

Estudo clássico, quântico e semi-clássico em
colisões elásticas para o sistema He₂

Márcio Oliveira Alves

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

Márcio Oliveira Alves

Estudo clássico, quântico e semi-clássico em colisões elásticas
para o sistema He₂

Belo Horizonte

2012

UFMG/ICEx/DQ 895^a

D 505^a

Márcio Oliveira Alves

Estudo clássico, quântico e semi-clássico em colisões elásticas
para o sistema He₂

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química - Físico-Química.

Belo Horizonte

2012

Alves, Márcio Oliveira
A474e Estudo clássico, quântico e semi-clássico em
2012 colisões elásticas para o sistema He₂ / Márcio
D Oliveira Alves. 2012.
 vii, 92 f. : il.

Orientador: João Pedro Braga.
Coorientador: Emilio Borges.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.
Inclui bibliografia e apêndice.

1. Físico-química - Teses 2. Espalhamento elástico
- Teses 3. Hélio - Teses 4. Problemas inversos - Teses
5. Análise de sensibilidade - Teses I. Braga, João
Pedro, Orientador II. Borges, Emilio, Coorientador
III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



"Estudo Clássico, Quântico e Semi-Clássico em Colisões Elásticas para o Sistema He²"

Marcio Oliveira Alves

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. João Pedro Braga - Orientador
UFMG


Prof. Emilio Borges - Co-Orientador
UFV


Prof. Edilton de Souza Barcellos
UFV


Prof. Heitor Avelino de Abreu
UFMG

Belo Horizonte, 28 de fevereiro de 2012.

Este trabalho foi realizado sob a orientação do professor João Pedro Braga e co-orientação do professor Emilio Borges.

Dedico este trabalho aos meus pais, H3lio e Margarida e 3s minhas irm3s, Marcela e Maisa.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu mestre João Pedro, que nestes dois anos, intensos e de muito aprendizado, foi além de um orientador um grande amigo.

Queria também agradecer ao Emilio pela co-orientação, atenção e sobretudo por me abrir as portas para a química teórica.

Devo agradecer ao Nelson, pela ajuda e colaboração.

Não poderia me esquecer dos professores de Viçosa que participaram efetivamente na minha formação.

Gostaria de agradecer aos professores Edilton e Heitor, pelas correções e sugestões apresentadas.

Devo agradecer também aos amigos, que por alguns momentos se tornaram a minha família.

Por fim gostaria de agradecer à CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

Neste trabalho realizou-se um estudo de colisões elásticas para o sistema He_2 , usando as abordagens clássica, quântica e semi-clássica. Inicialmente foi feita uma análise de como alguns potenciais, que descrevem o dímero de hélio, influenciam propriedades do espalhamento clássico. O problema em colisões clássicas também foi estudado de uma forma inversa pelo método de Firsov, que possibilita a obtenção da energia potencial a partir da seção de choque diferencial. Foi testada a estabilidade do algoritmo frente a erros experimentais na recuperação do potencial original.

No estudo do espalhamento quântico, uma propriedade de grande importância é a fase acumulada na onda espalhada, pois a partir dela é possível determinar outras propriedades como a seção de choque. Essa propriedade foi calculada para o sistema He_2 por diferentes métodos, especificamente pela aproximação de Born, a equação de Calogero e o método renormalizado de Numerov. A fase também foi determinada por um formalismo semi-clássico usando a aproximação de JWKB. Esses resultados foram comparados e discutidos em relação à aplicabilidade ao sistema de estudo. Por fim, foi avaliada a sensibilidade do número de estados ligados, da seção de choque quântica e da fase em relação a diferentes parâmetros de um potencial recente que descreve o sistema.

Palavras chave: Espalhamento, Método de Firsov, Análise sensitiva.

Abstract

Classical, semi-classical and quantum formalism were used to study helium-helium collisions, both in a direct and inverse approach. Potential quality were quantified by comparing simulated cross section and bound state with experimental data. Firsov approach was used to recover potential energy function from experimental differential cross section. The algorithm was also tested against simulated experimental errors in the differential cross section.

Quantum phase shift accumulated along the scattering coordinates and angular momentum is essential to calculate bound state properties and cross section. This phase shift was calculated by the Born approximation, by the variable phase method and by the Renormalizes Numerov approach. The semiclassical JWKB approach was used as guide to the quantum calculation. Efficiency and limitation of these four methods to establish the quantum phase is discussed. The sensitivity formalism was applied to analyse the potential parameters influence on the calculated properties.

Key words: Scattering, Firsov Method, Sensitivity Analysis.

Lista de Figuras

2.1	Função de amortecimento	8
2.2	Energia potencial para o He ₂	13
3.1	Potenciais efetivos para diferentes momentos angulares.	17
3.2	Desvio na trajetória clássica.	18
3.3	Ângulo de espalhamento para esferas rígidas	21
3.4	Ângulo de espalhamento sobre potencial coulumbiano.	22
3.5	Ângulo de espalhamento para o sistema He-He	24
3.6	Valor absoluto para o ângulo de espalhamento do hélio-hélio	25
3.7	Ângulo de espalhamento para diferentes potenciais.	27
3.8	Recorte do ângulo de espalhamento.	28
3.9	Exemplo de <i>orbiting</i> no potencial de Varandas.	28
3.10	Seção de choque diferencial para o He-He.	33
4.1	Inversão do potencial de Varandas	40
4.2	Erro na inversão do potencial.	42
4.3	Recuperação do potencial de Varandas a partir de dados simulados.	45
5.1	Cálculo da fase para o He ₂	61
5.2	Potencial efetivo quântico.	63
5.3	Seção de choque total quântica.	66

5.4	Seção de choque quântica calculada pelo método de Numerov.	72
6.1	Sensibilidade da seção de choque total em relação aos coeficientes de dispersão. .	78
6.2	Sensibilidade da seção de choque total em relação aos parâmetros da função de amortecimento.	79
6.3	Sensibilidade da seção de choque total em relação aos parâmetros a_0 e a_1	80
6.4	Sensibilidade da seção de choque total em relação a alguns parâmetros do potencial repulsivo.	80
6.5	Análise sensitiva da fase em relação a alguns parâmetros do potencial atrativo. . .	81
6.6	Análise sensitiva da fase em relação a alguns parâmetros do potencial repulsivo. .	82

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros do potencial de Janzen e Aziz.	9
2.2	Parâmetros do potencial TT.	10
2.3	Parâmetros do potencial de Jeziorska et.al.	11
2.4	Parâmetros do potencial de Varandas.	12
2.5	Energia potencial em função da coordenada para os diferentes potenciais.	14
4.1	Inversão do potencial para duas energias diferentes.	41
4.2	Construção de $\chi(b)$ a partir de dados simulados da seção de choque diferencial.	47
4.3	Inversão do potencial a partir dos dados simulados para uma energia de 0.4 eV.	48
6.1	Sensibilidade do número de estados ligados em relação aos parâmetros dos potenciais.	76

Sumário

Lista de Figuras	ii
Lista de Tabelas	iv
Sumário	v
1 Introdução	1
2 Estudo de potenciais interatômicos de He-He	5
2.1 Os primeiros modelos	6
2.2 Potenciais recentes	7
3 Espalhamento elástico sobre um campo central	15
3.1 Dedução do ângulo de espalhamento	16
3.2 Soluções analíticas para o ângulo de espalhamento	20
3.3 Soluções numéricas para o ângulo de espalhamento	22
3.4 Seção de choque	29
3.5 Exemplos de cálculo para a seção de choque diferencial	31
4 Método de inversão de Firsov	34
4.1 Uma pequena revisão sobre o método de Firsov	35
4.2 Dedução do método	36

4.3	Recuperação da energia potencial a partir do ângulo de espalhamento	39
4.4	Inversão a partir de dados simulados	43
5	O espalhamento quântico e semi-clássico	49
5.1	Determinação da função de onda	51
5.2	Método da Fase Variável	53
5.3	Aproximação de Born	56
5.4	Aproximação JWKB	57
5.5	Comparação entre os métodos	60
5.6	Teorema de Levinson	63
5.7	Seção de choque quântica	64
5.8	Matriz de espalhamento	67
5.9	Método Renormalizado de Numerov	69
6	Análise sensitiva em propriedades do espalhamento quântico e semi-clássico	73
6.1	Formulação matemática	74
6.2	Análise sensitiva paramétrica em relação aos estados ligados	75
6.3	Sensibilidade da seção de choque total	77
6.4	Sensibilidade da fase	81
7	Considerações Finais	84
	Referências Bibliográficas	87

Capítulo 1

Introdução

A energia potencial é uma propriedade de grande importância em físico-química, pois ela possibilita um melhor entendimento do sistema em nível microscópico, além de proporcionar o cálculo de propriedades macroscópicas. Entre elas estão as propriedades de transporte como o segundo coeficiente do virial e o coeficiente de viscosidade [1]. A superfície de potencial de um sistema pode ser determinada a partir de métodos *ab initio*, semi-empíricos e empíricos. O primeiro deles consiste unicamente na resolução da equação de Schrödinger, sem o uso de informações experimentais. Já os métodos semi-empíricos utilizam alguns dados experimentais para facilitar a solução da equação de Schrödinger. Por fim, os métodos empíricos se baseiam na parametrização de uma dada forma funcional, com o objetivo de reproduzir com uma precisão desejada os resultados experimentais [2].

Uma das formas mais usuais de determinar experimentalmente a energia potencial de um sistema microscópico é a partir de dados de espalhamento. O exemplo mais notável é o experimento de Rutherford, em que o potencial coulombiano entre os núcleos de hélio e ouro foi determinado pelo padrão de espalhamento [3]. Os resultados desse experimento foram de grande importância para a química, pois forneceram informações valiosas para a elucidação da estrutura atômica que ocorreu no começo do século XX.

Sobre as colisões atômicas e moleculares em fase gasosa, geralmente o procedimento experimental é feito acelerando um feixe de partículas (átomos ou moléculas) que se choca com o gás alvo dentro de uma câmara de colisão [4]. Como o espalhamento ocorrerá em diferentes direções, a propriedade mensurável nesse processo é a intensidade detectada em cada uma dessas direções, tal propriedade é conhecida como seção de choque [5]. A forma como os feixes se espalham está diretamente relacionada com a estrutura dos átomos/moléculas, ou seja, a superfície de energia potencial entre eles.

De uma forma geral, as colisões podem ser classificadas em dois tipos: elásticas e inelásticas. No primeiro exemplo a energia cinética e o momento do sistema¹ permanecem constantes durante o processo. Na outra situação, essas duas propriedades variam, uma vez que a energia cinética translacional pode ser transferida para os níveis internos ou vice-versa. Em colisões atômicas as mudanças nos estados se dão apenas no nível eletrônico, enquanto que no espalhamento molecular podem ser mudados também os níveis rotacionais e vibracionais. Como a excitação dos níveis eletrônicos necessita de grandes valores de energia, as colisões atômicas ocorrem somente sobre essas condições.

É sabido que a mecânica quântica é necessária para um melhor entendimento de sistemas microscópicos. No entanto o tratamento clássico não deve ser descartado, pois sob algumas condições ele fornece uma boa descrição do sistema [6]. Tomando novamente o exemplo do espalhamento de Rutherford, quando o experimento foi realizado a mecânica quântica não tinha sido desenvolvida ainda. Com isso o formalismo clássico foi utilizado no tratamento dos dados fornecendo resultados consistentes entre teoria e experimento. A abordagem clássica foi adequada para a descrição do experimento de Rutherford devido as condições de altas energias nas quais o experimento foi realizado.

Um sistema adequado no estudo de colisões atômicas é o hélio, pois com o passar dos anos foram desenvolvidos vários trabalhos, experimentais e teóricos, estudando o espalhamento entre

¹Neste trabalho o sistema será considerado a átomo incidente com o átomo alvo.

esses átomos [7-12]. Além disso, na literatura recente vem surgindo um grande número de potenciais precisos que buscam descrever esse sistema [13-15]. Diante disso, o sistema He_2 será utilizado como protótipo no estudo do espalhamento elástico usando o tratamento clássico, semi-clássico e quântico.

Primeiramente, no Capítulo 2 será feita uma pequena revisão acerca dos modelos de potenciais propostos para o sistema hélio-hélio, apresentando alguns aspectos históricos no desenvolvimento dos modelos teóricos e experimentais. Também será apresentada a forma funcional de alguns potenciais recentes para o sistema. O Capítulo 3 apresentará a teoria básica para o espalhamento elástico clássico, em que se deduz a expressão para o ângulo de espalhamento em função da energia potencial, além de desenvolver e discutir equações para a seção de choque. Os modelos de potencial dados no Capítulo 2 serão utilizados como exemplo para os cálculos.

No Capítulo 4 será explorado o método de Firsov, um procedimento que possibilita a obtenção da energia potencial a partir de propriedades mensuráveis do espalhamento. Esse método é caracterizado como um problema inverso, uma vez que a relação de causalidade é invertida, ou seja, o potencial (causa) é determinado a partir da seção de choque (efeito). Será deduzido o operador inverso que fornece o ângulo de espalhamento a partir da seção de choque diferencial e o potencial a partir do ângulo de espalhamento. A eficiência do método será testada avaliando as condições que fornecem os melhores resultados na inversão, sobretudo na presença de possíveis erros experimentais. O potencial recente de Varandas [15] será utilizado como protótipo.

O estudo do espalhamento quântico e semi-clássico acontecerá no Capítulo 5. Assim como no espalhamento clássico, é conveniente a dedução das expressões necessárias para o estudo de colisões nesses formalismos. Primeiramente define-se as condições de contorno para a resolução da equação de Schrödinger. Para isso é necessário a determinação do deslocamento de fase na onda espalhada. Entre as metodologias para o cálculo dessa propriedade estão: o método da fase variável, a aproximação de Born e a aproximação de JWKB. Esta última se enquadra como um método semi-clássico. Será avaliada a validade das aproximações para o sistema hélio-hélio

descrito pelo potencial de Varandas. Os resultados serão comparados com o método da fase variável, que é exato para o cálculo da fase. O teorema de Levinson será aplicado nos diferentes potenciais apresentados no Capítulo 2. Conhecendo a fase, o teorema prevê o número de estados ligados presentes num sistema quando a energia de colisão é muito pequena. Será deduzida também a expressão para a seção de choque quântica. Outra propriedade definida será a matriz de espalhamento que possibilita o cálculo de várias propriedades do espalhamento quântico; para determiná-la torna-se necessário a propagação do método renormalizado de Numerov, que também será discutido.

No último capítulo deste trabalho será feita a análise sensitiva de algumas propriedades do espalhamento quântico e semi-clássico. Essa ferramenta avalia como as perturbações em um parâmetro afetam o cálculo de uma grandeza. Primeiramente será avaliado como os parâmetros dos potenciais dados no Capítulo 2 influenciam o número de estados ligados do sistema hélio-hélio. A seguir estudar-se-á como as perturbações nos parâmetros do potencial de Varandas modificam a seção de choque total e a fase. Para o cálculo da primeira propriedade será usado o método renormalizado de Numerov e aproximação de JWKB, enquanto a fase será determinada por JWKB.

Neste trabalho, todos os procedimentos numéricos serão realizados utilizando códigos escritos em linguagem FORTRAN 77.

Capítulo 2

Estudo de potenciais interatômicos de He-He

De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, não seria possível a existência da molécula de He₂. Pela teoria, os orbitais 1s de cada átomo, os quais estão totalmente preenchidos, seriam os envolvidos na ligação. Na formação da molécula, assim como o orbital ligante, os orbitais anti-ligantes ficam completamente preenchidos, não conferindo estabilidade extra à molécula e impossibilitando a sua formação.

Apesar deste modelo não prever a ligação He-He, ela de fato existe. A sua formação se dá devido ao dipolo-instântaneo causado pelo deslocamento da nuvem eletrônica, gerando assim uma interação de van der Waals entre os átomos. Como o átomo de hélio é muito pequeno, a sua polarizabilidade também será, com isso, a ligação formada é extremamente fraca. A energia de dissociação da molécula é por volta de $-10,9 \text{ K}^1$ e a posição de equilíbrio é aproximadamente $2,97 \text{ \AA}$. A distância média calculada entre os átomos de hélio é por volta de $54,6 \text{ \AA}$, valor próximo ao tamanho de uma pequena proteína. Com isso, o dímero de He-He possui a maior e mais fraca ligação conhecida [16].

¹A energia pode ser escrita na unidade K, 1 K equivale a $1,23 \times 10^{-23} \text{ J}$ ou $8,6177 \times 10^{-5} \text{ eV}$

O estudo na determinação da estrutura eletrônica entre os átomos de hélio tem gerado um grande interesse com o passar dos anos, sendo abordados de diversas formas, tanto teóricas quanto experimentais, com o objetivo de se conhecer melhor as propriedades físico-químicas desse sistema. Portanto, nesse capítulo, será feito um levantamento e uma análise superficial de alguns potenciais propostos, partindo do primeiro, desenvolvido por J. C. Slater em 1928 [17], até potenciais atuais e sofisticados, como o proposto por Varandas em 2010 [15].

2.1 Os primeiros modelos

No começo da década de 1920 Debye e Keesom propuseram uma explicação para a origem das interações fracas e atrativas de van der Waals, originadas de forças dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido [18]. No entanto, como mencionado anteriormente, a primeira curva do potencial He-He foi proposta por Slater. Para o desenvolvimento do seu modelo, o físico americano, utilizou argumentos de dois trabalhos anteriores. O primeiro foi o de Heitler e London, no qual determinava que quando os átomos estivessem muito próximos um do outro, as funções de ondas individuais seriam combinações lineares de ambas, em que a energia potencial cresce rapidamente com a diminuição da distância [19]. Nesse caso a energia pode ser calculada como uma perturbação de primeira ordem. O outro trabalho no qual Slater se baseou, foi o de Wang, em que a energia de atração de van der Waals entre dois átomos de hidrogênio era dada por uma perturbação de segunda ordem proporcional a r^{-6} [17]. O valor mínimo de energia encontrado por Slater foi -8,9 K na distância interatômica de 5,6 bohr², valores bastante razoáveis se comparados aos atuais, sobretudo o da distância [18].

Paralelo aos modelos de potencial teóricos, há também os potenciais determinados experimentalmente. Muitos deles foram gerados a partir de dados do espalhamento entre átomos de hélio, que se iniciaram na década de 1930. Tais experimentos forneciam somente a parte repul-

²O bohr é uma unidade de distância, 1 bohr equivale a 0.529167Å

siva de curto alcance [20], os experimentos de espalhamento que determinavam a curva completa do potencial iniciaram-se no final da década de 60, onde a curva foi determinada através da seção de choque total encontrando-se o mínimo de energia igual -10,0 K em 5,67 bohr [18].

2.2 Potenciais recentes

Entre os vários potenciais recentes propostos para a descrição do sistema He-He foram escolhidos cinco modelos. Estes são o Jazen e Aziz de 1997 [21], o de Tang e Toennies de 2003 [13], o de Jeziorska et.al. de 2007 [14] e de Varandas de 2010 [15]. Foi usado também o potencial de Lennard-Jones, com os devidos parâmetros desse sistema, para comparação com os demais. Essa escolha foi feita pelo fato desse potencial ser amplamente utilizado na química. A forma analítica desse último é dada por [22],

$$E_p(r) = D_e \left(\left(\frac{r_e}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_e}{r} \right)^6 \right) \quad (2.1)$$

em que D_e é energia de dissociação e r_e a distância de equilíbrio. Os seus respectivos valores em unidades atômicas são $0,348 \times 10^{-4}$ e 5,62 [23].

Atualmente os potenciais interatômicos para hélio-hélio são desenvolvidos baseando-se na seguinte forma funcional [24],

$$E_p(r) = V_{SCF}(r) - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} - \frac{C_{10}}{r^{10}} \quad (2.2)$$

sendo V_{SCF} um potencial repulsivo de Hartree-Fock e os demais são os termos atrativos de dispersão para interações de dipolo instantâneo. Entretanto, se r tender a zero, os termos de dispersão irão tender a $-\infty$ o que não tem sentido físico. Para evitar este comportamento indesejado multiplica-se a esses termos uma função de amortecimento, proposta inicialmente por F.C. Brooks [25]. Em 1984, Tang e Toennies propuseram uma função de amortecimento, que pos-

teriormente foi utilizada em muitos trabalhos na determinação de potenciais em sistemas com interações fracas de van der Waals. Tal função é dada por [24],

$$f_{2n}(br) = 1 - e^{-br} \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \quad (2.3)$$

sendo r a distância internuclear, b um parâmetro do potencial de curto alcance de Born-Mayer e C_{2n} são os coeficientes de dispersão. A figura 2.1 mostra o comportamento da função de amortecimento, para pequenos valores da coordenada a função tende para zero, enquanto para grandes valores de r seu valor tende para 1.

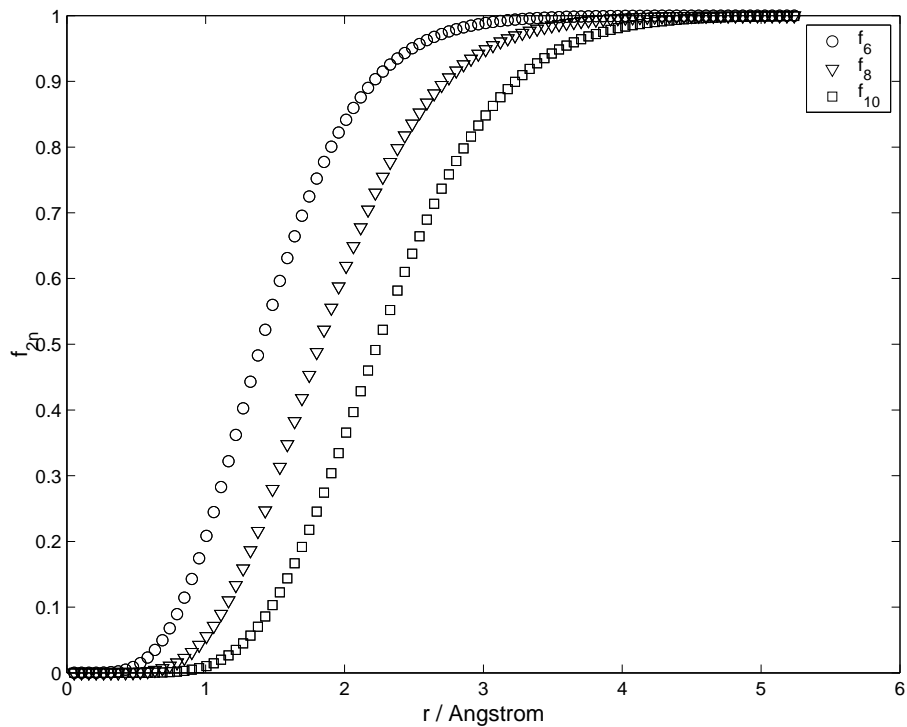


Figura 2.1: Função de amortecimento (f_{2n}) para $n = 3, 4$ e 5 .

Um potencial que utiliza funções de dispersão semelhantes às de Tang e Toennies é o proposto por Jazen e Aziz [21], em que sua forma analítica é,

$$E_p(r) = A \exp(-\alpha r + \beta r^2) - \left[1 - \left(\sum_{k=0}^6 (\delta r)^k / k! \right) \exp(-\delta r) \right] C_6 f(r) / r^6 - \sum_{k=4}^8 \left[1 - \left(\sum_{k=0}^{2n} (\delta r)^k / k! \right) \exp(-\delta r) \right] C_{2n} / r^{2n} \quad (2.4)$$

A expressão para $f(r)$ difere de acordo com o domínio de ação do potencial. Para o estudo de colisões deste sistema, a região compreendida entre 0 e 10 bohr fornece resultados satisfatórios. Nessa região $f(r)$ é dada pelo polinômio $p_1 + p_2 r + p_3 r^2 + p_4 r^3 + p_5 r^4$, em que os coeficientes do mesmo são respectivamente 1, $-9,431089 \times 10^{-8}$, -2.408169×10^{-5} , $3,576804 \times 10^{-7}$ e $-4,701832 \times 10^{-9}$, todos em unidades atômicas.

Tabela 2.1: Parâmetros (em unidades atômicas) do potencial de Janzen e Aziz [21].

A	6,569304174
α	1,88648251
β	$-6,20013490 \times 10^{-2}$
δ	1,94861295
C_6	1,4609778
C_8	14,117855
C_{10}	183,69125
C_{12}	$3,265 \times 10^3$
C_{14}	$7,644 \times 10^4$
C_{16}	$2,275 \times 10^6$

Em 2003 Tang e Toennies desenvolveram também um modelo simples de potencial para descrever a interação entre gases nobres [13] (doravante esse modelo será denominado como TT). A parte repulsiva do potencial é dada pelo potencial de Born-Mayer enquanto na atrativa

são utilizados apenas três coeficientes de dispersão modificados pelas funções de amortecimento da expressão (2.3). A forma completa do potencial é,

$$E_p(r) = Ae^{-br} - \sum_{n=3}^5 f_{2n}(br) \frac{C_{2n}}{r^{2n}} \quad (2.5)$$

O interessante desse modelo é que ele é bastante simples. São necessários apenas cinco parâmetros, sendo três coeficientes de dispersão. Além disso, descreve a energia potencial de vários dímeros de gases nobres, tanto homonucleares quanto heteronucleares. Os parâmetros para o sistema hélio-hélio são dados na tabela 2.2.

Tabela 2.2: Parâmetros (em unidades atômicas) do potencial TT para o sistema He-He com $N = 5$ [13].

A	41,96
b	2,523
C_6	1,461
C_8	14,11
C_{10}	183,6

Outro potencial que utiliza as funções de amortecimento com forma funcional semelhante a proposta por Tang e Toennies é o de Jeziorska et.al. [14]. A forma deste potencial é dada por,

$$E_p(r) = (A + Br + Cr^2 + \frac{C'}{r})e^{-\alpha r} + (A' + B'r + Dr^2)e^{-\beta r} - \sum_{n=6,8,10-16} f_{n+1}(br) \frac{C_n}{r^n} \quad (2.6)$$

Entretanto as funções de amortecimento são aplicadas ao potencial de forma diferente se comparado ao potencial TT, em que a função f_{n+1} é multiplicada no termo C_n/R^n , diferente do modelo anterior em que ela é multiplicada a C_n/R^n .

Tabela 2.3: Parâmetros (em unidades atômicas) do potencial de Jeziorska et.al. [14].

A	-4,27462185	C_6	1,460977837
B	-32,3450397	C_8	14,11785737
C	-37,5773596	C_{10}	183,691075
D	6,9147941	C_{11}	-76,70
A'	18,2961506	C_{12}	3372
B'	-6,16629598	C_{13}	-3806
C'	4	C_{14}	85340
α	5,720368853	C_{15}	-171000
β	2,808577707	C_{16}	2860000

Por último, o potencial de Varandas [15]. Como os demais, ele é dado pela soma de dois termos, o potencial de Hartree-Fock e o potencial de correlação eletrônica, sendo que o primeiro descreve a parte repulsiva enquanto o outro a parte atrativa,

$$E_p(r) = V_{HF}(r) + V_{cor}(r) \quad (2.7)$$

A contribuição de Hartree-Fock é dada por,

$$V_{HF}(r) = D \left(1 + \sum_{i=1}^4 a_i (r - r_e)^i \right) \exp(-\gamma(r - r_e)) \quad (2.8)$$

enquanto o potencial de longo alcance é,

$$V_{cor}(r) = - \sum_{n=6,8,10-16} C_n \chi_n(r) r^{-n} \quad (2.9)$$

sendo $\chi_n(r)$ a função de amortecimento, com a seguinte forma funcional,

$$\chi_n(r) = \left[1 - \exp \left(\frac{-A_{nr}}{\rho} - \frac{B_n r^2}{\rho^2} \right) \right]^n \quad (2.10)$$

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1} \quad (2.11)$$

$$B_n = \beta_0 e^{-\beta_1 n} \quad (2.12)$$

Tabela 2.4: Parâmetros (em unidades atômicas) do potencial de Varandas [15].

D	$2.909582149142803 \times 10^{-5}$	β_1	0.09574
α_0	16.36606	C_6	1.4646
α_1	0.70172	C_8	14.112
a_1	$-2.677678262034801 \times 10^{-1}$	C_{10}	178.13
a_2	$2.345720241868299 \times 10^{-2}$	C_{11}	-76.7
a_3	$1.459174818996908 \times 10^{-2}$	C_{12}	3093
a_4	$1.237617600368155 \times 10^{-5}$	C_{13}	-3806.0
re	5.60323206384019	C_{14}	72016
γ	2.17613250152118	C_{15}	-171000.0
ρ	10.9424025	C_{16}	2276994
β_0	17.19338		

Pela tabela 2.5 e figura 2.2, pode-se observar que a principal diferença entre os modelos encontra-se na parte repulsiva, apesar dos potenciais de Jarzen e Aziz, Jeziorska et.al. e Varandas coincidirem nessa região. Sobre o valor do ponto de equilíbrio, 2,97 Å ou 5,96 bohr, é bastante próximo entre todos eles, e a partir desse ponto, todos começam a convergir na parte atrativa do potencial. Por se tratar do potencial mais recente, o modelo proposto por Varandas será usado como protótipo para os cálculos deste trabalho, será informado situações nas quais os outros potenciais forem usados.

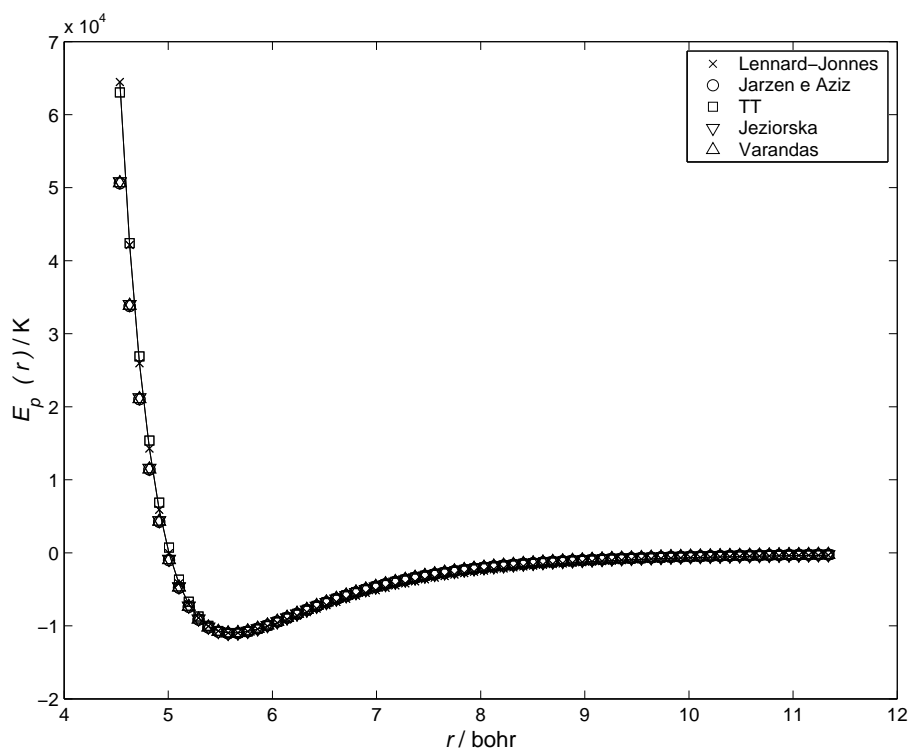


Figura 2.2: Energia potencial para diferentes modelos de potenciais para o sistema He-He.

Tabela 2.5: Valor da energia potencial em função da coordenada para os diferentes potenciais.

R/bohr	Lennard-Jones	Jarzen e Aziz	TT	Jeziorska <i>et.al</i>	Varandas
	$E_p(r)/\text{K}$				
3.1	13070,0	2958,29	4651,47	2969,33	2971,25
3.6	1984,21	858,330	1199,68	860,317	860,684
4.1	337,712	218,506	280,695	218,962	218,748
4.6	48,4450	38,6418	48,3193	38,8848	38,6767
5.1	-4,12052	-4,69054	-3,57748	-4,55682	-4,65102
5.6	-10,9840	-11,0508	-11,0063	-11,0051	-11,0143
6.1	-9,33103	-9,13382	-9,14226	-9,13402	-9,10576
6.6	-6,78126	-6,36548	-6,35709	-6,37942	-6,34520
7.1	-4,74100	-4,24593	-4,23477	-4,25918	-4,23224
7.6	-3,29981	-2,82630	-2,81832	-2,83534	-2,81803
8.1	-2,31512	-1,90758	-1,90291	-1,91300	-1,90332
8.6	-1,64502	-1,31259	-1,31017	-1,31574	-1,31098
9.1	-1,18561	-0,92166	-0,92057	-0,92356	-0,92157
9.6	-0,86687	-0,65980	-0,65945	-0,66106	-0,66047
10.1	-0,64267	-0,48085	-0,48089	-0,48176	-0,48181
10.6	-0,48275	-0,35616	-0,35639	-0,35687	-0,35716
11.1	-0,36711	-0,26771	-0,26802	-0,26829	-0,26864
11.6	-0,28238	-0,20392	-0,20426	-0,20441	-0,20475
12.1	-0,19540	-0,15723	-0,15755	-0,15765	-0,15794

Capítulo 3

Espalhamento elástico sobre um campo central

O presente capítulo tem como principal objetivo explicar sobre alguns fundamentos sobre a teoria do espalhamento elástico clássico, usando como exemplo principal as colisões no potencial de interação hélio-hélio. Num primeiro momento será feita uma análise no que acontece com o movimento no sistema quando dois átomos se aproximam. Potenciais interatômicos possuem simetria esférica, ou seja, a dependência de E_p dá-se apenas em função de r , portanto o estudo limitar-se-á a potenciais desse tipo.

Se forem dadas algumas condições iniciais, por exemplo a sua energia total de colisão, poder-se-á deduzir como será o ângulo de espalhamento. Entretanto, existe uma outra propriedade importante experimentalmente no estudo de colisões, conhecida como seção de choque. Assim ela será definida e discutida com mais detalhes. Os conceitos discutidos neste capítulo são de grande importância no estudo de colisões clássicas, além de servir como suporte para o trabalho desenvolvido no Capítulo 4, onde o problema inverso do espalhamento clássico será abordado.

Neste capítulo e em todo trabalho, será considerado como referencial o centro de massa entre os átomos. Nesse caso o problema de dois corpos pode ser transformado em um problema de um único corpo, adotando a massa reduzida.

3.1 Dedução do ângulo de espalhamento

Inicialmente, considera-se um átomo que se aproxima vindo do infinito em direção a um outro átomo parado, sendo que a energia potencial depende unicamente da distância r entre ambos. A grandes valores de r não existe força alguma entre eles, logo a energia do sistema é somente a cinética do átomo incidente ¹, que pode ser escrita como [5],

$$E_{Total} = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \right)^2 \quad (3.1)$$

Nesse ponto tem-se somente a componente linear da velocidade, sendo a componente angular igual a zero. Entretanto, à medida em que um átomo se aproxima do outro, a sua trajetória é alterada adquirindo uma componente angular. Desse ponto em diante a energia total do sistema deve conter, além da componente radial e angular, a contribuição da energia potencial,

$$E_{Total} = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2}\mu r^2 \frac{d\theta}{dt} + E_p(r)$$

$$E_{Total} = \frac{1}{2}\mu \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + E_p(r) \quad (3.2)$$

sendo $\frac{dr}{dt}$ e $\frac{d\theta}{dt}$ respectivamente as componentes radial e angular da velocidade e L o momento angular. Pode-se adicionar o termo centrífugo ao potencial intermolecular, escrevendo-o como um

¹Também conhecida como energia de colisão

potencial efetivo² dependente do momento angular (potenciais efetivos para diferentes valores de L são apresentados na figura 3.1),

$$V_L(r) = E_p(r) + \frac{L^2}{2\mu r^2}$$

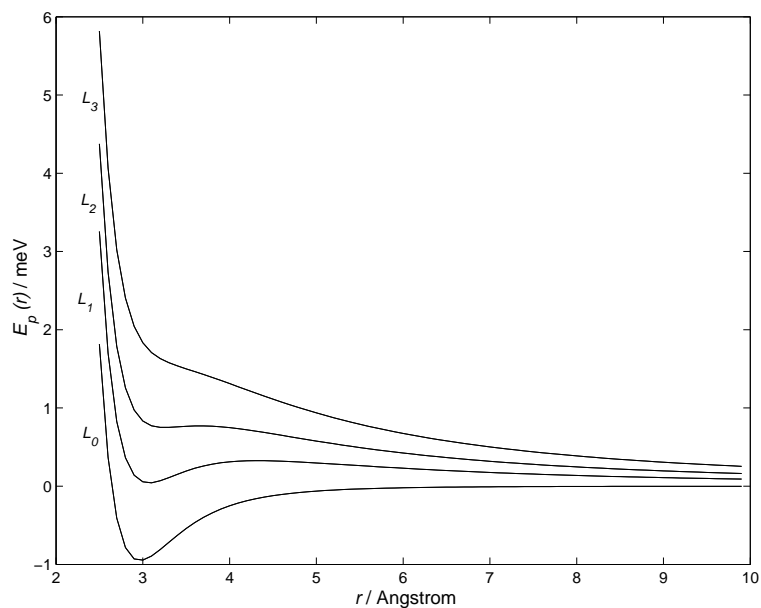


Figura 3.1: Potenciais efetivos para diferentes momentos angulares, sendo $L_0 < L_1 < L_2 < L_3$.

O momento angular pode ser obtido a partir do *parâmetro de impacto*, que é uma propriedade essencial no estudo de colisões clássicas. Na figura 3.2 ele é identificado por b , que é a distância entre o vetor velocidade, quando o átomo incidente encontra-se no infinito, e um segmento perpendicular a ele que passa pela origem. Se este segmento estiver sobreposto ao vetor velocidade,

²No presente trabalho, quando for mencionado o termo *potencial interatômico* refere-se ao potencial proveniente da estrutura eletrônica e nuclear dos átomos de hélio. O termo *potencial centrífugo* refere-se à energia potencial proveniente da componente angular da velocidade. Por sua vez, *potencial efetivo* representa a soma dos dois termos anteriores.

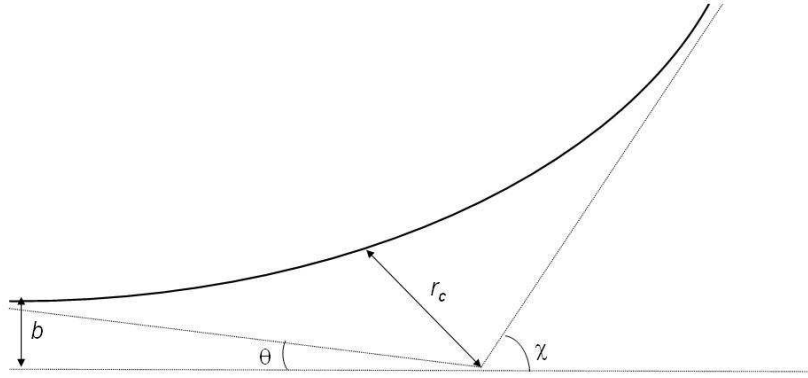


Figura 3.2: Desvio na trajetória clássica.

obviamente $b=0$. Como o módulo do momento angular é dado por $L = \mu r v \sin \theta$, pela geometria do sistema, observa-se que $r \sin \theta = b$. Dessa forma tem-se que [26],

$$L = \mu v b = \mu r^2 \frac{d\theta}{dt} \quad (3.3)$$

Uma vez determinado o momento angular, ele permanece constante durante toda a trajetória. Tal afirmação pode ser provada derivando-se o momento angular em relação ao tempo. Como o L é o produto vetorial entre o raio e momento linear, então,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\mathbf{L}) &= \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \times \mathbf{p}) \\ \frac{d}{dt}(\mathbf{L}) &= \mu \frac{d}{dt}(\mathbf{r} \times \mathbf{v}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

Aplicando-se a regra da cadeia para o produto vetorial [27],

$$\frac{d}{dt} = \mu \left(\mathbf{r} \times \frac{d\mathbf{v}}{dt} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{v} \right) \quad (3.5)$$

Na equação anterior, os produtos $\mu \frac{d\mathbf{r}}{dt}$ e $\mu \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ são respectivamente o momento linear e a força. Como o vetor momento linear é paralelo ao vetor velocidade, o produto vetorial do segundo termo deverá ser nulo. Devido à simetria esférica do potencial, o vetor raio e força são também paralelos, portanto o produto vetorial do primeiro termo também será igual a zero. Como os dois termos são nulos, fica provado que o momento angular do sistema não varia em uma trajetória sobre a ação de um potencial de campo central. A expressão para θ pode ser encontrada isolando $\frac{dr}{dt}$ em (3.2) e $\frac{d\theta}{dt}$ em(3.3),

$$\frac{\frac{dr}{dt}}{\frac{d\theta}{dt}} = \frac{dr}{d\theta} = \frac{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{E_p(r)}{E}}}{b} \quad (3.6)$$

Portanto, θ pode ser calculado integrando-se a relação diferencial de θ em função de r . O limite inferior de integração é estabelecido determinando o valor mínimo de r quando a expressão anterior for igualada a zero, definida como r_0 . Já o limite superior é a distância assintótica após a colisão. Assim,

$$\theta = b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{E_p(r)}{E}}} \quad (3.7)$$

Enfim, o ângulo de espalhamento χ pode ser obtido com o conhecimento de θ , pela figura 3.2 observa-se que o seu valor é,

$$\chi = \pi - 2\theta \quad (3.8)$$

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_0}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{E_p(r)}{E}}} \quad (3.9)$$

Resolvendo a expressão anterior pode-se encontrar valores positivos e negativos para χ . Caso a parte repulsiva do potencial seja a dominante na interação, o ângulo de espalhamento será

positivo. Se o potencial atrativo for o dominante, o desvio será negativo. Na seção 3.3 serão dados mais detalhes sobre este comportamento.

Como o objetivo desse trabalho é o estudo de colisões atômicas, todas as discussões aqui apresentadas foram feitas considerando esse tipo de sistema. Em relação às colisões moleculares, muitas vezes essa abordagem não é adequada, uma vez que o potencial para essas situações não possui simetria esférica. Dessa forma, é necessário um outro formalismo que não será abordado neste trabalho.

3.2 Soluções analíticas para o ângulo de espalhamento

Para alguns modelos simples de potencial, a equação (3.9) apresenta solução analítica. Como exemplo tem-se o potencial de esferas rígidas e o coulombiano, que são dados respectivamente por,

$$E_p(r) = \begin{cases} E_p(r) = \infty, & \text{se } r \leq R_1 + R_2, \\ E_p(r) = 0, & \text{se } r > R_1 + R_2 \end{cases} \quad (3.10)$$

$$E_p(r) = \frac{C}{r} \quad (3.11)$$

sendo R_1 e R_2 respectivamente o raio da esfera incidente e alvo e C uma constante positiva.

Para encontrar o ângulo de espalhamento sobre a influência destes potenciais, o primeiro passo deve ser determinar o ponto de retorno para cada caso. Para o potencial de esferas rígidas ele deverá ser igual à soma dos raios da esfera incidente com a da esfera alvo. Caso elas possuam o mesmo tamanho o ponto de retorno será igual ao diâmetro das esferas. Portanto, o limite inferior de integração deve ser $R_1 + R_2$. De acordo com a equação (3.10) para valores maiores que a soma dos raios a energia potencial deve ser nula, dessa forma, a expressão (3.9) específica para esse sistema será,

$$\chi = \pi - 2b \int_{R_1+R_2}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - b^2/r^2}}$$

A solução da integral anterior é,

$$\chi = \pi - \text{sen}^{-1} \frac{b}{R_1 + R_2} \quad (3.12)$$

No espalhamento de esferas rígidas, haverá colisão, e conseqüentemente deflexão, somente se $b \leq R_1 + R_2$. A forma do ângulo de espalhamento em função do parâmetro de impacto pode ser conferida na figura 3.3. A deflexão é máxima para choques frontais, ou seja, para $b = 0$. A medida que b aumenta χ diminui até tornar-se zero para valores maiores que $R_1 + R_2$.

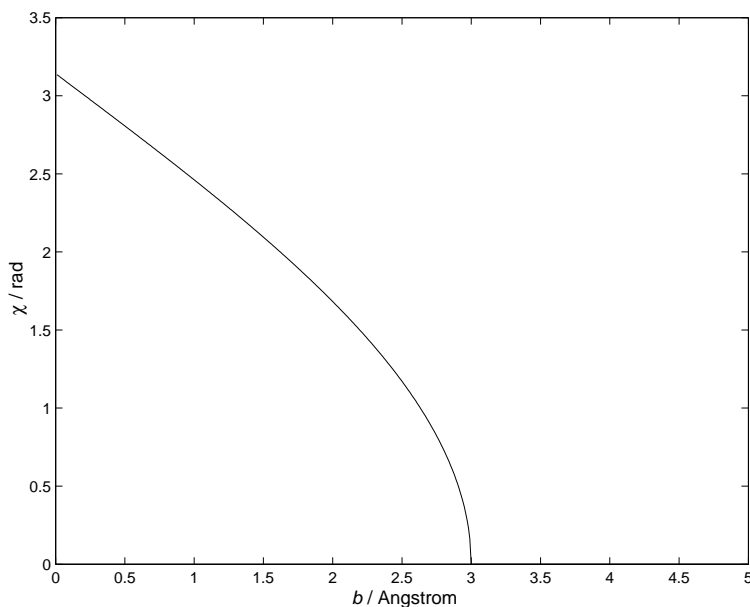


Figura 3.3: Ângulo de espalhamento em função do parâmetro de impacto para esferas rígidas com 1 Å de diâmetro.

Para o espalhamento sobre um potencial coulombiano, o ponto de retorno é encontrado igualando a expressão (3.6) a zero. Com o potencial coulombiano essa equação torna-se uma equação quadrática em r , sendo o ponto de retorno a raiz positiva desta equação. Resolvendo a integral 3.9 para essa situação,

$$\chi = 2 \text{csc}^{-1} \left(1 + \left(\frac{2bE}{B} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

Um exemplo prático de colisões sobre o potencial coulombiano, é o famoso experimento de Rutherford, onde a interação entre as partículas α e o núcleo é dada por este modelo de potencial. O ângulo de espalhamento em função do parâmetro de impacto encontra-se na figura 3.4.

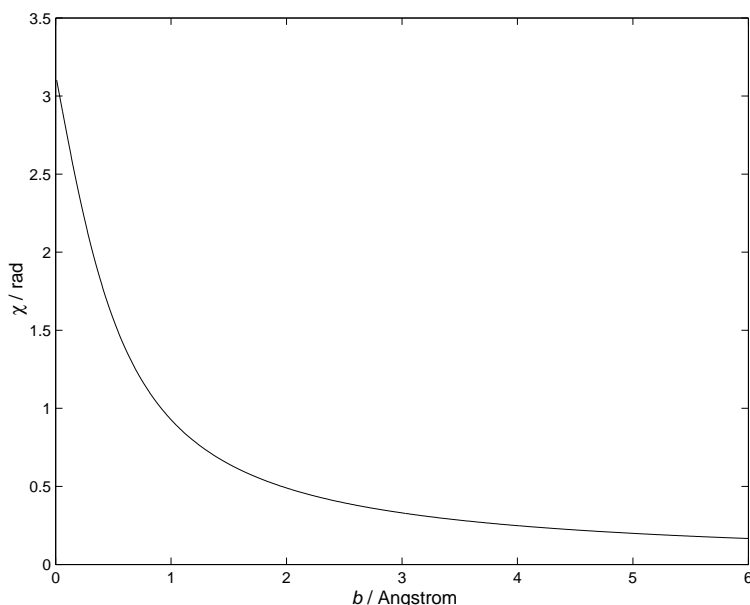


Figura 3.4: Ângulo de espalhamento sobre potencial coulombiano.

3.3 Soluções numéricas para o ângulo de espalhamento

Apesar de possuírem solução analítica para o cálculo do ângulo de espalhamento, tanto o potencial de esferas rígidas quanto o coulombiano, na maioria das vezes são modelos inadequados para descrever corretamente a interação entre átomos. Diferentemente, o cálculo do ângulo de espalhamento para os potenciais apresentados no Capítulo 1 não possui solução analítica, dessa forma, torna-se necessário encontrar um procedimento numérico que resolva corretamente a equação (3.9). Como nos exemplos anteriores, o primeiro passo para a determinação do ângulo de espalhamento, é a determinação do ponto de retorno. Numericamente a raiz da expressão 3.6 pode ser encontrada pelo do método de Newton [28].

Como essa integral possui singularidade, a integração numérica não pode ser feita utilizando o método do trapézio ou de Simpson. Para evitar as singularidades foi necessário a utilização da quadratura de Gauss-Chebyshev [29]. Para adequar a integral em (3.9) à quadratura, deve-se fazer as seguintes transformações, [26]

$$\begin{aligned}x &= \frac{r_0}{r} \\ dx &= -\frac{r_0}{r^2} dr \\ \beta &= \frac{b}{r_0}\end{aligned}$$

Substituindo estes resultados em (3.9),

$$\chi = \pi - 2 \int_0^1 \frac{f(x)}{(1-x^2)^{1/2}} dx \quad (3.14)$$

Sendo que $f(x) = \left(\frac{1-x^2}{1-\beta x^2 - E_p(x)/E} \right)^{1/2}$. O ângulo de espalhamento foi calculado para diferentes valores de parâmetros de impacto sobre a influência do potencial de Lennard-Jones para o sistema hélio-hélio. Os resultados são apresentados na figura 3.5.

Como mencionado anteriormente, a resolução de (3.9) pode fornecer ângulos negativos. Entretanto, experimentalmente não é possível fazer a distinção entre o ângulo de espalhamento positivo do negativo. Portanto, a forma correta pode ser conseguida tomando o módulo do valor de χ encontrado pela equação (3.9), os resultados do valor absoluto do ângulo estão na figura 3.6.

Para entender o comportamento de χ em relação a b , primeiro pode-se imaginar uma colisão diretamente frontal em que $b = 0$, o movimento após o choque deve ser contrário ao sentido inicial de propagação, possuindo assim, um ângulo de espalhamento igual a 180° . Na medida em que o parâmetro de impacto entre os átomos aumenta o ângulo de espalhamento torna-se menor, isso acontece porque para baixos valores de b a força repulsiva é dominante em relação à atrativa, assim quanto maior for a distância em relação à origem, menor será o desvio sofrido,

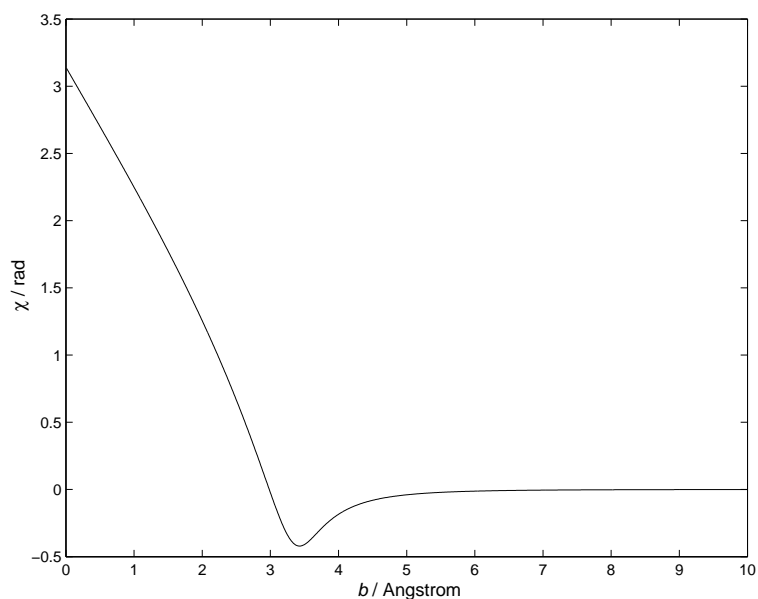


Figura 3.5: Ângulo de espalhamento para o sistema He-He para diferentes valores de parâmetro de impacto.

até chegar a um determinado valor de b em que o ângulo de espalhamento é nulo. Neste ponto há um equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas, tal ângulo possui a denominação especial de *glory*.

Para parâmetros de impacto maiores que o referente ao ângulo *glory*, a força atrativa de longo alcance passa a ser predominante fazendo com que o valor absoluto de χ aumente em função de b , até chegar a um valor máximo, cujo ângulo é denominado *rainbow*. Para parâmetros de impacto maiores, a influência do potencial no movimento dos átomos diminui, ocasionando menores ângulos de espalhamento até que esse valor tenda a zero. É importante ressaltar que os ângulos *rainbow* e *glory* são encontrados somente quando existe uma região atrativa do potencial, por exemplo, esses ângulos não foram observados no espalhamento sobre o potencial coulombiano e o de esferas rígidas.

Por não se tratar do modelo de esferas rígidas, o ângulo de espalhamento depende da energia cinética de colisão. A figura 3.6 representa bem tal comportamento, em que os desvios provocados na trajetória inicial são maiores para valores menores de energia cinética. Esse com-

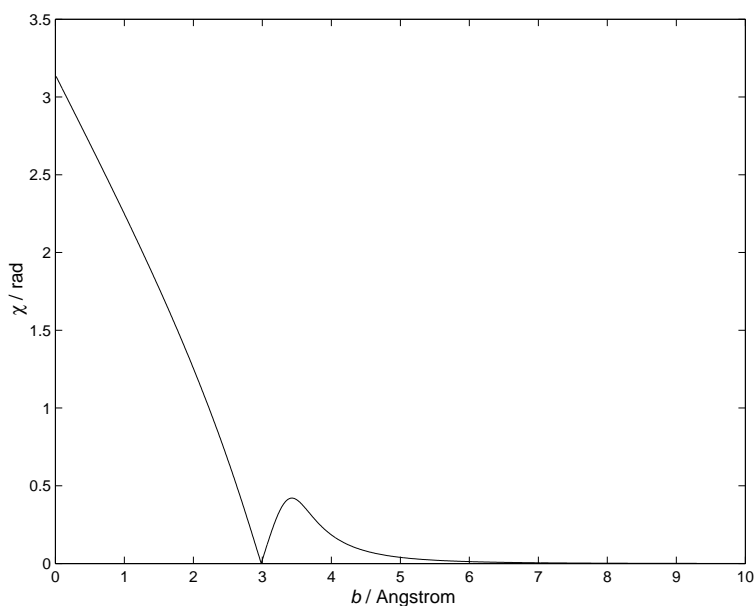


Figura 3.6: Valor absoluto para o ângulo de espalhamento do hélio-hélio sobre a influência do potencial de Varandas.

portamento torna-se mais acentuado na região atrativa. Tomando como exemplo a colisão com energia de 0.1 eV, o desvio provocado pela parte atrativa é muito pequeno, para essa energia *rainbow* vale apenas $1,108^\circ$, enquanto o *rainbow* para a colisão de 0,001 eV possui o valor de $164,6^\circ$. Na parte repulsiva, mesmo para as situações com altas energias, os ângulos de espalhamento ainda são grandes, devido à característica do potencial nessa região, em que $E_p(r)$ cresce rapidamente para pequenas variações de r .

Os cálculos para o ângulo em função do parâmetro de impacto sobre a influência dos demais potenciais apresentados no Capítulo 1 encontram-se na figura 3.7. Pode-se perceber que entre estes potenciais, não existe nenhuma diferença qualitativa no ângulo de espalhamento. Entretanto, para energias de colisão igual a 0,001 eV, há uma característica um pouco diferente, percebe-se que o valor de *rainbow*, e alguns ângulos mais próximos a ele, possuem um valor maior que 180° . Como mencionado anteriormente, em uma situação experimental, não é possível distinguir desvios positivos de negativos, limitando-se a ângulos de 0 a 180° . Então, também não é possível a detecção direta dos ângulos de espalhamentos maiores que π . No entanto, eles podem

ser identificados indiretamente. Por exemplo, se o valor previsto para o *rainbow* é de $238,9^\circ$, a sua detecção ocorrerá em $121,1^\circ$. Esse valor é encontrado analisando a geometria do problema, em que o valor do ângulo (maior que *rainbow*) é igual a subtração do ângulo previsto de 360° . A disposição correta do ângulo de espalhamento para essas situações encontra-se na figura 3.8. Esses exemplos acontecem para as situações em que o valor da energia de colisão é menor que a barreira centrífuga do potencial efetivo. Se a energia for igual a barreira centrífuga, ocorrerá o fenômeno denominado *orbiting*, em que o ângulo de *rainbow* tenderá ao infinito (Figura 3.9).

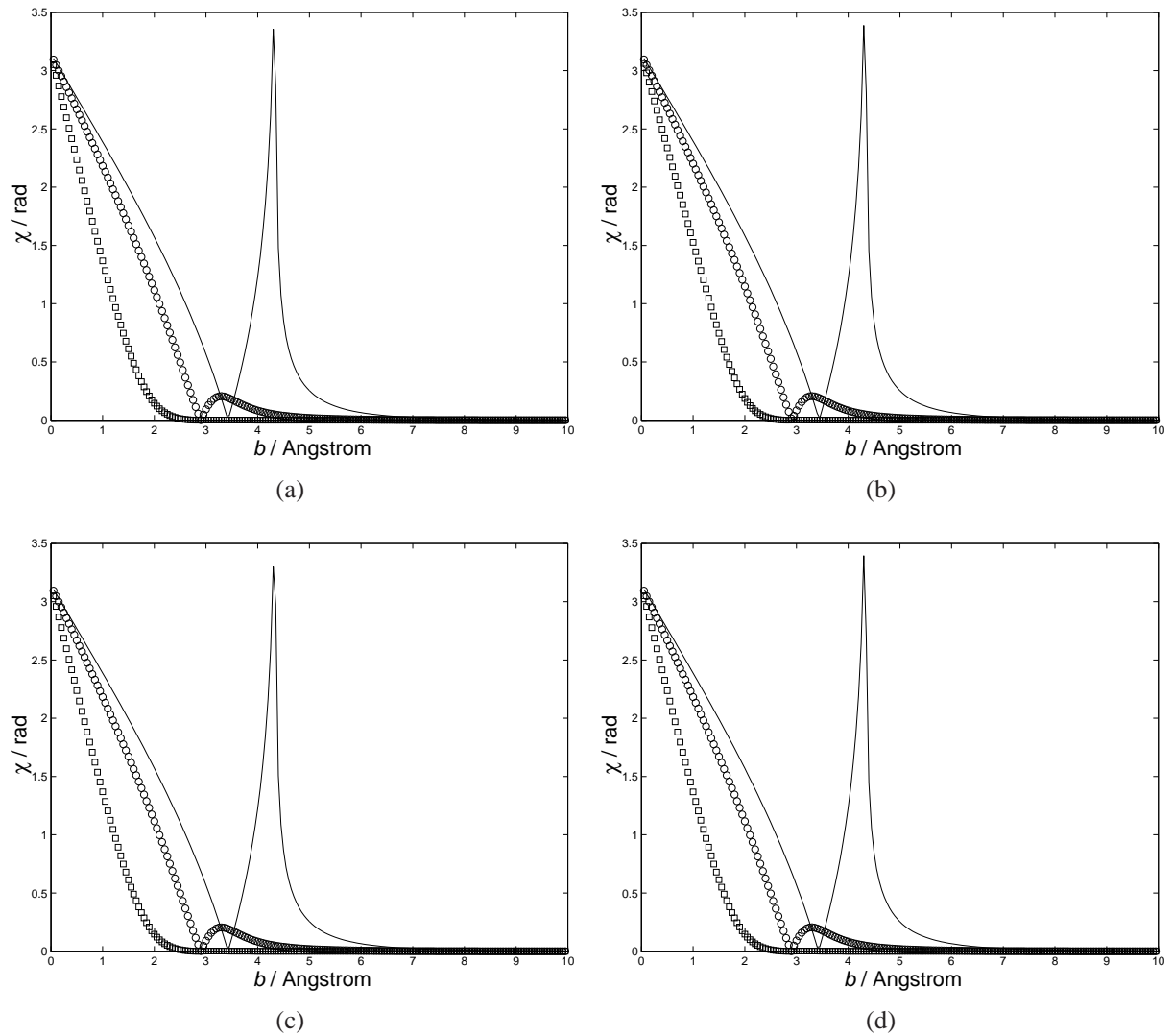


Figura 3.7: Ângulo de espalhamento em função do parâmetro de impacto para energias de colisão igual a 0,1 (quadrados), 0,01(círculos) e 0,001(curva contínua) eV. Os potenciais de interação são: (a) Jazen e Aziz, (b) TT, (c) Jeziorska *et al.* (d) Varandas.

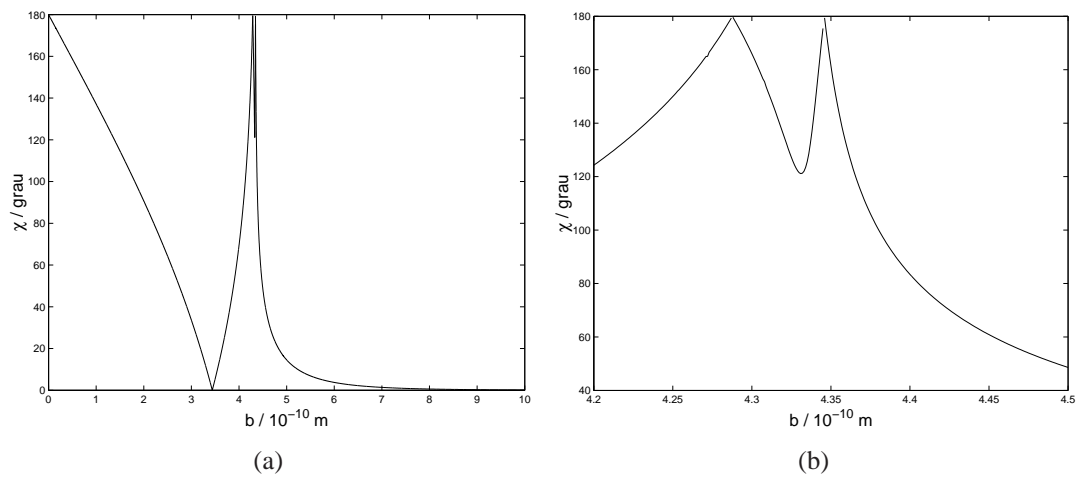


Figura 3.8: (a) Ângulo de espalhamento sobre o potencial TT com energia 0,001 eV. (b) recorte de (a) para ângulos próximos ao *rainbow*

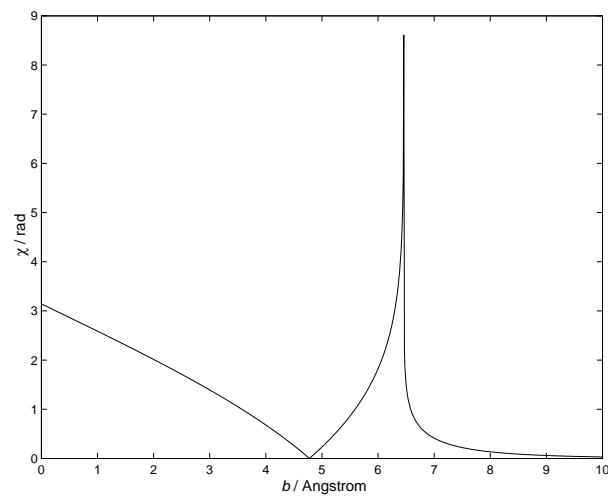


Figura 3.9: Exemplo de *orbiting* no potencial de Varandas. A energia de colisão para a sua ocorrência deve ser aproximadamente 0,9 meV.

3.4 Seção de choque

Em exemplos reais de colisões, não é conveniente realizar o tratamento teórico de um único átomo, mas sim para um feixe de átomos, que chegam ao alvo com diferentes parâmetros de impacto [30]. Desse feixe incidente, nem todos os átomos serão espalhados. A probabilidade de algum deles sofrer colisão, é a razão entre a distância Δz , percorrida dentro da câmara de colisão e o livre caminho médio λ^3 do gás alvo. Por sua vez, a probabilidade de colisão é proporcional à densidade ρ^4 do gás alvo vezes a mesma distância percorrida pelo feixe na câmara, portanto $\Delta z/\lambda \propto \rho\Delta z$. A constante de proporcionalidade σ entre essas relações é denominada *seção de choque de colisão* [4].

$$\frac{\Delta z}{\lambda} = \rho\sigma\Delta z \quad (3.15)$$

A seção de choque está diretamente relacionada com a estrutura interna do alvo, de uma forma grosseira, relaciona-se com o seu tamanho e formato. Usando o exemplo das esferas rígidas, ocorrerá colisão se a esfera incidente estiver dentro de uma área perpendicular ao eixo z , igual a $\pi(R_1 + R_2)^2$ e centrada na esfera alvo. Logo, a seção de choque para este tipo de potencial será o valor dessa área [4].

Como no feixe existem átomos com diferentes parâmetros de impacto, que podem resultar em diferentes ângulos de espalhamento, cada conjunto de átomos espalhados em determinado ângulo dará a sua contribuição para a seção de choque total. Dessa forma torna-se conveniente a introdução de uma nova propriedade, conhecida como *seção de choque diferencial*. Ela pode ser definida como o número de átomos que atravessam um elemento infinitesimal de área entre σ e $\sigma + d\sigma$, normal ao sentido de propagação do feixe, espalhados em ângulos sólidos compreendidos entre Ω e $\Omega + d\Omega$. Em outras palavras, a seção de choque diferencial determina a intensidade

³O livre caminho médio é definido como a distância média percorrida por um átomo entre dois choques sucessivos.

⁴Número de átomos por unidade de volume

observada em um dado ângulo. Uma vez que a área normal ao feixe incidente depende do parâmetro de impacto, o elemento infinitesimal pode ser encontrado derivando-a em relação a b ,

$$d\sigma = 2\pi b db \quad (3.16)$$

Já o ângulo sólido é definido como,

$$d\Omega = \frac{dA}{r^2} \quad (3.17)$$

sendo $dA = 2\pi r^2 \sin \chi d\chi$. Assim, a forma diferencial da seção de choque pode ser facilmente deduzida,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{2\pi b db}{2\pi \sin \chi d\chi} \\ I(\theta) &= \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum \left| \frac{b db}{\sin \chi d\chi} \right| \end{aligned} \quad (3.18)$$

A introdução do módulo em 3.18 foi feita devido à impossibilidade experimental em se distinguir desvios positivos de negativos, portanto não é possível determinar completamente a direção na qual o átomo se espalha, mas somente o ângulo de desvio em relação à origem. Já o somatório foi introduzido porque diferentes parâmetros de impacto podem dar origem ao mesmo ângulo de espalhamento, e a seção de choque diferencial deve contemplar a contribuição de todos eles [31].

A princípio, a equação (3.18) possui três singularidades. A primeira delas é quando ocorre uma colisão frontal e o ângulo de espalhamento possui valor igual a π , com isso $\sin \chi$ torna-se zero. No entanto, para colisões frontais o parâmetro de impacto também deve ser igual a zero. Dessa forma a singularidade é apenas aparente, pois $\sin \chi$ e b tenderão a zero simultaneamente, e o segundo termo tem uma maior influência no resultado [5]. Outra singularidade ocorre quando $\chi = 0$, que pode acontecer em duas situações: com parâmetros de impacto muito grande ou

para o ângulo em *glory*. Por fim, a última singularidade pode ser melhor entendida se (3.18) for escrita como,

$$I(\theta) = \sum \left| \frac{b}{\sin \chi \left(\frac{d\chi}{db} \right)} \right|$$

Se a derivada de χ em relação a b seja nula, ocorrerá também outra singularidade, especificamente no ângulo em *rainbow*.

3.5 Exemplos de cálculo para a seção de choque diferencial

Com os valores do ângulo de espalhamento em função do parâmetro de impacto é possível fazer o cálculo da seção de choque diferencial dada por (3.18). A curva de χ em função de b pode ser dividida em duas regiões principais: uma onde o ângulo de espalhamento é maior que *rainbow* e outra compreendida para ângulos menores que este. Procedendo dessa maneira torna-se mais fácil elaborar um algoritmo para o cálculo da seção de choque diferencial.

O cálculo para a primeira região é facilmente realizado calculando numericamente a derivada da χ em relação a b e usando esse resultado em (3.18), nesse caso o somatório da expressão não é necessário pois existe apenas um ângulo de espalhamento para cada valor de parâmetro de impacto.

Já na segunda região é necessário que o somatório seja utilizado, pois para cada χ existem três valores distintos de b e cada um desses pontos contribuirá de forma diferente para o valor da seção de choque diferencial relativa a esse ângulo. Um algoritmo para o cálculo nessa região é:

1. Divide-se em três sub-regiões em função de b , considerando que cada uma delas seja um conjunto que contém informações sobre o ângulo de espalhamento, o parâmetro de impacto e a derivada entre ambos. Sendo a primeira sub-região compreendida entre o final da primeira região e o b referente a *glory*, a segunda vai de b de *glory* até *rainbow* e a terceira de b de *rainbow* em diante.

2. Como o gráfico é gerado numericamente, o número de pontos em cada uma destas sub-regiões não será igual. Assim, torna-se necessário transformar os conjuntos para que todos apresentem o mesmo número de elementos. A transformação é feita tomando aquele com menos elementos, que será definido como o conjunto principal.
3. A partir do conjunto principal deve ser encontrado nos outros dois, os ângulo mais próximo aos dele. Depois deste procedimento os três conjuntos terão a mesma quantidade de elementos.
4. Calcula-se separadamente a seção de choque diferencial em cada conjunto.
5. Por fim, soma-se os valores obtidos no passo anterior e a seção de choque diferencial referente a cada ângulo é calculada.

Utilizando o algoritmo descrito acima, foi calculada a seção de choque clássica sobre o potenciais Varandas, os resultados encontram-se na figura 3.10. Em ambas as figuras, pode-se observar uma descontinuidade, que é característica da singularidade em *rainbow*. A região anterior à descontinuidade representa a influencia do potencial atrativo no espalhamento, enquanto a outra região, refere-se ao potencial repulsivo.

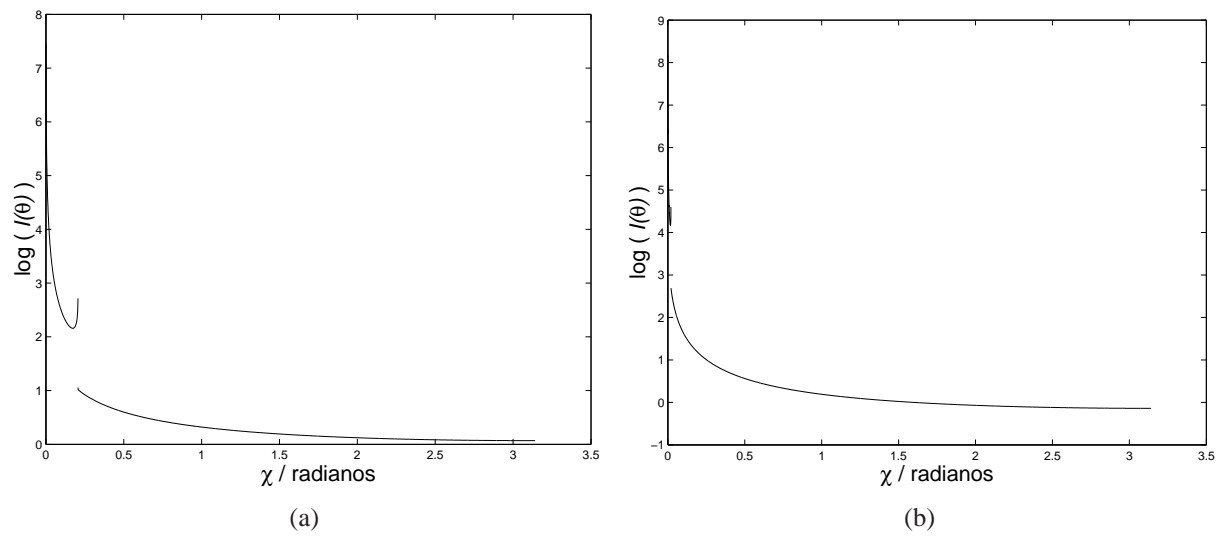


Figura 3.10: Seção de choque diferencial para o He-He com energias de colisão iguais a 0,01(a) e 0,1(b) eV.

Capítulo 4

Método de inversão de Firsov

O estabelecimento da energia potencial é um passo essencial em muitos processos físico-químicos, essa determinação pode ser feita de uma maneira inversa ou direta. De uma forma direta, o conjunto de parâmetros, para uma dada forma funcional, pode ser ajustado para reprodução de uma propriedade. Por exemplo, os parâmetros do potencial podem ser ajustados para reproduzir a transição vibracional, o segundo coeficiente do virial e a seção de choque total[21]. Em uma metodologia inversa pode-se tentar encontrar a energia potencial a partir de dados experimentais, como na inversão da seção de choque diferencial elástica[32], onde a qualidade do potencial é avaliada de acordo com a reprodução da propriedade em consideração. O erro inerente a qualquer procedimento experimental deve ser considerado nesse caso, o que classifica a inversão como um problema mal-colocado.

Os problemas mal-colocados são definidos quando as condições de existência, unicidade e continuidade não são satisfeitas [33]. Entre as técnicas para a solução de problemas inversos mal-colocados tem-se a regularização de Tikhonov [34], a decomposição de valores singulares [35] e também há a possibilidade de uma metodologia de aprendizado dinâmica a partir da rede neural de Hopfield [36]. Esta última técnica pode ser usada na inversão em dados de ressonância magnética [37], cinética química [38], termodinâmica [39], espalhamento quântico [32] e

espectroscopia [40]. Todos estes problemas tem em comum a construção numérica do operador inverso, uma vez que não são passíveis de solução analítica.

Problemas inversos que possuem um operador inverso analítico são raros, especialmente em problemas não lineares. Uma exceção é a transformada em que o ângulo de espalhamento é obtido a partir da energia potencial, como o desenvolvido por Firsov [41, 42].

Na recuperação da energia potencial a partir de propriedades do espalhamento, são necessários dois passos: a) O ângulo de espalhamento é obtido a partir da seção de choque diferencial; b) Recupera-se a energia potencial a partir do ângulo pelo método de Firsov. Neste capítulo esta metodologia será utilizada para inverter o potencial do sistema hélio-hélio, tomando como referência o potencial proposto por Varandas[15].

Primeiro será testado a eficiência do segundo passo do algoritmo de Firsov na inversão de todo o potencial de interação. Depois será recuperado o potencial repulsivo do sistema a partir da seção de choque diferencial, simulando os dados experimentais. Uma análise crítica será feita considerando erros nos dados de até 10%. A precisão do algoritmo também será testada na ausência de erros. Uma combinação dos dados experimentais simulados com um potencial simples de Lennard-Jones é suficiente para recuperar o potencial repulsivo.

4.1 Uma pequena revisão sobre o método de Firsov

Embora matematicamente consistente, dois aspectos sobre o algoritmo de Firsov devem ser considerados. Primeiro, por ser um método clássico os efeitos quânticos devem ser minimizados, utilizando grandes energias de colisão. Como será discutido com mais detalhes, o espalhamento pode ser tratado classicamente desde que a energia de colisão seja suficientemente alta. Segundo, o ângulo de espalhamento como uma função do parâmetro de impacto não é uma propriedade disponível experimentalmente, dessa forma a obtenção desta propriedade a partir da seção de choque deve ser considerada. Mais adiante serão dados detalhes desse procedimento.

O método de Firsov também foi explorado de forma independente em 1956 por Keller *et al.*[43]. Um aspecto interessante neste trabalho é o tratamento que os autores dão à recuperação analítica do potencial coulombiano, semelhante ao experimento de Rutherford. Em 1960 Lane e Everhart [44], usaram o método de Firsov na determinação do potencial entre gases nobres e seus respectivos íons para energias entre 25 keV e 100 keV. Bashirov [45] também inverteu potenciais de gases nobres com energia de colisão igual a 25 keV. Parte do potencial repulsivo da interação hélio-hélio foi recuperada por Lambrakos e Peterson em 1987 [11], a partir da seção de choque em altas energias, especificamente de 500 eV até 1000 eV. Mais recentemente, Zinoviev [46] também obteve o potencial entre cátions e gases nobres para energias entre 1,5 keV e 300 keV a partir do método.

Estes trabalhos possuem em comum dados com altas energias. Com exceção do trabalho de Lambrakos, todos eles envolvem o estudo de espécies iônicas. Inverter dados com íons é bastante apropriado para o método de Firsov, uma vez que os efeitos quânticos tornam-se menos importantes. Mas mesmo para uma colisão de 500 eV [11] a energia é muito alta para inferir a respeito da qualidade do potencial.

4.2 Dedução do método

Para as situações em que a relação do ângulo com o parâmetro de impacto é unívoca, $\chi(b)$ pode ser determinada invertendo-se a expressão para a seção de choque diferencial [11],

$$b^2 = 2 \int_{\chi}^{\pi} I(\theta) \sin \theta d\theta \quad (4.1)$$

Assim o parâmetro de impacto b para um dado valor χ (o limite inferior de integração) é determinado, uma vez que $I(\theta)$ é conhecido. Para a determinação da energia potencial a partir do ângulo de espalhamento, primeiro define-se uma nova variável s , que é função de r [26],

$$s(r)^2 = r^2 \left(1 - \frac{E_p(r)}{E} \right) \quad (4.2)$$

Substituindo-a na equação (3.9) e fazendo as devidas operações, a expressão torna-se,

$$\chi = \pi - 2b \int_{s_1}^{s_2} \frac{dr}{r\sqrt{s^2 - b^2}}$$

sendo

$$dr = \frac{d \ln r}{ds} ds$$

O limite superior de integração é facilmente encontrado, pois quando r tende para o infinito, s também tenderá. Já o limite inferior é deduzido com o auxílio da expressão (3.2) que fornece a energia total em qualquer ponto durante o processo de espalhamento. Como no ponto de retorno a derivada da coordenada em relação ao tempo é nula, então a expressão para a energia será,

$$E_{Total} = \frac{Eb^2}{r_c^2} + E_p(r)$$

Substituindo a expressão acima em (4.2), chega-se ao valor do limite inferior de integração, que deve ser igual a b . Após essas substituições a integral para o ângulo de espalhamento torna-se,

$$\chi = \pi - 2b \int_b^\infty \frac{1}{r\sqrt{s^2 - b^2}} \frac{d \ln r}{ds} ds \quad (4.3)$$

Se a energia potencial for nula, então $s(r) = r$ e $\frac{d \ln r}{ds} = \frac{1}{s}$. Com isso, a expressão acima torna-se,

$$\chi = \pi - 2b \int_b^\infty \frac{ds}{s\sqrt{s^2 - b^2}} \quad (4.4)$$

Na ausência do potencial de interação o ângulo de espalhamento deve ser igual a zero. Para que isso ocorra o segundo termo em (4.4) deve ser igual a π . Assim (4.3) pode ser reescrita como,

$$\chi = 2b \int_b^\infty \frac{ds}{s\sqrt{s^2 - b^2}} - b \int_b^\infty \frac{1}{\sqrt{s^2 - b^2}} \frac{2d \ln r}{ds} ds \quad (4.5)$$

sendo,

$$2 \frac{d}{ds} \ln s - 2 \frac{d}{ds} \ln r = \frac{d}{ds} \ln \left(\frac{s}{r} \right)$$

Fazendo $I = \ln \left(\frac{s}{r} \right)$, então,

$$\chi = b \int_{b^2}^\infty \frac{ds}{\sqrt{s^2 - b^2}} \frac{dI}{ds} \quad (4.6)$$

À integral em (4.6) pode ser aplicada a transformada inversa de Abel, possibilitando que a energia potencial seja obtida a partir de $\chi(b)$ [31],

$$I = -\frac{1}{\pi} \int_s^\infty \frac{\chi(b) db}{\sqrt{b^2 - s^2}} \quad (4.7)$$

Somente para alguns casos bastante específicos é que a integral (4.7) apresenta solução analítica, para a grande maioria torna-se necessário resolvê-la numericamente. Uma quadratura que fornece bons resultados para a inversão é de Gauss-Chebyshev. Para chegar-se à forma do integrando da quadratura faz-se a substituição, $x = \frac{s}{b}$. Desenvolvendo o núcleo e os limites de integração após a substituição chega-se à expressão,

$$I = -\frac{1}{\pi} \int_1^0 \frac{f(x) dx}{\sqrt{1^2 - x^2}} = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{f(x) dx}{\sqrt{1^2 - x^2}} \quad (4.8)$$

sendo,

$$f(x) = \frac{s}{x^2} \chi(b)$$

Para a solução de (4.7), estima-se arbitrariamente um valor de s , com isso I é determinado. A coordenada do potencial pode ser determinada substituindo I em,

$$r = s.e^{-I} \quad (4.9)$$

Por fim, a energia potencial em função da coordenada é determinada substituindo I em,

$$E_p(r) = E(1 - e^{-2I}) \quad (4.10)$$

Portanto, o algoritmo para obter a energia potencial a partir da seção de choque diferencial é:

1. Resolvendo (4.1) determina-se o ângulo de espalhamento como função do parâmetro de impacto a partir da seção de choque diferencial;
2. Com a função $\chi(b)$ determinada, estima-se um valor de s para a resolução de (4.7);
3. Com o valor de I determina-se a coordenada do potencial por (4.9) e o seu valor de energia por (4.10).

4.3 Recuperação da energia potencial a partir do ângulo de espalhamento

Nesta seção será avaliada a eficiência do segundo passo do método de Firsov, ou seja, a determinação do potencial a partir de $\chi(b)$. O valor da energia envolvida no processo de espalhamento é fundamental no método de inversão. Pela equação (4.10), percebe-se que a energia de colisão é o limite superior para o potencial a ser recuperado, pois o valor máximo da $E_p(r)$ é quando I possui um valor muito grande tornando o termo exponencial quase nulo. Há também um significado físico para essa limitação. À medida em que um átomo se aproxima do outro, dependendo

do valor do parâmetro de impacto, ele adentra em regiões em que as forças repulsivas são predominantes. O limite de proximidade dá-se no ponto de retorno, onde a energia potencial iguala-se a energia de colisão. Assim, é impossível a recuperação de valores de potencial superiores a energia total. Em outras palavras, o limite superior para a recuperação do potencial é dado pela conservação de energia. Portanto, se for interesse recuperar valores superiores na parte repulsiva do potencial são necessárias maiores energias.

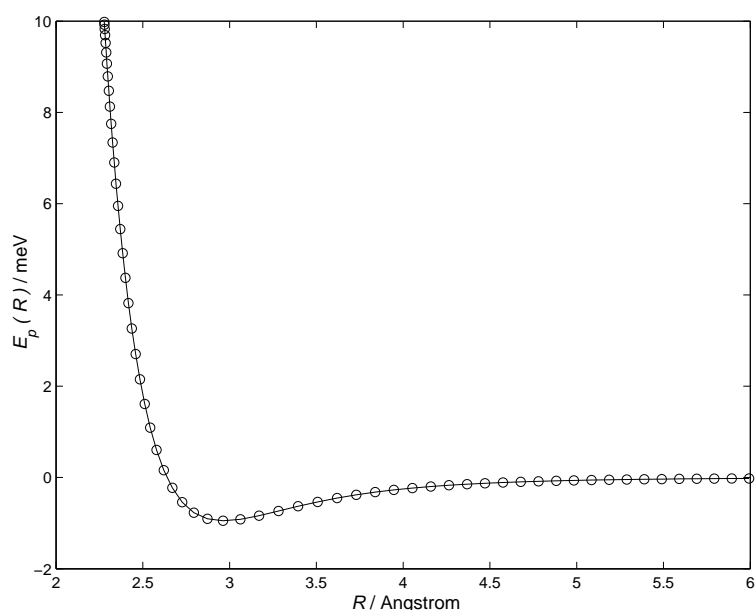


Figura 4.1: Potencial de Varandas invertido (círculos) e original (linha contínua).

Vendo a figura 4.1, visualmente percebe-se que o método de Firsov é eficiente e inverte o potencial satisfatoriamente. Entretanto, o potencial não foi recuperado de forma exata devido às limitações inerentes na resolução numérica da integral em (4.7). Para a resolução da mesma utilizou-se a quadratura de Gauss-Chebichev com um número fixo de cem(100) pontos.

Pela tabela 4.1 percebe-se a importância do valor da energia para a inversão do potencial. Além de definir o limite superior, ela influencia consideravelmente na qualidade do potencial invertido. Utilizando-se uma energia de 2 eV no processo, obtêm-se melhores resultados na parte repulsiva, e resultados piores na parte atrativa. Diminuindo-se a energia, a qualidade na inversão

do potencial atrativo melhora consideravelmente. Essa tendência pode ser entendida fazendo uma análise de como o ângulo de espalhamento comporta-se com a energia. A figura 3.5 pode ajudar na compreensão desse comportamento. Devem ser levados em consideração também os ângulos negativos, pois o método de Firsov é deduzido diretamente a partir da equação (3.9), que fornece desvios negativos. A ocorrência de ângulos negativos dá-se devido a ação da parte atrativa do potencial na trajetória do sistema. Quando se possui altas energias, pode-se perceber que, os ângulos negativos são extremamente pequenos devido a pequena influência dessa região na trajetória. Se o valor de $\chi(b)$ na integral 4.7 for muito pequeno, a inversão em regiões atrativas fica comprometida não fornecendo resultados tão satisfatórios se comparado a inversão da parte repulsiva.

No entanto, à medida que a energia começa a diminuir o potencial atrativo exerce uma maior influência no movimento do átomo, melhorando a eficiência da inversão do potencial atrativo, esse comportamento pode ser observado pela tabela 4.1.

Tabela 4.1: Inversão do potencial para duas energias diferentes.

2×10^{-3} eV					2 eV				
s	$r / \text{Å}$	$E_p(r) / \text{meV}$	n_p	Erro %	s	$r / \text{Å}$	$E_p(r) / \text{meV}$	n_p	Erro %
-	-	-	-	-	0,01	1,1640	1999,9	2800	0,0001
0,25	2,4916	1,9799	2600	0,0005	2,49	2,4912	1,9866	600	0,0500
3,50	2,8943	-0,9247	80	0,0001	2,90	2,8993	-0,9285	20	0,0162
4,24	3,9949	-0,2529	70	0,0001	4,00	3,9997	-0,2511	20	0,0158
5,54	5,4920	-0,0351	50	0,0019	5,50	5,5000	-0,3486	10	0,2859
7,00	6,9861	-0,0080	30	0,0030	7,00	7,0000	-0,0082	30	3,6545

Difícilmente são obtidos resultados melhores na inversão da região atrativa do potencial aumentando-se o número de pontos da quadratura. A partir de um determinado ponto, o potencial invertido começa a oscilar e não consegue convergir para o valor original. Esse comportamento pode ser observado na figura 4.2, em que é dado o exemplo de um ponto invertido que

não apresenta uma boa convergência, onde o erro percentual relativo é igual a 2,9 %. No entanto, alterando-se a energia do sistema consegue-se uma aproximação bem mais eficiente usando apenas cem pontos na quadratura. Tomando como exemplo um ponto na tabela 4.1 constata-se que para a energia de colisão igual a 2×10^{-3} eV e com um valor da coordenada igual a 6,98 Å, a inversão feita utilizando-se apenas os 30 pontos na quadratura resulta em um erro de apenas 0,03 %.

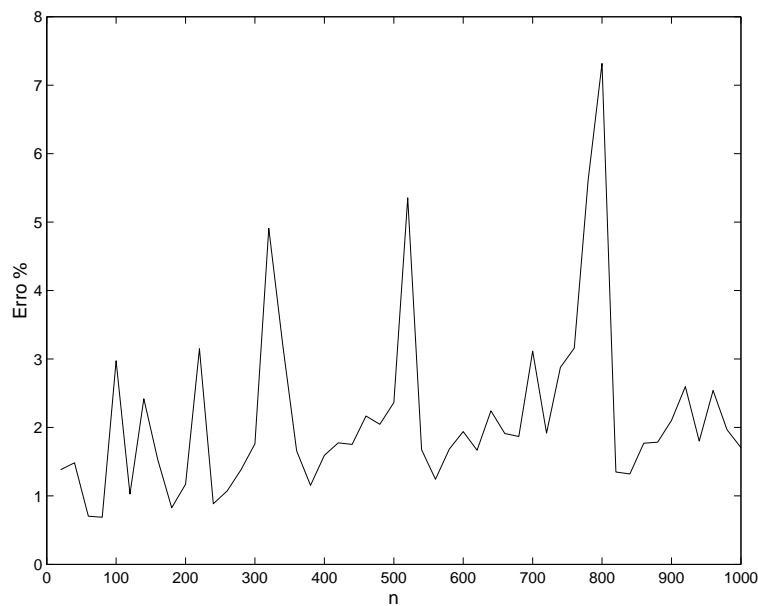


Figura 4.2: Potencial invertido em função do número de pontos utilizados na quadratura para $r = 5,2499$ Å e com $E = 2$ eV.

Na recuperação do potencial repulsivo, a energia não influencia a eficiência da inversão, apesar de determinar o limite superior do potencial recuperado. O problema agora é o fato da função que descreve o potencial possuir uma inclinação muito grande, em que pequenas variações de r aumentam consideravelmente o valor da energia potencial. Dessa forma, para se obter um melhor resultado na integração é necessário aumentar o número de pontos da quadratura. Em todos os pontos invertidos houve uma diminuição significativa no erro percentual relativo, sobretudo na inversão para energia igual a 2 meV.

4.4 Inversão a partir de dados simulados

Como mencionado anteriormente, para situações em que a relação de χ com b não é unívoca, não é possível extrair o ângulo da seção de choque diferencial para valores menores que *rainbow*. Dessa forma, para fins práticos, não é possível inverter todo o potencial pelo método de Firsov, podendo recuperar apenas a parte repulsiva. Dados experimentais para a seção de choque diferencial para o sistema He-He, estão disponíveis na referência [8], neste experimento a energia de colisão foi de 5 meV. A inversão sob estas condições é dificultada devido ao grande valor de *rainbow*. Como discutido no Capítulo 3 o valor de χ_r torna-se grande para pequenos valores de energia. A função $\chi(b)$ não é unívoca para valores menores que *rainbow*, o que impossibilita a sua determinação a partir da seção de choque diferencial nestes pontos. Desta forma é necessário que a energia seja suficientemente grande para diminuir o efeito do *rainbow* possibilitando obtenção de $\chi(b)$ a partir da seção de choque diferencial.

A simulação dos dados experimentais foi feita calculando-se 28 pontos da seção de choque diferencial clássica para valores maiores que *rainbow*. Os dados foram simulados usando o potencial Varandas para uma energia de colisão igual a 0,4 eV. Neste caso $\chi_r \approx 0,3$ graus, assim poucos ângulos estarão abaixo deste valor, sendo possível extrair desde ângulos de valores muito pequenos até π . Uma forma de se obter simulações mais próximas a situações experimentais, é inserindo erros aleatórios nos valores calculados para a seção de choque. Três casos distintos foram estudados na inversão: a) sem erro; b) com erro aleatório de até 1%; c) com erro aleatório de até 10%. O erro foi inserido na seção de choque diferencial, multiplicando o valor simulado por uma quantidade aleatória que varia de -1% até 1% na situação b) e de -10% até 10% na c).

A integral em (4.1) foi resolvida usando-se a quadratura de Gauss-Legendre [29] utilizando um total de 500 pontos. Como nem todos os valores de $I(\theta)$ necessários para a integração estão disponíveis, os demais pontos devem ser determinados, isso pode ser feito utilizando-se o polinômio interpolador de Lagrange [47, 48]. Como $I(\theta)$ varia bruscamente para pequenos

valores de θ , é conveniente fazer a interpolação do logaritmo da seção de choque, pois a função logarítmica varia de forma bem mais suave se comparada à original.

Outro procedimento que melhora a interpolação, é usar um menor número de pontos no processo. Em vez de se determinar um único polinômio interpolador para todos os 28 pontos, é tomado o valor de $I(\theta)$ a ser interpolado e escolhe-se os 4 ou 5 pontos mais próximos para fazer a interpolação, assim para cada valor desejado é gerado um polinômio interpolador diferente. Esse procedimento melhora consideravelmente a interpolação, pois se forem determinados polinômios com um grau muito elevado, o erro gerado no processo pode ser muito grande.

Com o procedimento anterior foram encontrados 28 valores de $\chi(b)$, os resultados estão disponíveis na tabela 4.2. Os erros no procedimento são maiores nos extremos e tendem a ser menores para valores intermediários. Outro comportamento a ser notado é a baixa sensibilidade do processo em relação aos erros experimentais. Por exemplo, na determinação de b a partir de $I(\theta)$ os erros médios foram de 0,3% (sem erro experimental), 0,4% (com erro de até 1%) e 0,7% (com erro de até 10%). A baixa sensibilidade ao erro experimental pode ser explicada pelo fato de a determinação ser feita por uma integração, e sobretudo, devido a extração da raiz quadrada da integral.

Com os dados de $\chi(b)$ encontrados a partir da seção de choque é possível agora recuperar o potencial. Entretanto, como não estão disponíveis exatamente todos os valores de $\chi(b)$ necessários para a integração de (4.7), os demais valores são encontrados pelo interpolador de Lagrange (o procedimento é similar ao realizado para a determinação de $\chi(b)$ a partir de $I(\theta)$). Nesse caso, como o ângulo de espalhamento não varia de forma tão brusca, não é necessário fazer a interpolação do logaritmo da função.

Mesmo sendo determinados os valores $\chi(b)$ maiores que *rainbow*, ainda são necessários os ângulos de espalhamento menores que χ_r para a resolução completa de (4.7). Como estes ângulos influenciam muito pouco na inversão da parte repulsiva, pode-se fazer uma extrapolação usando o potencial de Lennard-Jones, utilizando os valores de D_e e R_e disponíveis no Capítulo

1. Os resultados da inversão, com e sem erros aleatórios, estão apresentados na figura 4.3 e na tabela ??.

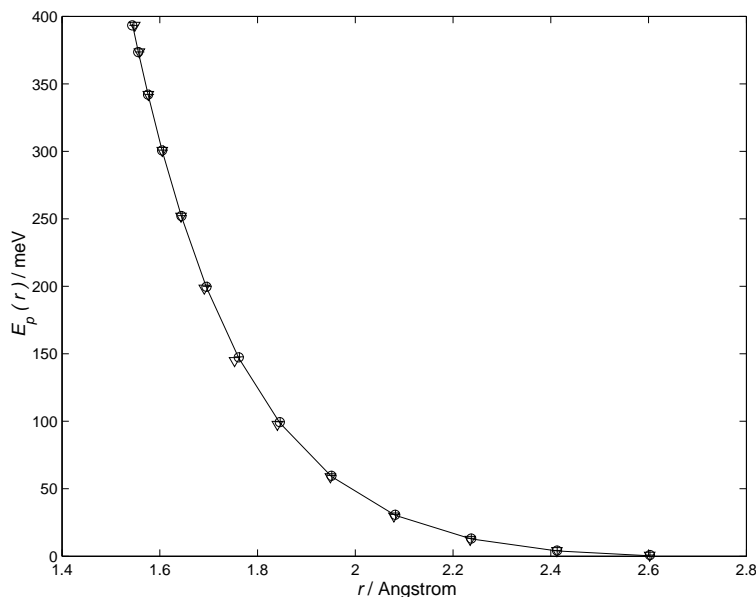


Figura 4.3: Recuperação do potencial de Varandas com energia de colisão de 0,4 eV. Potencial original (linha contínua), invertido sem erro (círculos), invertido com erro de até 1% (cruzes), invertido com erro de até 10% (triângulos).

Pela tabela 4.3 pode-se ter uma ideia melhor sobre o erro no processo de inversão. Fazendo uma análise no caso em que não há erro experimental, percebe-se que o erro decresce com o aumento da coordenada, chega a um valor mínimo e depois aumenta novamente. O erro relativamente maior para pequenos valores de r deve-se à necessidade de um maior número de valores próximos a π para a integração em (4.7). Pela tabela 4.2 percebe-se que o erro na determinação de b é relativamente grande para grandes valores de $E_p(r)$.

Para maiores valores da coordenada, os ângulos pequenos tornam-se mais influentes na resolução da integral de Firsov. Para pequenos valores de χ , a determinação de b a partir da seção de choque diferencial também não é boa. Além disso, é necessário um maior número de ângulos menores que *rainbow* e como estes são determinados pela extrapolação feita com o potencial de Lennard-Jones, mais uma fonte de erro é inserida na inversão.

Deve-se evitar a inversão próximo ao ponto para $E_p(r) = 0$, o valor da coordenada para este valor de energia é aproximadamente 2,6 Å. Excluindo-se os últimos pontos na tabela 4.3, o erro médio na recuperação é igual a 0,6% (sem erro), 1,6% (erro máximo de 1%) e 2,1% (erro máximo de 10%). Com estes resultados, conclui-se que a recuperação de energia potencial a partir da seção de choque diferencial usando o método de Firsov é muito eficiente, sobretudo devido à baixa sensibilidade do algoritmo frente aos erros experimentais.

Tabela 4.2: Construção de $\chi(b)$ a partir de dados simulados da seção de choque diferencial, sendo b o parâmetro de impacto calculado e o erro percentual relativo referente ao valor original desta propriedade.

χ	sem erro		erro de 1%		erro de 10%	
	b	<i>erro</i>	b	<i>erro</i>	b	<i>erro</i>
3,1416	0,0000	0,00	0,0000	0,00	0,0000	0,00
2,9887	0,0977	2,37	0,0977	2,33	0,0976	2,47
2,8359	0,1989	0,58	0,1993	0,33	0,2019	0,93
2,6830	0,2992	0,25	0,3003	0,11	0,3054	1,78
2,5301	0,3994	0,14	0,4009	0,23	0,4054	1,33
2,3772	0,4995	0,09	0,5012	0,25	0,5013	0,25
2,2243	0,5996	0,06	0,6018	0,30	0,6010	0,17
2,0716	0,6997	0,05	0,7020	0,28	0,7039	0,55
1,9189	0,7995	0,06	0,8019	0,24	0,8040	0,49
1,7666	0,8994	0,06	0,9021	0,24	0,9030	0,33
1,6147	0,9995	0,05	1,0019	0,19	1,0053	0,53
1,4636	1,0995	0,05	1,1009	0,08	1,1083	0,75
1,3138	1,1998	0,02	1,2008	0,07	1,2045	0,37
1,1656	1,3001	0,01	1,3015	0,12	1,2976	0,19
1,0201	1,4001	0,01	1,4020	0,14	1,3900	0,72
0,8782	1,5001	0,01	1,5017	0,11	1,4822	1,20
0,7414	1,6003	0,02	1,6013	0,08	1,5830	1,07
0,6115	1,7006	0,03	1,7017	0,10	1,6943	0,33
0,4908	1,8005	0,03	1,8018	0,10	1,7989	0,06
0,3815	1,9005	0,03	1,9023	0,12	1,8984	0,08
0,2858	2,0009	0,05	2,0038	0,19	1,9957	0,21
0,2056	2,1007	0,03	2,1033	0,16	2,0902	0,47
0,1413	2,2009	0,04	2,2027	0,12	2,1863	0,63
0,0923	2,3029	0,13	2,3054	0,23	2,2917	0,36
0,0569	2,4020	0,08	2,4044	0,18	2,3992	0,03
0,0324	2,5029	0,12	2,5047	0,19	2,5001	0,00
0,0164	2,6630	2,36	2,6655	2,46	2,6458	1,73
0,0064	2,7444	1,62	2,7473	1,72	2,7300	1,20

Tabela 4.3: Inversão do potencial a partir dos dados simulados para uma energia de 0.4 eV.

Sem erro			1 %			10 %		
$r / \text{Å}$	$E_p(r) / \text{meV}$	erro	$r / \text{Å}$	$E_p(r) / \text{meV}$	erro	$r / \text{Å}$	$E_p(r) / \text{meV}$	erro
1,543	393,286	0,352	1,543	393,284	0,478	1,539	402,101	2,201
1,555	373,562	0,129	1,556	373,618	0,013	1,558	369,585	1,101
1,575	342,019	0,018	1,576	342,055	0,212	1,582	342,470	2,907
1,604	300,603	0,008	1,605	300,635	0,132	1,612	301,561	3,900
1,644	252,028	0,098	1,644	252,057	0,182	1,650	253,239	3,710
1,695	199,661	0,253	1,695	199,647	0,218	1,699	200,489	2,304
1,761	147,357	0,362	1,761	147,002	0,192	1,765	148,374	2,743
1,845	99,345	0,521	1,845	99,221	0,212	1,845	99,279	0,356
1,951	59,556	0,701	1,950	59,484	0,478	1,950	59,384	0,166
2,081	30,746	1,206	2,081	30,759	1,269	2,081	30,625	0,626
2,237	13,130	2,623	2,237	13,182	3,115	2,237	13,257	3,844
2,412	4,242	7,251	2,413	4,288	8,536	2,413	4,363	10,640
2,602	0,859	152,948	2,602	0,865	154,581	2,603	0,908	168,486

Capítulo 5

O espalhamento quântico e semi-clássico

A física clássica se mostra ineficiente na resolução de muitos problemas do mundo atômico e molecular. Em relação ao espalhamento não é diferente. Muitos resultados obtidos experimentalmente não podem ser entendidos de forma consistente por meio de modelos clássicos, sendo necessário o uso da mecânica quântica para se obter uma melhor compreensão do problema. No entanto, o formalismo clássico pode fornecer resultados razoáveis em algumas condições.

A principal diferença entre o tratamento clássico e o quântico, é que o primeiro admite, apoiando-se na posição filosófica determinista, ser possível a previsão exata do movimento executado por um átomo, desde que sejam conhecidos a sua energia total, seu parâmetro de impacto e a superfície de potencial. Diferentemente, a abordagem quântica leva em consideração uma incerteza no movimento, em que as principais características do mesmo são determinadas conhecendo-se a função de onda que descreve o sistema.

Como nos outros sistemas quânticos, o espalhamento é estudado aplicando-se as devidas condições de contorno, conhecendo-se a forma do potencial e resolvendo a equação de Schrödinger. O formalismo na resolução da equação de Schrödinger para colisões, atômicas ou moleculares, é similar ao da resolução para o átomo de hidrogênio. As diferenças principais são o modelo de potencial utilizado e as condições de contorno. Enquanto o átomo de hidrogênio é descrito por

um potencial coulombiano, no estudo em espalhamento deve ser escolhido um potencial adequado para o sistema. Sobre as condições de contorno, no átomo de hidrogênio a função de onda na região assintótica deve ser nula por se tratar de um sistema de estados ligados. Já no espalhamento a função de onda na região assintótica não pode ser nula, pois na maioria das situações não são formados estados ligados nos choques e a onda se propaga para grandes distâncias [6].

Apesar da mecânica quântica surgir como uma alternativa viável, a teoria clássica ainda é útil e pode ser aplicada no entendimento de colisões em sistemas microscópicos. A abordagem clássica pode ser utilizada quando $\chi \gg \Delta\chi$. As condições para isso ocorrer são: o espalhamento sobre potenciais repulsivos (como exemplo o potencial coulombiano) [5], colisões de altas energias e elevadas massas atômicas ou moleculares. Essas duas últimas podem ser entendidas devido ao pequeno comprimento de onda de De Broglie encontrados nessas situações, uma vez que [6],

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (5.1)$$

Sendo h a constante de Planck, m a massa e E a energia. Há também um tratamento semi-clássico para o espalhamento, que pode ser entendido como a passagem do clássico para o quântico, conhecido como aproximação de JWKB. As abordagens quântica e semi-clássica serão apresentadas e discutidas neste capítulo, continuando a usar o sistema He-He como protótipo.

Assim como a teoria apresentada no Capítulo 3 serviu como subsídio para o estudo do problema inverso no espalhamento clássico, o conteúdo deste capítulo dará suporte para o trabalho desenvolvido no Capítulo 6, onde será estudada a análise sensitiva sobre propriedades do espalhamento quântico e semi-clássico.

5.1 Determinação da função de onda

Para a determinação da função de onda pela resolução da equação de Schrödinger, é conveniente escrevê-la na forma reduzida, fazendo as seguintes modificações [31],

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad U(r) = \frac{2\mu E_p(r)}{\hbar^2}$$

Sendo k o número de onda e μ a massa reduzida. Dessa forma a equação fica,

$$[\nabla^2 + k^2 - U(r)]\Psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.2)$$

Assim como no átomo de hidrogênio, a solução é facilitada adotando-se o sistema de coordenadas polares.

Inicialmente deve-se estabelecer as condições de contorno do problema fazendo uma análise de como deve ser a função de onda em algumas regiões específicas, tomando como referência o centro de massa. Na origem $\Psi(0) = 0$ [5], já na região assintótica existem duas situações distintas, antes da colisão, onde uma onda plana propaga-se ao longo do eixo z e logo depois do choque, quando ela adquire o formato de uma onda esférica. Se o alvo for pontual, o espalhamento ocorre de forma isotrópica, ou seja, possui a probabilidade de espalhamento igual em todas as direções e a onda espalhada é perfeitamente esférica. Como em situações reais o alvo não é pontual, a função de onda deve ser modulada por uma função angular $f(\theta)$ denominada *amplitude de espalhamento*. Portanto a solução completa para a região assintótica contendo a onda incidente e a espalhada é [49],

$$\Psi(\mathbf{r}) = e^{ikz} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (5.3)$$

A função de onda em (5.3) pode ser escrita como uma expansão em esféricos harmônicos, que formam uma base completa para a solução da componente angular. Tratando-se do espalhamento sobre um potencial de simetria esférica, a solução completa depende apenas de r e θ [6]. Portanto, a solução vetorial para (5.2), conhecida como *método das ondas parciais*, deve ser,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} A_l \psi_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (5.4)$$

sendo $P_l(\cos \theta)$ as funções de Legendre. $\psi_l(r)$ deve ser encontrada resolvendo a equação de Schrödinger radial sobre a influência de um potencial adequado, logo $U(r)$ deve ser corrigido adicionando-se o termo centrífugo, assim o potencial efetivo torna-se,

$$U_l(r) = U(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (5.5)$$

A solução ψ_l para as situações em que há somente a presença do potencial centrífugo, são as funções de Ricatti-Bessel, denominadas como j_l e g_l . Na sua forma assintótica elas são dadas por [26],

$$\tilde{j}_l = \text{sen} \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \quad (5.6)$$

$$\tilde{g}_l = \text{cos} \left(kr - \frac{\pi l}{2} \right) \quad (5.7)$$

Esse resultado é bastante importante, pois o momento angular manifesta-se na função de onda através de uma fase acumulada. Entretanto, as equação (5.6) e (5.7) são as soluções da equação de Schrödinger somente na presença do potencial centrífugo, pois na onda espalhada em situações reais surge também uma fase devido à interação com o potencial interatômico. Portanto, a função para a onda espalhada é,

$$\psi_l(r) = \text{sen} \left(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l \right) \quad (5.8)$$

Na expressão anterior foi separada a contribuição entre o potencial centrífugo e o interatômico na fase acumulada, sendo o segundo definido como *deslocamento de fase*. Tratando-se de espalhamento quântico, o deslocamento de fase é uma grandeza muito importante, por fornecer informações de como a ação do potencial característico de um sistema atômico ou molecular afeta a onda espalhada.

Para a determinação da amplitude de espalhamento $f(\theta)$ são necessárias algumas manipulações algébricas. A expressão final para esta função é,

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(2e^{im} - 1)(\cos \theta) \quad (5.9)$$

O problema agora consiste em uma forma de determinar o deslocamento de fase provocado pelo potencial. Sob algumas condições pode-se utilizar a aproximação de Born ou JWKB para encontrar a fase acumulada. Outra alternativa é o *método da fase variável* conhecido como equação de Calogero, este último fornece resultados exatos sob quaisquer condições. Os métodos para o cálculo da fase serão discutidos no decorrer do capítulo.

5.2 Método da Fase Variável

O método da fase variável foi proposto inicialmente por J.P. Morse e W.P. Allis em 1933 [50], apesar de ser mais conhecido como *equação de Calogero* devido ao livro publicado por F. Calogero [51]. O método consiste na resolução da equação de Schrödinger, em que ela é transformada de uma equação diferencial de segunda ordem para uma de primeira ordem. O método proposto por Morse e Allis é exato (a eficiência do mesmo depende da solução numérica da equação diferencial) e apresenta resultados satisfatórios para qualquer valor de momento angular e energia. Portanto, seu uso torna-se indispensável.

Segundo Morse e Allis, para potenciais com simetria esférica, a função de onda deve ser $R = A(r) \sin(kr + \delta)$ e sua derivada $dR/dr = kA(r) \cos(kr + \delta)$. Com essas condições é possível encontrar a equação diferencial de Calogero,

$$\frac{d\delta}{dr} = -\frac{1}{k}U(r) \sin^2(kr + \delta(r)) \quad (5.10)$$

No entanto, torna-se conveniente apresentar uma dedução mais detalhada, salientando os argumentos físicos utilizados na mesma, principalmente aqueles que levaram às expressões anteriores da função de onda e a sua derivada.

No deslocamento do átomo incidente, surge uma fase acumulada se houver a influência de algum potencial sobre o seu movimento. Por exemplo, se o potencial for repulsivo, a fase acumulada será negativa se comparada à onda livre. Para um potencial atrativo, ocorre o contrário, o deslocamento da fase será positivo [5]. À medida que a onda espalhada deixa de sofrer a influência da energia potencial, a sua amplitude e a sua fase passam a ser constantes. Para a dedução do método, imagina-se uma situação hipotética em que a energia potencial é dada por [26],

$$U(r) = \begin{cases} U(r), & \text{se } 0 \leq r \leq \rho, \\ 0, & \text{se } r > \rho. \end{cases}$$

E a função de onda é,

$$R(r) = \begin{cases} R(r), & \text{se } 0 \leq r \leq \rho, \\ \tilde{R}(r), & \text{se } r > \rho. \end{cases}$$

Considerando que o valor ρ possa ser variável em relação à coordenada. As derivadas das funções de onda nas duas situações anteriores, para $r < \rho$ e $r > \rho$, são respectivamente,

$$\frac{dR(r)}{dr} = \frac{dA(r)}{dr} \sin(kr + \delta(r)) + A(r) \cos(kr + \delta(r)) \left(k + \frac{d\delta(r)}{dr} \right) \quad (5.11)$$

$$\frac{d\tilde{R}(r)}{dr} = kA(r) \cos(kr + \delta(r)) \quad (5.12)$$

Sob potenciais nulos a fase e a amplitude não dependem da coordenada, logo os seus valores serão aqueles referentes no ponto exato em que $r = \rho$. Uma condição necessária é a continuidade da função de onda e sua derivada primeira nas duas regiões distintas do potencial, assim como a amplitude e a fase, ela deve possuir o mesmo valor no limite de ρ . Assim foram encontradas as funções propostas por Morse e Allis. Agora, para chegar à equação de Calogero, deve-se fazer a seguinte substituição,

$$Y(r) = \frac{1}{R(r)} \frac{dR(r)}{dr} \quad (5.13)$$

aplicando este resultado na equação de Schrödinger na forma reduzida (5.2),

$$\frac{dY(r)}{dr} + Y(r)^2 + k^2 - E_p(r) = 0 \quad (5.14)$$

em que o termo $\frac{dY(r)}{dr}$ pode ser reescrito como,

$$\frac{d}{dr}(k \cot(kr + \delta(r))) = \frac{-k^2 - k \frac{d\delta(r)}{dr}}{\sin^2(kr + \delta(r))}$$

Substituindo a função de onda e sua derivada em (5.14) e com algumas manipulações algébricas e trigonométricas, chega-se à equação diferencial de Calogero (5.10).

$$\frac{d\delta}{dr} = -\frac{1}{k} U(r) \sin^2(kr + \delta(r))$$

No trabalho de Morse e Allis, o desenvolvimento de (5.10) foi feito para $l = 0$. Entretanto, a dedução é análoga para momentos angulares diferentes de zero, fazendo a substituição pelo potencial efetivo (5.5). Outro aspecto a ser mencionado é que a fase computada pela equação de Calogero, envolve a contribuição do termo centrífugo. Para encontrar o deslocamento de

fase, proveniente apenas da ação do potencial interatômico, soma-se o termo $\pi l/2$ ao resultado encontrado.

A condição inicial para a resolução numérica do método é feita escolhendo-se um valor de r anterior ao ponto de retorno de clássico. Deve-se fazer isso pois a função de onda não é nula na região classicamente proibida. Nesse ponto a fase deve ser igual a $-kr$. Esse valor pode ser explicado imaginando-se o choque da onda contra uma barreira, assim a fase em relação à onda incidente deve possuir essa quantidade.

5.3 Aproximação de Born

Uma forma bastante conhecida de determinar o deslocamento de fase é através da aproximação de Born. Na referência [5] ela foi deduzida usando-se o teorema de Green. Para situações com $l = 0$ (momento angular nulo), a aproximação é facilmente encontrada a partir da equação de Calogero. Para momentos angulares nulos a fase proveniente do potencial interatômico é igual a fase do potencial efetivo, ou seja, $\eta_l = \delta$, logo se δ é muito pequena a equação (5.10) resume-se a,

$$\eta_l = - \int \frac{1}{k} V(r) \sin^2(kr) \quad (5.15)$$

Que é a aproximação de Born para momentos angulares nulos. O cálculo para momentos angulares não nulos, pode ser feito partindo das equações de Schrödinger sobre a influência do potencial efetivo e do centrífugo [31], tais equações são respectivamente,

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{d\psi_l}{dr} \right) + \left(k^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \psi_l = 0 \quad (5.16)$$

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{d\psi_l}{dr} \right) + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) \psi_l = 0 \quad (5.17)$$

A solução de (5.16) é dada pela expressão (5.8). Já as soluções de (5.17) são as funções de Ricatti-Bessell, dadas por (5.6) e (5.7). Para o desenvolvimento será escolhida a primeira das funções de Ricatti-Bessell. Multiplicando (5.16) por \tilde{j}_l e (5.17) por ψ e subtraindo os resultados,

$$\frac{d}{dr} \left(\tilde{j}_l(kr) \frac{d\psi_l(kr)}{dr} - \psi_l(kr) \frac{d\tilde{j}_l(kr)}{dr} \right) = V(r) \tilde{j}_l(kr) \psi_l(kr) \quad (5.18)$$

Como $d\psi/dr = \cos(kr - \eta + l\pi/2)$ e $d\tilde{j}_l/dr = \cos(kr - l\pi/2)$, substituindo estas derivadas na equação (5.18) e utilizando a identidade trigonométrica $\sin(x - y) = \sin(x) \cos(y) - \cos(x) \sin(y)$,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} k \sin(\eta_l) &= -V(r) \tilde{j}_l(kr) \psi_l(kr) \\ \text{sen } \eta_l &= - \int \frac{V(r)}{k} \tilde{j}_l(kr) \psi_l(kr) dr \end{aligned} \quad (5.19)$$

Assim como a equação de Calogero, a equação acima também é exata para o cálculo da fase. Para chegar à aproximação de Born, considera-se que a influência do potencial intermolecular no sistema é muito pequena, com isso a solução são as funções de Ricatti-Bessel $\tilde{j}_l(kr)$, logo $\tilde{j}_l(kr) \approx \psi_l(kr)$ e $\sin \eta \approx \eta$. Portanto a equação (5.19) torna-se,

$$\eta_l = - \int \frac{V(r)}{k} \tilde{j}_l^2(kr) dr \quad (5.20)$$

Que é a aproximação de Born para qualquer valor de momento angular. Tal aproximação é válida quando a fase acumulada pela ação do potencial intermolecular é muito pequena, isto acontece para colisões envolvendo grandes energias e grandes momentos angulares.

5.4 Aproximação JWKB

Como mencionado, existem algumas condições em que o tratamento clássico fornece resultados satisfatórios para descrição de colisões em sistemas macroscópicos, em outros torna-se

necessário uma abordagem quântica para um melhor entendimento. No entanto existe um formalismo semi-clássico, que pode ser entendido como a passagem da teoria quântica para a clássica [49], conhecido como aproximação de JWKB. Este termo é uma abreviação dos autores do método: Jeffreys, Wentzel, Kramer e Brillouin [6]. Neste formalismo tanto a ação quanto o momento do sistema são descritos pela mecânica clássica [52].

A determinação da função de onda semi-clássica pode ser encontrada a partir da equação radial de Schrödinger [5, 6],

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{p^2(r)}{\hbar} \right) \psi(r) = 0 \quad (5.21)$$

Sendo $p^2(r) = 2m(E - E_p(r))$. Uma possível solução para a equação acima é,

$$\psi(r) = e^{iS(r)/\hbar} \quad (5.22)$$

em que $S(r)$ é a ação. Substituindo a solução em (5.21) onde a ação é derivada em relação à coordenada,

$$-(S')^2 + i\hbar(S'') + p^2(r) = 0 \quad (5.23)$$

Como na dinâmica clássica o momento é a derivada da ação em relação à coordenada. A expressão anterior pode ser entendida como uma equação do movimento clássico, com exceção do termo $i\hbar(S'')$. Se S for expandido em termos de \hbar , então,

$$S = S_0 + \hbar S_1 + \frac{\hbar^2}{2} S_2 + \dots \quad (5.24)$$

Pode-se perceber que a aproximação de JWKB trata de uma perturbação em 1^a ordem, em que o sistema não perturbado é o descrito pela mecânica clássica. Substituindo (5.24) em (5.23) e

agrupando os termos de acordo com a dependência em \hbar , os termos independentes são $(S'_0)^2 = p^2(r)$ e os termos com dependência linear $2S'_0S'_1 - iS''_0 = 0$. Dessa forma,

$$S'_1 = \frac{ip'(r)}{2p(r)} = \frac{i}{2} \frac{d}{dr} \ln p(r) \quad (5.25)$$

Como S_0 já era conhecido, a função de onda semi-clássica em primeira ordem pode ser determinada,

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \exp\left(\pm \frac{i}{\hbar} \int p(r) dr\right) \quad (5.26)$$

A aproximação de JWKB é válida para os casos onde $i\hbar(S'') \ll (S')^2$, ou seja,

$$\frac{d}{dr} \left(\frac{\hbar}{p(r)} \right) \ll 1 \quad (5.27)$$

Este resultado implica que o comprimento de onda de de Broglie deve variar suavemente com a coordenada, dessa forma a aproximação é válida tanto na região classicamente acessível quanto na proibida, mas falha no ponto de retorno clássico, em que o momento varia abruptamente. Portanto deve ser feita uma correção considerando que nesse ponto o potencial varia de forma linear com a coordenada, neste caso ele torna-se $E_p(r) = E - \gamma(r - a)$, sendo γ um coeficiente angular arbitrário e a o ponto de retorno clássico. Substituindo o novo potencial na equação de Schrödinger,

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \gamma(r - a) \right) \psi(r) = 0 \quad (5.28)$$

Essa equação diferencial possui solução analítica que são as funções de Airy, sendo que apenas umas delas é finita para qualquer valor real. A solução assintótica para as funções de Airy é,

$$\text{Ai}(\infty) = \pi^{1/2} (-z)^{-1/4} \sin \left[\frac{2}{3} (-z)^{3/2} + \frac{\pi}{4} \right] \quad (5.29)$$

Sendo,

$$z = -\left(\frac{2\mu\gamma}{\hbar^2}\right)^{1/3}(r - a)$$

Após algumas operações algébricas, chega-se a função de onda da aproximação de JWKB,

$$\psi(r) = C(p(r))^{-1/2} \text{sen} \left[\int_{a_l}^{\infty} \frac{p(r)}{\hbar} dr + \frac{\pi}{4} \right] \quad (5.30)$$

sendo a_l o ponto de retorno clássico. No problema o momento é função da coordenada, logo ele varia com a energia potencial e o potencial centrífugo, assim, ele pode ser escrito como

$$p_l(r)/\hbar = \left[k^2 - U(r) + \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2} \right]^{1/2} \quad (5.31)$$

O potencial centrífugo para a aproximação JWKB difere do utilizado na abordagem quântica. Essa substituição é conhecida como correção de Langer [5]. A expressão para o cálculo do deslocamento de fase pelo método JWKB é encontrada igualando-se o argumentos de (5.8) com o de (5.30),

$$\begin{aligned} kr - \frac{l\pi}{2} + \eta_l &= \frac{1}{\hbar} \int_{a_l}^{\infty} p_l(r) dr + \frac{\pi}{4} \\ \eta_l &= \int_{a_l}^{\infty} \left(\frac{p_l(r)}{\hbar} - k \right) dr - ka_l + \frac{l + \frac{1}{2}}{2} \pi \end{aligned} \quad (5.32)$$

É importante ressaltar que o formalismo apresentado nesta seção admite somente um ponto de retorno clássico no potencial efetivo. Para situações com mais pontos de retorno, torna-se necessário uma outra abordagem para a solução do problema, o que não será discutido neste trabalho.

5.5 Comparação entre os métodos

Usando o potencial de interação de Varandas foi calculada a fase em função do momento angular utilizando os três métodos discutidos neste capítulo (método da fase variável, aproximação

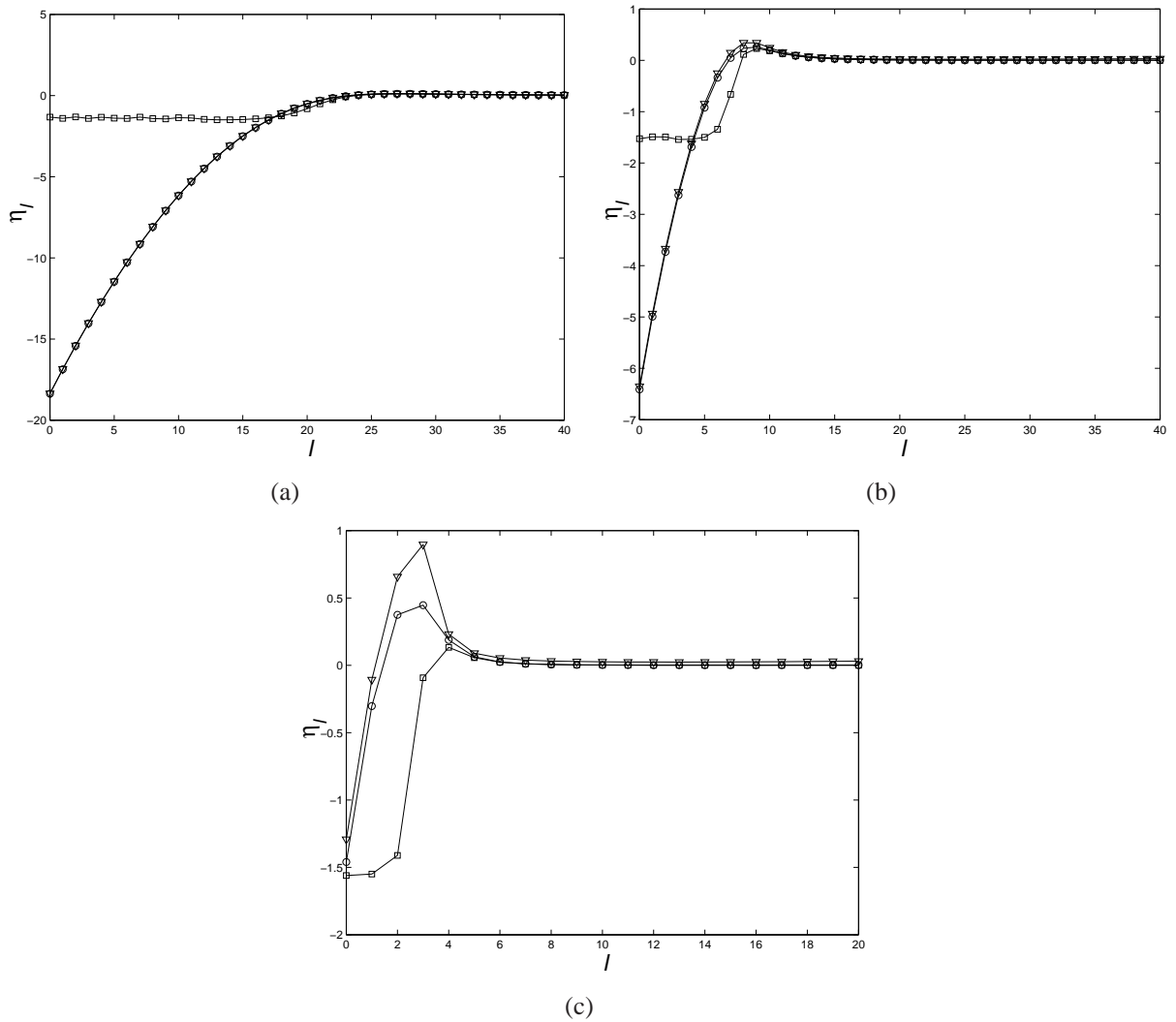


Figura 5.1: Cálculo da fase para o sistema He-He utilizando diferentes metodologias. As fases foram obtidas pela: equação de Calogero (círculos); aproximação de Born (quadrados); aproximação de JWKB (triângulos). As energias de colisão são (a) 0,1 eV, (b) 0,01 eV e (c) 0,001 eV.

de Born e aproximação de JWKB). Os resultados encontram-se na figura (5.1). A equação de Calogero foi integrada de 1,5 Å até 10000 Å. Foi necessário a integração para grandes valores da coordenada, pois para grandes valores de momento angular, o potencial efetivo converge muito lentamente. A equação diferencial foi resolvida com o método de Runge-Kutta [47] de 4ª e 6ª

ordem com passo variável. As integrais das aproximações de Born e JWKB foram resolvidas utilizando a quadratura de Gauss-Legendre [29].

Pelas figuras em (5.1) pode-se confirmar as limitações dos métodos aproximados sob algumas condições. A aproximação de Born como esperado, é válida somente para grandes valores de momento angular. Para pequenos valores de l o choque é quase frontal e a energia potencial influencia consideravelmente a fase acumulada.

A princípio a aproximação de JWKB deveria ser válida para átomos com grandes massas, como o iodo, devido ao seu pequeno comprimento de onda [6]. No entanto, o hélio é um átomo com massa bastante pequena, e pode-se observar que os resultados são excelentes, sobretudo para maiores valores de energia. Esse comportamento pode ser explicado usando a condição dada em (5.27), ou seja, o comprimento de onda deve variar pouco com a coordenada. Como D_e do He-He é muito pequeno, essa variação também será pequena durante o processo de colisão, o único caso em que a variação será intensa é no ponto de retorno clássico, mas nesta situação foi feita a correção com as funções de Airy, como apresentado anteriormente.

Os resultados para JWKB não foram satisfatórios apenas para o espalhamento com energia igual a 0,001 eV como pode ser observado na figura 5.1(c). Apesar de possuir apenas um ponto de retorno clássico com essa energia de colisão (figura 5.2), o seu valor é muito próximo ao de $D_e \approx 0,001$ eV, logo a função de onda varia consideravelmente com a coordenada, e consequentemente, invalidando a aproximação de JWKB.

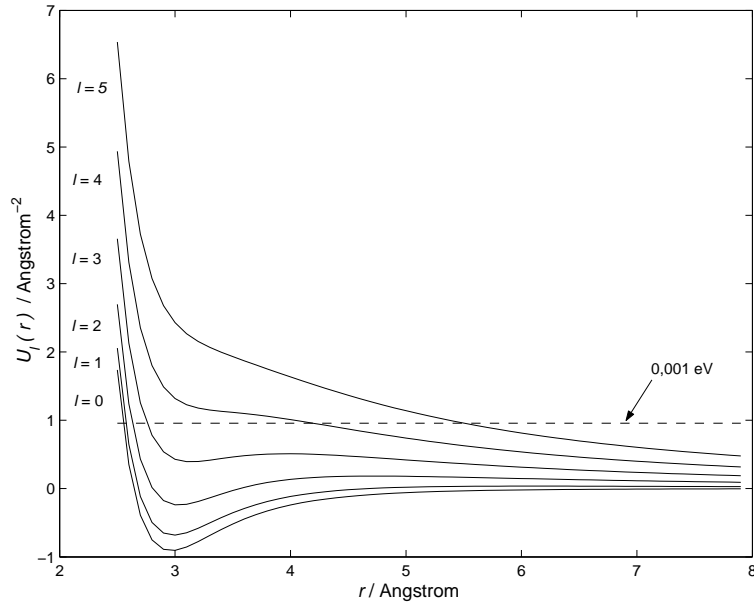


Figura 5.2: Potenciais efetivos para diferentes valores de momento angular.

5.6 Teorema de Levinson

Uma aplicação bastante útil e simples para o deslocamento de fase é o teorema de Levinson, que fornece o número de estados ligados N_l que um sistema pode suportar para um dado valor de l , quando a energia de colisão tende a zero [5, 6],

$$\eta_l(0) = N_l \pi \quad (5.33)$$

Dessa forma N_l é múltiplo de π . O interessante do teorema é a conexão feita entre o contínuo e o discreto, ou seja, a partir do espalhamento quântico, onde não há a quantização da energia, podem ser determinados os níveis discretos de energia. As fases calculadas pela aproximações de Born e JWKB não são adequadas no uso do teorema de Levinson, por não apresentarem resultados satisfatórios para baixos valores de energia, portanto deve-se usar a equação de Calogero, que fornece bons resultados nestas condições.

Calculando a fase pela equação de Calogero e aplicando o teorema (5.33) aos potenciais apresentados no Capítulo 1, constata-se que quase todos prevêm um estado ligado com $l = 0$. A exceção foi o modelo proposto por Tang e Toennies que não detectou nenhum estado ligado. Para valores maiores de momento angular todos os potenciais forneceram $N_l = 0$. Experimentalmente foi detectado que o He_2 apresenta um estado ligado para $l = 0$ e nenhum para $l \neq 0$ [16]. Portanto, conclui-se que o potencial de Tang e Toennies não é adequado na descrição deste sistema referente à propriedade discutida.

5.7 Seção de choque quântica

A seção de choque pode ser definida também como a razão entre a corrente que atinge o detector em uma dada direção e o fluxo incidente [6], Sendo a primeira definida como o número de átomos por unidade de tempo que chegam ao detector e a segunda o número de átomos que atravessam uma área definida em um intervalo de tempo. Esta definição dada agora será usada para deduzir uma expressão quântica para a seção de choque diferencial. A expressão quântica para a densidade de corrente é dada por [53],

$$\vec{j} = -\frac{i\hbar}{2\mu}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \quad (5.34)$$

Substituindo as função de onda incidente e espalhada na expressão anterior, são obtidos os resultados das densidades de corrente das mesmas, que são respectivamente,

$$J_{inc}^{\vec{}} = \frac{k\hbar}{\mu}$$

$$J_{esp}^{\vec{}} = \frac{k\hbar}{\mu r^2} |f(\theta)|^2$$

A probabilidade do átomo espalhado passar por uma dada região é encontrada multiplicando a densidade de corrente por um elemento infinitesimal de área $dA = r^2 d\omega$ [49]. Tal probabilidade dividida pela densidade de corrente incidente é a seção de choque diferencial,

$$d\sigma = \frac{\vec{J}_{esp}}{\vec{J}_{inc}} dA$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \quad (5.35)$$

Portanto a probabilidade de encontrar um átomo espalhado em uma dada direção é simplesmente o quadrado da amplitude de espalhamento. Na seção 5.1 foi dada a expressão para a amplitude de espalhamento.

Sobre a seção de choque total, ela pode ser encontrada fazendo-se a integração sobre todos os ângulos,

$$\sigma = \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \text{sen}(\theta) d\theta$$

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1) \text{sen}^2(\eta_l) \quad (5.36)$$

A seção de choque total para partículas idênticas tem uma ligeira modificação. Se as partículas obedecerem a estatística de Bose, como no caso do He^4 , são levados em consideração somente os momentos angulares pares para o cálculo [54].

A seção de choque total para o sistema He-He, descrita pelo potencial de Varandas, foi calculada utilizando os diferentes métodos para a determinação da fase. Os resultados encontram-se na figura 5.3. Como pode ser observado, mais uma vez a aproximação de Born se mostra totalmente inadequada no cálculo, devido aos resultados ruins obtidos na determinação da fase para pequenos valores de l . Em relação à aproximação de JWKB, ela se mostrou bastante eficiente para o cálculo dessa propriedade, como pode ser observado comparando o resultado com o valor exato.

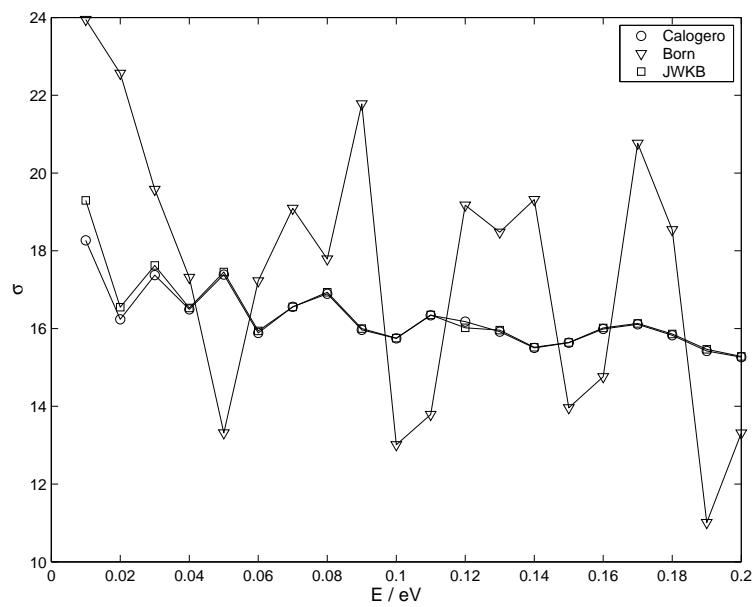


Figura 5.3: Seção de choque total em função da energia de colisão para o He-He. A fase utilizada em (5.36) foi calculada pelos diferentes métodos descritos neste capítulo.

5.8 Matriz de espalhamento

As funções de Ricatti-Bessell podem ser escritas como uma combinação linear, de tal forma que elas se adequem as funções de Hankel [26],

$$\begin{aligned}u_l^+ &= g_l + i f_l \\u_l^- &= g_l - i f_l\end{aligned}\tag{5.37}$$

Sendo u_l^+ e u_l^- respectivamente a onda incidente e espalhada. Fazendo uma combinação linear das duas funções de Hankel,

$$u_l = \alpha u_l^- - \beta u_l^+\tag{5.38}$$

Com α e β sendo a amplitude dessas ondas. Define-se como matriz de espalhamento a razão das amplitudes $S_l = \beta/\alpha$. Para o espalhamento elástico ela é uma matriz com apenas um elemento e para colisões inelásticas, ela envolve os diferentes estados com as respectivas probabilidades de acoplamento. Substituindo a matriz de espalhamento em (5.38),

$$u_l = u_l^- - S_l u_l^+\tag{5.39}$$

Como a matriz de espalhamento representa a razão de fluxo, a normalização da função de onda total não é relevante, podendo ser considerada como unitária. A função u_l pode ser escrita explicitamente em termos das funções de Ricatti-Bessel a partir da definição de uma nova variável, a matriz K . Com esta substituição (5.39) torna-se,

$$u_l = f_l + K g_l\tag{5.40}$$

A relação entre as matrizes K e S é dada por,

$$K = \frac{1 - S_l}{i(1 + S_l)} \quad (5.41)$$

Para fins práticos a matriz K é calculada antes da matriz S , assim após algumas manipulações algébricas, a matriz S pode ser escrita em termos da K ,

$$\begin{aligned} S_l &= \frac{1 + iK_l}{1 - iK_l} \\ &= \frac{1 - K_l^2}{1 + K_l^2} + i \frac{2K_l}{1 + K_l^2} \end{aligned} \quad (5.42)$$

Com isso são separadas as partes real e imaginária da matriz S . Essa propriedade pode ser definida também como,

$$S_l = e^{2i\eta} \quad (5.43)$$

Para obtenção da fase pode-se escrever (5.43) na forma trigonométrica, $S_l = \cos(2\eta_l) + i\sin(2\eta_l)$, assim o deslocamento de fase será,

$$\eta_l = \frac{1}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left(\frac{\operatorname{imag}(S_l)}{\operatorname{real}(S_l)} \right) \quad (5.44)$$

Sendo as partes reais e imaginárias dadas respectivamente pelo primeiro e segundo termo em (5.42). Surge um problema na determinação da fase a partir da matriz de espalhamento. Como a imagem da função arco-tangente é apenas de $-\pi/2$ à $+\pi/2$, para situações em que a fase fica fora deste limite, seu valor não pode ser determinado exatamente.

A definição da matriz S_l é de grande importância no espalhamento quântico, especialmente por simplificar o formalismo no estudo de colisões inelásticas. Ela é a propriedade encontrada quando deseja-se determinar as propriedades do espalhamento propagando o método renormalizado de Numerov, como será visto na próxima seção.

5.9 Método Renormalizado de Numerov

Uma forma de resolver numericamente a equação de Schrödinger unidimensional para qualquer potencial é usando o método de Numerov [55]. Tomando a equação (5.2) e fazendo as seguintes substituições [26]

$$Q(r) = k^2 - U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}$$

$$u(r) = \psi(r)/r$$

a equação de Schrödinger torna-se,

$$\left(\frac{d}{dr^2}\right)u(r) + Q(r)u(r) = 0 \quad (5.45)$$

A solução numérica dessa equação pode ser encontrada somando $\psi(r+h)$ com $\psi(r-h)$ e fazendo a expansão em Taylor. Se os termos maiores ou iguais a h^6 forem desconsiderados, a expressão geral para o método de Numerov torna-se,

$$[1 - T(r+h)]\psi(r+h) - [2 + 10T(r)]\psi(r) + [1 - T(r-h)]\psi(r-h) = 0 \quad (5.46)$$

sendo $T(r) = -h^2Q(r)/12$. Doravante será adotada a notação em que $u_n = u(r_0 + nh)$ e de forma similar para as demais funções dependentes de r , então,

$$u_{n-1} = u(r_0 - h)$$

$$u_n = u(r_0)$$

$$u_{n+1} = u(r_0 + h)$$

O método renormalizado de Numerov é obtido fazendo-se duas transformações em relação ao método original [56],

$$F_n = [1 - T_n]u_n \quad (5.47)$$

$$R_n = F_{n+1}F_n^{-1} \quad (5.48)$$

Assim a expressão geral para a propagação do método renormalizado de Numerov torna-se,

$$R_n = (1 - T_n)^{-1}(2 + 10T_n) - R_{n-1}^{-1} \quad (5.49)$$

Pela relação de recorrência estabelecida em (5.47), sabendo-se o valor de R_{n-1} é possível encontrar R_n . A determinação do valor de R_0 para a propagação deve ser $R(r_0) = \infty$, pois $u(r_0) = 0$ e $\psi(r_1) \neq 0$.

Podem ser destacadas duas vantagens do método renormalizado de Numerov em relação ao da equação (5.46). Primeiro, no método de Numerov é necessário o estabelecimento de duas quantidades iniciais para a sua propagação, no caso T_{n-1} e T_n , já no renormalizado é necessário estabelecer um único valor de R_n . Mas o principal benefício é o fato de R_n ser calculado como $F_{n+1}F_n^{-1}$, dessa forma a função varia suavemente o que facilita bastante no procedimento computacional.

O método renormalizado de Numerov pode ser aplicado no espalhamento quântico resolvendo-se normalmente (5.49). A propagação deve ser feita até um valor da coordenada em que o potencial interatômico passa a ser desprezível, denominado como R_{max} . A partir desse ponto a solução é a combinação linear das funções de Ricatti-Bessell dada por (5.40). Como a função de onda e a sua derivada primeira devem ser contínuas em um ponto, surge uma fase acumulada referente ao potencial interatômico nas funções de Ricatti-Bessel.

A solução para valores maiores que R_{max} pode ser encontrada combinando a equação (5.40) com a definição em (5.48),

$$F_n = J_n + N_n K \quad (5.50)$$

sendo $J_n = (1 - T_n)j_l$ e $N_n = (1 - T_n)g_l$. Portanto, a matriz K pode ser facilmente encontrada usando a relação em (5.48),

$$K = (R_n N_n - N_{n+1})^{-1} (R_n J_n - J_{n+1}) \quad (5.51)$$

Sabendo-se a matriz K , pode-se encontrar a parte real e imaginária da matriz de espalhamento usando (5.42). Com a matriz S é possível calcular por exemplo, a seção de choque total retirando a fase de (5.44). A ambiguidade da fase não interfere no cálculo dessa propriedade, uma vez que $\text{sen}^2(-\pi/2 + \eta) = \text{sen}^2(\pi/2 + \eta)$.

O cálculo da seção de choque total para o He-He usando o método renormalizado de Numerov encontra-se na figura 5.4, que foi comparada com os resultados obtidos com a equação de Calogero.

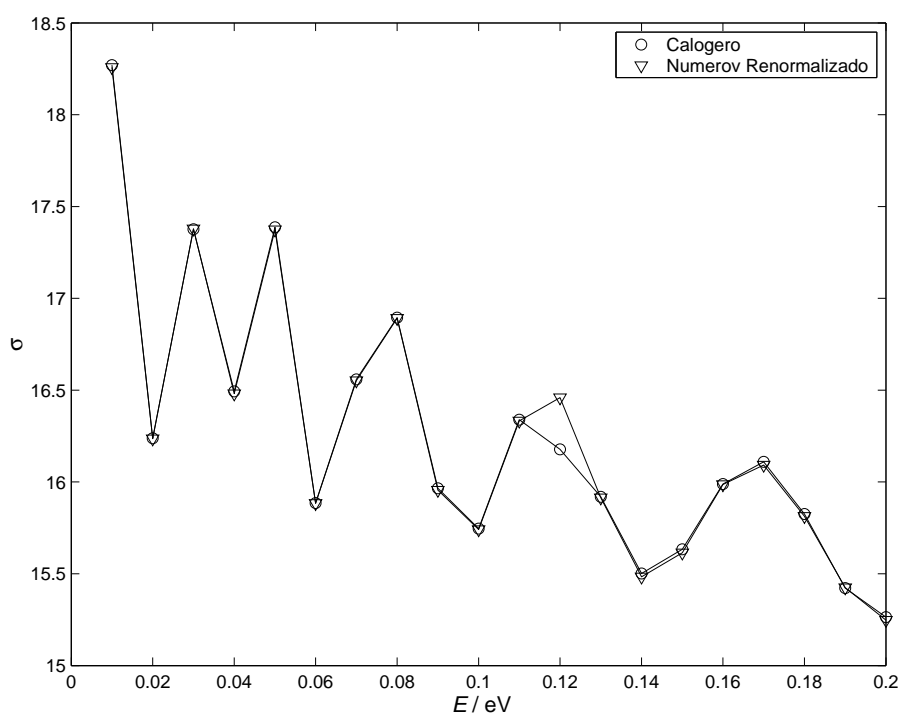


Figura 5.4: Seção de choque total propagada pelo método renormalizado de Numerov em função da energia. Os resultados são comparados aos obtidos utilizando a equação de Calogero.

Capítulo 6

Análise sensitiva em propriedades do espalhamento quântico e semi-clássico

Grande parte dos problemas em ciência, passíveis de modelagem teórica, podem ser descritos por equações do tipo, $K(f) = g$. A quantidade g é um conjunto de parâmetros externos do sistema em estudo, podendo ser dados experimentais ou um resultado teórico. A grandeza f representa os dados de entrada do modelamento, muitas vezes inacessíveis por medidas diretas e por sua vez, K é a equação que descreve o processo em estudo [57]. Tomando um exemplo no espalhamento clássico, a seção de choque diferencial seria representada por g enquanto a energia potencial seria a grandeza f . Já a quantidade K seria representada por dois passos, o primeiro seria a transformada integral que fornece o ângulo de espalhamento a partir do potencial, enquanto o segundo, é a relação que fornece a seção de choque a partir do ângulo.

Potenciais diferentes irão fornecer resultados diferentes e nesse contexto pode-se perguntar quão precisa terá de ser a energia para que o resultado esteja dentro do erro experimental. Ou seja, de quanto a seção de choque seria afetada por uma pequena mudança na energia potencial? Esse tipo de problema, que tem uma aplicação bastante geral, é assunto da análise sensitiva, que é uma técnica numérica que possibilita formalmente a quantificação da variação de g em relação

a f . Uma aplicação importante dessa abordagem seria na avaliação da perda de informação, inerente ao cálculo de qualquer propriedade. Na determinação de uma grandeza macroscópica a partir de outra microscópica, uma série de passos devem ser seguidos. Durante esse processo de modelamento as informações microscópicas sobre cada ente constituinte do sistema, são perdidas e preteridas a favor de uma manifestação global. Essa perda pode ser quantificada avaliando a sensibilidade do processo [58].

Tradicionalmente, a análise sensitiva possui ampla aplicação nos campos da engenharia, sobretudo na otimização de processos [59]. Entretanto o seu emprego na química vem crescendo recentemente em diferentes áreas, como termodinâmica [60-63], cinética química [38] e dinâmica [64]. Especificamente em espalhamento, H. Rabitz e colaboradores desenvolveram nas décadas de 80 e 90 vários trabalhos abordando o assunto [65-68].

Neste capítulo será avaliada a sensibilidade do número de estados ligados frente aos parâmetros dos potenciais apresentados no Capítulo 1. Além disso será feita a análise sensitiva da fase e da seção de choque total em relação aos parâmetros do potencial de Varandas.

6.1 Formulação matemática

A análise sensitiva de um sistema pode ser procedida de duas formas, na forma paramétrica ou funcional [58]. Na primeira, são avaliados como a variação nos parâmetros p_i , que não dependem de outras variáveis, afetam no valor de uma propriedade calculada Q . A análise sensitiva paramétrica pode ser generalizada em uma expansão de Taylor [63],

$$\delta Q = \sum_i^N \frac{\delta Q}{\delta p_i} \delta p_i + \sum_i^N \sum_j^N \frac{\delta^2 Q}{\delta p_i \delta p_j} \delta p_i \delta p_j + \dots \quad (6.1)$$

sendo N o número de parâmetros do modelo. O primeiro e segundo termo da expansão correspondem respectivamente aos coeficientes de sensibilidade de primeira e segunda ordem. Espe-

cificamente para o espalhamento, as propriedades p_i poderiam ser parâmetros do potencial, já a propriedade Q poderia ser qualquer uma que foi apresentada neste trabalho, por exemplo, o ângulo de espalhamento ou o deslocamento de fase. Entretanto, tem-se o costume de escolher propriedades que possam ser medidas experimentalmente para avaliação da sensibilidade, por exemplo, a seção de choque.

Na outra forma de análise sensitiva, a funcional, em vez de variar separadamente parâmetros independentes para a avaliação da sensibilidade, são variadas funções dependentes de outras variáveis. A sensibilidade na forma funcional pode ser representada por [60],

$$\delta Q(f(x)) = \int \frac{\delta Q(f(x))}{\delta f(x)} dx \quad (6.2)$$

Para o exemplo do espalhamento, a função $f(x)$ pode ser a superfície de energia potencial $E_p(r)$ que é dependente da coordenada.

6.2 Análise sensitiva paramétrica em relação aos estados ligados

No capítulo anterior foi visto que, aplicando-se o teorema de Levinson nos potenciais dados no Capítulo 2 todos, exceto o de Tang e Toennies, forneceram um estado ligado para o sistema hélio-hélio com momento angular igual a zero. Portanto, quanto é necessário variar os parâmetros do potencial de Tang e Toennies para que o primeiro estado ligado apareça? Em relação aos demais potenciais, sobre quais condições paramétricas não existe estado ligado, ou surge o segundo estado ligado para sistema hélio-hélio?

Uma alternativa para a solução de tais questionamentos é fazer a análise sensitiva paramétrica do sistema. Nesse caso foram feitas variações nos parâmetros de cada potencial buscando avaliar como os estados ligados previstos pelo teorema de Levinson são afetados com essas mudanças.

Os resultados estão dispostos na tabela 6.1, onde são apresentadas as variações percentuais necessárias para que não exista estado ligado, ou surja o segundo estado. Em todas as situações admitiu-se que $l = 0$. Como o modelo de Tang e Toennies não prevê estado ligado, as variações nos seus parâmetros foram feitas visando o seu surgimento.

Alguns parâmetros são poucos sensíveis e influenciam muito pouco na ocorrência dessa propriedade. Portanto, aqueles que necessitam de uma variação maior que 30% não foram apresentados na tabela 6.1. Entre estes estão os coeficientes de dispersão (C_n) com n maior que 10.

Tabela 6.1: Alteração paramétrica percentual necessária para o desaparecimento do estado ligado do sistema hélio-hélio para diferentes potenciais.

Jarzen e Aziz		TT		Jeziorska et.al		Varandas	
A	+5,24%	A	-0,89% ¹	β	-0,304%	α_0	-9,48%
α	-0,54%	b	+0,07% ¹		+26,5% ²	α_1	+6,78%
β	-3,13%	C_6	+0,47% ¹	b	-3,51 %	β_0	-9,64%
δ	-2,98%	C_8	+2,02% ¹	B'	-23,6%	β_1	+12,7%
C_6	-2,41%	C_{10}	+6,09% ¹	D	-4,16%	ρ	+3,34%
C_8	-11,8%			C_6	-2,33%	C_6	-2,13%
p_1	-2,41%			C_8	-10,6%	C_8	-9,65%
						D	+4.10%
						γ	+4.03%
						r_e	+0.30%

¹Variação necessária para surgimento do primeiro estado ligado.

²Variação necessária para surgimento do segundo estado ligado.

Observando os resultados, percebe-se que os mais sensíveis são os coeficientes presentes nas partes exponenciais dos potenciais, como o β do potencial de Jeziorska et.al. e o γ do modelo de Varandas. Esses resultados são esperados, uma vez que em funções exponenciais pequenas mudanças fornecem grandes variações no valor total da função. Sobre a sensibilidade dos coeficientes de dispersão, observa-se que são bastante parecidas para os casos em que o modelo que

descreve o sistema possui um estado ligado, sobretudo nos primeiros coeficientes C_6 e C_8 , em que a diferença de sensibilidade em relação aos modelos é inferior a 0,3% para o C_6 e 2,3% para o coeficiente com C_8 . Um fato interessante é a sensibilidade do r_e do potencial de Varandas, que indica o valor da coordenada no equilíbrio. A presença do estado ligado é extramente sensível em relação a esse parâmetro, que também está presente em função exponencial. Com isso a posição de menor energia influenciará consideravelmente no número de possíveis estados ligados.

Com esses resultados, pode-se concluir de que a parte repulsiva do potencial, onde estão presentes as funções exponenciais dos modelos, exercem grande influência na existência ou não dos estados ligados.

6.3 Sensibilidade da seção de choque total

Para proceder a análise sensitiva paramétrica da seção de choque total, foi feita uma pequena variação em cada parâmetro do potencial de Varandas, especificamente um aumento de 0,1%, e calculou-se a derivada,

$$\frac{\delta\sigma}{\delta p_i} = \frac{\tilde{\sigma} - \sigma}{1 \times 10^{-3}} \quad (6.3)$$

sendo $\tilde{\sigma}$ a seção de choque calculada variando p_i e σ a propriedade calculada sem a variação. Para os cálculos foram utilizados a aproximação de JWKB e o método renormalizado de Numerov. Foram escolhidas estas duas metodologias por possuírem um menor custo computacional se comparados ao método da fase variável. A equação de Calogero apresenta por volta do dobro do custo em relação aos outros dois métodos. Além disso a aproximação de JWKB apresentou bons resultados no cálculo da seção de choque total. A análise sensitiva paramétrica da propriedade em estudo pode ser conferida nas figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4.

Especificamente, a figura 6.1 apresenta os resultados da sensibilidade da seção de choque em relação aos coeficientes de dispersão C_n . São apresentados os dados somente para os parâmetros C_6 , C_8 , C_{10} . Em relação aos demais coeficientes de dispersão, com $n > 10$, os seus resultados

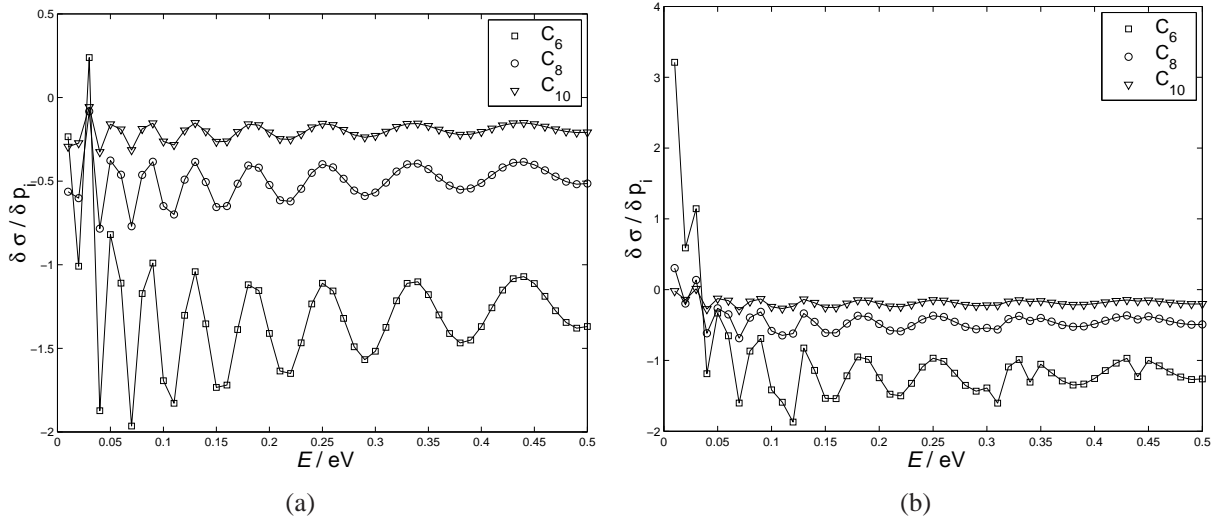


Figura 6.1: Sensibilidade da seção de choque total em relação aos coeficientes de dispersão. Seção de choque calculada pelo (a) Método renormalizado de Numerov e (b) aproximação de JWKB.

foram omitidos por perturbarem pouco a propriedade calculada. Primeiramente, observa-se uma oscilação na sensibilidade devido à presença da função seno na expressão (5.36). Comparando os resultados entre os diferentes coeficientes, percebe-se que a sensibilidade diminui com o aumento de n , isso ocorre porque C_6, C_8 e C_{10} são parâmetros de funções do tipo r^{-6} , r^{-8} e r^{-10} respectivamente. A sensibilidade deve ser negativa, pois os C_n são parâmetros do potencial de longo alcance, com isso um aumento em seus valores torna o potencial mais atrativo, e consequentemente, diminui o valor da seção de choque. Entretanto para colisões com baixa energia a parte atrativa tem grande influência sobre a intensidade de espalhamento, logo um potencial atrativo mais forte aumentará a seção de choque. Esse comportamento é observado somente para energias muito pequenas, especificamente abaixo de 0,05 eV, uma vez que a energia de dissociação do sistema He_2 é próxima a 10^{-3} eV. Mesmo que a escala dos gráficos nas figuras 6.1(a) e 6.1(b) estejam diferentes, pode-se perceber que a perturbação na seção de choque é muito parecida para os dois métodos, apesar da sensibilidade para a aproximação de JWKB ser bem maior para pequenos valores de energia.

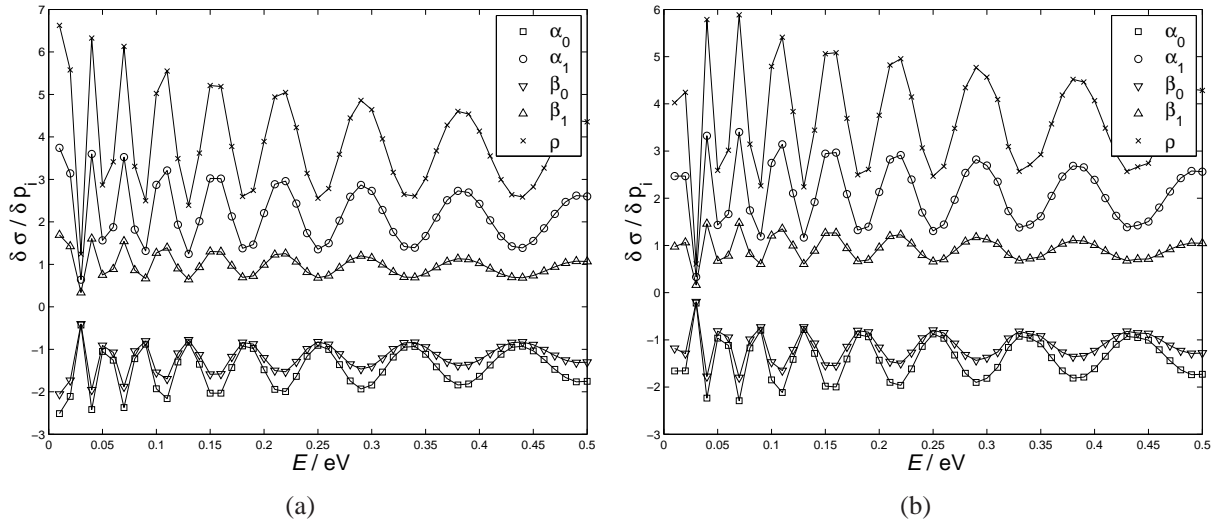


Figura 6.2: Sensibilidade da seção de choque total em relação aos parâmetros da função de amortecimento. Seção de choque calculada pelo (a) Método renormalizado de Numerov e (b) aproximação de JWKB.

A sensibilidade referente aos parâmetros da função de amortecimento são apresentados na figura 6.2. Pelas equações (2.10), (2.11) e (2.12), percebe-se que um aumento nos parâmetros α_0 e β_0 torna o potencial atrativo mais forte, enquanto que o aumento em α_1 e β_1 e ρ torna-o mais fraco. Essa expectativa reflete-se na seção de choque, pois essa propriedade possui uma sensibilidade negativa frente aos dois primeiros e uma sensibilidade positiva em relação aos outros três.

Sobre a análise sensitiva dos parâmetros do potencial repulsivo de Hartree-Fock, seus resultados encontram-se nas figuras 6.3 e 6.4. Como os coeficientes a_3 e a_4 são pouco sensíveis, seus valores não foram apresentados. Pela equação (2.8) pode-se perceber que o aumento de todos os parâmetros torna o potencial repulsivo mais forte. No entanto, cabe uma observação sobre o parâmetro r_e . Na expressão (2.8) ele está presente em duas partes da forma funcional, na exponencial e no somatório. No primeiro caso, o seu aumento contribui para um potencial atrativo maior, enquanto no segundo ele o torna menor. A influência de r_e no termo exponencial predomina, e muito, sobre a do somatório, pois a sensibilidade da seção de choque é positiva,

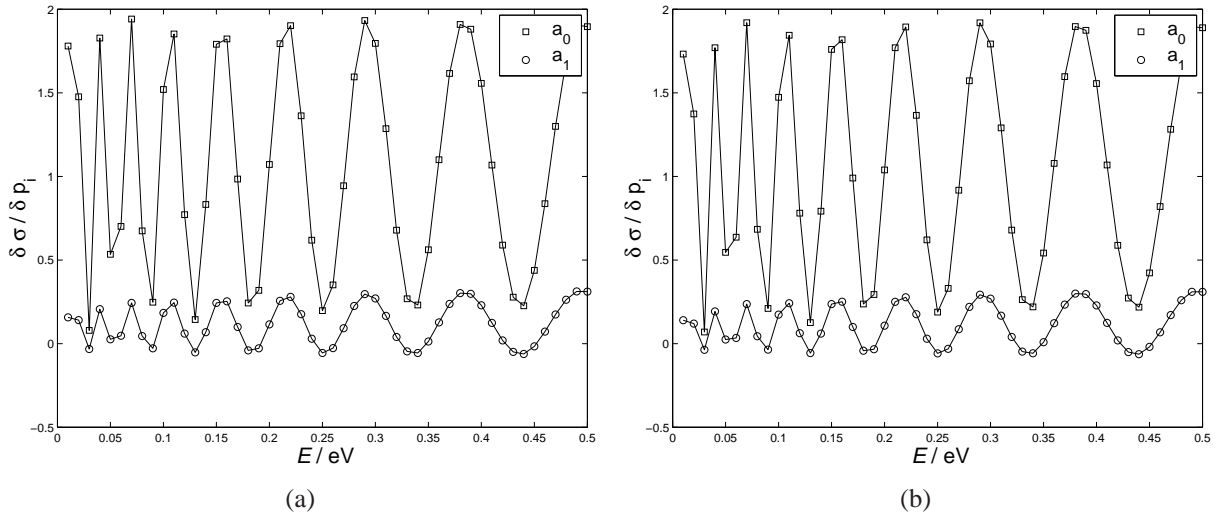


Figura 6.3: Sensibilidade da seção de choque total em relação aos parâmetros a_0 e a_1 . Seção de choque calculada pelo (a)Método renormalizado de Numerov e (b)aproximação de JWKB.

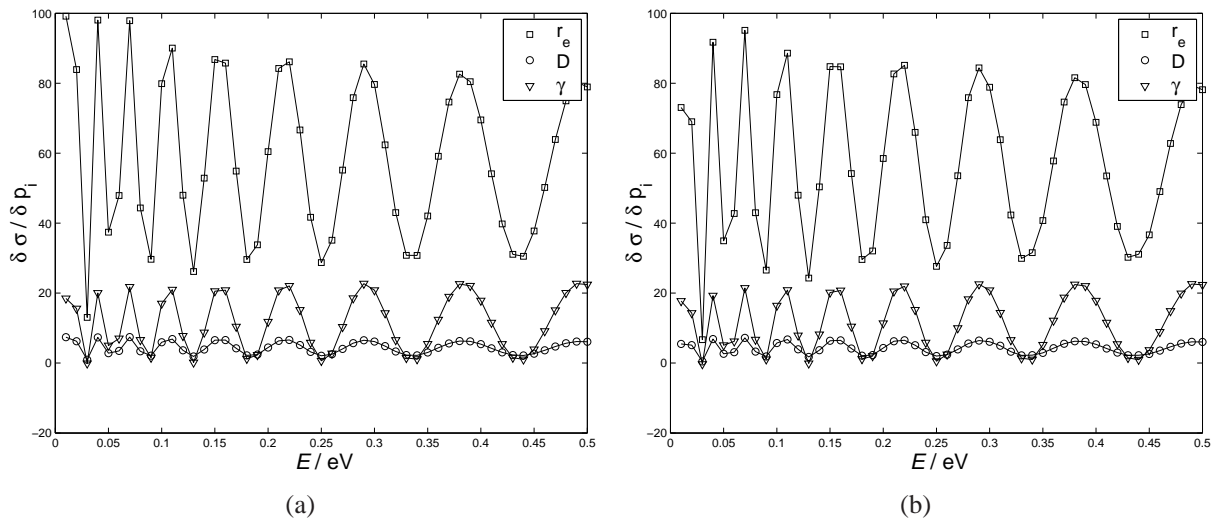


Figura 6.4: Sensibilidade da seção de choque total em relação a alguns parâmetros do potencial repulsivo. Seção de choque calculada pelo (a)Método renormalizado de Numerov e (b)aproximação de JWKB.

como pode ser observado nas figuras 6.4. Além disso esse é o parâmetro que apresenta uma maior perturbação no cálculo da seção de choque.

6.4 Sensibilidade da fase

Para o cálculo da seção de choque total, primeiro deve-se conhecer a fase acumulada na onda espalhada. Portanto, uma forma de compreender melhor a influência dos parâmetros do potencial no espalhamento é fazendo a análise sensitiva paramétrica em relação a essa grandeza. Esse procedimento possibilita uma confirmação dos argumentos anteriores além de trazer novas informações em relação à sensibilidade da propriedade em estudo.

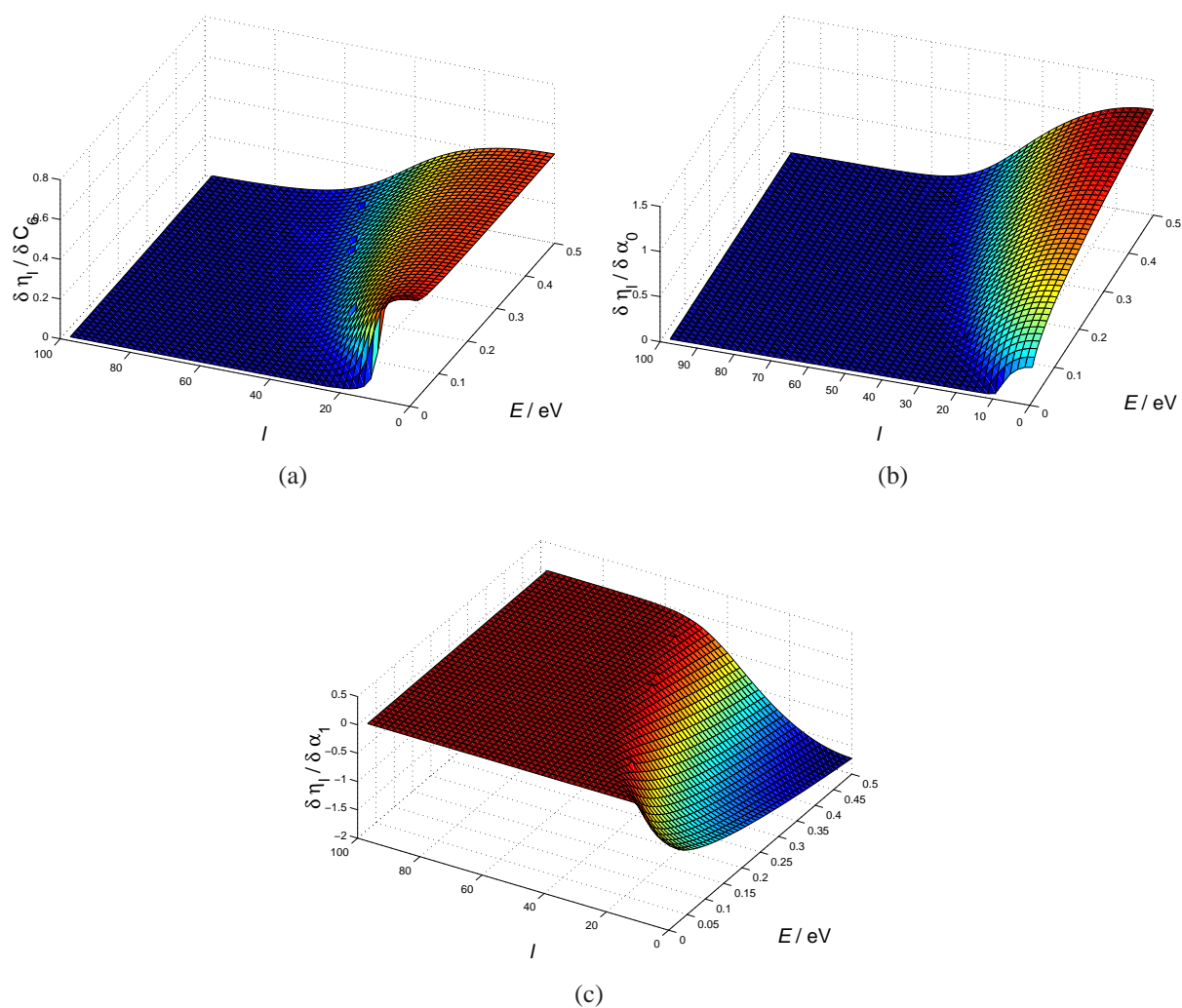


Figura 6.5: Análise sensitiva da fase em relação a alguns parâmetros do potencial atrativo.

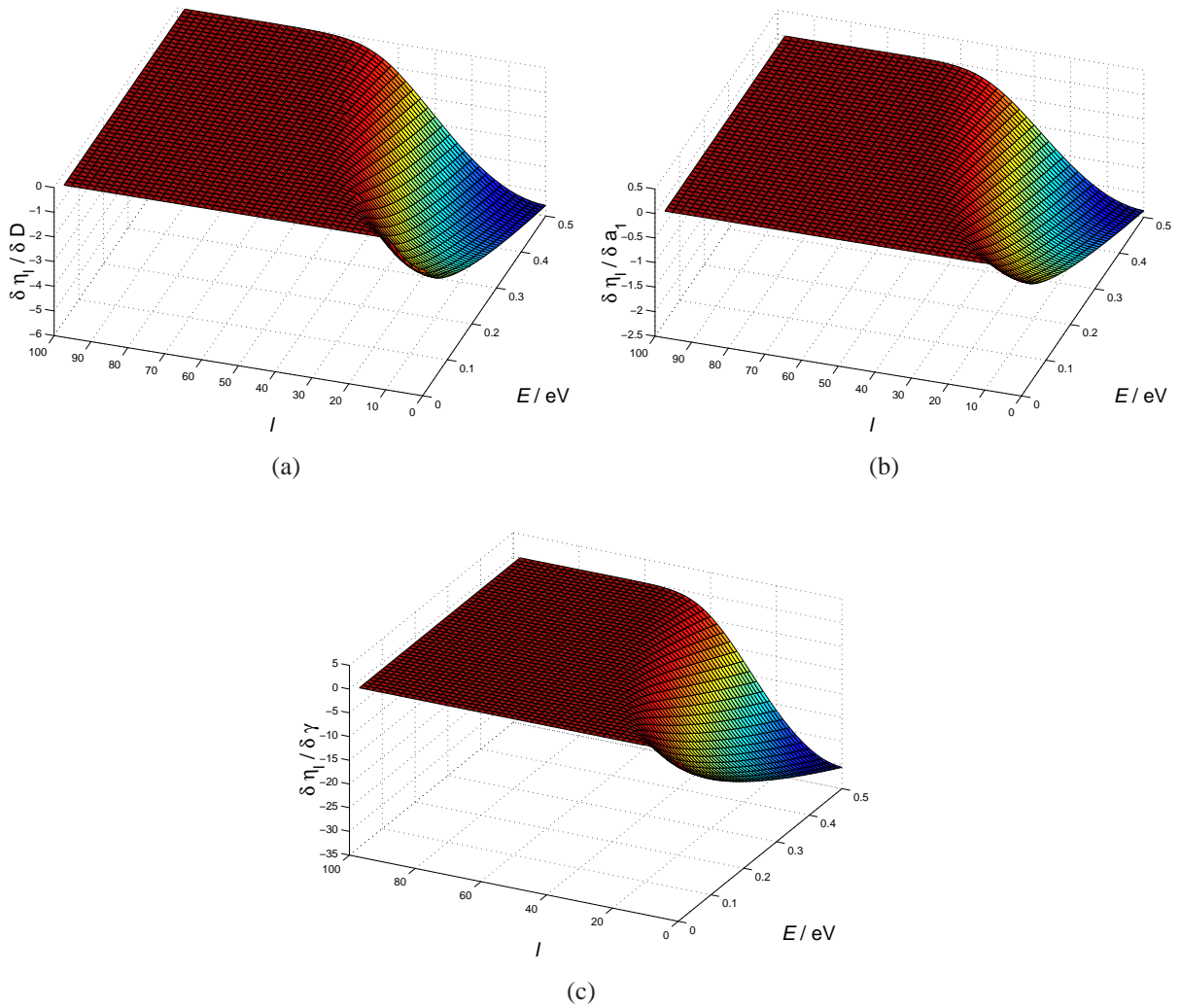


Figura 6.6: Análise sensitiva da fase em relação a alguns parâmetros do potencial repulsivo.

Assim como no exemplo da seção de choque total, podem ser encontradas similaridades na sensibilidade da fase. Como discutido anteriormente (Capítulo 5, figura 5.1), para pequenos valores de momento angular, o movimento dos átomos sofre a influência do potencial repulsivo, que se manifesta como uma fase negativa. Já para grandes valores de l , o potencial atrativo domina o movimento do sistema e provoca uma fase acumulada positiva. Portanto, um aumento nos parâmetros do potencial atrativo (C_6 e α_0) tornará a fase mais positiva, enquanto um aumento nos parâmetros do potencial repulsivo (D e γ) tornará a fase mais negativa. Com isso, a

sensibilidade da fase frente aos parâmetros do potencial atrativo deve ser positiva, enquanto aos do potencial repulsivo deve ser negativa.

Na análise sensitiva da seção de choque total percebe-se que o seu valor diminui muito pouco com o aumento da energia, os resultados das figuras 6.5 e 6.6 podem explicar esse comportamento. A sensibilidade da fase para pequenos valores de l é relativamente grande, sobretudo para grandes valores de energia. Este resultado está de acordo com os dados na figura 5.1, em que foi visto que a fase para pequenos valores de momento angular é relativamente grande e aumenta para maiores valores de energia. Com isso, o espalhamento permanece intenso, mesmo que a energia seja grande.

Capítulo 7

Considerações Finais

Neste trabalho foi realizado um estudo do espalhamento elástico para o He_2 , usando as abordagens clássica, quântica e semi-clássica. Inicialmente, no Capítulo 1, foram apresentados alguns modelos de potencial para o sistema. Esses modelos foram utilizados no Capítulo 2, avaliando o comportamento do ângulo de espalhamento em função do parâmetro de impacto. Como os resultados foram qualitativamente parecidos decidiu-se usar o potencial mais recente como protótipo para o estudo, no caso o modelo proposto por Varandas.

No Capítulo 4, o problema do espalhamento clássico foi estudado em uma forma inversa pelo método de Firsov. Usando essa metodologia, é possível a obtenção do ângulo de espalhamento e por conseguinte, a recuperação da energia potencial do sistema. A princípio examinou-se a eficiência da segunda parte do processo (determinação do potencial a partir do ângulo). Concluímos que o método é matematicamente consistente pois foi possível obter toda a curva de potencial para o He_2 . A energia tem um papel fundamental no processo, pois ela define o valor máximo a ser recuperado do potencial repulsivo, além de determinar a qualidade da inversão na parte atrativa.

Mesmo sendo matematicamente consistente, a recuperação de todo o potencial pelo método de Firsov tem suas limitações, pois é impossível obter ângulos menores que *rainbow* a partir

da seção de choque diferencial, assim, para fins práticos é possível recuperar somente a parte repulsiva do potencial. Nesse processo foram simulados dados experimentais da seção de choque diferencial, para ângulos maiores que *rainbow*, com erro aleatório de até 10 %. Os ângulos menores foram determinados por uma extrapolação utilizando o potencial de Lennard-Jones. O método se mostrou bastante eficiente na inversão do potencial repulsivo, uma vez que o primeiro passo do algoritmo é pouco sensível a possíveis erros experimentais. Esse estudo indicou que a metodologia pode ser usada na validação e na adição de informação no estudo de forças intermoleculares.

O espalhamento quântico foi estudado no capítulo 5. Foi apresentado o comportamento da função de onda e a importância do deslocamento de fase no estudo de colisões atômicas. Três métodos para o cálculo da fase foram apresentados (equação de Calogero, aproximação de Born e aproximação de JWKB). Este último consiste em um método semi-clássico que pode ser entendido como uma perturbação na equação clássica do movimento. Calculando a fase e a seção de choque total sobre o potencial de Varandas, percebeu-se que aproximação de Born não é adequada no estudo do sistema, enquanto a aproximação de JWKB forneceu excelentes resultados, exceto para valores muito baixos de energia. Os resultados das aproximações foram comparados com os obtidos pela equação de Calogero, que consiste em um formalismo exato para o cálculo da fase. Usando também a equação de Calogero aplicou-se o teorema de Levinson sobre os diferentes potenciais apresentados no Capítulo 2. Somente o potencial de Tang e Toennies não apresentou estado ligado para o sistema He-He, com isso ele não é adequado na descrição do sistema. No mesmo capítulo, foi apresentado o método renormalizado de Numerov, que apresenta um formalismo um pouco distinto para o cálculo da seção de choque. Com esse procedimento é calculada a matriz de espalhamento, que representa a razão de fluxo entre a onda espalhada e a incidente, e a partir dela é possível o cálculo das propriedades do espalhamento.

No último capítulo foi levantada a sensibilidade de algumas propriedades do espalhamento quântico frente a parâmetros dos potenciais dados no Capítulo 2. Primeiramente foi determinado

como cada parâmetro dos potenciais influenciam na presença do estado ligado para o dímero de hélio. Foi visto que os parâmetros do potencial repulsivo exercem grande influência na presença desta propriedade. Também foi feita a análise sensitiva paramétrica da seção de choque total e da fase. Pôde-se perceber um padrão no comportamento dessas propriedades de acordo com a variação dos parâmetros do potencial de Varandas. Por exemplo, os parâmetros do potencial repulsivo possuíam uma sensibilidade positiva em relação à seção de choque e uma sensibilidade negativa em relação à fase, enquanto os parâmetros do potencial atrativo possuem um comportamento contrário.

A discussão no Capítulo 6 foi apenas um estudo preliminar da análise sensitiva, uma vez que essa abordagem possui aplicações mais amplas e gerais. Por exemplo, ela é uma ferramenta bastante útil na resolução de problemas inversos. Além de avaliar quais são as melhores condições de inversão, a análise sensitiva permite a inversão do operador K (notação $K(f) = g$ usada no começo do Capítulo 6). Se a relação entre g e f for linear o problema resume-se na inversão do operador. No entanto, se a relação entre essas grandezas não for linear a propriedade g pode ser obtida a partir f levantando a sensibilidade S entre ambas, com isso $S\delta f = \delta g$. Portanto a resolução do problema inverso passa pela inversão do operador sensibilidade [69]. Para a maioria das situações em que o problema inverso não possui solução analítica, a sua resolução deve ser procedida dessa forma. Como a recuperação da energia potencial a partir da seção de choque diferencial, utilizando o método de Firsov, possui solução analítica, não foi necessário usar esse formalismo para a sua determinação. Para os demais casos a inversão do operador S deve ser procedida numericamente.

Referências Bibliográficas

- [1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, e R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Willey, New York, 1954.
- [2] N. H. T. Lemes, *Problemas inversos não lineares e algoritmos de linearização.*, UFMG, Belo Horizonte, 2006.
- [3] E. Rutherford, *Philos. Mag.*, 1912, **21**, 669–688.
- [4] R. D. Levine, *Molecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [5] M. S. Child, *Molecular Collision Theory*, Academic Press, London, 1974.
- [6] J. N. Murrell e S. D. Bosanac, *Introduction of the Theory of Atomic and Molecular Collision*, John Willey & Sons, 1989.
- [7] P. Foreman, P. Rol, e K. Coffin, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**(5), 1658–1665.
- [8] A. Burgmans, J. Farrar, e Y. Lee, *J. Chem. Phys.*, 1976, **64**(4), 1145–1350.
- [9] R. Feltgen, H. Kirst, K. A. Köhler, e H. Pauly, *J. Chem. Phys.*, 1982, **76**, 2360–2378.
- [10] C. E. Chitnis, R. S. Gao, J. Pinedo, K. A. Smith, e R. F. Stebbings, *Phys. Rev. A*, 1988, **37**(3), 687–691.
- [11] S. Lambrakos e N. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**(5), 2723–2733.

- [12] J. A. S. Barata e C. A. N. Conde, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. A*, 2010, **619**, 21–23.
- [13] K. T. Tang e J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**(11), 4976–4983.
- [14] M. Jeziorska, W. Cencek, K. Patkowski, B. Jeziorski, e K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**(12), 8505.
- [15] A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.*, 2010, **114**(33), 8505–8516.
- [16] L. L. Lohr e S. M. Blinder, *J. Chem. Educ.*, 2007, **84**(5), 860–863.
- [17] J. Slater, *Phys. Rev.*, 1928, **32**, 349–360.
- [18] J. B. Anderson, C. A. Traynor, e B. M. Boghosia, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(1), 345–351.
- [19] W. Heitler e F. London, *Zeits. f. Physik*, 1927, **44**, 455.
- [20] I. Amdur, J. E. Jordan, e C. S. O., *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**(5), 1525.
- [21] A. R. Janzen e A. R. Aziz, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**(3), 914–919.
- [22] J. P. Braga, *Físico-Química*, Editora UFV, Viçosa, 2003.
- [23] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**(10), 4546–4548.
- [24] K. T. Tang e J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**(8), 3726–3741.
- [25] F. C. Brooks, *Phys. Rev.*, 1952, **86**(1), 92–97.
- [26] J. P. Braga, *Notas de espalhamento*, Não publicado.
- [27] W. Kaplan, *Advanced Calculus*, Addison Wesley, 1965.
- [28] T. Pacitti, *Programação e métodos computacionais*, Vol. 2, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1977.

- [29] M. Abramowitz e I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions: with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover, New York, 1965.
- [30] L. Landau e E. Lifchitz, *Mecânica*, Hemus, São Paulo, 1961.
- [31] J. M. Oliveira, *Estudos em Espalhamento Elástico Quântico, Espalhamento Clássico e Dinâmica Molecular*, UFMG, 2008.
- [32] N. H. T. Lemes, E. Borges, R. V. Sousa, e J. P. Braga, *Int. J. Quantum Chem.*, 2008, **108**(13), 2623–2627.
- [33] A. N. Tikhonov e A. S. Leonov, *Ill posed problems in natural science*, TVP Science Publisher, Moscou, 1992.
- [34] A. N. Tikhonov e V. Arsénine, *Solutions of ill-posed problems*, Editora Mir, Moscou, 1974.
- [35] G. H. Golub e C. F. van Loan, *Matrix Computation*, John Hopkins University Press, Baltimore, 1989.
- [36] J. J. Hopfield e D. W. Tank, *Biol. Cybern.*, 1985, **52**(3), 141–152.
- [37] R. C. O. Sebastião e J. P. Braga, *J. Magn. Reson.*, 2005, **177**(1), 146–151.
- [38] N. H. T. Lemes, E. Borges, e J. P. Braga, *Chem. Int. Lab. Syst.*, 2009, **96**(1), 84–87.
- [39] R. C. O. Sebastiao, N. H. T. Lemes, L. S. Virtuoso, e J. P. Braga, *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **378**(3-4), 406–409.
- [40] E. Borges, N. H. T. Lemes, e J. P. Braga, *Phys. Chem. Lett.*, 2006, **423**(4-6), 357–360.
- [41] O. Firsov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Em Russo.)*, 1953, **24**, 279.
- [42] U. Buck, F. Huisken, H. Pauly, e J. Schleusener, *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**(2), 3334–3338.

- [43] J. Keller, I. Kay, e J. Shmoys, *Phys. Rev.*, 1956, **102**(2), 557–559.
- [44] G. Lane e E. Everhart, *Phys. Rev.*, 1960, **120**(6), 2065–2069.
- [45] E. Bashirov, *Izvestiya Vuz. Fizika*, 1974, **17**(3), 297–299.
- [46] A. Zinoviev, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. B*, 2011, **269**(5), 829–833.
- [47] S. D. Conte, *Elementos de análise numérica*, Globo, Rio de Janeiro, 1975.
- [48] R. W. Daniels, *An Introduction to Numerical Methods and Optimization Techniques*, Elsevier North-Holland, Inc, 1977.
- [49] L. Landau e E. Lifchitz, *Mecânica Cuântica No-Relativista*, Editorial Reverté, Barcelona, 1972.
- [50] P. M. Morse e W. P. Allis, *Phys. Rev.*, 1933, **44**(4), 269–276.
- [51] F. Calogero, *Variable phase approach to potential scattering*, Academic Press, 1967.
- [52] M. N. Sergeenko, *Mod. Phys. Lett. A*, 1998, **13**, 33–37.
- [53] J. P. Braga, *Fundamentos de Química Quântica*, Editora UFV, Viçosa, 2007.
- [54] R. B. Bernstein, *Atom-Molecule collision theory: a guide for experimentalist*, Plenum press, 1984.
- [55] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1990.
- [56] B. R. Johnson, *J.Chem.Phys.*, 1977, **67**(9), 4086–4093.
- [57] E. Borges, *Problemas diretos e inversos em dinâmica molecular, espectroscopia vibracional, cinética química e espalhamento quântico.*, UFMG, 2008.
- [58] H. Rabitz, *Science*, 1989, **246**, 221–226.

- [59] P. Ahmadi e I. Dincer, *Appl. Therm. Eng.*, 2011, **31**, 2529–2540.
- [60] N. H. T. Lemes, R. C. O. Sebastião, e J. P. Braga, *Inverse Probl. Sci. Eng.*, 2007, **18**, 1342.
- [61] S. J. Wong, C. F.; Zhu, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**(11), 8892–8899.
- [62] C. F. Wong e S. Zhu, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**(11), 9047–9053.
- [63] T. D. Iordanov, G. K. Schenter, e B. C. Garrett, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 762–771.
- [64] A. J. Adamczyk e J. Broadbelt, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8969–8982.
- [65] T. Ho e R. Rabitz, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 7590–7605.
- [66] R. Guzman e R. Rabitz, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 1395–1406.
- [67] R. Boyd, T. Ho, R. Rabitz, D. A. Padmavathi, e M. K. Mishra, *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(3), 2023–2032.
- [68] T. Ho e R. Rabitz, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 2584–2597.
- [69] J. P. Braga, *Notas em problemas inversos*, Não publicado.

Anexos

O trabalho desenvolvido no Capítulo 4, sobre o método de inversão de Firsov, foi aceito para publicação no periódico *International Journal of Quantum Chemistry* com o título: "*From Deflection Function to Potential Energy: A Firsov Approach Critical Analysis*".

From Deflection Function to Potential Energy: A Firsov Approach Critical Analysis

Márcio Oliveira Alves,^[a] Jessé Moreira Oliveira,^[a] Nelson Henrique Teixeira Lemes,^[b] and João Pedro Braga*^[a]

AQ1

The Firsov inverse method was used to retrieve potential energy for helium–helium system from deflection function. Using a combination of accurate simulated data for large deflection function and a Lennard–Jones type potential for smaller values, it was possible to recover the short-range potential in excellent agreement with the theoretical results. Errors in the deflection function ranged from 1 to 10% with a collision energy from 2×10^{-3} to 2 eV. Inverted potential were obtained with a precision from 2 to

8%. This study explores the possibility to use Firsov approach for small collision energy, unlike the previous work on the subject. The method was proved to be robust, stable against experimental error, and very easy to be implemented numerically. © 2012 Wiley Periodicals, Inc.

DOI: 10.1002/qua.24031

Introduction

Potential energy function establishment is an essential step in any physical-chemistry process, and this can be achieved by a direct or an inverse approach. In a direct scheme, the set of parameters, from a given functional form, can be adjusted to reproduce a property. For example, potential parameters were fitted to reproduce vibrational transition, second virial coefficient, and total cross-section.^[1] In the inverse methodology one may try to find the potential energy function from experimental data, such as inverting elastic differential cross-section^[2] or inelastic nonadiabatic process.^[3] This will produce quality potential for the property under consideration. Inherent experimental error has to be considered in this case, which will classify this inversion methodology as an ill-posed problem.

Inverse ill-posed problems are defined such that one of the three conditions, existence, unicity, and continuity, are not satisfied.^[4] Among the numerical technique to solve inverse ill-posed problem, which include the Tikhonov regularization^[5] or the singular value decomposition,^[6] there is also the possibility to use a dynamical learning methodology.^[7] This technique has been used to invert data in magnetic resonance,^[8] chemical kinetics,^[9] thermodynamics^[10] quantum scattering,^[2] and spectroscopic data.^[11] All these inverse problem applications have in common a numerical inverse kernel calculation, as no analytic solution was possible.

Analytical inverse kernel with practical application is very rare, in special for a nonlinear inverse problem. An exception is the inverse kernel from the deflection function to the potential energy function, as developed by Firsov.^[12, 13]

In the potential energy retrieved from scattering properties, two steps are needed: (a) obtaining the deflection function from differential cross-section; (b) recovering the potential from deflection function by Firsov method. In this work, methodology in the last step will be applied to invert short-range potential taking as a reference the helium–helium system. Testing the stability and robustness of the method will also be presented.

Very precise potentials^[14, 15] are available for the helium–helium system, which motivated the chosen system. As will be shown, quantum differential cross-section for He–He using Varandas potential, is identical with the available experimental results.^[16] Therefore, this potential is taken as a reference and will give the experimental data. Number of experimental points to be inverted and experimental errors will be easier to handle by adopting this procedure.

Critical analysis will be carried out by considering errors in the data up to 10%, as in the experimental results. Exactness of the algorithm is also tested with no simulated data errors. A combination of experimental and a simple Lennard–Jones potential simulation will provide necessary information to recover the short-range potential. Comparison with the reference potential will be discussed. This sort of analysis presented here is important for further application on the Firsov approach, whenever experimental data are available for other systems.

Theoretical Methodology

Previous Firsov inversion at high energies

Although mathematically consistent, two aspects about the Firsov algorithm have to be considered. First, it is a classical mechanics inversion and quantum effects have to be minimized. From a classical point of view, this corresponds to invert deflection

[a] M. O. Alves, J. M. Oliveira, J. P. Braga
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901,
Belo Horizonte, MG, Brazil
E-mail: jpbraga@netuno.lcc.ufmg.br

AQ5

[b] N. H. T. Lemes
Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, 37130-000, Alfenas,
MG, Brazil

AQ6

Contract grant sponsors: CNPq, CAPES, and Fapemig

© 2012 Wiley Periodicals, Inc.

function for repulsive potential or more precisely for angles greater than rainbow, χ_r .^[17] Second, deflection function is not an available experimental quantity but rather the differential cross-section. Extracting this property from differential cross-section has therefore to be considered.

Firsov approach was explored theoretical and in an independent way by Keller et al.^[18] Retrieving Coulomb law analytically, from Rutherford differential cross section, is an interesting and pedagogical aspect of this article. The first Firsov procedure using experimental data was carried out by Lane and Everhart^[19] in which the interaction potential between rare gas and their ions were recovered at energies ranging from 25 to 100 keV. Yakovlev and Bashirov^[20] also inverted potential for noble gas ions at 25 keV. Part of repulsive helium–helium interaction potential was retrieved from high energy differential cross-section in 1987 by Lambrakos and Peterson,^[21] for collision energies from 500 to 1000 eV. More recently, Zinoviev^[22] also obtained the potential between cations and rare gases at 1.5–300 keV using the Firsov approach.

All these studies have in common data for a very high collision energies. Except for the Lambrakos work, all the mentioned references involve ions species. Inverting data with ions are appropriate for the Firsov approach, as in this regime quantum effects will be less important. For such energies, no rainbow deflection function will be present. However, even for data at 500 eV^[21] the energy will be too high to infer about potential quality.

Firsov method

Potential energy function, $E_p(R)$, and deflection function, χ , are related by,^[23]

$$\chi = \pi - 2b \int_{R_c}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{b^2}{R^2} - \frac{E_p(R)}{E}\right)^{1/2}} \quad (1)$$

in which b is the impact parameter, R_c is the turning point, and E is the collision energy. Deflection function calculation, from a given potential energy function, is a relatively simple task. The Gauss–Chebyshev quadrature^[24] is appropriate to solve this direct problem, for it will remove the singularity at $R = R_c$. Conversely, for a given deflection function values, calculation of the potential energy function is a much more complicated problem. What is the potential energy if the deflection function as a function of impact parameter is given? This answer is given by the Firsov approach.

The first step to obtain the analytical inverse kernel in eq. (1) consists to change variables as,

$$s(R) = R^2 \left(1 - \frac{E_p(R)}{E}\right) \quad (2)$$

transforming eq. (1) to,

$$\chi = \pi - \int_{b^2}^{\infty} \frac{2b}{(s - b^2)^{1/2}} \frac{d \ln R}{ds} ds \quad (3)$$

since $\frac{dR}{R} = d \ln R = \frac{d \ln R}{ds} ds$. Integration limits were obtained by conserving collision energy for $E = E_p(R_c) + \frac{Eb^2}{R_c}$. Therefore, $s(R_c) = b^2$ and $\lim_{R \rightarrow \infty} s(R) \rightarrow \infty$.

If the potential energy is zero one has $s(R) = R^2$ and $\frac{d \ln R}{ds} = \frac{1}{2s}$ and $\chi = 0$. From eq. (3), it is obtained

$$\pi = \int_{b^2}^{\infty} \frac{b}{(s - b^2)^{1/2}} \frac{1}{s} ds \quad (4)$$

Therefore, eq. (3) can be rewritten as,

$$\chi(b, E) = \int_{b^2}^{\infty} \frac{d \ln \left(\frac{s}{R^2}\right)}{ds} \frac{b ds}{(s - b^2)^{1/2}} \quad (5)$$

Multiplying both sides by $(b^2 - u^2)^{-1/2}$, integrating over b , from $b = u$ to $b = \infty$ and using the Dirichlet identity^[12] one obtains,

$$I(u) = \frac{1}{\pi} \int_u^{\infty} \frac{\chi(b, E) db}{(b^2 - u^2)^{1/2}} = \ln \left(\frac{R}{u}\right) \quad (6)$$

That is the basic equation from which inversion is to be calculated.

In the Firsov method, one has to first calculate the function $I(u)$ for a range of u , imposed by energy conservation. Minimum value of u will be at the turning point, whereas for large values it will approach the radial coordinate. From the calculated $I(u)$ one has

$$R(u) = ue^{I(u)} \quad (7)$$

and from eq. (2),

$$E_p(R) = E(1 - e^{-2I(u)}) \quad (8)$$

Therefore, each point in the potential energy curve is obtained from the deflection function $\chi(b, E)$. The main steps in the Firsov algorithm are summarized as,

1. Initial range for u ;
2. Solution of the integral eq. (6);
3. Scattering coordinate from eq. (7);
4. Potential energy at the calculated scattering coordinate, eq. (8).

Simulated deflection function were used to calculate the integral $I(u)$, as in eq. (6). The Gauss–Chebyshev quadrature is also appropriate to perform this integration, although a simple transformation has to be carried out. With the transformation $x = \frac{u}{b}$ into $I(u)$ one obtains,^[25]

$$I = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{\chi\left(\frac{u}{x}, E\right) dx}{x(1 - x^2)^{1/2}} \quad (9)$$

Convergence criteria will depend on the potential range to be inverted, as will be discussed, but it can vary from few points to a thousand of points.

AQ2

Potential energy

A recent potential^[14] will be used to test the inversion procedure. This potential, henceforth, labeled as Varandas potential, as a function of coordinate R is given by adding the short- and long-range parts in the form,

$$E_p(R) = V_{\text{HF}}(R) + V_{\text{cor}}(R) \quad (10)$$

The Hartree–Fock contribution is given by,

$$V_{\text{HF}}(R) = D \left(1 + \sum_{i=1}^4 a_i (R - R_e)^i \right) \exp(-\gamma (R - R_e)) \quad (11)$$

in which the parameter R_e is the equilibrium distance, γ is related to the potential strength, and D is related to the repulsive part of the short range. About the long-range part of the potential as,

$$V_{\text{cor}}(R) = - \sum_{n=6,8,10-16} C_n \chi_n(R) R^{-n} \quad (12)$$

with

$$\chi_n(R) = [1 - \exp(-A_n R / \rho - B_n R^2 / \rho^2)]^n$$

$$A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1}$$

$$B_n = \beta_0 n^{-\beta_1 n}$$

The function $\chi_n(R)$ is a damping function that smooths the transition region between repulsive and attractive potentials. The parameters A_n , B_n , α_0 , β_0 , α_1 , and β_1 are used to describe the behavior of this damping function. For completeness, the necessary data to define this potential are reproduced in Table 1.

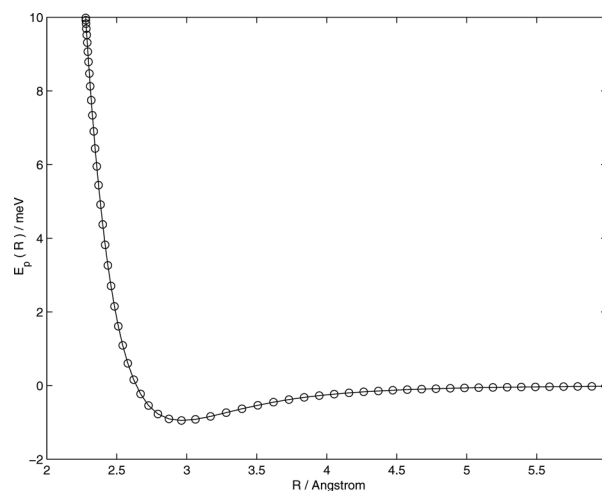


Figure 1. Inverted potential (bullet) and exact potential (full line) for 2×10^{-2} eV total energy.

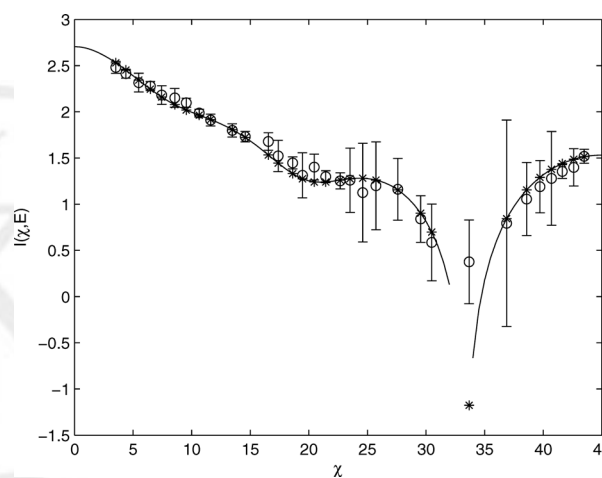


Figure 2. Experimental (bullets) and theoretical (full line) differential cross-section for helium-helium process at 5 meV.

be recovered. If the total energy is increased, the repulsive part can be recovered further, as imposed by energy conservation.

Although the whole potential can be recovered, the effect of total energy and quadrature number of points will be further analyzed. More detailed results are presented in Table 2 for two collision energies, considering the percentual relative error, ϵ , and number of points in the Gauss–Chebyshev quadrature, n_p . As higher energy will not be appropriate to invert the long-range region, the error for large scattering coordinate is increased in this situation. For smaller collision energies, more information is obtained for the long range and the error decreases. Number of points for convergence also depends on the region to be inverted. For the short-range region, small variation on the scattering coordinate will give large variation on the potential. As a consequence number of points to achieve convergence can vary from $n_p = 2800$ at short range to $n_p = 30$ at long range. Sensitivity analysis impose conditions on this number of points. For example, at $E = 2$ eV and $R = 7$ Å number of points may be increased in the quadrature without achieving better convergence. If this collision energy is increased, accurate information

Table 1. Parameters for the helium potential.^[14]

D	$2.909582149142803 \times 10^{-5}$	β_1	0.09574
α_0	16.36606	C_6	1.4646
α_1	0.70172	C_8	14.112
a_1	$-2.677678262034801 \times 10^{-1}$	C_{10}	178.13
a_2	$2.345720241868299 \times 10^{-2}$	C_{11}	-76.7
a_3	$1.459174818996908 \times 10^{-2}$	C_{12}	3093
a_4	$1.237617600368155 \times 10^{-5}$	C_{13}	-3806.0
R_e	5.60323206384019	C_{14}	72016
γ	2.17613250152118	C_{15}	-171000.0
ρ	10.9424025	C_{16}	2276994
β_0	17.19338		

All quantities are in atomic units.

Results and Discussion

Algorithm consistency

Consistency of the algorithm will be investigated. This will be tested for the situation in which $\chi(b, E)$ is given from $b = 0$ to very large values, using the potential as in eq. (10). The method robustness can be seen in Figure 1, as the whole potential can

AQ3

F1

T2

Table 2. Inverted potential energy function at two collision energies.

2×10^{-3} eV					2 eV				
u	r/Å	$E_p(r)$ /meV	n_p	ϵ	u	r/Å	$E_p(r)$ /meV	n_p	ϵ
–	–	–	–	–	0.01	1.1640	1999.9	2800	0.0001
0.25	2.4916	1.9799	2600	0.0005	2.49	2.4912	1.9866	600	0.0500
3.50	2.8943	–0.9247	80	0.0001	2.90	2.8993	–0.9285	20	0.0162
4.24	3.9949	–0.2529	70	0.0001	4.00	3.9997	–0.2511	20	0.0158
5.54	5.4920	–0.0351	50	0.0019	5.50	5.5000	–0.3486	10	0.2859
7.00	6.9861	–0.0080	30	0.0030	7.00	7.0000	–0.0082	30	3.6545

No errors in the data were assumed.

on the long range are lost. Deflection function contribution are mainly from the repulsive region making it inappropriate to extract information for the long range.

Inversion from simulated data

Quantum differential cross-section was calculated with the potential described in eq. (10) for 5 meV collision energy. The Schrodinger equation was propagated with the renormalized Numerov method, using Riccati-Bessel function as boundary conditions. The theory of this scattering process will not be described here and are given, for example, by Braga.^[26] It is clear that the model potential is appropriate to describe experimental data.^[16] Calculations were also carried out for other energies and the agreement is similar. Therefore, using Varandas potential to simulate data or taking the experimental data directly will be assumed to be equivalent for further discussion on Firsov algorithm.

The deflection function at 0.4 eV will be simulated and used in the forthcoming analysis. Extracting this property for the Firsov inversion at this collision energy is difficult, as rainbow will occur. Correspondence between differential cross-section and deflection function is uniquely established only for $\chi > \chi_r$. For smaller values, one has three impact parameter for the same deflection function. Instead of solving this problem, that is, to extract this property from differential cross-section for $\chi < \chi_r$ another procedure will be adopted here.

Deflection function above the rainbow will be determined from the theoretical calculation and below this point are calculated

using a Lennard-Jones potential with the parameter $D_e = 0.348 \times 10^{-4}$ au and $R_e = 5.62$ au.^[27] This combination of experimental and simple potential to simulate part of the deflection function will be adequate to retrieve the short range potential by the Firsov algorithm, even for lower collision energies, as will be discussed.

A condition closer to the experimental situation is considering by taking a set of 25 points, with random errors up to 10%, together with the Lennard-Jones simulation data, as previously described. Lagrange interpolation^[24] were used to obtain the others necessary points. Inverted potential results are as in Table 3. For data with no errors, the potential is recovered with an average error of about 2%. Error in this case does not come from the interpolation process but instead from the Lennard-Jones potential limitation do describe the interaction. The error increases for lower values of repulsive potential because it takes more points from the extrapolated Lennard-Jones deflection function to solve the integral in eq. (6). This kind of error is more critical for values closer to $E_p(\sigma) = 0$ and inversion has to be avoided near this point. For the He-He interaction, one has $\sigma \approx 2.6$ Å. Average error is 2% in this case. If the point near σ is not taken into account this error decreases to 0.1 %.

Potential is recovered with a good accuracy if the experimental error is increased, still with 25 points. Errors on the inverted potential range from 2 (at 1% error in the deflection function) to 8% error in the potential (for 10% error in the scattering deflection function). Results for these three errors and combination with Lennard-Jones potential are presented in Figure 3.

Table 3. Recovered potential energy function from experimental/simulated data at 0.4 eV.

No error			1%			10%		
r/Å	$E_p(r)$ /meV	ϵ	r/Å	$E_p(r)$ /meV	ϵ	r/Å	$E_p(r)$ /meV	ϵ
1.5562	373.5720	0.005	1.5587	373.6584	1.169	1.5821	374.4309	12.503
1.5760	342.0234	0.006	1.5762	342.0385	0.102	1.5783	342.1906	1.077
1.6049	300.6034	0.007	1.6059	300.7321	0.518	1.6155	301.9126	5.378
1.6440	251.9978	0.008	1.6449	252.1648	0.496	1.6535	253.7033	5.141
1.6952	199.5625	0.010	1.6924	198.9018	1.585	1.6679	192.9371	14.661
1.7611	147.2072	0.015	1.7603	146.9908	0.482	1.7539	145.1336	4.635
1.8449	99.1465	0.027	1.8448	99.0988	0.091	1.8440	98.8639	0.669
1.9505	59.3422	0.034	1.9510	59.5348	0.634	1.9569	61.5755	7.162
2.0809	30.5042	0.049	2.0812	30.5925	0.470	2.0834	31.3955	4.347
2.2363	12.8717	0.154	2.2364	12.9063	0.483	2.2373	13.2147	3.429
2.4121	4.0100	0.822	2.4122	4.0320	1.431	2.4128	4.2349	7.048
2.6014	0.4288	20.916	2.6014	0.4308	21.502	2.6015	0.4503	27.259

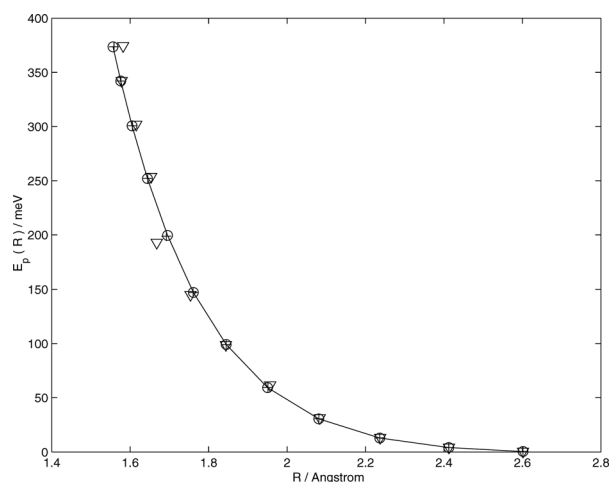


Figure 3. Inverted potentials at 0.4 eV. Original potential (full line), inverted potential without error (bullet), with error up to 1 % (cross) and with error up to 10 % (triangle).

Although correlation between experimental and simulated data are in excellent agreement, as shown in Figure 3, one must learn how to extract deflection function from differential cross-section. For angles greater than the rainbow angle one can use the relation,

$$b^2 = 2 \int_x^\pi \sigma(\theta) \sin \theta d\theta \quad (13)$$

as pointed out by Firsov.^[12] This scheme will give the correspondent deflection function from which the short-range potential can be obtained. As a further test, the differential cross section was simulated with a 10% error, within the experimental data. Usage of eq. (13) gives the necessary impact parameter from which the scattering angle can be established. Deflection function errors were found to be about 3%, in the same order of magnitude as in the previous discussion. Although this indicates an inversion procedure to obtain the short-range potential, a more general approach would have to combine, for example, the coupling of a scattering calculation with a dynamical learning to obtained the whole potential.^[10]

Conclusions

A nonlinear inverse problem to retrieve potential energy function from deflection function was carried out under Firsov approach. This approach is one of the rare inverse ill-posed problems in which the inverse kernel is obtained in analytical form. As a consequence, a careful study about error in the experimental data, reference potential, and number of experimental points was carried out.

A potential energy function capable to reproduce experimental data with great precision was used as reference potential to test the inverse procedure. A second potential, a simple Lennard–Jones potential, was also used to add information on the deflection function. This combination of experimental data

and data from a simple potential proved to be very useful to retrieve short-range potentials.

If no experimental error is given to the deflection function, the whole potential, both short- and long-range regions, can be recovered with a desired precision. The limitation in this case relies only on the integral convergence criteria. Firsov method, in absence of errors is, therefore, well posed, as it is mathematically consistent. There was no need to construct a numerical kernel with its computational approximation. The ill-posed nature of this problem is exclusively from the inherent experimental data. This important point was explored during this work.

Previous work in the Firsov approach consisted in taking data with very high collision energy, from 500 to 25,000 eV, a situation not useful for neutral atomic systems. In this work small collision energy at 2×10^{-3} eV and 2 eV were first analyzed with no experimental error. As in any other inverse problem, there is the limitation imposed by the sensitivity of data. For example, large errors were observed if one tries to retrieve the long-range part of the potential with very high collision energy.

Deflection function data were taken after the rainbow position and the set of data necessary to perform the inversion were simulated using a simple Lennard–Jones potential. Short range potential was recovered with great precision, for errors from 1 to 10%. This exemplifies how a combination of experimental and theoretical results can be used to recover the potential. Low collision energy and errors up to 10% still gives accurate potentials. Mathematically, Firsov approaches allow the retrieving of whole potential, both the short and long range. However, for practical purposes, the recovering is effective only in repulsive potential. This study indicates this methodology can be used to validate and add information on models and calculations in the study of intermolecular forces, in particular for the short-range region.

Keywords: Firsov method • deflection function • potential energy

How to cite this article: M. O. Alves, J. M. Oliveira, N. H. T. Lemes, and J. P. Braga, *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *00*, 000–000. DOI: 10.1002/qua.24031

- [1] R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4518.
- [2] N. H. T. Lemes, E. Borges, R. V. Sousa, J. P. Braga, *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, *108*, 2623.
- [3] R. Boyd, T. Ho, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4052.
- [4] A. N. Tikhonov, A. S. Leonov, *Ill Posed Problems in Natural Science*; TVP Science Publisher: Moscow, **1992**.
- [5] A. N. Tikhonov, V. Arsénine, *Solutions of Ill-Posed Problems*; Editora Mir: Moscow, **1974**.
- [6] G. H. Golub, C. F. van Loan, *Matrix Computation*; John Hopkins University Press: Baltimore, **1989**.
- [7] J. J. Hopfield, D. W. Tank, *Biol. Cybern.* **1985**, *52*, 141.
- [8] R. C. O. Sebastião, J. P. Braga, *J. Magn. Reson.* **2005**, *177*, 146.
- [9] N. H. T. Lemes, E. Borges, J. P. Braga, *Chem. Int. Lab. Syst.* **2009**, *96*, 84.
- [10] R. C. O. Sebastião, N. H. T. Lemes, L. S. Virtuoso, J. P. Braga, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378*, 406.
- [11] E. Borges, N. H. T. Lemes, J. P. Braga, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 357.
- [12] O. Firsov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* (In Russian) **1953**, *24*, 279.

- [13] U. Buck, F. Huisken, H. Pauly, J. Schleusener, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3334.
[14] A. J. C. Varandas, *J. Phys. Chem.* **2010**, *114*, 8505.
[15] M. Jeziorska, W. Cencek, K. Patkowski, B. Jeziorski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 124303.
[16] A. L. J. Burgmans, J. M. Farrar, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1345.
[17] J. N. Murrell, S. D. Bosanac, *Introduction of the Theory of Atomic and Molecular Collisions*; Wiley: New York, **1989**.
[18] J. B. Keller, I. Kay, J. Shmoys, *Phys. Rev.* **1956**, *102*, 557.
[19] G. H. Lane, E. Everhart, *Phys. Rev.* **1960**, *120*, 2064.
[20] E. M. Bashirov, *Izvestiya Vuz. Fizika* **1974**, *17*, 297.
[21] S. G. Lambrakos, N. C. Peterson, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2723.
[22] A. N. Zinoviev, *Nucl. Instrum. Meth. B* **2011**, *269*, 829.
[23] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, *Mechanics*; Butterworth-Heinemann, **1976**.
[24] M. Abramowitz, I. A. Segun, *Handbook of Mathematical Functions: With Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*; Dover: New York, **1965**.
[25] L. G. Yakovlev, E. M. Bashirov, *Izvestiya Vuz. Fizika* **1970**, *13*, 1081.
[26] J. P. Braga, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 413.
[27] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4546.

AQ4

Received: 18 November 2011

Revised: 18 December 2011

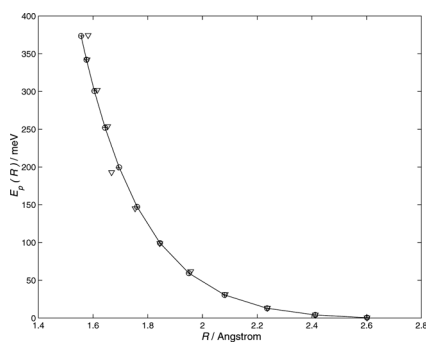
Accepted: 30 December 2011

Published online on 00 Month 2012



Author Proof

SGML and CITI Use Only
DO NOT PRINT



Retrieving potential energy curve from experimental data is the main subject of this work. The Firsov methodology is an inverse procedure to recover interaction energy from differential cross section. Short range repulsive part of the potential energy curve was obtained from the differential cross section under the Firsov approach. Application were carried out for He-He system and comparison with a recent potential is also discussed.



Author Proof