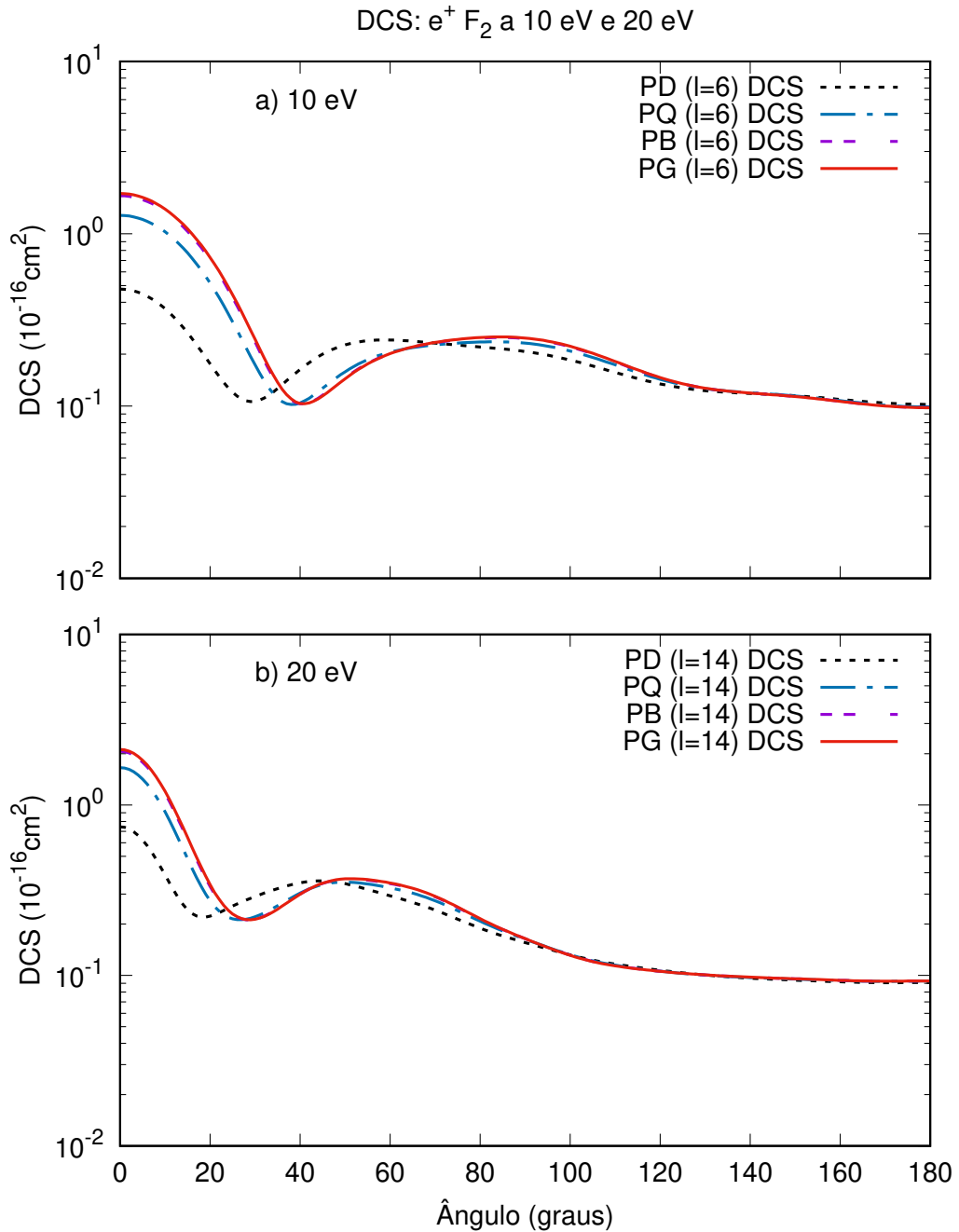


Figura 9 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com F_2 a 10,0 eV (a) e 20,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

diferenciais promovidas pelos diferentes modelos de correlação-polarização são limitados à região de baixos ângulos. Isto significa que o retroespalhamento é dominado pelo potencial eletrostático para pósitrons incidentes com energias superiores a 20,0 eV, além do fato de que os efeitos de correlação-polarização vão ficando cada vez menos significativos conforme a energia do pósitron incidente aumenta.

4.3 Estrutura Eletrônica do Cl₂

Algumas propriedades da molécula Cl₂ são descritas na Tabela 6 como a energia do estado fundamental (E_{SCF}) e os termos multipolares: os momentos de quadrupolo (Θ_{zz}) e hexadecapolo (Φ_{zz}) que podem ser comparados com os valores obtidos por Maroulis [124]. Estas propriedades se comparam favoravelmente com os dados da literatura, e são um indicativo de que o potencial eletrostático obtido está correto.

Tabela 6 – Propriedades SCF da molécula Cl₂. O valor da energia estabelecido na literatura é dado por [125], enquanto os momentos multipolares são os dados por [124].

Propriedades	Cl ₂ (Este trabalho)	Cl ₂ (literatura)
E_{SCF} (Ha)	-918,9483	-918,976
Θ_{zz} (a.u.)	2,6354	2,2696
Φ_{zz} (a.u.)	82,4839	80,25

4.4 Resultados de Seções de Choque Elásticas e *Phase Shifts* para o Cl₂

A segunda parte de resultados do nosso trabalho é dedicada à molécula Cl₂. Sabe-se que o potencial de ionização para o Cl₂ é 11,48 eV [126], uma vez que o limiar da formação de positrônio é cerca de 4,68 eV. Da mesma forma que foi feito para a molécula F₂, são apresentadas as seções de choque para os mesmos níveis de energia entre 1,0 eV e 20,0 eV. O procedimento para a realização dos cálculos para Cl₂ são similares para F₂, é claro, considerando as propriedades de cada molécula.

A Figura 10 mostra o termo esférico do potencial espalhador dado na aproximação estático-correlação-polarização. Assim como antes, as aproximações para a interação de correlação e polarização são dadas em termos de uma melhor descrição sucessiva da polarização: até polarização dipolar - PD; até polarização quadrupolar - PQ; até primeira hiperpolarizabilidade - PB; até segunda hiperpolarizabilidade - PG. As polarizabilidades e hiperpolarizabilidades necessárias para a determinação do potencial de polarização dentro de cada uma destas aproximações observadas na Figura 10 são apresentadas na Tabela 7.

Dessa forma, para uma análise mais criteriosa, a Tabela 8 descreve dados das seções de choque elásticas integrais para colisões de pósitrons com Cl₂ para baixas energias que variam entre 0,1 eV e 10,0 eV. Esses dados são apresentados na forma gráfica na Figura 11 (a), que nos mostra as seções de choque integrais elásticas e sua dependência com o tamanho da expansão em ondas parciais: a linha preta pontilhada representa o

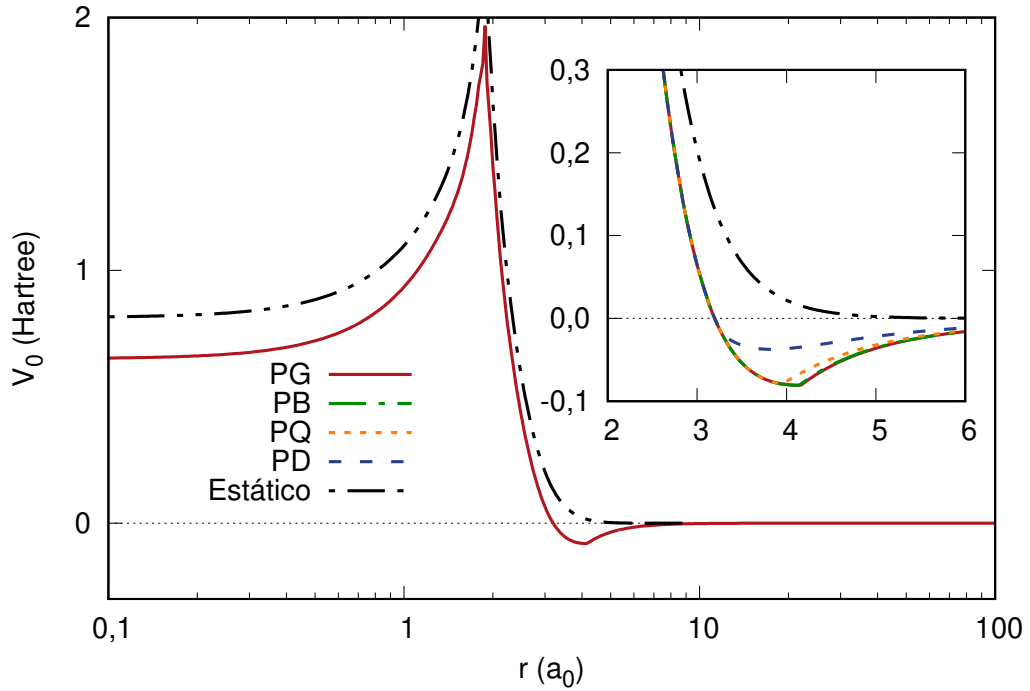


Figura 10 – Comparação entre os termos estático e estático-correlação-polarização do potencial espalhador para Cl_2 . A linha preta pontilhada dupla e tracejada é o potencial estático. Os termos de correlação-polarização são: linha azul tracejada - PD; linha laranja pontilhada - PQ; linha verde pontilhada de traço longo - PB; linha vermelha sólida - PG.

Tabela 7 – Polarizabilidades e hiperpolarizabilidades para o Cl_2 . Todos os valores são fornecidos em unidades atômicas e foram obtidas por Maroulis e Thakkar [124].

Quantidade	Cl_2
α_0	29,94
α_2	12,107
α_Q	325,12
B	-569
γ	3472

número de ondas parciais $l = 4$, a linha azul traço ponto representa o número de ondas parciais $l = 6$, a linha roxa tracejada representa o número de ondas parciais $l = 8$ e linha vermelha sólida representa o número de ondas parciais $l = 14$. Todas estas seções de choque foram obtidas para o modelo PG, que é o cálculo mais refinado que realizamos neste trabalho.

Na Figura 11 (b) são apresentadas as ICS para o Cl_2 . Nesta figura é claramente visível que os níveis de polarização influenciam na convergência da seção de choque. Nesta

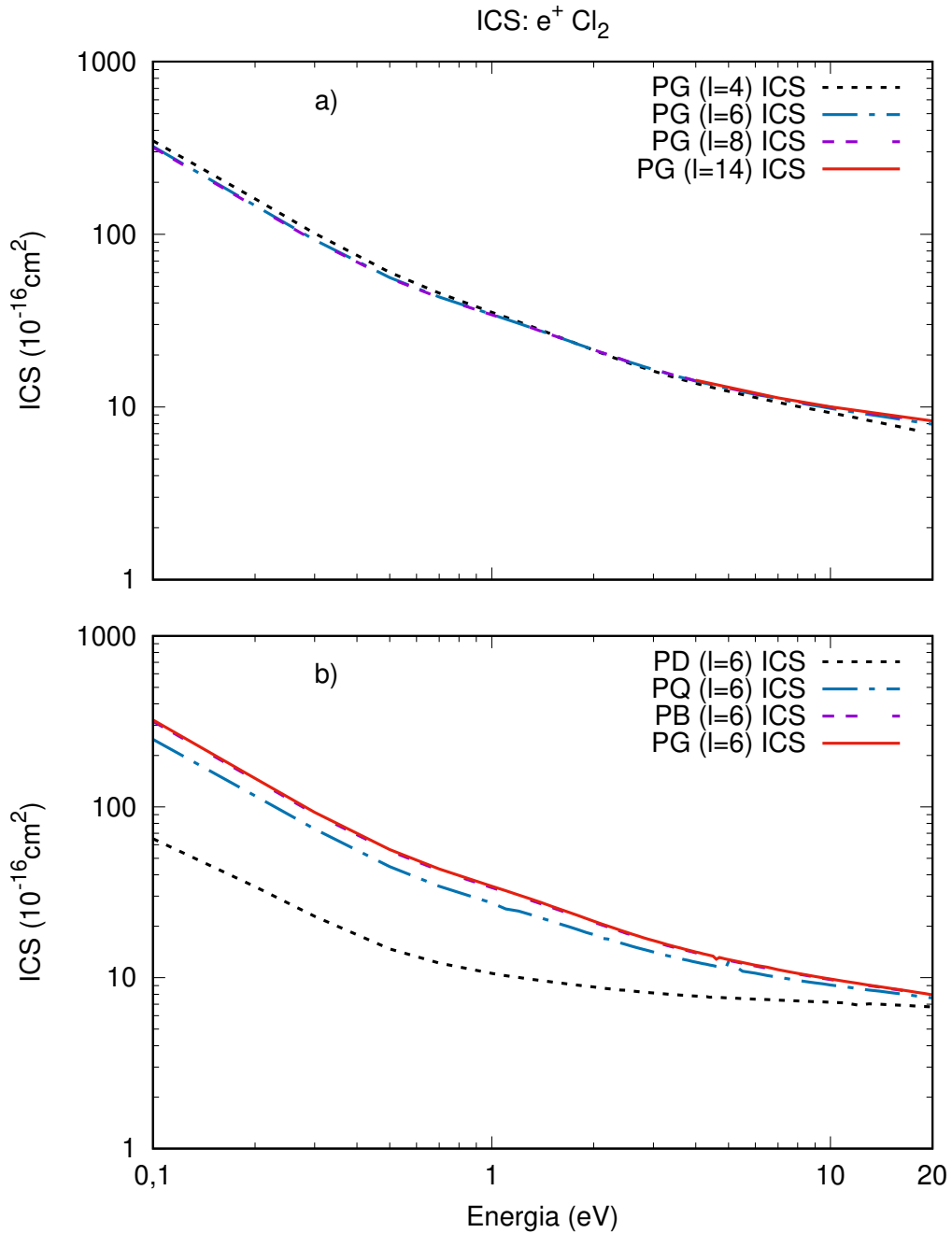


Figura 11 – (a) Dependência das ICS para colisões de pósitrons com Cl_2 obtida na aproximação PG com o número de ondas parciais: a linha preta pontilhada é para $l = 4$; a linha azul traço ponto $l = 6$; a linha roxa tracejada é para $l = 8$; a linha vermelha sólida é para $l = 14$. (b) Dependência das seções de choque integrais para colisões de pósitrons com Cl_2 com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termo de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

molécula, a presença do mínimo de Ramsauer nas ICS não fica evidente, pois o deslocamento de fase correspondente à onda s cruza o valor nulo em energias suficientemente altas para

Tabela 8 – Seções de choque integrais elásticas para Cl_2 de 0,1 a 10,0 eV.

Energia (eV)	ICS (10^{-16}cm^2)	Energia (eV)	ICS (10^{-16}cm^2)
0,1	322,698	1,8	23,0774
0,3	92,7727	2,0	21,4332
0,5	56,1450	2,5	18,4335
0,7	43,3242	3,0	16,4793
1,0	34,3112	4,0	14,1478
1,1	32,2742	5,0	12,7704
1,2	30,4939	6,0	11,8258
1,3	28,9136	7,0	11,1307
1,4	27,4979	8,0	10,6037
1,5	26,2226	9,0	10,1702
1,6	25,0699	10,0	9,82133

que os termos p e d contribuam significativamente para as seções de choque. À medida que o nível de polarização aumenta, ou seja, com a inclusão dos termos PQ indicada pela linha azul traço ponto é possível identificar uma discrepância nas seções de choque para energias até 10,0 eV quando comparada com o termo PD; PB é descrito pela linha roxa tracejada e PG é indicada pela linha vermelha sólida, e observamos a convergência das

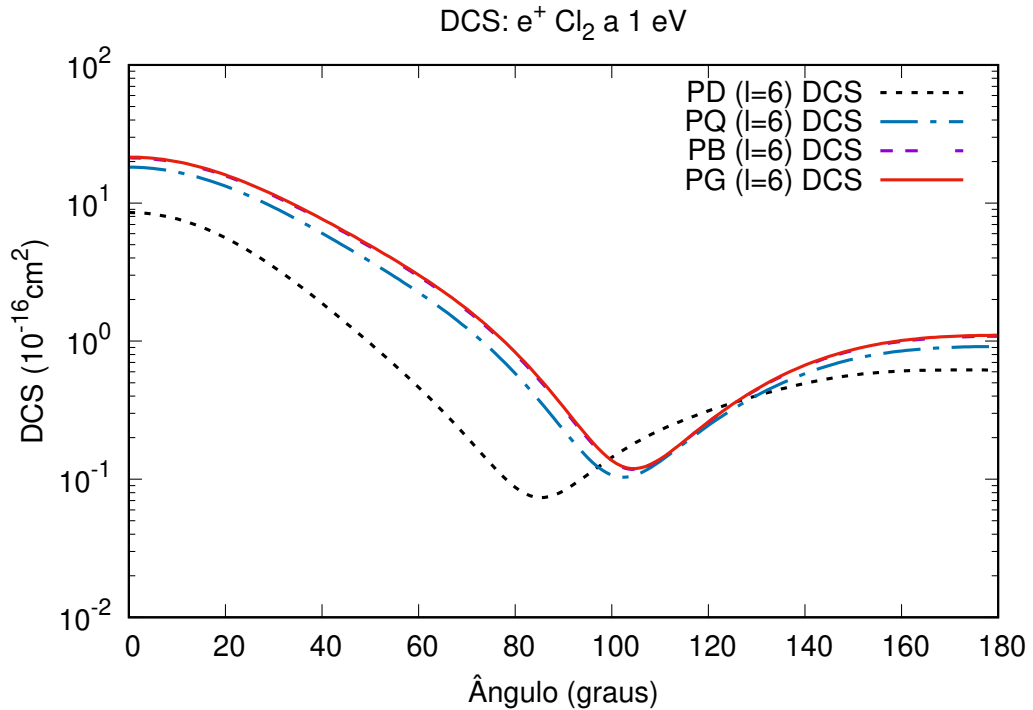


Figura 12 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com Cl_2 a 1,0 eV com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

seções de choque em torno de 20,0 eV, principalmente com a inclusão dos termos PB e PG (as hiperpolarizabilidades). A correção do termo PB torna-se quase indistinguível ao termo PG, indicando convergência do potencial espalhador em termos de teoria de perturbação, tal como visualizado na Figura 10.

A Figura 12 apresenta as seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 1,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. A polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada tem seu mínimo acentuado em um pouco mais de 80 graus, já a polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto esse mínimo aumenta para 100 graus e primeira hiperpolarizabilidade - PB simbolizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade - PG reproduzida pela linha vermelha sólida tem seu mínimo em um ângulo um pouco mais de 100 graus e começam a convergir para os ângulos superiores a 130 graus. Assim como antes, a separação entre os mínimos das seções de choque diferenciais, bem como os seus valores de ângulo nulo, indicam as grandes diferenças no potencial espalhador e como estas diferenças influenciam nas seções de choque diferenciais. No caso da molécula de Cl_2 , a inclusão da polarizabilidade quadrupolar já faz com que o modelo de potencial espalhador produza seções de choque satisfatórias para 1,0 eV, isto é, as seções de choque diferenciais obtidas para o modelo PQ já representam de maneira aproximada as seções de choque do modelo PG.

A Figura 13 (a) mostra como os níveis de polarização influenciam nas seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 2,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu mínimo acentuado em torno de 60 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores um pouco menos de 80 graus. Já com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida os mínimos das seções de choque vão para 80 graus, convergindo quase que completamente com o modelo PQ. Todas as seções de choque representadas nesta figura começam a convergir para os ângulos superiores a 100 graus, indicando o domínio do potencial eletrostático no retroespalhamento já para a energia de 2,0 eV.

A Figura 13 (b) mostra seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 4,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu mínimo acentuado em torno de 40 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 50 graus. Já com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpo-

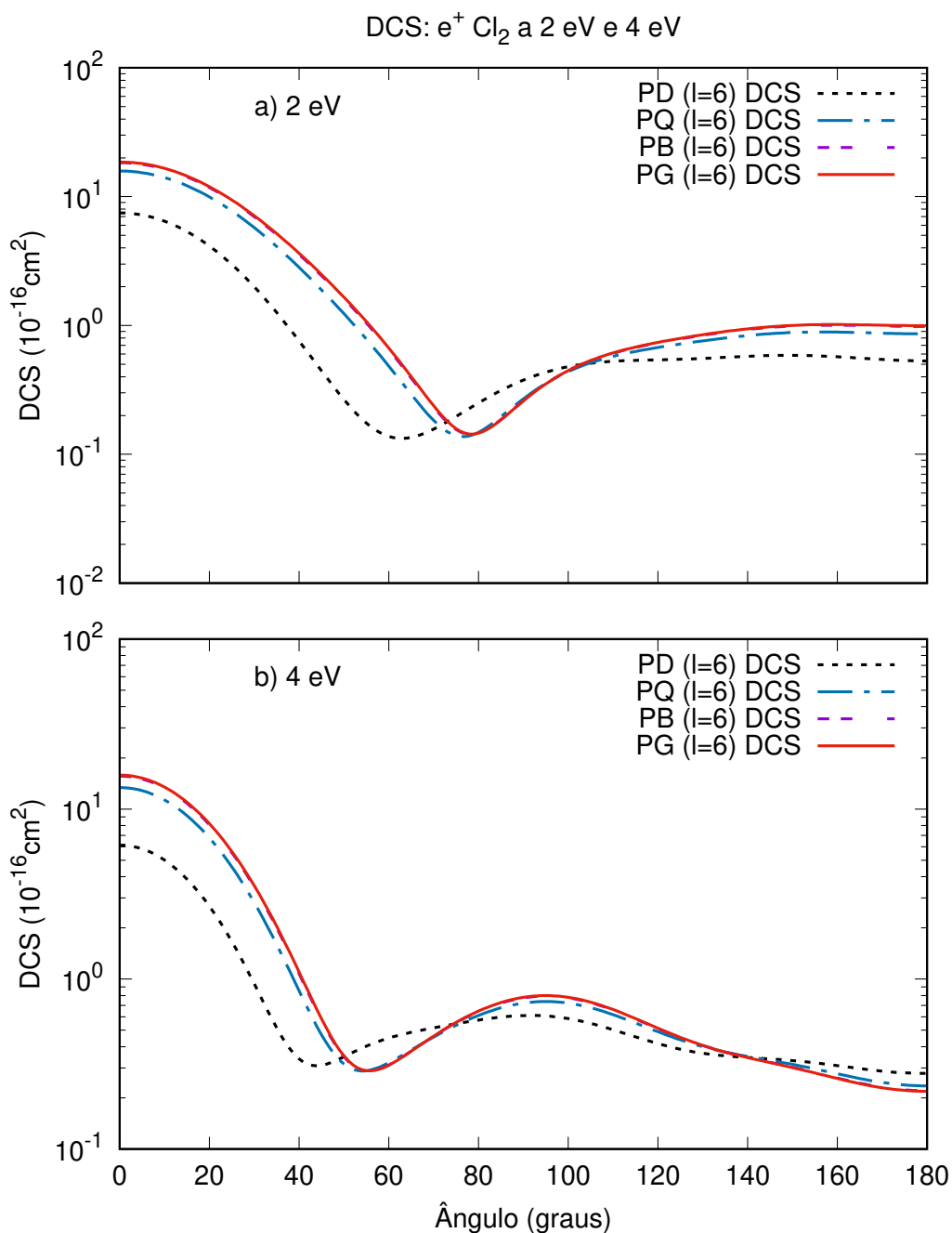


Figura 13 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com Cl_2 a 2,0 eV (a) e 4,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

larizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida os mínimos das seções de choque avançam sutilmente para ângulos mais altos, porém ainda permanecendo em torno de 50 graus. Nota-se que todas estas seções de choque começam a convergir para os ângulos superiores a 140 graus.

A Figura 14 (a) apresenta seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 10,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu primeiro mínimo acentuado em torno de 25 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto o

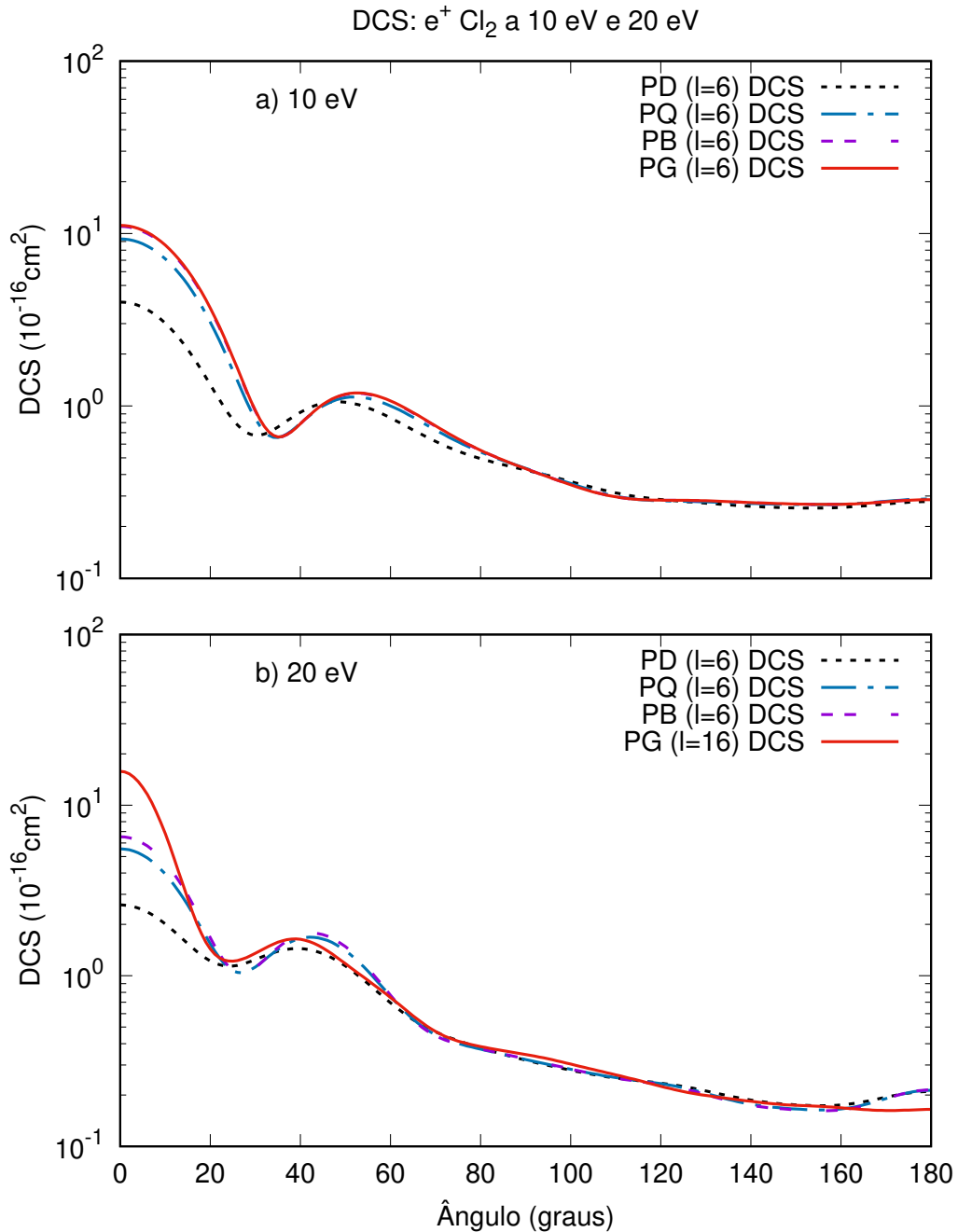


Figura 14 – Dependência das seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons com Cl_2 a 10,0 eV (a) e 20,0 eV (b) com o nível de polarização considerado para o número de ondas parciais $l = 6$. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

primeiro mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 35 graus. A inclusão da primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa tracejada e a segunda hiperpolarizabilidade - PG descrita pela linha vermelha sólida praticamente não apresentam diferenças em relação à aproximação PQ, o que nos permite afirmar que para esta energia incidente os pósitrons ficam praticamente insensíveis aos efeitos da polarização em terceira e quarta ordem de teoria de perturbação. Novamente todas as seções de choque convergem para ângulos superiores a 90 graus, demonstrando que conforme a energia dos pósitrons aumenta, a interação eletrostática fica cada vez mais determinante sobre as seções de choque, particularmente na região do retroespalhamento.

A Figura 14 (b) reporta seções de choque diferenciais para colisões de pósitrons incidentes com energia de 20,0 eV para o número de ondas parciais utilizadas $l = 6$, exceto para PG onde utilizamos $l = 16$. Observamos que para a polarização dipolar - PD identificada pela linha preta pontilhada a seção de choque tem seu primeiro mínimo acentuado em torno de 20 graus e a partir da inclusão da polarização quadrupolar - PQ representada pela linha azul traço ponto e com a primeira hiperpolarizabilidade - PB esquematizada pela linha roxa pontilhada o mínimo da seção de choque avança para ângulos maiores em torno de 30 graus. Já com a segunda hiperpolarizabilidade PG descrita pela linha vermelha sólida, o primeiro mínimo da seção de choque retrocede para aproximadamente 20 graus. Este efeito se dá por convergência em ondas parciais, uma vez que o cálculo na aproximação PG foi feito com uma expansão muito mais generosa do que as outras aproximações. Para esta energia, uma expansão em ondas parciais dada por $l = 6$ claramente é insuficiente, já que as seções de choque diferenciais calculadas com esta expansão demonstram artefatos típicos de falta de convergência, como podemos notar na região de 160 a 180 graus.

A Figura 15 mostra a comparação dos resultados dos cálculos para os *phase shifts* para Cl_2 obtidos pelo presente trabalho e pelo trabalho reportado por Swann e Gribakin [86] (voltar à Figura 4 da página 35 para uma melhor análise). Os cálculos de espalhamento para Cl_2 representam estados virtuais com raio de corte $\rho = 2,20$ a.u. ou mesmo estado fracamente ligado com raio de corte $\rho = 1,80$ a.u. Os resultados obtidos no presente trabalho para as diferentes aproximações de correlação-polarização estão indicados pela linha preta pontilhada - PD, linha azul traço ponto - PQ, linha roxa tracejada - PB e linha vermelha sólida - PG. As aproximações que levam em conta apenas até a segunda ordem de teoria de perturbação no potencial espalhador, indicam a existência de um estado virtual no espalhamento de pósitrons por Cl_2 . Por outro lado, com a inclusão das perturbações de terceira (PB) e quarta (PG) ordens, a análise de *phase shifts* parece indicar a existência de um estado ligado. Ainda que os cálculos realizados não se estenderam para energias suficientemente baixas para que os *phase shifts* apresentem um valor fixo para $E \rightarrow 0$, a tendência é de subida, indicando que $\delta_0 = \pi$ poderá ser observado para $E \approx 10^{-6}$ eV, caso o comportamento indicado pelas curvas PB e PG se mantenha para energias mais baixas.

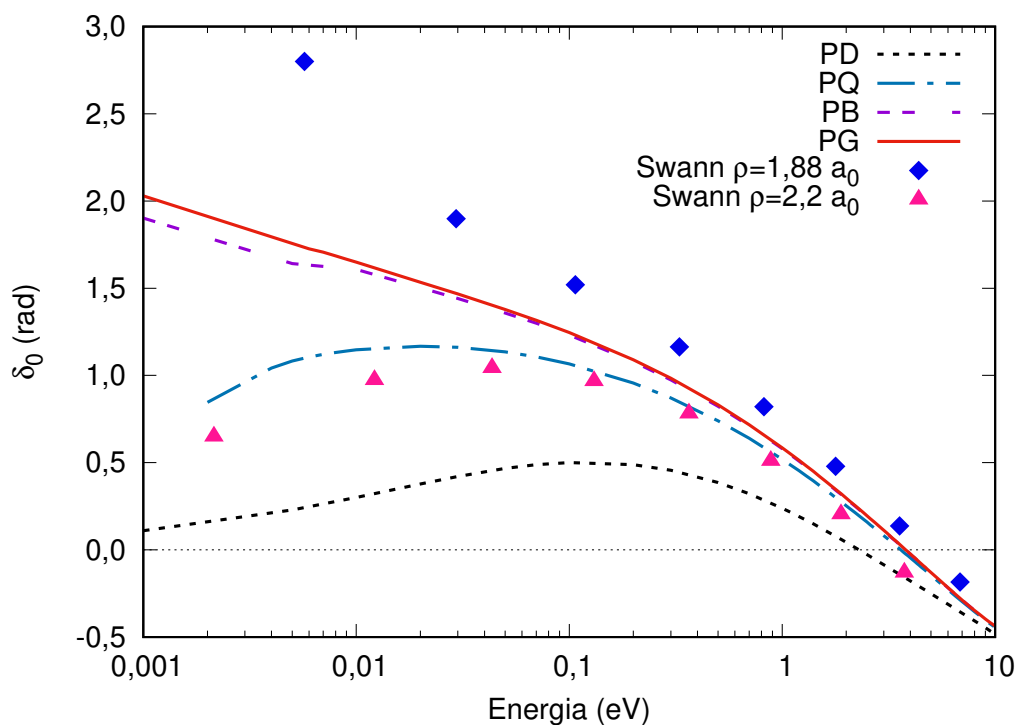


Figura 15 – Comparação dos *phase shifts* para colisões de pósitrons com Cl_2 obtidos através do presente trabalho com os resultados reportados por Swann e Gribakin [86]. Os triângulos margenta indicam estado virtual; os losangos azuis indicam estado ligado. Os termos de correlação-polarização são: a linha preta pontilhada - PD; a linha azul traço ponto - PQ; a linha roxa tracejada - PB; a linha vermelha sólida - PG.

Se este for o caso, a existência de um estado ligado no espalhamento de pósitrons por Cl_2 ficará demonstrada, mesmo que a energia deste estado ligado seja muito pequena. O efeito prático da existência deste estado ligado é justificar o valor do parâmetro de aniquilação Z_{eff} muito maior do que as estimativas teóricas existentes.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Diante do exposto, analisamos os resultados obtidos e identificamos uma série de padrões e comportamentos notáveis, o que nos permitiu concluir sobre a importância de estudos sistemáticos relacionados às colisões de pósitrons com alvos moleculares. Nesse sentido, através desse trabalho discutimos e apresentamos as seções de choque elásticas integrais e diferenciais para colisões de pósitrons com as moléculas F_2 e Cl_2 . Assim sendo, ao examinar os dados obtidos verificou-se que o Método das Frações Continuadas mostrou-se eficaz para determinar seções de choque de espalhamento. Nesta perspectiva, fomos capazes de determinar o potencial espalhador e, conseqüentemente, obter as seções de choque para o espalhamento elástico de pósitrons, dessa vez, com as moléculas F_2 e Cl_2 .

Foi possível verificar também que nas seções de choque obtidas ocorreu o aparecimento do efeito Ramsauer-Townsend, confirmamos que esse fenômeno está presente no espalhamento de pósitrons com moléculas a baixa energia. Como os valores calculados dos parâmetros para o espalhamento de pósitrons de baixa energia são muito sensíveis à inclusão de termos de polarização, constatamos que o efeito Ramsauer-Townsend é, portanto, mais evidente para a polarização dipolar - PD e torna-se menos pronunciado a partir da inserção da polarização quadrupolar e das polarizações de ordens superiores como é o caso da primeira hiperpolarizabilidade e da segunda hiperpolarizabilidade. Diante disso, podemos concluir que o aparecimento do mínimo de Ramsauer-Townsend é, em parte, devido à falta de polarização da molécula, no caso para F_2 e Cl_2 , ou seja, a inclusão de níveis de polarização de ordens superiores presentes no potencial de correção-polarização utilizado influencia significativamente nesse mínimo e, conseqüentemente, na convergência das seções de choque.

Da mesma forma, foi feita a comparação dos deslocamentos de fase para colisões de pósitrons com Cl_2 dos nossos cálculos com os resultados existente na literatura. É interessante analisar que, apesar do uso de diferentes modelos de aproximações dada pelos potenciais, há uma concordância satisfatória entre os resultados no sentido de verificar a existência de um estado ligado ou estado virtual. No nosso estudo, em específico, os cálculos dos *phase shifts* indicaram a existência de estado ligado. Nesse sentido, como os resultados dos *phase shifts* estão apontando para estado ligado, podemos calcular os parâmetros de aniquilação para o Cl_2 em trabalhos posteriores.

Ademais, este trabalho traz mais perspectivas quanto à resultados inéditos para o espalhamento de pósitrons com outras moléculas diatômicas homonucleares tais como o Br_2 e o I_2 . Também podemos verificar que as estruturas nas medidas para espalhamento de elétrons na baixa energia ainda não estão bem explicadas (ver Apêndice A). Da mesma

maneira, não há, segundo nosso conhecimento, seções de choque calculadas para pósitrons e elétrons para as excitações vibracionais e estudos sobre o tema seriam bem-vindos. Do mesmo modo, existem seções de choque diferenciais resolvidas por estado rotacional para colisões de elétrons, o que pode ser uma boa oportunidade para aplicar a aproximação de rotação nuclear adiabática. Ainda observa-se que as seções de choque para as colisões de elétrons com Cl_2 não concordam bem entre teoria e experimento, de modo que seria interessante utilizar o nosso potencial modelo para analisar melhor esses resultados. À vista disso, podemos propor um estudo sistemático para analisar a similaridade do grupo das moléculas diatômicas homonucleares entre os resultados teóricos obtidos para o F_2 e Cl_2 com os dados experimentais para as moléculas N_2 e O_2 .

Dessa forma, espera-se que os dados apresentados através desta dissertação contribuam significativamente para a ampliação do entendimento da dinâmica de espalhamento de pósitrons por moléculas e que motivem mais pesquisas sobre importantes processos envolvidos com as seções de choque para colisões de pósitrons átomos e moléculas.

REFERÊNCIAS

- 1 DIRAC, P. A. M. Quantised singularities in the electromagnetic field,. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 133, n. 821, p. 60–72, 1931. Disponível em: <<<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1931.0130>>>.
- 2 ANDERSON, C. D. The positive electron. *Physical Review*, v. 43, n. 6, p. 491, 1933.
- 3 DYCK, R. S. V.; SCHWINBERG, P. B.; DEHMELT, H. G. New high-precision comparison of electron and positron g factors. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 59, p. 26–29, Jul 1987. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.26>>>.
- 4 CHARLTON, M.; HUMBERSTON, J. W. *Positron physics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2001.
- 5 SURKO, C. M.; GRIBAKIN, G. F.; BUCKMAN, S. J. Low-energy positron interactions with atoms and molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 38, n. 6, p. R57–R126, mar 2005. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1088/0953-4075/38/6/r01>>>.
- 6 ARMOUR, E. The theory of low-energy positron collisions with molecules. *Physics Reports*, v. 169, n. 1, p. 1–98, 1988. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157388900555>>>.
- 7 COLEMAN, P.; GRIFFITH, T.; HEYLAND, G. Measurement of total scattering cross-sections for positrons of energies 2–400 eV on molecular gases: H₂, D₂, N₂, CO. *Applied physics*, Springer, v. 4, p. 89–90, 1974.
- 8 COLEMAN, P. G. et al. *Atomic Physics*. [S.l.]: New York: Plenum, 1975.
- 9 COLEMAN, P. G. et al. A time of flight method of investigating the emission of low energy positrons from metal surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, v. 331, n. 1587, p. 561–569, 1973. Disponível em: <<<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1973.0008>>>.
- 10 CHARLTON, M. et al. Total scattering cross sections for intermediate-energy positrons in the molecular gases H₂, O₂, N₂, CO₂ and CH₄. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 13, n. 11, p. L353, jun 1980. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/13/11/006>>>.
- 11 HOFFMAN, K. R. et al. Total-cross-section measurements for positrons and electrons colliding with H₂, N₂, and CO₂. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 25, p. 1393–1403, Mar 1982. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.25.1393>>>.
- 12 CHARLTON, M. et al. Total scattering cross sections for low-energy positrons in the molecular gases H₂, N₂, CO₂, O₂ and CH₄. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 16, n. 2, p. 323, jan 1983. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/16/2/019>>>.

- 13 KATAYAMA, Y.; SUEOKA, O.; MORI, S. Inelastic cross section measurements for low-positron-O₂ collisions. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 20, n. 7, p. 1645, apr 1987. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0022-3700/20/7/030>>>.
- 14 DABABNEH, M. S. et al. Total-cross-section measurements for positron and electron scattering by O₂, CH₄, and SF₆. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 38, p. 1207–1216, Aug 1988. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.1207>>>.
- 15 SUEOKA, O.; HAMADA, A. Total cross-section measurements for 0.3–10 eV positron scattering on N₂, CO, and CO₂ molecules. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 62, n. 8, p. 2669–2674, 1993. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1143/JPSJ.62.2669>>>.
- 16 PRZYBYLA, D. A. et al. Measurements of differential cross sections for positrons scattered from N₂, CO, O₂, N₂O, and CO₂. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 60, p. 359–363, Jul 1999. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.60.359>>>.
- 17 CHIARI, L. et al. Positron scattering from O₂. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 45, n. 21, p. 215206, oct 2012. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/45/21/215206>>>.
- 18 TENFEN, W.; BARP, M. V.; ARRETCHE, F. Low-energy elastic scattering of positrons by O₂. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 99, p. 022703, Feb 2019. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.99.022703>>>.
- 19 BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S.; RATNAVELU, K. Positron scattering from molecules: An experimental cross section compilation for positron transport studies and benchmarking theory. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, AIP Publishing LLC for the National Institute of Standards and Technology, v. 46, n. 2, p. 023102, 2017.
- 20 TENFEN, W.; GLÓRIA, J. de S.; ARRETCHE, F. Low energy positron scattering by F and F₂. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 126, n. 43, p. 7901–7915, 2022. PMID: 36269281. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c05740>>>.
- 21 ZANIN, G. L.; TENFEN, W.; ARRETCHE, F. Rotational excitation of H₂ by positron impact in adiabatic rotational approximation. *The European Physical Journal D*, Springer, v. 70, p. 1–10, 2016.
- 22 SEIDEL, E. P. et al. Elastic scattering and rotational excitation of Li₂ by positron impact. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 227, p. 9–14, 2018. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204818300665>>>.
- 23 BARP, M. V. et al. Rotational excitation of N₂ by positron impact in the adiabatic rotational approximation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 20, p. 205201, sep 2018. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6455/aade81>>>.
- 24 BARP, M. V.; TENFEN, W.; ARRETCHE, F. Rotational excitation of O₂ by positron impact. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 179, p. 109140, 2021. ISSN 0969-806X. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X20300359>>>.

- 25 MAZON, K. T. et al. Vibrational cross sections for positron scattering by nitrogen molecules. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 82, p. 032704, Sep 2010. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.82.032704>>>.
- 26 TENFEN, W. et al. Elastic and inelastic vibrational cross sections for positron scattering by carbon monoxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 362, p. 25–28, 2015. ISSN 0168-583X. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X15008332>>>.
- 27 BISWAS, P. K.; GERMANO, J. S. E.; FREDERICO, T. Positron–hydrogen molecule scattering considering the positronium-formation channel. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 35, n. 18, p. L409, sep 2002. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/35/18/101>>>.
- 28 SEIDEL, E. P.; ARRETCHE, F. Rearrangement collisions in the schwinger variational principle: A long-standing problem in positron scattering physics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 14, n. 9, p. 2263–2267, 2023. PMID: 36825778. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c00129>>>.
- 29 ARRETCHE, F. et al. Electronic excitation of H₂O by positron impact. *The European Physical Journal D*, v. 74, n. 1, p. 1, Jan 2020. ISSN 1434-6079. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1140/epjd/e2019-100431-x>>>.
- 30 FEDUS, K.; KARWASZ, G. P. Binary-encounter dipole model for positron-impact direct ionization. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 100, p. 062702, Dec 2019. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.100.062702>>>.
- 31 FRANZ, M.; WICIAK-PAWŁOWSKA, K.; FRANZ, J. Binary-encounter model for direct ionization of molecules by positron-impact. *Atoms*, v. 9, n. 4, 2021. ISSN 2218-2004. Disponível em: <<<https://www.mdpi.com/2218-2004/9/4/99>>>.
- 32 MUKHERJEE, T.; GHOSH, A. S. Total and rotational cross sections in - scattering. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 29, n. 11, p. 2347, jun 1996. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/29/11/022>>>.
- 33 KIM, Y.-K.; RUDD, M. E. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 50, p. 3954–3967, Nov 1994. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.50.3954>>>.
- 34 STONE, P. M.; KIM, Y.-K. An overview of the beb method for electron-impact ionization of atoms and molecules. *Surface and Interface Analysis*, v. 37, n. 11, p. 966–968, 2005. Disponível em: <<<https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.2089>>>.
- 35 HAUTOJÄRVI, P.; DUPASQUIER, A.; MANNINEN, M. *Positrons in solids*. [S.l.]: Springer, 1979.
- 36 DEUTSCH, M. Evidence for the formation of positronium in gases. *Physical Review*, American Physical Society, v. 82, p. 455–456, May 1951. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.82.455>>>.

- 37 MARLER, J. P.; SURKO, C. M. Positron-impact ionization, positronium formation, and electronic excitation cross sections for diatomic molecules. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 72, p. 062713, Dec 2005. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.72.062713>>>.
- 38 SIEGEL, R. W. Positron annihilation spectroscopy. *Annual Review of Materials Science*, v. 10, n. 1, p. 393–425, 1980. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.10.080180.002141>>>.
- 39 NERUSH, E. N. et al. Laser field absorption in self-generated electron-positron pair plasma. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 106, p. 035001, Jan 2011. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.035001>>>.
- 40 CHANDRA, R. *Nuclear medicine physics: the basics*. 6th. ed. Philadelphia: Lippincott Williams & Wilkins, 2004. ISBN 9780781747530.
- 41 ASOKA-KUMAR, P. et al. Increased elemental specificity of positron annihilation spectra. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 77, p. 2097–2100, Sep 1996. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.2097>>>.
- 42 LEVENTHAL, M.; MACCALLUM, C.; STANG, P. Detection of 511 keV positron annihilation radiation from the galactic center direction. *Gamma Ray Spectroscopy In Astrophysics*, p. 169, 1978.
- 43 BUSSARD, R.; RAMATY, R.; DRACHMAN, R. The annihilation of galactic positrons. *The Astrophysical Journal*, v. 228, p. 928–934, 1979.
- 44 WEIDENSPÖTNER, G. et al. Positron astronomy with *spi/integral*. *New Astronomy Reviews*, v. 52, n. 7, p. 454–456, 2008. ISSN 1387-6473. Astronomy with Radioactivities. VI. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387647308001164>>>.
- 45 Knödlseher, J. et al. The all-sky distribution of 511 keV electron-positron annihilation emission. *A&A*, v. 441, n. 2, p. 513–532, 2005. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1051/0004-6361:20042063>>>.
- 46 Delahaye, T. et al. Galactic secondary positron flux at the earth. *A&A*, v. 501, n. 3, p. 821–833, 2009. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1051/0004-6361/200811130>>>.
- 47 Delahaye, T. et al. Galactic electrons and positrons at the earth: new estimate of the primary and secondary fluxes. *A&A*, v. 524, p. A51, 2010. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1051/0004-6361/201014225>>>.
- 48 FLAMBAUM, V. V.; SAMSONOV, I. B. Radiation from matter-antimatter annihilation in the quark nugget model of dark matter. *Physical Review D*, American Physical Society, v. 104, p. 063042, Sep 2021. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevD.104.063042>>>.
- 49 CRANNELL, C. J. et al. Formation of the 0.511 MeV line in solar flares. *The Astrophysical Journal*, v. 210, p. 582–592, 1976.
- 50 GUESSOUM, N.; RAMATY, R.; LINGENFELTER, R. E. Positron annihilation in the interstellar medium. *The Astrophysical Journal*, v. 378, p. 170–180, 1991.

- 51 SLUSHER, R. E. Laser technology. *Reviews of Modern Physics.*, American Physical Society, v. 71, p. S471–S479, Mar 1999. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.71.S471>>>.
- 52 PUSKA, M. J.; NIEMINEN, R. M. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 66, p. 841–897, Jul 1994. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.66.841>>>.
- 53 GRAFUTIN, V. I.; PROKOP'EV, E. P. Positron annihilation spectroscopy in materials structure studies. *Physics-Uspokhi*, IOP Publishing, v. 45, n. 1, p. 59, 2002.
- 54 JEAN, Y. Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers. *Microchemical Journal*, v. 42, n. 1, p. 72–102, 1990. ISSN 0026-265X. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0026265X90900273>>>.
- 55 JEAN, Y. C. et al. Perspective of positron annihilation spectroscopy in polymers. *Macromolecules*, v. 46, n. 18, p. 7133–7145, 2013. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1021/ma401309x>>>.
- 56 CHEN, H. M.; HORN, J. D. van; JEAN, Y. C. Applications of positron annihilation spectroscopy to life science. *Defect and Diffusion Forum*, v. 331, p. 275–293, 12 2012.
- 57 WEINHOUSE, S. On Respiratory Impairment in Cancer Cells. *Science*, v. 124, n. 3215, p. 267–269, ago. 1956. ISSN 0036-8075, 1095-9203. Disponível em: <<<https://www.science.org/doi/10.1126/science.124.3215.267>>>.
- 58 TER-POGOSSIAN, M. M. et al. A positron-emission transaxial tomograph for nuclear imaging (pett). *Radiology*, The Radiological Society of North America, v. 114, n. 1, p. 89–98, 1975.
- 59 OLLINGER, J.; FESSLER, J. Positron emission tomography. *IEEE Signal Processing Magazine*, v. 14, n. 1, p. 43–55, 1997.
- 60 BAILEY, D. L. et al. *Positron emission tomography*. [S.l.]: Springer, 2005.
- 61 KUBA, V. M. et al. Utility of positron emission tomography with fluorodeoxyglucose (fdg-pet) in the evaluation of thyroid cancer: a systematic review. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia*, SciELO Brasil, v. 51, p. 961–971, 2007.
- 62 SUEOKA, O. et al. Total and elastic cross-sections for electron and positron scattering from ocs molecule: A comparative study with CO₂. *The Journal of Chemical Physics*, v. 111, n. 1, p. 245–252, 07 1999. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1063/1.479270>>>.
- 63 SUEOKA, O. et al. Total cross-section measurements for positrons and electrons colliding with alkane molecules: Normal hexane and cyclohexane. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 72, p. 042705, Oct 2005. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.72.042705>>>.
- 64 GIANTURCO, F.; JAIN, A. The theory of electron scattering from polyatomic molecules. *Physics Reports*, v. 143, n. 6, p. 347–425, 1986. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157386901250>>>.

- 65 KAUPPILA, W. E.; STEIN, T. S.; JESION, G. Direct observation of a ramsauer-townsend effect in positron-argon collisions. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 36, p. 580–584, Mar 1976. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.36.580>>>.
- 66 KAUPPILA, W. et al. Positron scattering by molecules. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 221, p. 48–55, 2004. ISSN 0168-583X. Proceedings of the XII International Workshop on Positron and Positronium Physics. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X04003647>>>.
- 67 BETTEGA, M. H. F. et al. Positron collisions with ethene. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 86, p. 022709, Aug 2012. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.86.022709>>>.
- 68 RATNAVELU, K.; BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J. Recommended positron scattering cross sections for atomic systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 48, n. 2, p. 023102, 2019. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1063/1.5089638>>>.
- 69 MORGAN, L. A.; NOBLE, C. J. Elastic scattering of electrons by fluorine molecules. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 17, n. 11, p. L369–L373, jun 1984. ISSN 0022-3700. Disponível em: <<<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3700/17/11/008>>>.
- 70 ROKNI, M. et al. Rare gas fluoride lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 14, n. 7, p. 464–481, 1978.
- 71 SCHNEIDER, B. I.; HAY, P. J. Elastic scattering of electrons from F₂. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, v. 9, n. 6, p. L165–L167, apr 1976. ISSN 0022-3700. Disponível em: <<<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3700/9/6/009>>>.
- 72 TARANA, M.; HORÁČEK, J. Correlation effects in R-matrix calculations of electron F₂ elastic scattering cross sections. *The Journal of Chemical Physics*, v. 127, n. 15, p. 154319, oct 2007. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2789430>>>.
- 73 PATEL, P.; PANDYA, C.; BALUJA, K. Total (elastic + inelastic) cross sections for electron scattering from N₂O, CF₄, no and F₂ molecules. *FIZIKA A (Zagreb)*, v. 19, n. 1, p. 47–54, 2010.
- 74 TAO, S. J. Resonance annihilation of positrons in chlorine and argon. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 14, p. 935–936, Jun 1965. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.14.935>>>.
- 75 ROGOFF, G. L.; KRAMER, J. M.; PIEJAK, R. B. A model for the bulk plasma in an RF chlorine discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 14, n. 2, p. 103–111, 1986.
- 76 CHRISTOPHOROU, L. G.; OLTHOFF, J. K. Electron Interactions With Cl₂. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 28, n. 1, p. 131–169, jan 1999. ISSN 0047-2689, 1529-7845. Disponível em: <<<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.556036>>>.

- 77 BAILEY, V. A.; HEALEY, R. H. LVII. the behaviour of electrons in chlorine. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor and Francis, v. 19, n. 128, p. 725–746, 1935. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1080/14786443508561411>>>.
- 78 FISK, J. B. On the cross sections of Cl₂ and N₂ for slow electrons. *Physical Review*, American Physical Society, v. 51, p. 25–28, Jan 1937. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.51.25>>>.
- 79 GOTE, M.; EHRHARDT, H. Rotational excitation of diatomic molecules at intermediate energies: absolute differential state-to-state transition cross sections for electron scattering from N₂, Cl₂, CO and HCl. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 28, n. 17, p. 3957, sep 1995. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/28/17/029>>>.
- 80 KUTZ, H.; MEYER, H.-D. Rotational excitation of N₂ and Cl₂ molecules by electron impact in the energy range 0.01–1000 eV: Investigation of excitation mechanisms. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 51, p. 3819–3830, May 1995. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.51.3819>>>.
- 81 GULLEY, R. J. et al. Very low energy electron collisions with molecular chlorine. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 31, n. 13, p. 2971, jul 1998. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/31/13/015>>>.
- 82 COOPER, G. D. et al. Total electron scattering cross section for Cl₂. *The Journal of Chemical Physics*, v. 110, n. 1, p. 682–683, 1999. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1063/1.478124>>>.
- 83 RESCIGNO, T. N. Low-energy electron-collision processes in molecular chlorine. *Physical Review A*, v. 50, n. 2, p. 1382–1389, aug 1994. ISSN 1050-2947, 1094-1622. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.50.1382>>>.
- 84 MAKOCHEKANWA, C. et al. Total cross section measurement for electron scattering from chlorine molecules in the energy region from 0.8 to 600 eV. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 36, n. 9, p. 1673–1680, may 2003. ISSN 0953-4075, 1361-6455. Disponível em: <<<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-4075/36/9/301>>>.
- 85 GREGÓRIO, J.; PITCHFORD, L. C. Updated compilation of electron–Cl₂ scattering cross sections. *Plasma Sources Science and Technology*, IOP Publishing, v. 21, n. 3, p. 032002, apr 2012. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/032002>>>.
- 86 SWANN, A. R.; GRIBAKIN, G. F. Model-potential calculations of positron binding, scattering, and annihilation for atoms and small molecules using a gaussian basis. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 101, p. 022702, Feb 2020. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.101.022702>>>.
- 87 HORÁČEK, J.; SASAKAWA, T. Method of continued fractions with application to atomic physics. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 28, p. 2151–2156, Oct 1983. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.28.2151>>>.

- 88 BRANSDEN, B. H.; JOACHAIN, C. J. *Physics of atoms and molecules*. London ; New York: Longman, 1986. ISBN 9780582444010.
- 89 JOACHAIN, C. J. *Quantum collision theory*. Amsterdam [u.a.]: North-Holland Publ. Co. [u.a.], 1975. ISBN 9780720402940 9780444106629.
- 90 MERZBACHER, E. *Quantum mechanics*. 2th. ed. [S.l.]: Wiley, New York, 1970.
- 91 FAXÉN, H.; HOLTSMARK, J. Beitrag zur theorie des durchganges langsamer elektronen durch gase. *Zeitschrift für Physik*, v. 45, n. 5, p. 307–324, May 1927. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1007/BF01343053>>>.
- 92 GELTMAN, S. *Topics in atomic collision theory*. [S.l.]: Academic Press, 2013.
- 93 ARFKEN, G.; WEBER, H. H. *Física matemática: métodos matemáticos para engenharia e física*. [S.l.]: Elsevier, 2007.
- 94 RAMSAUER, C. Über den wirkungsquerschnitt der gasmoleküle gegenüber langsamen elektronen. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag Leipzig, v. 369, n. 6, p. 513–540, 1921.
- 95 F.R.S., J. T. M.; M.A., V. B. XCVII. the motion of electrons in gases. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Taylor and Francis, v. 42, n. 252, p. 873–891, 1921. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1080/14786442108633831>>>.
- 96 PERKAL'SKIS, B. S. Demonstration of the ramsauer effect. *Soviet Physics Uspekhi*, v. 14, n. 6, p. 783, jun 1972. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1070/PU1972v014n06ABEH004774>>>.
- 97 SAKURAI, J. J.; COMMINS, E. D. *Modern quantum mechanics, revised edition*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 1995.
- 98 REID, D. D.; WADEHRA, J. M. Scattering of low-energy electrons and positrons by atomic beryllium: Ramsauer–Townsend effect. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 47, n. 22, p. 225211, nov 2014. Disponível em: <<<https://dx.doi.org/10.1088/0953-4075/47/22/225211>>>.
- 99 ARRETICHE, F. et al. The hidden Ramsauer-Townsend effect in positron scattering by rare gas atoms. *Brazilian Journal of Physics*, v. 50, n. 6, p. 844–856, Dec 2020. ISSN 1678-4448. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1007/s13538-020-00789-0>>>.
- 100 GOLDEN, D.; BANDEL, H. Low-energy e⁻-ar total scattering cross sections: The Ramsauer-Townsend effect. *Physical Review*, APS, v. 149, n. 1, p. 58, 1966.
- 101 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Mineola, N.Y: Dover Publications, 1996. ISBN 9780486691862.
- 102 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. On the quantum theory of molecules. In: _____. *Quantum Chemistry*. [s.n.]. p. 1–24. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789812795762_0001>>.
- 103 SLATER, J. C. Molecular Energy Levels and Valence Bonds. *Physical Review*, v. 38, n. 6, p. 1109–1144, sep 1931. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.1109>>>.

- 104 ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 23, p. 69–89, Apr 1951. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.23.69>>>.
- 105 JENSEN, J. *Molecular Modeling Basics*. Taylor & Francis, 2010. ISBN 9781420075267. Disponível em: <<<https://books.google.com.br/books?id=XGSXKHYLuTkC>>>.
- 106 BARCA, G. M. J. et al. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. *The Journal of Chemical Physics*, v. 152, n. 15, 04 2020. ISSN 0021-9606. 154102. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1063/5.0005188>>>.
- 107 MASSEY, H. S. W.; MOHR, C. B. O. The collision of slow electrons with atoms. I.—general theory and elastic collisions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, v. 136, n. 829, p. 289–311, 1932. Disponível em: <<<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1932.0082>>>.
- 108 STONE, A. *The theory of intermolecular forces*. [S.l.]: oUP oxford, 2013.
- 109 MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. Multipole moments, polarizabilities, and hyperpolarizabilities for N₂ from fourth-order many-body perturbation theory calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 88, n. 12, p. 7623–7632, 06 1988. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1063/1.454327>>>.
- 110 BUCKINGHAM, A. D. Theory of long-range dispersion forces. *Discussions of the Faraday Society*, The Royal Society of Chemistry, v. 40, p. 232–238, 1965. Disponível em: <<<http://dx.doi.org/10.1039/DF9654000232>>>.
- 111 BUCKINGHAM, A. D.; ORR, B. J. Molecular hyperpolarisabilities. *Quarterly Reviews Chemical Society*, The Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 195–212, 1967. Disponível em: <<<http://dx.doi.org/10.1039/QR9672100195>>>.
- 112 JAIN, A.; GIANTURCO, F. A. Low-energy positron collisions with CH₄ and SiH₄ molecules by using new positron polarization potentials. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, IOP Publishing, v. 24, n. 9, p. 2387–2398, may 1991. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1088%2F0953-4075%2F24%2F9%2F018>>>.
- 113 O'CONNELL, J. K.; LANE, N. F. Nonadjustable exchange-correlation model for electron scattering from closed-shell atoms and molecules. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 27, p. 1893–1903, Apr 1983. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.27.1893>>>.
- 114 ARRETICHE, F. et al. Low energy scattering of positrons by H₂O. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 268, n. 2, p. 178–182, 2010. ISSN 0168-583X. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X09012543>>>.
- 115 TENFEN, W. et al. Low-energy elastic positron cross sections for H₂ and N₂ using an ab initio target polarization. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 86, p. 042706, Oct 2012. Disponível em: <<<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.86.042706>>>.
- 116 TENFEN, W.; BARP, M. V.; ARRETICHE, F. Low-energy positron scattering from C₂H₂. *The European Physical Journal D*, v. 74, n. 2, p. 30, feb 2020. ISSN 1434-6060, 1434-6079. Disponível em: <<<http://link.springer.com/10.1140/epjd/e2020-100439-5>>>.

- 117 RIBEIRO, E. et al. Application of the method of continued fractions to electron scattering by polyatomic molecules. *Computer Physics Communications*, v. 136, n. 1, p. 117 – 125, 2001. ISSN 0010-4655. Disponível em: <<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465501001515>>>.
- 118 TENFEN, W. *Cálculo das Seções de Choque para Colisão de Pósitrons em Moléculas*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- 119 BADER, R. F. Atoms in molecules. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 18, n. 1, p. 9–15, 1985.
- 120 MAROULIS, G.; THAKKAR, A. J. Polarizabilities and hyperpolarizabilities of F₂. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 1, p. 366–370, jan 1989. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.456482>>>.
- 121 DUNNING, T. H. Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations. I. Contraction of (9s5p) Atomic Basis Sets for the First-Row Atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 53, n. 7, p. 2823–2833, oct 1970. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1674408>>>.
- 122 BERKOWITZ, J. et al. Photoionization mass spectrometric study of F₂, HF, and DF. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 54, n. 12, p. 5165–5180, 1971.
- 123 HUBER, K. P.; HERZBERG, G. Constants of diatomic molecules. In: _____. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*. Boston, MA: Springer US, 1979. p. 8–689. ISBN 978-1-4757-0961-2. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2_2>>.
- 124 MAROULIS, G. Electric properties of chlorine. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, v. 279, p. 79–84, feb 1993. ISSN 01661280. Disponível em: <<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/016612809390055G>>>.
- 125 WILLIAMS, J.; AMOS, R. An scf and ci study of the properties of the HCl and Cl₂ molecules. *Chemical Physics Letters*, v. 70, n. 1, p. 162–165, 1980. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261480800856>>>.
- 126 FROST, D. C.; MCDOWELL, C. A. The ionization and dissociation of some halogen molecules by electron impact. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 38, n. 3, p. 407–420, 1960. Disponível em: <<<https://doi.org/10.1139/v60-057>>>.

Apêndices

APÊNDICE A – ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR CLORO MOLECULAR

Esta seção dedica-se a análise mais detalhada de duas das perspectivas citadas anteriormente. Sendo assim, podemos observar que a Figura 16 apresentada as seções de choque diferenciais para as colisões de elétrons com Cl_2 a 2,0 eV [80]. A curva sólida representa o modelo de Kutz, que é a única aproximação teórica e a curva pontilhada com círculos é o único dado experimental à disposição na literatura [80, 79]. Dessa forma, podemos analisar como os dados teóricos se comportam em relação aos dados experimentais.

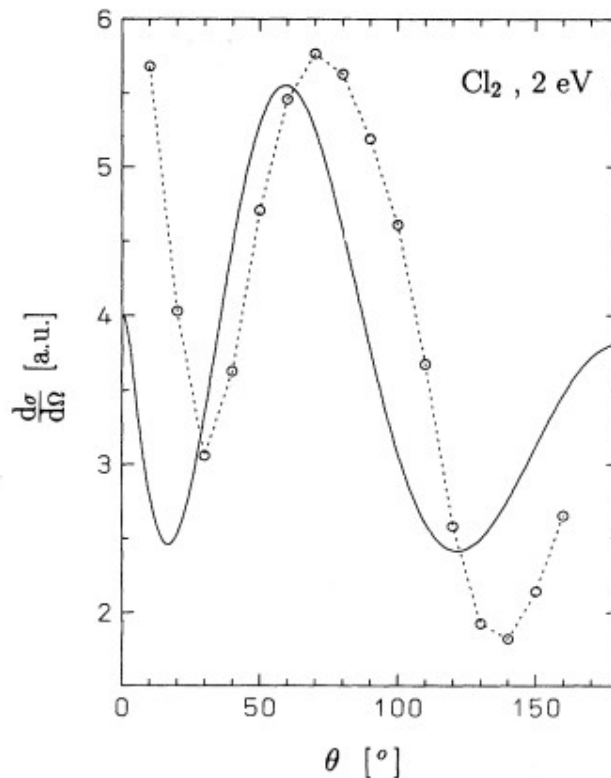


Figura 16 – Seção de choque diferencial para colisões de elétrons com Cl_2 a 2 eV. Curva sólida é o modelo teórico de Kutz [80] e a curva pontilhada com círculos é dado experimental dado por Gote [80, 79] Retirado da referência [80].

É importante destacar que o modelo de polarização utilizado nesta aproximação é truncado na polarização dipolar α_d , isto é, para a correção de segunda ordem via teoria de perturbação. O problema de espalhamento para elétrons era considerando muito bem resolvido, pelo fato de as polarizações de ordens superiores, ou seja, a polarização quadrupolar, a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades, serem sempre encaradas

com pouca importância nas aproximações. Conseqüentemente, o questionamento que fica é que a partir do momento que a inserção de polarizações de ordens superiores “arrasta” o mínimo das seções de choque diferenciais para ângulos maiores, funcionaria da mesma forma para o espalhamento de elétrons como funcionou para o espalhamento de pósitrons. Assim, a parte interessante desta perspectiva é que os experimentos disponíveis na literatura para elétrons estão bem mais avançados em comparação aos experimentos de pósitrons. Outrossim, existem mais resultados de seções de choque diferenciais para moléculas diatômicas homonucleares, muitas delas à baixa energia e estes resultados, por sua vez, não concordam satisfatoriamente com a teoria.

Na Figura 17 podemos analisar uma visão geral da seção de choque total para colisões de elétrons com Cl_2 com energia variando de 20 meV a 9,5 eV [81]. Esta figura ilustra um aumento repentino da seção de choque em baixa energia, com um fenômeno de pico duplo em torno de 100 meV e um máximo em torno de 7,5 eV. A curva com círculos cheios são os dados de Fisk [78]; a curva com círculos vazios são dados por Gulley *et al.* [81]; os pontos \times são os dados de Cooper *et al.* [82] e a curva sólida são os dados de Christophorou e Olthoff [76]. Pois bem, podemos utilizar o nosso potencial modelo para testar para o espalhamento de elétrons e tentar explicar o que de fato acontece na faixa de energia de 100 meV.

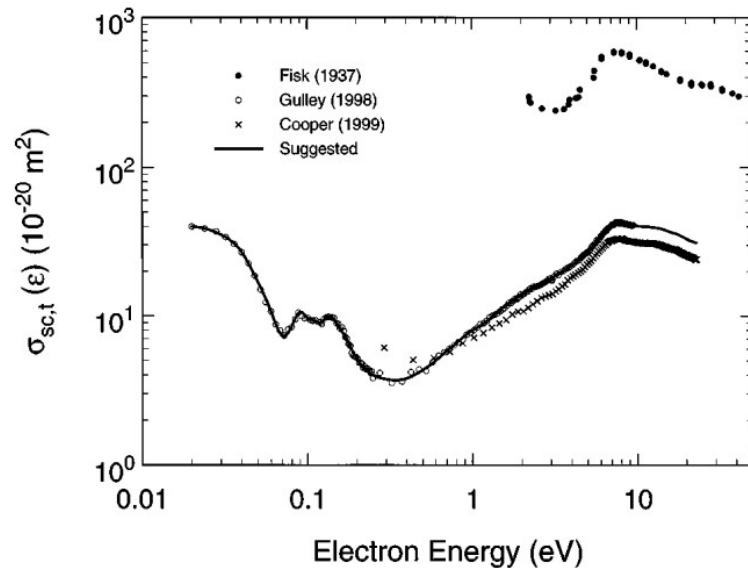


Figura 17 – Seção de choque total para colisões de elétrons com Cl_2 até 9 eV. Retirado da referência [76].