

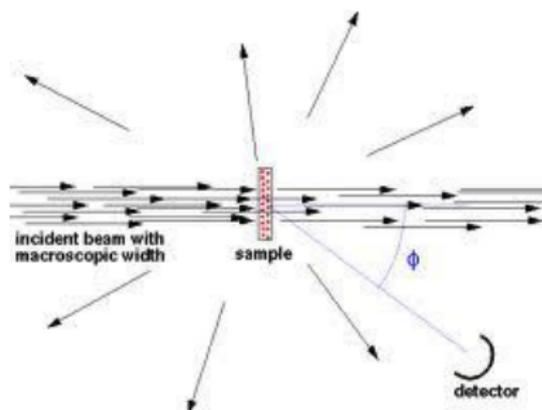
Formalismo de funções de Green em Problemas de Espalhamento

Lucas Medeiros Cornetta

Universidade de São Paulo
Instituto de física - IFUSP

- Introdução e Motivações.
- Formalismo dependente do tempo: uma visão geral.
- Formalismo independente do tempo
 - Estados estacionários e seções de choque.
 - A equação de Lippmann-Schwinger.
 - Aplicações.

- A interação entre partículas de energias positivas e sistemas físicos (alvos) constitui uma classe importante de fenômenos de interesse físico.
- Técnicas de espalhamento são muito úteis para a caracterização de estruturas, energias e outras diversas propriedades físicas de um determinado sistema.



Formalismo dependente do tempo - Considerações Gerais

O processo de espalhamento entre uma partícula e um sistema de N corpos é regido por um hamiltoniano de $N + 1$ corpos dado por

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V.$$

A evolução temporal da função de onda de $N + 1$ corpos é dada pela equação de Schrödinger

$$[i\partial_t - H_{N+1}]\Psi = 0 \Rightarrow [i\partial_t - H_0 - V]\Psi = 0$$

que por sua vez pode ser resolvida via função de Green:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') \Psi(\mathbf{r}', t')$$

onde

$$[i\partial_t - H_{N+1}] G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \Rightarrow G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -i\theta(t - t') \langle \mathbf{r} | e^{-iH(t-t')} | \mathbf{r}' \rangle.$$

Formalismo dependente do tempo - Considerações Gerais

- Podemos também definir uma função de Green associada à equação de Schrödinger sem interação entre projétil e alvo.

$$G^{-1} = i\partial_t - H_0 - V$$
$$G_0^{-1} = i\partial_t - H_0$$

de onde obtemos a equação de Dyson

$$G = G_0 + G_0 V G$$

extremamente útil no contexto geral de espalhamento, em particular em tratamentos perturbativos e diagramáticos.

- O espalhamento de *uma* partícula por um sistema de muitos corpos à temperatura *finita* pode ser descrito por um propagador (função de Green) de partícula única num sistema de muitos corpos.

$$G(\mathbf{r}\sigma t, \mathbf{r}'\sigma' t') = -i\theta(t - t') \langle \{ \Psi_\sigma(\mathbf{r}t), \Psi_{\sigma'}^\dagger(\mathbf{r}'t') \} \rangle$$

em que a média térmica é regida por um hamiltoniano de $N + 1$ corpos.

Formalismo dependente do tempo

O formalismo das funções de Green dependentes do tempo pode ser usado inclusive fora do contexto de espalhamento, como por exemplo:

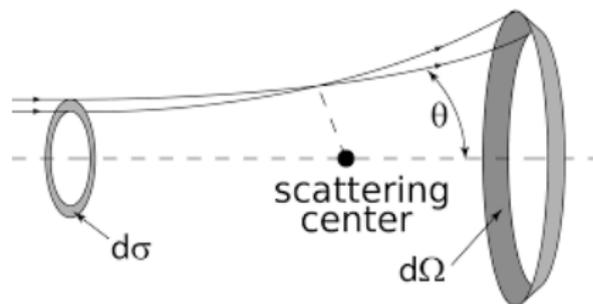
- Espectroscopia de Tunelamento.
- Transporte em meios materiais.
- Estudo de condutância.

Formalismo independente do tempo

- Experimentalmente, busca-se medir seções de choque do processo de espalhamento. Para uma dada energia da partícula incidente, podemos obter teoricamente a seção de choque através de um estado de espalhamento *estacionário*

$$[E - H]\Psi = 0$$

- Na aproximação de núcleos fixos, o espalhamento é um problema de $N + 1$ corpos (partícula incidente mais N elétrons do alvo).



Formalismo independente do tempo - Algumas considerações

- No processo colisional, diz-se *canal* todo estado assintótico possível do alvo.
- A energia total do sistema deve se conservar:

$$E = E_I + \frac{k_I^2}{2} = E_{I'} + \frac{k_{I'}^2}{2} \quad (1)$$

- O hamiltoniano de $N + 1$ corpos é dado por

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V \quad (2)$$

e buscamos soluções estacionárias da equação de Schrödinger

$$(E - H_{N+1})\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = 0. \quad (3)$$

Formalismo independente do tempo - Operador de Green

O operador de Green associado à equação de Schrödinger independente do tempo é dado por

$$G = (E - H_{N+1})^{-1} \Rightarrow G^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_{N+1} \pm i\epsilon}$$
$$G_0 = (E - H_0)^{-1} \Rightarrow G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}$$

Além disso, o estado deve satisfazer a condição de contorno do problema ($r_{N+1} \rightarrow \infty$)

$$|\Psi_{\vec{k}_l}\rangle = |S_{\vec{k}_l}\rangle + \sum_{l'} f_{ll'}(\vec{k}_{l'}, \vec{k}_l) |\Phi_{l'}\rangle \otimes \left| \frac{e^{ik_{l'} r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right\rangle, \quad (4)$$

em que

$$|S_{\vec{k}_l}\rangle = |\Phi_l\rangle \otimes |e^{i\vec{k}_l \cdot \vec{r}_{N+1}}\rangle, \quad H_0 |S_{\vec{k}_l}\rangle = (E_l + k_l^2/2) |S_{\vec{k}_l}\rangle.$$

Equação de Lippmann-Schwinger

Usando o método do operador de Green, podemos escrever a equação de Schrödinger (3) com a condição de contorno (4) através de uma relação integral:

$$|\Psi_{\vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_f}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_f}^{(\pm)}\rangle \quad (5)$$

onde

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

Dessa forma a amplitude de espalhamento pode ser escrita de três maneiras diferentes:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (6)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (7)$$

$$f = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (8)$$

onde $A^{(\pm)} = V - V G_0^{(\pm)} V$.

Princípio variacional de Schwinger - Manipulações preliminares

Fazendo (6)+(7)-(8), obtemos:

$$f = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (9)$$

O próximo passo é escrever a função de onda de espalhamento como uma expansão num conjunto de funções base $\{\chi_\mu\}$ de $N + 1$ partículas:

$$| \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(+)}(\vec{k}_i) | \chi_{\mu} \rangle \quad (10)$$

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | = \sum_{\mu} a_{\mu}^{(-)*}(\vec{k}_f) \langle \chi_{\mu} | \quad (11)$$

Princípio variacional de Schwinger

O *princípio variacional de Schwinger* afirma que a amplitude de espalhamento deve ser variacionalmente estável frente à mudanças da função $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$:

$$\delta f = 0 \quad (12)$$

nos levando às condições

$$A^{(-)\dagger} = A^{(+)} \quad (13)$$

e

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \quad (14)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle.$$

Apesar dessa expressão para f ser exata, ela não é viável computacionalmente.

Princípio variacional de Schwinger

A ideia é projetar a equação de Lippmann-Schwinger no subespaço dos canais abertos,

$$P = \sum_I^{\text{abertos}} |\Phi_I\rangle\langle\Phi_I|, \quad (15)$$

obtemos:

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

com

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

onde $\hat{H} = E - H_0$ e

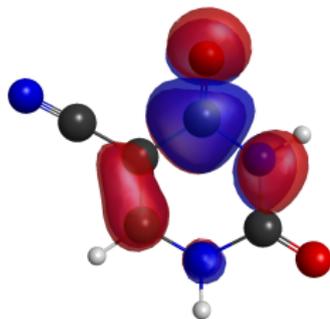
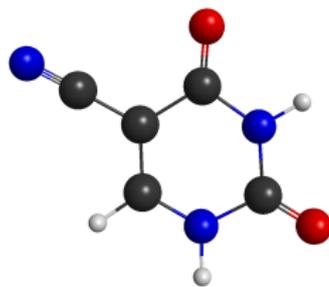
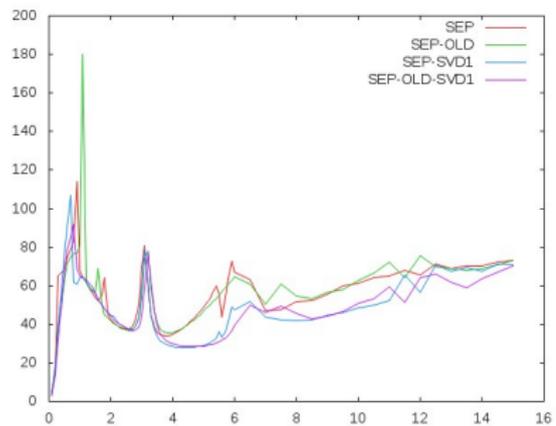
$$G_P^{(+)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_I^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_I \vec{k}\rangle\langle\Phi_I \vec{k}|}{(k_I^2 - k^2)/2 + i\epsilon} \quad (17)$$

Uma vez obtida a amplitude de espalhamento, podemos obter a seção de choque total através do teorema óptico:

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}f(\theta = 0).$$

A seção de choque obtida no princípio variacional de Schwinger pode ser usada em diversos contextos de física de muitos corpos, como em física molecular, no espalhamento de elétrons ou pósitrons por sistemas moleculares, tanto em fase gasosa quanto em fase líquida. Em particular, um dos objetivos no estudo de processos colisionais é estudar possíveis ressonâncias.

SMC



Negative ion states of 5-bromouracil and 5-iodouracil

F. Kossoski and M. T. do N. Varella*

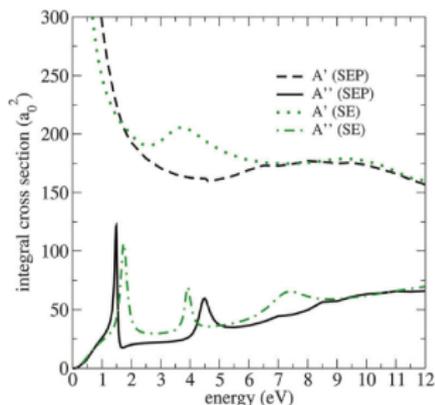


Fig. 1 Integral cross section for the A' and A'' symmetry components of 5-bromouracil, computed at the SE and SEP approximations.

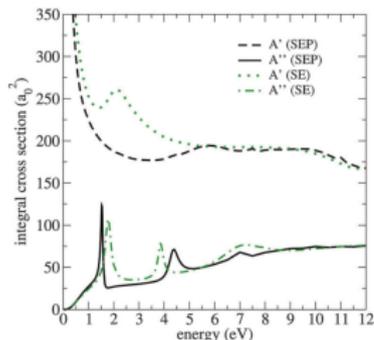


Fig. 3 Integral cross section for the A' and A'' symmetry components of 5-iodouracil, computed at the SE and SEP approximations.

Table 2 Positions and widths (the latter are given in parentheses) of the anion states of 5-bromouracil and 5-iodouracil (in units of eV)

| 5-Bromouracil | π_1^* | π_2^* | π_3^* | σ_{CBT}^* |
|------------------------------------|-----------|-------------|-------------|-------------------------|
| SMC | -0.30 | 1.50 (0.10) | 4.45 (0.46) | 0.73 (0.60) |
| Scaled VOs | 0.03 | 1.39 | 3.84 | 0.72 |
| ET data ^a | <0 | 1.3 | 3.6 | ~1.3 |
| B3LYP/6-311+G(2df,p) ¹² | -0.17 | | | |
| B3LYP/6-31+G(d) ¹³ | -0.11 | | | |
| 5-Iodouracil | π_1^* | π_2^* | π_3^* | σ_{CI}^* |
| SMC | -0.35 | 1.54 (0.10) | 4.34 (0.45) | -0.10 |
| Scaled VOs | 0.01 | 1.37 | 3.65 | |