

PAULO HENRIQUE R. AMARAL

**UM MODELO PARA ESTADOS LIGADOS DE
PÓSITRON COM ÁTOMOS E MOLÉCULAS
APOLARES**

Belo Horizonte, MG
26 de setembro de 2014

PAULO HENRIQUE R. AMARAL
ORIENTADOR: JOSÉ RACHID MOHALLEM

**UM MODELO PARA ESTADOS LIGADOS DE
PÓSITRON COM ÁTOMOS E MOLÉCULAS
APOLARES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da DF - Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

PAULO HENRIQUE R. AMARAL

Belo Horizonte, MG

26 de setembro de 2014

DF - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Um Modelo para Estados Ligados de Pósitron com Átomos e
Moléculas Apolares

PAULO HENRIQUE R. AMARAL

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora constituída por:

Ph. D. JOSÉ RACHID MOHALLEM – Orientador
DF - Universidade Federal de Minas Gerais

Ph. D. LUIS ARGEL POVEDA CALVINO
DFM - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Ph. D. MÁRCIO TEIXEIRA DO NASCIMENTO VARELLA
IF - Universidade de São Paulo

Belo Horizonte, MG, 26 de setembro de 2014

“Tarde te amei, ó beleza tão antiga e tão nova, tarde te amei! Eis que estavas dentro e eu, fora. E aí te procurava e lançava-me nada belo ante a beleza que tu criaste. Estavas comigo e eu não contigo. Seguravam-me longe de ti as coisas que não existiriam, se não existissem em ti. Chamaste, clamaste e rompestes minha surdez, brilhaste, resplandeceste e afugentaste minha cegueira. Exalaste perfume e respirei. Agora anelo por ti. Provei-te, e tenho fome e sede. Tocaste-me e ardi por tua paz.”

Santo Agostinho

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus. Em seguida, gostaria de agradecer minha MÃE, ela que não mediu esforços e não deixou de lutar arduamente para dar-me condições de estudar. Também, agradeço muito minha irmã, Ana Carolina, pelos *galhos quebrados*: serviço de moto táxi, correios, secretária.

Além da minha mãe e irmã, outras pessoas da minha família merecem destaque: tia Helena, desde quando nasci, sempre atenta e preocupada comigo; tio Geraldo, incentivando o estudo e minha prima Marcela, com seu apoio feito de uma maneira silenciosa. Agradeço a tia Lindalva, por me acolher durante muito tempo em sua casa – tia Dalva, não me esqueci da lista –; minha prima Alessandra, sempre com bom humor; a Larissa e todos os outros familiares que me ajudaram indiretamente.

Graças ao bom Deus, tenho muitos amigos. Agradeço a todos. Não quero cometer injustiças aqui, por isso vou nomear poucas pessoas. Agradeço todos os meus companheiros de estudo e de farra, de modo especial aos amigos músicos: Kennedy, Rafael, Cristiano, Jônatas, Wilsinho e o Emanuel – citei em ordem decrescente de idade. Aos amigos da turma de física de 2008 e ao MUR (Ministério Universidades Renovadas), que considero minha segunda família. Também, com muito afeto, agradeço ao pessoal do seminário que me acompanhou na fase final deste mestrado.

Não posso deixar de agradecer aos *latmenses* pelo bom convívio no laboratório e por tudo que me ensinaram: Denise, Adriano, Arapiraca, Leo, Luís e especialmente o Rachid, que me acolheu desde o início da graduação.

Resumo

O problema de estados ligados de um pósitron com átomos e moléculas apolares é estudado com um potencial de polarização regularizado $V = V_{r_c} - \alpha/2r^4$, onde V_{r_c} é um potencial de núcleo duro repulsivo. Uma relação contínua entre o raio do núcleo do alvo e a polarizabilidade é identificado para alcanos, conduzindo a uma relação linear entre as energias de ligação experimentais e suas polarizabilidades. Novos valores da energia de ligação para átomos I e Pt são sugeridos. Algumas previsões para moléculas são feitas, sugerindo ligação de pósitrons com GeH_4 e com C_2F_6 .

Abstract

The problem of the bound states of a positron with atoms and apolar molecules is studied with a regularized polarization potential $V = V_{r_c} - \alpha/2r^4$ where V_{r_c} is a repulsive hard-core potential. A continuous relation between the core radius and the target polarizability is identified for alkanes, leading to the observed linear relation between their experimental binding energies and polarizabilities. New values for the binding energies for I and Pt atoms are suggested. Some predictions for related molecules are made, suggesting positron binding to GeH_4 and, possibly, to C_2F_6 .

Sumário

1	Introdução	1
2	Interações Intermoleculares	10
2.1	Introdução	10
2.2	Forças de Longo Alcance	11
2.2.1	Interação Íon-Íon	11
2.2.2	Interação Íon-Dipolo	12
2.2.3	Interação Íon-Dipolo Induzido	13
2.2.4	Interação Dipolo-Dipolo	14
2.2.5	Interação Dipolo Induzido-Dipolo Induzido	14
2.2.6	Forças de Dispersão de London	15
2.2.7	Equação de Van der Waals Relacionada à Força de Dispersão de London	20
2.3	Forças de Curto Alcance	20
2.3.1	O Modelo de Esferas Rígidas	22
2.3.2	Lei de Pontos Centrais Repulsivos	23
2.3.3	O Modelo de Poço Quadrado	24
2.3.4	O Potencial de Lennard-Jones	25
3	O Método <i>Fourier Grid Hamiltonian</i> para Estados Ligados e Au- tofunções	27
3.1	Introdução	27

3.2	O Método	28
4	A Ligação de Póstron com Átomos e Moléculas Apolares	35
4.1	Introdução	35
4.2	A equação de Schrödinger de uma partícula	35
4.3	Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas	36
4.4	Separação de Variáveis	38
4.5	Mecânica Quântica do Potencial $1/r^4$	40
4.6	Cálculo da Energia de Ligação de Póstron com Átomos e Moléculas Apolares	44
4.6.1	Modelo atômico	45
4.6.2	Modelo molecular	47
5	Conclusões	54
A	Artigo publicado	56
	Referências Bibliográficas	62

Lista de Figuras

1.1	Fotografia – em negativo – do traço de ionização deixado por um pósitron em uma câmara de nuvem no experimento de Anderson, ao atravessar uma placa de chumbo de 6 mm. Extraída do livro de John Darius; <i>Beyond Vision</i> , Oxford Univ. Press; Oxford, 1984, que utilizou como fonte a foto do Science Museum de Londres.	1
1.2	Aparelho utilizado para as tomografias de emissão de pósitron.	2
1.3	Imagem do cérebro humano feita a partir do PET.	3
1.4	Representação da ressonância vibracional de Feshbach. O estado base da molécula isolada é acoplado com os estados excitados do composto pósitron molécula.	6
1.5	Parâmetro de aniquilação $Z_{\text{eff}(\epsilon)}$ normalizado em função da energia dos pósitrons incidentes para o butano C_4H_{10} (•): (a) até o limite de formação de Ps, $E_{1t} = 3.8$ eV; (b) na região das vibrações moleculares, onde os pontos são referentes ao espectro de absorção do infravermelho, a linha é a densidade do modo vibracional e a linha pontilhada é a média da energia dos estiramentos C – H.	7
2.1	Interação íon-dipolo.	12
2.2	Descreve o modelo de Drude unidimensional.	16
2.3	Relação entre a constante de van der Waals a e a polarizabilidade α para algumas moléculas.	21
2.4	Esquema do potencial de esfera rígida.	22
2.5	Potencial da lei de pontos centrais repulsivos.	23
2.6	Potencial de poço quadrado.	24
2.7	Potencial da Lennard-Jones.	25
4.1	Coordenadas esféricas.	37

4.2	Potencial $1/r^4$	41
4.3	Potencial regularizado	43
4.4	Resultados obtidos com a aplicação do método de solução inversa da equação de autovalor para alguns átomos, indicando uma linearidade entre r_c e α	46
4.5	Curvas obtidas a partir da equação (4.39) para diferentes valores de B	49
4.6	Relação linear obtida a partir da linha contínua da Figura 4.5.	49
4.7	Ajuste polinomial dos dados experimentais de Danielson <i>et al.</i> [15]	51
4.8	Curva r_c e ϵ_b em função de α para os sistemas aqui estudados	52

Lista de Tabelas

1.1	Comparação da energia de ligação ϵ_b de pósitron com átomos calculados por Cheng <i>et al.</i> , Dzuba <i>et al.</i> e Mitroy <i>et al.</i>	4
1.2	Parâmetro de aniquilação Z_{eff} e energias de ligação ϵ_b para alguma moléculas	8
2.1	Magnitude típica das interações de forças clássicas de longo alcance ^a	11
2.2	Polarizabilidades de Alguns Átomos e Moléculas ^a	21
2.3	Parâmetros ϵ e σ do potencial de Lennard-Jones ^a	26
4.1	Valores da ϵ_b (meV) de pósitron com moléculas obtidas por métodos diferentes.	50
4.2	Energias de ligação (meV) de pósitron estimadas para algumas medições, usando a equação (4.41)	52
4.3	Energias de ligação (meV) do pósitron estimadas para moléculas não medidas. O erro na última coluna é ± 5 meV.	53

Capítulo 1

Introdução

O pósitron é a anti-partícula do elétron. Sua existência foi prevista por Paul Dirac em 1930 como uma extensão da energia “negativa” da teoria quântica relativística sobre os níveis de energia dos elétrons. Esta foi a primeira anti-partícula “de laboratório”, detectada por Anderson em 1931, ao estudar os raios cósmicos. Acatando uma sugestão do editor da *Science News Letter*, Anderson deu a ela o nome de pósitron. Nessa revista, foi publicada a primeira fotografia do traço de ionização deixado por ele em uma câmara de nuvem, mostrado na Figura 1.1.

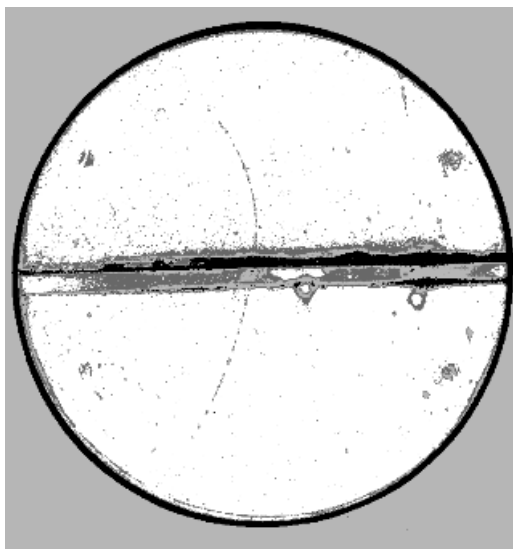


Figura 1.1: Fotografia – em negativo – do traço de ionização deixado por um pósitron em uma câmara de nuvem no experimento de Anderson, ao atravessar uma placa de chumbo de 6 mm. Extraída do livro de John Darius; *Beyond Vision*, Oxford Univ. Press; Oxford, 1984, que utilizou como fonte a foto do Science Museum de Londres.

Pela direção do campo magnético, Anderson pôde concluir que esta foto era de uma partícula de carga positiva que entra na câmara pelo hemisfério inferior e perde energia em uma placa de chumbo. Poderia ser um próton, mas não é por dois motivos: primeiro, porque o poder de ionização seria duas vezes maior que o demonstrado; segundo, porque sendo a massa do próton cerca de duas mil vezes a do elétron e a curvatura inversamente proporcional à massa, um próton que tivesse energia suficiente para ultrapassar a placa de chumbo não deixaria um traço de curvatura visível na câmara de nuvem.

Quando se insere um elétron sobre átomos ou moléculas, ele deixa um rastro. Porém, é difícil analisar e tirar informações desse processo, uma vez que este se confunde com os rastros dos outros elétrons desses alvos. Como o pósitron é uma partícula diferente do elétron, consegue-se identificá-lo e fazer a análise. Portanto, pode-se utilizar pósitrons para investigar as propriedades de materiais como defeitos, distribuição de impurezas, campos internos e as mudanças espaciais na composição. Sendo assim, há um grande interesse por parte da ciência e da medicina em utilizar pósitron como ferramenta de pesquisa e auxiliar na elaboração de diagnósticos de doenças. Um exemplo é o PET (Positron Emission Tomography), que consiste em um exame por imagens que utiliza radionuclídeos que emitem pósitrons, onde as radiações são detectadas para formar uma ilustração do que se tem interesse.



Figura 1.2: Aparelho utilizado para as tomografias de emissão de pósitron.

Essa técnica é uma das mais modernas e altamente eficaz, produzindo imagens mais nítidas que outras demais modalidades de diagnóstico como tomografia computadorizada e ressonância magnética.

Abaixo, uma imagem feita a partir do PET.

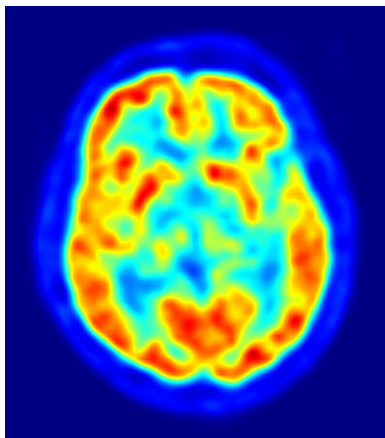


Figura 1.3: Imagem do cérebro humano feita a partir do PET.

Outras aplicações do pósitron podem ser encontradas em [1].

Estados ligados de pósitron com átomos e moléculas

Para desenvolver tecnologias que utilizam pósitrons, é necessário entender o processo de sua interação com a matéria. Um dos aspectos importantes a se considerar é a formação de estados ligados. No entanto, o acordo entre teoria e experimento referente a esses estados ainda é um desafio, pois medidas diretas das energias de ligação de pósitrons com moléculas não são fáceis de serem feitas, sendo impraticáveis para átomos.

Medições de aniquilação por energias resolvidas – feixe de pósitron com energia bem definida – sugerem um caminho indireto para obter a energia de ligação ϵ_b como descrito em [2, 3, 4, 5]. Porém, a qualidade desses resultados depende muito do sistema analisado. Além do mais, para a maioria das moléculas ainda não é possível realizar tais medições.

Como já dito anteriormente, experimentos que medem a ligação entre pósitrons e átomos são impraticáveis. Atualmente, uma série de cálculos *ab initio* são feitos para

determinar a energia de ligação. Neles, devem estar contidos os efeitos de curto e longo alcances, de modo a descreverem corretamente as interações. Até agora, temos poucos resultados confiáveis, cerca de dez átomos catalogados por Mitroy *et al.* [6]. Na Tabela 1.1, encontramos valores da energia de ligação obtida por diferentes métodos.

Tabela 1.1: Comparação da energia de ligação ϵ_b de pósitron com átomos calculados por Cheng *et al.*, Dzuba *et al.* e Mitroy *et al.*

Átomos	Energia de Ligação (eV)		
	Cheng <i>et al.</i> [7]	Dzuba <i>et al.</i> [8]	Mitroy <i>et al.</i> [6]
Li	0.0617	-	0.0675
Be	0.0858	-	0.0860
Na	0.023	-	0.0129
Mg	0.486	-	0.464
Ca	0.543	-	0.521
Fe	0.37	0.28	-
Co	0.36	0.26	-
Ni	0.42	0.24	-
Cu	0.135	-	0.170
Zn	0.118	-	0.103
Sr	0.349	-	0.356
Tc	0.62	0.46	-
Ru	0.30	0.21	-
Rh	0.24	0.20	-
Ag	0.177	-	0.123
Ca	0.543	-	0.521

Podemos ver uma certa discrepância nos resultados descritos anteriormente. Logo, é importante elaborar outras maneiras de calcular essas grandezas, sobretudo para moléculas, onde os cálculos são extremamente mais difíceis e exigem grande custo computacional.

Ressonância Vibracional de Feshbach (VFR)

É possível medir indiretamente a energia de ligação entre pósitron e molécula a partir da VFR's. Pósitrons de fontes convencionais, como radioisótopos, possuem altas energias. Eles são desacelerados até por volta de $\lesssim 50$ eV, antes de se aniquilarem. No caso de átomos e moléculas, se o pósitron incidente possuir energia ϵ maior que o limite de

formação de Ps (positrônio), $E_{\text{lt}} = E_i - E_{\text{Ps}}$, onde E_{lt} é a energia limite, E_i é a energia de ionização do alvo e $E_{\text{Ps}} = 6.8$ eV é a energia de ligação do estado fundamental do átomo Ps, então o processo de aniquilação dominante é através da formação de Ps. Posteriormente, o positrônio se aniquila formando dois ou três *quanta* de raios gamma. Quando não há formação de Ps, ou seja, $0 < \epsilon < E_{\text{th}}$, a aniquilação ocorre como um resultado da superposição das densidades de elétrons e do pósitron. A taxa de aniquilação básica, neste caso, é a taxa de Dirac λ_D para a aniquilação de dois gama em um gás de elétrons livres [9]

$$\lambda_D = \pi r_0^2 c n_e, \quad (1.1)$$

onde r_0 é o raio clássico do elétron, c a velocidade da luz e n_e a densidade de elétrons.

Em algumas espécies de gases, como argônio e nitrogênio, a aniquilação de pósitron possui taxas que concordam bem com a equação (1.1). Já para o diclorofluormetano CCl_2F_2 , há uma grande discrepância. Paul e Saint-Pierre [10] mediram taxas de aniquilação em gases de alcanos $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, de metano até butano, $n = 1 - 4$, e encontraram valores λ muito maiores que λ_D , concluindo que λ/λ_D cresce exponencialmente com o tamanho da molécula.

É conveniente normalizar as taxas de aniquilação em gases para a taxa de Dirac. O correspondente adimensional é o “número efetivo de elétrons”¹

$$Z_{\text{eff}} = \frac{\lambda}{\pi r_0^2 c n}, \quad (1.2)$$

onde n é a densidade de átomos ou de moléculas [11]. Para colisões onde se desprezam correlações elétron-pósitron, é esperado que $\lambda \sim \lambda_D$, de modo que Z_{eff} é comparável ao $Z = n_e/n$, número de elétrons por alvo. Porém, os valores de Z_{eff} são bem maiores.

Há cerca de cinco décadas, a aniquilação de pósitron vem sendo estudada em vários laboratórios. Os experimentos mostram que elas ultrapassam significativamente a taxa

¹Em cinética química, o número efetivo de elétrons Z_{eff} corresponde à *taxa constante* da aniquilação. Na física de pósitrons, essa quantidade é comumente referida como “parâmetro de aniquilação”.

de referência $Z_{\text{eff}} \sim Z$. Desde as primeiras medidas de Deutsch [12], foi associado a essas grandes taxas de aniquilação algum tipo de fenômeno ressonante ou processo de ligação. Posteriormente, o desenvolvimento de um feixe de pósitron com baixa energia possibilitou a medição de Z_{eff} em função da energia incidente, a partir de 50 meV [13]. Por meio destes resultados, Gilbert *et al.* descobriram uma ressonância associada com os modos vibracionais do alvo chamada Ressonância Vibracional de Feshbach (VFR – do inglês, Vibrational Feshbach Resonances) [14].

Uma consideração importante sobre as VFR's é que, geralmente, para ocorrer a ressonância, necessita-se da existência de um estado ligado [14]. A existência de baixas excitações vibracionais e um estado ligado permite a formação de complexos ressonantes de pósitron-molécula. Isto acontece quando o pósitron incidente excita um modo vibracional e simultaneamente sofre uma transição do contínuo para o estado ligado. Conseqüentemente, a molécula passa do estado isolado para o estado de composto.

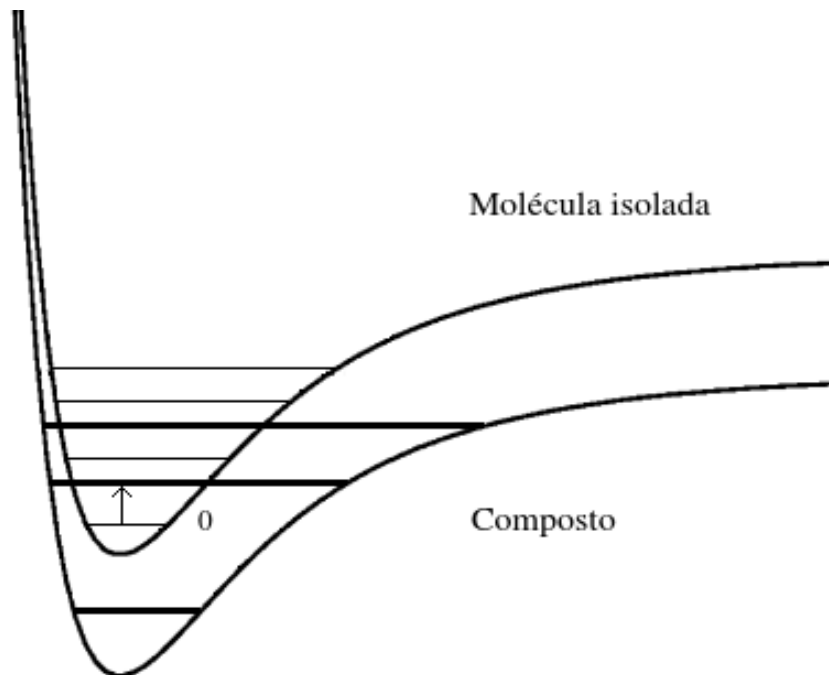


Figura 1.4: Representação da ressonância vibracional de Feshbach. O estado base da molécula isolada é acoplado com os estados excitados do composto pósitron molécula.

O parâmetro de aniquilação em função da energia do pósitron, $Z_{\text{eff}(e)}$ (o “espectro de aniquilação”) para o butano é mostrado na Figura 1.5, tirada de [14].

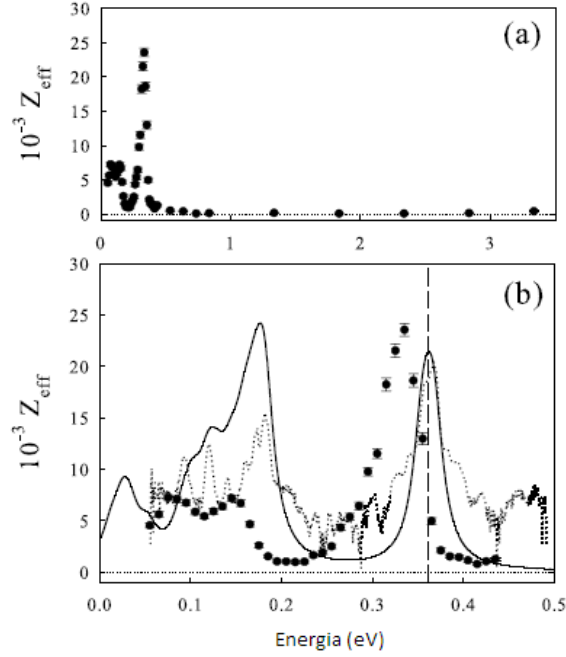


Figura 1.5: Parâmetro de aniquilação $Z_{\text{eff}(\epsilon)}$ normalizado em função da energia dos pósitrons incidentes para o butano C_4H_{10} (●): (a) até o limite de formação de Ps, $E_{\text{lt}} = 3.8$ eV; (b) na região das vibrações moleculares, onde os pontos são referentes ao espectro de absorção do infravermelho, a linha é a densidade do modo vibracional e a linha pontilhada é a média da energia dos estiramentos C – H.

A energia da VFR correspondente ao modo ν é dada pela conservação de energia

$$\epsilon_\nu = \omega_\nu - \epsilon_b, \quad (1.3)$$

onde ϵ_b é a energia de ligação do pósitron com a molécula e ω_ν é a energia do modo vibracional. Portanto, a energia de ligação do pósitron pode ser obtida por $\epsilon_b = \omega_\nu - \epsilon_\nu$. Na Figura 1.5, o pico de Z_{eff} ocorre em $\epsilon_\nu = 330$ meV e o do modo vibracional em $\omega_\nu = 365$ meV, levando a $\epsilon_b = 35$ meV.

Com esse procedimento, Young *et al.* [15] foram capazes de medir – indiretamente – a energia de ligação do pósitron com vários tipos de moléculas, como mostrada na Tabela 1.2

A partir destes resultados, eles determinaram uma expressão empírica para a ϵ_b , em termos de parâmetros moleculares

Tabela 1.2: Parâmetro de aniquilação Z_{eff} e energias de ligação ϵ_b para alguma moléculas

Classes	Molécula	Z^a	ϵ_b (meV) ^b	Z_{eff}^b
Inorgânicas pequenas	H ₂ O	10	< 0	170 ^c
	NH ₃	9	> 0	300 ^c
Metil halogênios	CH ₃ F	18	> 0	250 ^c
	CH ₃ Br	44	40	2000 ^c
Alcanos	CH ₄	10	< 0	70 ^c
	C ₂ H ₆	18	> 0	900 ^d
	C ₃ H ₈	26	10	10 500 ^d
	C ₆ H ₁₄	50	80	184 000 ^d
	C ₁₂ H ₂₆	98	220	9 800 000 ^d
Álcoois	CH ₃ OH	18	> 0	750 ^c
	C ₂ H ₅ OH	26	45	4 500 ^c
Aromáticos	C ₆ H ₆	42	150	47 000 ^d
	C ₁₀ H ₈	68	300	1 240 000 ^d

^a número de elétrons por alvo n_e/n .

^bValores medidos a partir de energias resolvidas (Young e Surko [2, 3]); incerteza típica na Z_{eff} é $\pm 20\%$ e na ϵ_b é ± 10 meV.

^cValores máximos para energia do pósitron $\epsilon \geq 50$ meV.

^dValores da Z_{eff} no pico de ressonância de C–H.

$$\epsilon_b = 12.4(\alpha + 1.6\mu + 2.4N_\pi - 5.6) \quad (\text{meV}), \quad (1.4)$$

onde α é a polarizabilidade do alvo, μ o momento de dipolo e N_π número de elétrons π .

Para moléculas apolares sem elétrons π , temos:

$$\epsilon_b = 12.4 \alpha - 69.44 \quad (\text{meV}). \quad (1.5)$$

Até o presente, essa dependência linear com α não tinha suporte teórico. Este trabalho apresenta uma explicação teórica atacando o problema de estado ligado com átomos e moléculas apolares sem elétrons π por meio de um potencial de polarizabilidade regularizado. Como consequência, novos valores de ϵ_b para os átomos I e Pt são sugeridos bem como para as moléculas de GeH₄ e C₂F₆.

No Capítulo 2, apresentamos, de um modo resumido, teorias de Interações Intermo-

leculares, onde alguns potenciais lá discutidos serão utilizados para descrever sistemas físicos. Em seguida, no Capítulo 3, descrevemos o Método *Fourier Grid Hamiltonian* para estados ligados e autofunções, que utiliza transformadas de Fourier para resolver problemas de mecânica quântica. No Capítulo 4, apresentamos a Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas e a mecânica quântica do potencial $1/r^4$, que possui algumas peculiaridades. A partir de então, apresentamos os resultados e conclusões dos cálculos feitos para determinar as energias de ligação entre e^+ -átomo e e^+ -moléculas apolares. Por último, Capítulo 5, sugerimos onde pode-se aplicar o que foi estudado neste trabalho.

Capítulo 2

Interações Intermoleculares

2.1 Introdução

Como dito no Capítulo 1, os cálculos *ab initio* da energia de ligação de pósitron com átomos e moléculas são difíceis e pouco confiáveis. Por outro lado, existe vasta argumentação sobre o caráter carga-dipolo da interação e^+ -molécula e e^+ -átomo. A partir de então, este capítulo tratará das forças – ou interações – que surgem quando uma molécula – ou carga – se aproxima de outra. É importante, neste contexto, notar que:

1. Forças atrativas são dominantes em longas distâncias. Aqui, longa distância significa que a superposição das nuvens eletrônicas das moléculas interagentes - ou somente da molécula que interage com uma carga - pode ser desconsiderada.
2. As contribuições repulsivas das forças moleculares são dominantes quando as moléculas são forçadas a interagirem sob curtas distâncias, ou seja, regiões onde a superposição das nuvens eletrônicas é significativa. Na interação carga-molécula de curta distância, existem apenas forças repulsivas.
3. Forças devidas as correlações – ou de troca – de elétron-elétron e pósitron-pósitron, que aparecem apenas quando as moléculas estão muito próximas e há superposição das nuvem eletrônicas; são tratadas quanticamente.

O estudo das forças intermoleculares continua sendo um tema importante na física das moléculas. O bom entendimento dessas forças é vital para descrever sistemas físicos. O tratamento a seguir definirá os aspectos básicos do assunto. Para o presente trabalho, o contexto do capítulo é relevante para entender o processo de interação carga-molécula.

Interações atrativas entre moléculas são geralmente agrupados sob o título forças de van der Waals.

2.2 Forças de Longo Alcance

As forças coulombianas são devidas às interações das cargas elétricas do sistema de forma direta. É útil classificar as forças coulombianas de longo alcance como: (1) Íon-íon, (2) Íon-dipolo, (3) Íon-dipolo induzido, (4) Dipolo-dipolo, (5) Dipolo induzido-dipolo induzido. A Tabela 2.1, lista as magnitudes dessas interações, seguindo Berry *et al.* [16]. Esses valores são descritos para separações de 5 Å e 10 Å em eV.

Tabela 2.1: Magnitude típica das interações de forças clássicas de longo alcance^a

Interação	Energia da interação (eV)	
	Separação 5 Å	Separação 10 Å
Íon-íon	2.9	1.4
Íon-dipolo	0.2	0.04
Íon-dipolo induzido	0.03	0.002
Dipolo-dipolo	0.02	0.003
Dipolo-dipolo induzido	5×10^{-4}	8×10^{-6}

^aConstruída a partir de Berry *et al.* [16] com os seguintes valores: $Q = \pm e$ (carga unitária), $\mu = 1.5$ debye e polarizabilidade $\alpha = 3 \text{ \AA}^3$.

2.2.1 Interação Íon-Íon

Suponha que se tem uma configuração de cargas que exerce força atrativa sobre uma carga de prova. A energia de interação dessas cargas, tomando o infinito como referen-

cial, pode ser escrita como

$$V(r) - V(\infty) = - \int_{\infty}^r F(r) dr = -Q \int_{\infty}^r E(r) dr = Q[V(r) - V(\infty)],$$

onde $F(r)$ é a lei de Coulomb. Logo,

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q_1 Q_2}{r}. \quad (2.1)$$

2.2.2 Interação Íon-Dipolo

Para longas distâncias, o campo elétrico de um íon é essencialmente de um ponto de carga. Podemos representar o momento de dipolo μ de uma molécula por dois pontos de cargas $+q$ e $-q$ separadas por uma distância d , tal que

$$\mu = qd. \quad (2.2)$$

Considere que um íon de carga Q está a uma distância r do centro do dipolo que faz um ângulo θ com a linha que o uni ao íon.

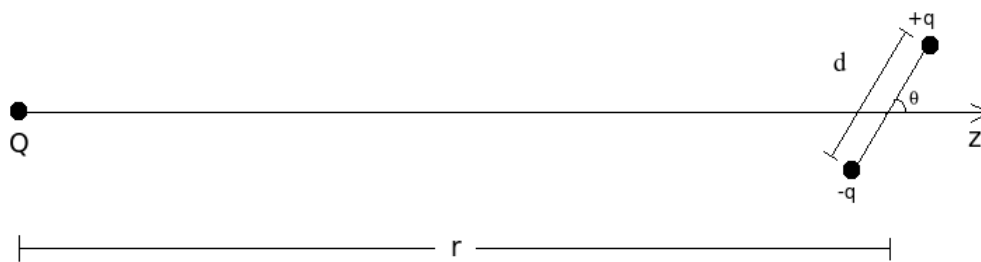


Figura 2.1: Interação íon-dipolo.

Se $r \gg d$, as distâncias entre Q e $\pm q$ são simplesmente $r \pm \frac{1}{2}d \cos \theta$. A força de Coulomb sobre o momento de dipolo na direção z é

$$F_z = F_+ + F_- = \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0(r + \frac{1}{2}d \cos \theta)^2} - \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0(r - \frac{1}{2}d \cos \theta)^2}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{qQ}{4\pi\epsilon_0 r^2} \left[\left(1 - \frac{d \cos \theta}{r} + \dots \right) - \left(1 - \frac{d \cos \theta}{r} + \dots \right) \right] \\
&\approx -\frac{qQd \cos \theta}{2\pi\epsilon_0 r^3} = \boldsymbol{\mu} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial r},
\end{aligned} \tag{2.3}$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico do íon, de magnitude

$$|\mathbf{E}| = \frac{Q}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \tag{2.4}$$

Para uma molécula com momento de dipolo $\boldsymbol{\mu}$ permanente, esta força corresponde a uma interação de energia

$$V(r, \theta) = -\boldsymbol{\mu} \mathbf{E} = -\frac{\boldsymbol{\mu} Q \cos \theta}{4\pi\epsilon_0 r^2}. \tag{2.5}$$

2.2.3 Interação Íon-Dipolo Induzido

Considere agora a interação de um íon e uma molécula apolar. O íon induzirá um de momento de dipolo nesta molécula dado por

$$\boldsymbol{\mu} = \alpha \mathbf{E}, \tag{2.6}$$

onde α é a polarizabilidade da molécula. Em geral, α depende da orientação molecular, mas podemos tomá-la como uma média de valores.

A equação (2.3) fornece a força instantânea de um íon sobre um dipolo. Logo, esta expressão é válida também para um dipolo induzido. Se $r \gg d$,

$$F_z = \boldsymbol{\mu} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial r} = \alpha \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial r} = \frac{\alpha}{2} \frac{\partial (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})}{\partial r} = \frac{\alpha}{2} \frac{\partial |\mathbf{E}|^2}{\partial r} = -\frac{\alpha Q^2}{8\pi^2 \epsilon_0^2 r^5}. \tag{2.7}$$

Neste caso, $\boldsymbol{\mu}$ varia com r . Para encontrarmos a energia de interação em uma dada posição r , devemos integrar desde o infinito – onde a energia é zero por definição – até r . Daí

$$V_{\text{ind}}(r) = - \int_{\infty}^r \mathbf{F} ds = - \int_{\infty}^r F_z dr = \frac{\alpha Q^2}{8\pi^2 \epsilon_0^2} \int_{\infty}^r \frac{dr}{r^5} = - \frac{\alpha Q^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4}. \quad (2.8)$$

Note que o ângulo θ não aparece, pois o $\boldsymbol{\mu}$ é paralelo ao campo elétrico proveniente do íon.

2.2.4 Interação Dipolo-Dipolo

Podemos fazer cálculos semelhantes para as interações diretas entre dipolos induzidos, quadrupolos e assim por diante – cálculos mais complicados, uma vez que devem ser tomadas em conta as orientações das moléculas interagentes. É mostrado abaixo somente o resultado para a interação de duas moléculas polares [16]. Para dois dipolos permanentes a e b com ângulos de orientação θ e ϕ , a energia de interação é

$$V(r, \theta_a, \theta_b, \phi_a, \phi_b) = \frac{\mu_a \mu_b}{4\pi \epsilon_0 r^3} [-2 \cos \theta_a \cos \theta_b + \sin \theta_a \sin \theta_b \cos(\phi_b - \phi_a)]. \quad (2.9)$$

2.2.5 Interação Dipolo Induzido-Dipolo Induzido

Uma molécula dipolar – ou um íon – pode induzir um momento de dipolo em outra molécula. A magnitude desta interação deve novamente ser proporcional ao produto de dois dipolos e divididas por r^3 [16]. Mas, usualmente se escreve o dipolo induzido como $\alpha \mathbf{E}$, onde o campo é o do primeiro dipolo, variando conforme μ/r^3 . Assim, o dipolo induzido tem uma magnitude proporcional a $\alpha \mu/r^3$. Portanto, energia de interação entre os dipolos permanente e induzido deve variar como $\alpha \mu^2/r^6$. Um cálculo detalhado resulta em

$$V(r, \theta_a) = - \frac{\alpha_b \mu_a^2 (3 \cos \theta_a + 1)}{2(4\pi \epsilon_0)^2 r^6}. \quad (2.10)$$

2.2.6 Forças de Dispersão de London

As interações mostradas na Tabela 2.1 resultam do tratamento clássico eletrostático das interações intermoleculares. Em contrapartida, as forças de dispersão de London surgem a partir das considerações da mecânica quântica. É importante comparar a magnitude dessas forças com as listadas na Tabela 2.1:

$$\begin{aligned} &2 \times 10^{-3} \text{ eV em } 5 \text{ \AA} \\ &3 \times 10^{-5} \text{ eV em } 10 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Forças de dispersão dominam a interação entre as espécies apolares, ou seja, não carregadas, quando elas não estão em contato. Em particular, pode haver uma variação na distribuição de carga de uma molécula surgindo um dipolo instantâneo que, por sua vez, pode induzir um outro dipolo em uma molécula vizinha. Daí, os dois dipolos irão se interagir favoravelmente. Então, o que se vê aqui é uma interação dipolo induzido-dipolo induzido. É útil iniciarmos o tratamento quântico dessas interações dispersivas, referindo-se ao modelo de Drude. A descrição seguinte é de Rigby *et al.* [17].

2.2.6.1 O modelo de Drude

Consideremos o modelo unidimensional visto na Figura 2.2, onde

1. Cada molécula é representada por duas cargas $+Q$ e $-Q$.
2. As cargas positivas estão fixas, enquanto as cargas negativas realizam oscilações harmônicas simples - logo, a força entre as cargas em cada molécula é escrita como $F = -kz_{a,b}$.

Denotando as separações entre as cargas a e b por z_a e z_b respectivamente, tem-se para o momento de dipolo instantâneo em um instante t

$$\mu_a = Qz_a(t) \tag{2.11}$$

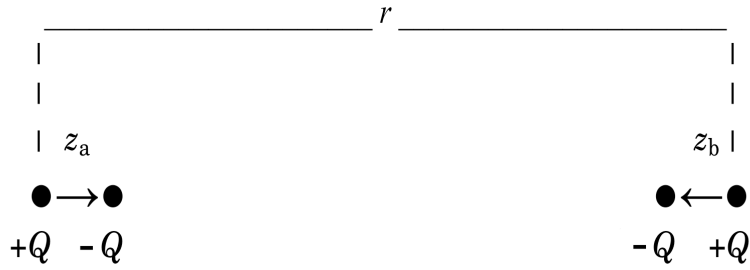


Figura 2.2: Descreve o modelo de Drude unidimensional.

e

$$\mu_b = Qz_b(t). \quad (2.12)$$

Se k é uma constante e M a massa da carga oscilante em cada molécula, então a frequência de oscilação clássica ν das cargas é dada por

$$\nu = (1/2\pi)(k/M)^{1/2}. \quad (2.13)$$

Se escrevermos a equação de Schrödinger para a molécula a como

$$(1/M)\partial^2\psi/\partial z_a^2 + 8\pi^2/h^2(E_a - \frac{1}{2}kz_a^2)\psi = 0 \quad (2.14)$$

chegamos ao usual espectro

$$E_a = (n_a + \frac{1}{2})h\nu \quad (2.15)$$

com um resultado análogo para a molécula b . No argumento acima, assumimos que as moléculas a e b estão suficientemente distantes ao ponto das cargas oscilarem independentemente, e é por isso que podemos escrever a equação (2.14). Com a inclusão da interação dipolo-dipolo de separação r mostrada na subseção 2.2.4, temos para a equação de Schrödinger

$$\frac{1}{M} \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial z_a^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_b^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kz_a^2 - \frac{1}{2}kz_b^2 - \frac{2z_az_bQ^2}{4\pi\epsilon_0r^3} \right) \psi = 0 \quad (2.16)$$

Introduzindo coordenadas soma e diferença definidas como

$$Z_1 = (z_a + z_b)/\sqrt{2} \quad \text{e} \quad Z_2 = (z_a - z_b)/\sqrt{2}, \quad (2.17)$$

podemos reescrever a equação de Schrödinger (2.16) na forma de oscilador harmônico com energia potencial $\frac{1}{2}k_1Z_1^2 + \frac{1}{2}k_2Z_2^2$, onde as constantes k_1 e k_2 são dadas por

$$k_1 = k - 2Q^2/(4\pi\epsilon_0r^3), \quad k_2 = k + 2Q^2/(4\pi\epsilon_0r^3). \quad (2.18)$$

Como se costuma fazer para compactar a notação, assumimos $4\pi\epsilon_0r^3 = 1$ e lembrando a equação (2.13) para a frequência ν dos osciladores não interagentes, podemos reescrever a equação (2.18) como

$$\nu_1 = \nu(1 - 2Q^2/kr^3)^{1/2}, \quad \nu_2 = \nu(1 + 2Q^2/kr^3)^{1/2}. \quad (2.19)$$

Para grandes valores de r , podemos expandir $(1 \pm 2Q^2/kr^3)^{1/2}$ na equação (2.19) para obter

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \nu[1 - Q^2/kr^3 - \frac{1}{8}(2Q^2/kr^3)^2 + \dots], \\ \nu_2 &= \nu[1 + Q^2/kr^3 - \frac{1}{8}(2Q^2/kr^3)^2 + \dots]. \end{aligned} \quad (2.20)$$

A energia de ponto zero pode ser expressa em termos das frequências ν_1 e ν_2 como

$$E_0 = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2) \quad (2.21)$$

para ser comparado com o resultado $\frac{1}{2}h\nu$ do oscilador sem interação. Usando a primeira equação (2.20), obtemos a correção devida a interação

$$E_0 - h\nu = -\frac{1}{2}h\nu(Q^4/k^2r^6). \quad (2.22)$$

Então, chegamos a um resultado para a energia de dispersão, denotado por $\phi_{\text{disp}}(r)$:

$$\phi_{\text{disp}}(r) = -\frac{1}{2}h\nu(Q^4/k^2r^6). \quad (2.23)$$

É de se notar que o sinal negativo da equação (2.23) representa uma redução de energia devido a interação de dispersão, isto é, a interação é atrativa. Em sistemas moleculares reais, o termo mais significativo na equação da energia de dispersão é r^{-6} – primeira ordem em (2.20) – para r grande. Para r pequeno, termos proporcionais a r^{-8} , r^{-10} , etc. – termos a partir de segunda ordem – começam a ser relevantes, além do mais, não pode deixar de ser dito que para esses valores de r o modelo de Drude não nos fornece bons resultados. Além disso, uma vez que estamos lidando com uma interação de caráter eletromagnético, deve-se levar em conta a velocidade de propagação da onda eletromagnética c (velocidade da luz) finita. Isso conduz, como mostrado por Casimir e Polder [18], a uma modificação do termo r^{-6} para r^{-7} . Felizmente esse “efeito de retardação” é relevante apenas para r extremamente grande, que é raramente de interesse físico-químico.

2.2.6.2 Introdução da Polarizabilidade Molecular na Interação de Dispersão

O tratamento anterior foi baseado num modelo elementar. Para converter o resultado a uma forma mais real, é importante introduzir a polarizabilidade molecular α na interação de dispersão.

Para fazê-lo, considera-se a força total sobre cada oscilador harmônico sujeito a um campo elétrico \mathcal{E} . Ao se aplicar o campo em uma molécula do modelo de Drude – que é um oscilador harmônico –, a força sobre a carga Q pode ser escrita como

$$F = -kz - Q\mathcal{E}. \quad (2.24)$$

A posição de equilíbrio do oscilador é evidentemente dada pelo valor de z no qual a força F é zero. Logo

$$z_{\text{equil}} = -Q\mathcal{E}/k. \quad (2.25)$$

Então, o momento de dipolo induzido é

$$\mu_{\text{ind}} = -Qz_{\text{equil}} = Q^2\mathcal{E}/k. \quad (2.26)$$

A polarizabilidade molecular α agora pode ser introduzida fazendo

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha\mathcal{E} \quad (2.27)$$

e daí, na equação (2.26), podemos substituir Q^2/k por α . Portanto, escrevemos a força de dispersão em termos da polarizabilidade α . Especificamente, da equação (2.23), o potencial $\phi_{\text{disp}}(r)$ assume a forma

$$\phi_{\text{disp}}(r) = -\frac{1}{2}h\nu\alpha^2/r^6. \quad (2.28)$$

Finalmente, podemos modificar a equação (2.28) devido ao caráter tridimensional do problema real de forças de dispersão. Para isso, muda-se o fator $\frac{1}{2}$ para $\frac{3}{4}$. Como etapa final, queremos identificar a energia característica $h\nu$ do modelo com uma energia molecular real. A escolha apropriada acaba por ser o potencial de ionização I , para se obter, finalmente, o resultado pretendido

$$\phi_{\text{disp}}(r) = -\frac{3}{4}\alpha^2 I/r^6. \quad (2.29)$$

Enquanto o argumento acima foi apresentado para moléculas iguais, a generalização para um par de moléculas A-B pode ser escrita como

$$\phi_{\text{disp}}^{\text{AB}}(r) = -\frac{3}{2}(\alpha_A\alpha_B/r^6)[I_A I_B/(I_A + I_B)]. \quad (2.30)$$

Se equação (2.30) for tomada quando as duas moléculas A e B tornam-se idênticas, isto é, $\alpha_A \rightarrow \alpha_B \rightarrow \alpha$, claramente se retorna ao resultado original: a equação (2.29).

2.2.7 Equação de Van der Waals Relacionada à Força de Dispersão de London

A equação de estado do gás ideal $pV = nRT$ foi modificada para levar em conta forças intermoleculares de van der Waals

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT, \quad (2.31)$$

onde a constante a é a medida da força de atração intermoleculares e b é relacionado com o “volume excluído” decorrente da forte interação molecular a curtas distâncias.

Por causa da preocupação com as forças atrativas de longo alcance, é de interesse perguntarmos se há uma conexão entre a constante de van der Waals a na equação (2.31) e a polarizabilidade molecular α . Na Figura 2.3, plotamos $\log a$ vs $\log \alpha$. A curva log-log tomada a partir de um grande número de átomos e moléculas é notavelmente linear, dando provas de uma correlação significativa entre as duas quantidades, na qual se apoia essencialmente a resposta da pergunta feita acima. À luz dessa evidência, vemos que a polarizabilidade é importante para determinarmos as forças atrativas de longo alcance. Listamos na Tabela 2.2 dados de alguns átomos e moléculas.

2.3 Forças de Curto Alcance

Devemos lembrar, primeiramente, que “curto alcance” se refere às distâncias nas quais as distribuições eletrônicas das moléculas separadas que interagem entre si possuem uma superposição, a qual faz com que as moléculas se repilam. Essa interação repulsiva apresenta mais dificuldades substanciais para a teoria do que as forças de longo alcance, tratadas na seção anterior, pois a curtas distancias haverá o surgimentos de forças de troca. Embora as abordagens quânticas possam ser usadas com algum sucesso, elas ainda são muito trabalhosas e apenas modestamente bem sucedidas em um nível quantitativo. Logo, vale a pena considerar modelos de caráter empírico ou semi-

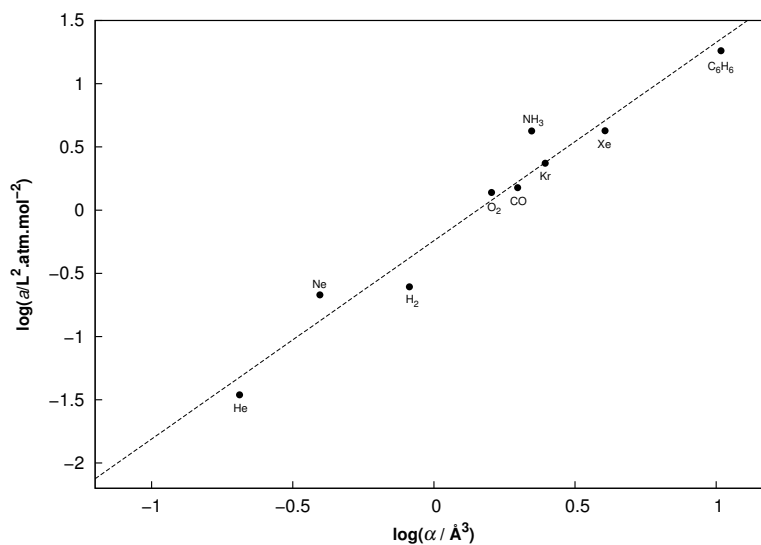


Figura 2.3: Relação entre a constante de van der Waals a e a polarizabilidade α para algumas moléculas.

Tabela 2.2: Polarizabilidades de Alguns Átomos e Moléculas^a

Sistema	Polarizabilidade (Å^3)
He	0.204956
Ne	0.3946
Ar	1.64
Kr	2.48
Xe	4.4
H ₂	0.819
D ₂	0.809
CO	1.98
O ₂	1.60
HCl	2.60
NH ₃	2.22
C ₆ H ₆	10.4

^aConstruído a partir de Berry *et al.*.

empírico que podem fornecer uma representação útil dessas interações repulsivas. Esses modelos podem envolver parâmetros ajustáveis a cada problema específico. Portanto, comecemos com o modelo mais simples, o de esferas rígidas, representando o "volume excluído" acima referido, em conexão com a equação de estado de van der Waals.

2.3.1 O Modelo de Esferas Rígidas

Neste modelo, uma molécula é representada por uma esfera rígida de raio σ . Duas moléculas colidem elasticamente quando a distância de seus centros é igual a σ , contudo elas não interagem. Logo, podemos escrever o potencial que representa esse modelo de esferas rígidas como

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty & (r \leq \sigma), \\ \phi(r) &= 0 & (r > \sigma).\end{aligned}\tag{2.32}$$

A Figura 2.4 mostra como é esse potencial.

Neste modelo há apenas um parâmetro, chamado fração de empacotamento η , que é a razão entre o volume ocupado pela esfera rígida e o volume total. A partir de simulações de computador, obtém-se a equação de estado para esse modelo em precisos termos numéricos, reportados por Carnahan e Starling [19] na forma:

$$\frac{pV}{Nk_B T} = \frac{1 + \eta + \eta^2 + \eta^3}{(1 - \eta)^3}.\tag{2.33}$$



Figura 2.4: Esquema do potencial de esfera rígida.

2.3.2 Lei de Pontos Centrais Repulsivos

Neste modelo, o potencial $\phi(r)$ é dado por

$$\phi(r) = ar^{-\delta}, \quad (2.34)$$

onde a é uma constante e δ é um índice de repulsão. Os valores escolhidos para δ são maiores do que 3 e, muitas vezes, entre 9 e 15. Podemos notar que:

1. A equação (2.34) contém o limite da esfera rígida quando δ tende para o infinito.
2. A termodinâmica é simples com a forma (2.34), como discutido especialmente por Hoover e Ross [20].

A forma da equação (2.34) é mostrada na Figura 2.5

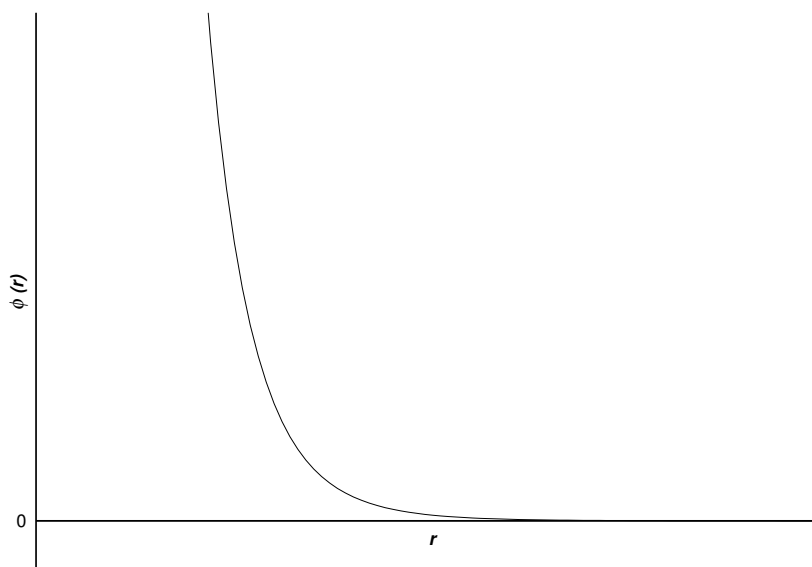


Figura 2.5: Potencial da lei de pontos centrais repulsivos.

O modelo incorpora o fato de que, para o caso de δ finito, as moléculas mais energéticas podem se aproximar mais uma das outras antes de serem repelidas. Esta característica torna o modelo muito útil para as propriedades dependentes da temperatura. Enquanto ele é relativamente fácil de usar, deve-se reconhecer que, como acontece

com a representação de esfera rígida, ele negligencia a parte atrativa da interação intermolecular.

2.3.3 O Modelo de Poço Quadrado

Este modelo de forças de curto alcance leva em conta tanto os aspectos de atração quanto de repulsão. Notemos que há uma parte do núcleo duro, tal como na subseção 2.3.1, embora agora rodeada por um poço atrativo de profundidade constante, como mostrado na Figura 2.6.

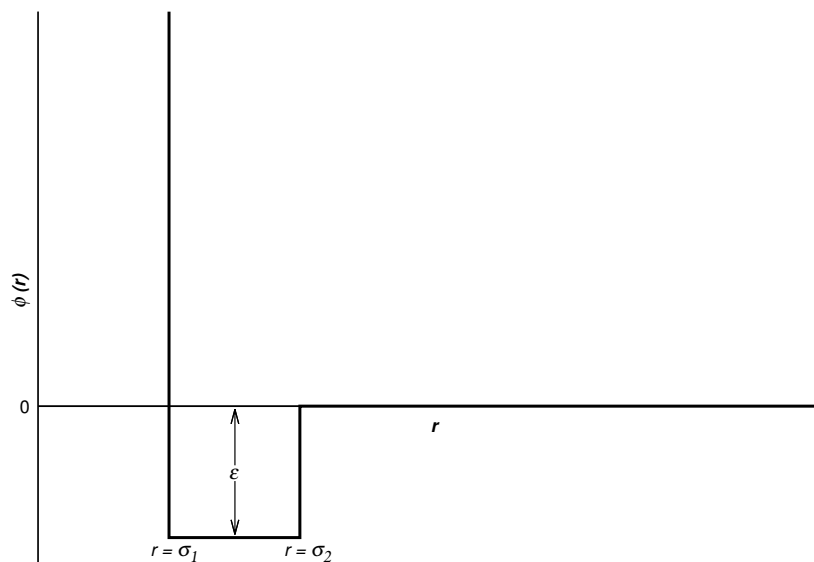


Figura 2.6: Potencial de poço quadrado.

Pode ser visto que $\phi(r)$ é representado por

$$\begin{aligned}\phi(r) &= \infty & (r \leq \sigma_1), \\ \phi(r) &= -\varepsilon & (\sigma_1 < r < \sigma_2), \\ \phi(r) &= 0 & (r \geq \sigma_2).\end{aligned}\tag{2.35}$$

Os parâmetros ajustáveis na equação (2.35) são, evidentemente σ_1 , σ_2 e ε . Mais uma vez, este modelo é matematicamente simples, no entanto, incorpora um componente atrativo, sendo, então, um pouco mais realista do que os outros considerados até agora.

2.3.4 O Potencial de Lennard-Jones

Um potencial semi-empírico valioso, chamado potencial de Lennard-Jones, pode ser escrito como

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.36)$$

e está representado na Figura 2.7.

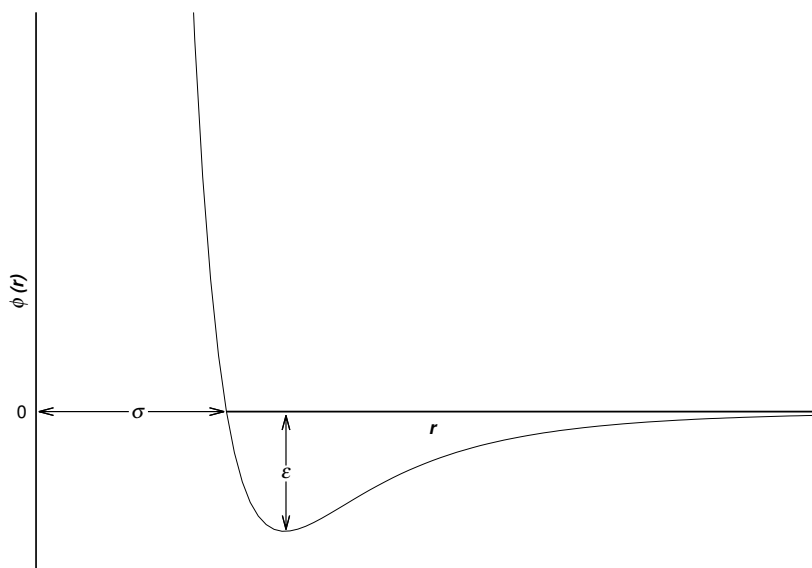


Figura 2.7: Potencial da Lennard-Jones.

A profundidade do poço é dada por ε , e a distância que faz $\phi = 0$ é simplesmente σ . O mínimo ocorre a uma distância determinada por $2^{1/6}\sigma$. Os valores de ε e σ para algumas sistemas estão listados na Tabela 2.3.

Esse potencial claramente se reduz, quando r possui grandes valores, para r^{-6} , comportamento característico das interações de dispersão atrativas derivadas na subseção 2.2.6.

Tabela 2.3: Parâmetros ε e σ do potencial de Lennard-Jones^a

Sistema	$\varepsilon/k_B(K)$	σ (nm)
He	10.41	0.2602
Ne	42.0	0.2755
Ar	141.6	0.3350
Kr	199.8	0.3581
Xe	281.0	0.3790
N ₂	104.2	0.3632
O ₂	126.3	0.3382
CO ₂	245.3	0.3762
CH ₄	161.3	0.3721
CF ₄	156.3	0.4478
SF ₆	207.7	0.5252
C ₂ H ₆	241.9	0.4371
C ₃ H ₈	268.5	0.4992
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	285.6	0.5526
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	260.9	0.5629
C ₂ H ₄	244.3	0.4070
H ₂ O	266.8	0.3703
CCl ₃ F	267.4	0.5757
CHClF ₂	288.3	0.4649

^aConstruído a partir de Berry *et al.* [16].

Capítulo 3

O Método *Fourier Grid*

Hamiltonian para Estados Ligados e Autofunções

3.1 Introdução

Na mecânica quântica, podemos representar um sistema físico por meio do Hamiltoniano (\hat{H}), composto pela soma de um operador energia cinética (\hat{T}) e de um operador energia potencial ($V(\hat{x})$). É mais conveniente escrevermos o operador energia cinética na representação de momentos. O potencial, por outro lado, é melhor tratado na representação de coordenadas. Transformadas de Fourier surgem naturalmente com a transformação entre estas duas representações.

O trabalho de Kosloff [21, 22], demonstrou a utilidade da transformada de Fourier para resolver problemas de mecânica quântica. Ele utilizou estas ideias na avaliação da quantidade $\hat{H}\psi$. Neste capítulo, ψ e $\hat{H}\psi$ são representados por vetores, cujas componentes são os valores da função em uma grade de pontos das coordenadas espaciais. Aqui, a representação matricial de \hat{H} é dada neste espaço vetorial. Nós mostraremos que o cálculo de \hat{H} é simples, requerendo apenas a avaliação do potencial na grade de

pontos e transformações de Fourier direta e reversa, a qual se reduz a um somatório sobre funções cosseno. A diagonalização do Hamiltoniano – na representação matricial – resultante produz os autovalores dos estados ligados e os autovetores da equação de Schrödinger sobre os pontos da grade.

3.2 O Método

Consideremos uma partícula de massa m movendo em uma dimensão sobre a influência de um potencial V . O Hamiltoniano não relativístico \hat{H} pode ser escrito como a soma da energia cinética e do operador energia potencial

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{x}) = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}). \quad (3.1)$$

Iremos usar a representação de Schrödinger. Os vetores – ou kets – desta representação são denotados por $|x\rangle$, que são autofunções do operador posição \hat{x} :

$$\hat{x}|x\rangle = x|x\rangle. \quad (3.2)$$

As relações de ortogonalidade e de completeza são:

$$\langle x|x'\rangle = \delta(x - x') \quad (3.3)$$

e

$$\hat{I} = \int_{-\infty}^{\infty} |x\rangle\langle x| dx. \quad (3.4)$$

O potencial é diagonal na representação de coordenadas

$$\langle x'|V(\hat{x})|x\rangle = V(x)\delta(x - x'). \quad (3.5)$$

As autofunções do operador momento são escritas como

$$\hat{p}|k\rangle = k\hbar|k\rangle. \quad (3.6)$$

Então, o operador energia cinética é diagonal na representação de momento

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = T_k\delta(k - k') = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k - k'). \quad (3.7)$$

Também respeita as relações de ortogonalidade e completeza

$$\langle k|k'\rangle = \delta(k - k') \quad (3.8)$$

e

$$\hat{I} = \int_{-\infty}^{\infty} |k\rangle\langle k|dk, \quad (3.9)$$

e os elementos da matriz de transformação entre as representações de coordenada e momento são

$$\langle k|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-ikx}. \quad (3.10)$$

Com estas definições básicas, podemos agora considerar a representação de coordenadas do operador Hamiltoniano

$$\langle x|\hat{H}|x'\rangle = \langle x|\hat{T}|x'\rangle + V(x)\delta(x - x') \quad (3.11)$$

Inserindo o operador identidade (3.9) a direita do operador energia cinética, nós obte-

mos

$$\langle x|\hat{H}|x'\rangle = \langle x|\hat{T}\left\{\int_{-\infty}^{\infty}|k\rangle\langle k|\right\}|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \quad (3.12a)$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\langle x|k\rangle T_k\langle k|x'\rangle dk + V(x)\delta(x-x') \quad (3.12b)$$

$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ik(x-x')}T_k dk + V(x)\delta(x-x'). \quad (3.12c)$$

O surgimento do fator exponencial e integral sobre k é devido às definições iniciais, resultando em uma transformada de Fourier inversa. Com isso, vemos que a equação (3.12c) é o coração do método FGH.

Discretização

Desejamos, para substituir a faixa contínua de valores da coordenada x , uma grade de valores discretos. Vamos usar uma grade uniformemente discreta de valores para x .

$$x_i = i\Delta x, \quad (3.13)$$

onde Δx é o espaço uniforme da grade de pontos. Isso será útil, em primeiro lugar, para examinarmos a discretização da normalização integral para uma função de onda $\psi(x)$ – onde $\psi(x)$ é a representação de coordenadas de $\langle x|\psi\rangle$. A condição normalização para a função de onda é

$$\int_{-\infty}^{\infty}\psi(x)^*\psi(x)dx = 1. \quad (3.14)$$

Discretizando esta integral sobre nossa grade de N valores de x obtemos

$$\sum_{i=1}^N\psi(x_i)^*\psi(x_i)\Delta x = 1$$

ou

$$\Delta x \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = 1, \quad (3.15)$$

onde $\psi_i = \psi(x)$.

O tamanho da grade e o distanciamento entre os pontos escolhido no espaço de coordenadas também determina o tamanho da grade no espaço de momentos. O comprimento total destes espaços é obtido por $N\Delta x$. Este comprimento define o comprimento de onda mais longo e, portanto, a menor frequência, o que ocorre de modo recíproco no espaço de momentos

$$\Delta k = 2\pi/\lambda_{max}, \quad \Delta k = 2\pi/N\Delta x. \quad (3.16)$$

Estas relações nos dão o distanciamento entre os pontos da grade no espaço de momentos. O ponto central na grade deste espaço é tomado como $k = 0$ e os pontos da grade são uniformemente distribuídos em torno de zero. Vamos agora definir um número inteiro n dado por

$$2n = (N - 1), \quad (3.17)$$

onde N é o número – ímpar – de pontos na grade espacial. A teoria para um número de pontos pares é um pouco mais complicada e descrita por Press *et al.* [23].

Os *bras* e *kets* da nossa discretização nos concedem os valores da função de onda nos pontos da grade

$$\langle x_i | \psi \rangle = \psi(x_i) = \psi_i. \quad (3.18)$$

O operador identidade (3.4), o qual deve ser compatível com as equações (3.14), (3.15) e (3.18) se torna

$$\hat{I} = \sum_{i=1}^N |x_i\rangle \Delta x \langle x_i|. \quad (3.19)$$

De modo similar, a condição de ortogonalidade pode ser escrita como

$$\Delta x \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.20)$$

Portanto,

$$H_{ij} = \langle x_i | \hat{H} | x_j \rangle, \quad (3.21a)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sum_{l=-n}^n e^{il\Delta k(x_i-x_j)} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2 \right\} \Delta k + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x}, \quad (3.21b)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi}{N\Delta x} \right) \sum_{l=-n}^n e^{il(2\pi/N\Delta x)(i-j)\Delta x} T_l + \frac{V(x_i)\delta_{ij}}{\Delta x}, \quad (3.21c)$$

$$= \frac{1}{\Delta x} \left[\sum_{l=-n}^n \frac{e^{il2\pi(i-j)/N}}{N} T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right], \quad (3.21d)$$

onde

$$T_l = \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2. \quad (3.22)$$

Esta expressão para os elementos do operador Hamiltoniano pode ser simplificada combinando os valores positivos e negativos de l :

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \sum_{l=1}^n \frac{2\cos[l2\pi(i-j)/N]}{N} T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right\},$$

ou

$$H_{ij} = \frac{1}{\Delta x} \left\{ \frac{2}{N} \sum_{l=1}^n \cos[l2\pi(i-j)/N] T_l + V(x_i)\delta_{ij} \right\}. \quad (3.23)$$

Com as equações (3.15) e (3.22) levadas em (3.23), podemos definir a expressão para o valor esperado da energia correspondente de um estado arbitrário. Esse estado pode ser representado como uma combinação linear das funções de base $|x_i\rangle$, o que pode ser considerado como unidades de funções delta de Dirac, distribuídos nos pontos

da grade

$$|\psi\rangle = \hat{I}|\psi\rangle = \sum_i |x_i\rangle \Delta x \psi_i. \quad (3.24)$$

Os ψ 's, que correspondem aos valores da função de estado, ou da função de onda nos pontos da grade, são os coeficientes desconhecidos a serem avaliados pelo método variacional. O valor esperado da energia correspondente para a função de estado $|\psi\rangle$ é

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{ij} \psi_i^* \Delta x H_{ij} \Delta x \psi_j}{\Delta x \sum_i |\psi_i|^2}. \quad (3.25)$$

Definimos agora a renormalização do Hamiltoniano

$$H_{ij}^0 = \frac{2}{N} \sum_{l=1}^n \cos[l2\pi(i-j)/N] T_l + V(x_i) \delta_{ij}, \quad (3.26)$$

onde, das equações (3.16) e (3.22) vemos que

$$T_l = \frac{2}{m} \left(\frac{\hbar \pi l}{N \Delta x} \right)^2. \quad (3.27)$$

Em termos do Hamiltoniano renormalizado, o valor esperado da energia pode ser escrito como

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{ij} \psi_i^* H_{ij}^0 \psi_j}{\sum_i |\psi_i|^2}. \quad (3.28)$$

Minimizando essa energia em relação aos coeficientes de ψ_i , produz-se o conjunto de equações

$$\sum_j [H_{ij}^0 - E_\lambda \delta_{ij}] \psi_j^\lambda = 0. \quad (3.29)$$

Os autovalores E_λ desta equação correspondem – aproximadamente – às energias de ligação do sistema. Os autovetores ψ_j^λ nos dão diretamente as soluções – aproximadas – normalizadas da equação de Schrödinger avaliadas nos pontos da grade.

F. Gogtas, G. G. Balint-Kurti e C. C. Marston escreveram o programa FGHEVEN com base na metodologia aqui discutida, o que pode ser encontrado em [24].

Uma importante consideração que não pode deixar de ser citada é sobre sistemas que não admitem estados ligados. Para garantir a convergência no valor $E_\lambda \geq 0$, usa-se a técnica de discretização contínua, que consiste em colocar uma barreira infinita numa distância x_{Max} .

Capítulo 4

A Ligação de Póstron com Átomos e Moléculas Apolares

4.1 Introdução

Como proposto no Capítulo 1, apresentamos neste trabalho uma explicação teórica do problema de estado ligado de póstron com átomos e moléculas apolares, que consiste na resolução da equação de Schrödinger com um potencial de polarizabilidade

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4}, \quad (4.1)$$

já mostrado na Tabela ??.

4.2 A equação de Schrödinger de uma partícula

Em 1926, a Mecânica Quântica Ondulatória foi desenvolvida pelo físico austríaco Erwin Schrödinger. Nesse trabalho, ele apresentou sua famosa equação

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x, t) + V(x, t) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t), \quad (4.2)$$

onde \hbar é a constante de Planck reduzida, m a massa de uma partícula e $V(x, t)$ o

potencial no qual a partícula está sujeita. Para o caso de potenciais independentes do tempo, a solução de (4.2) pode ser escrita como

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\phi(t), \quad (4.3)$$

produto de uma função espacial e uma temporal. Substituindo (4.3) em (4.2) e separando as equações nas variáveis x e t , chegamos a duas equações, uma dependendo somente das coordenadas espaciais e a outra somente da coordenada temporal.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi = E\psi, \quad (4.4)$$

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}\phi. \quad (4.5)$$

Portanto, transformamos uma equação diferencial parcial em duas equações diferenciais ordinárias. A equação (4.5) é fácil de ser resolvida. Possui solução $\phi(t) = Ne^{-iEt/\hbar}$, onde N é uma constante de normalização. Já a (4.4), chamada de *Equação de Schrödinger independente do tempo*, não é tão simples. Sua solução nos fornece os estados estacionários. Para a maioria dos sistemas físicos, podemos resolvê-la somente a partir de métodos numéricos.

4.3 Equação de Schrödinger em coordenadas esféricas

Pode-se fazer a generalização da equação (4.4) para três dimensões. A equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (4.6)$$

envolve \hat{H} , um operador Hermitiano obtido da energia clássica

$$\hat{H} = \frac{1}{2}mv^2 + V = \frac{1}{2}m(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V, \quad (4.7)$$

onde V é o operador potencial. Com as operações,

$$\hat{p}_x \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{p}_y \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (4.8)$$

ou de outra forma,

$$\mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad (4.9)$$

obtemos a equação de Schrödinger para três dimensões.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi, \quad (4.10)$$

onde ∇^2 é o laplaciano em coordenadas cartesianas:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (4.11)$$

Para estudar sistemas com simetria esférica, é conveniente utilizarmos coordenadas esféricas.

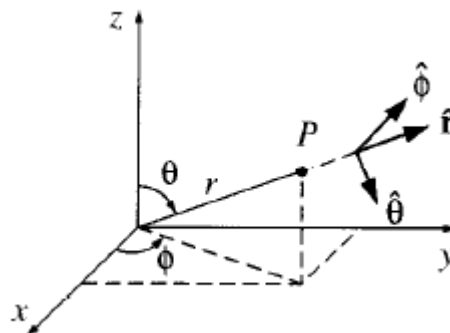


Figura 4.1: Coordenadas esféricas.

Dessa forma, as coordenadas do ponto \mathbf{P} são:

$$x = r \operatorname{sen} \theta \cos \phi \quad (4.12a)$$

$$y = r \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \phi \quad (4.12b)$$

$$z = r \cos \theta, \quad (4.12c)$$

com $0 \leq r < \infty$, $0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

Feitas essas mudanças, o Laplaciano ∇^2 adquire a forma

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \quad (4.13)$$

sendo que o potencial depende apenas da coordenada radial $V = V(r)$. Logo, a solução de (4.10) será $\Psi(\mathbf{r}, t)$, a qual, como vimos, pode ser escrita como:

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (4.14)$$

onde $e^{-iE_n t/\hbar}$ é a solução de (4.5).

Substituindo (4.14) em (4.10), chegamos a equação de Schrödinger independente do tempo em coordenadas esféricas

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}) + V\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (4.15)$$

4.4 Separação de Variáveis

Explicitando ∇^2 na equação (4.15), obtemos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen} \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen} \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right] + V\psi = E\psi. \quad (4.16)$$

Uma vez que \hat{H} pode ser escrito como $\hat{H}_r(r) + \hat{H}_{\theta\phi}(\theta, \phi)$, então,

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi). \quad (4.17)$$

Daí,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{dY}{d\theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 Y}{d\phi^2} \right] + VRY = ERY. \quad (4.18)$$

Dividindo por RY e multiplicando por $-2mr^2/\hbar^2$ chegamos à

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} + \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = 0.$$

O termo dentro das primeiras chaves depende somente de r e o outro depende somente de θ e ϕ . Conseqüentemente, cada um deve ser uma constante, adequadamente escolhida como $l(l+1)$. Portanto,

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [V(r) - E] \right\} = l(l+1); \quad (4.19)$$

$$\frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = -l(l+1). \quad (4.20)$$

A equação (4.19) pode ser simplificada com uma mudança de variável. Seja

$$u(r) \equiv rR(r), \quad (4.21)$$

tal que $R = u/r$, $dR/dr[r(du/dr) - u]/r^2$, $(d/dr)[r^2(dR/dr)] = rd^2u/dr^2$. Logo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (4.22)$$

Esta é a **equação radial** e, em forma, é idêntica a equação de Schrödinger unidimensional (4.4), se chamarmos o termo entre colchetes de **potencial efetivo**

$$V_{\text{ef}} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (4.23)$$

O termo $\hbar^2/2ml(l+1)/r^2$ é chamado termo centrífugo, o qual tende a afastar a partícula da origem.

4.5 Mecânica Quântica do Potencial $1/r^4$

Queremos estudar sistemas apolares e esfericamente simétricos. Para calcularmos as auto-energias desses sistemas, devemos solucionar a equação de Schrödinger (4.22). É de nosso interesse fazer $l = 0$ – importa para nós as energias do estado fundamental – e que o potencial seja do tipo $1/r^4$, pois esses sistemas são caracterizados por um potencial de polarizabilidade, descrito na subseção 2.2.3.

Normalmente, um potencial atrativo admite estados discretos, em conjunto – talvez – com um contínuo de estados de espalhamento. Nos primeiros cursos de mecânica quântica, estudam-se os potenciais poço quadrado infinito, oscilador harmônico, delta de Dirac, poço quadrado finito, potencial de Coulomb, que se encaixam nesse paradigma. No entanto, não se estuda o potencial $1/r^4$, e por uma boa razão: ele viola algumas regras descritas na maioria dos livros. Apesar disso – ou melhor, justamente por causa disso –, o potencial $1/r^4$ é um sistema fascinante e, analisando suas particularidades, fornece uma introdução esclarecedora para algumas das técnicas mais sutis em física teórica como regularização.

Considere uma partícula de massa m sujeita em um potencial unidimensional $V(r)$

$$V(r) = \begin{cases} \infty & (r = 0) \\ -a/r^4 & (r > 0) \end{cases}, \quad (4.24)$$

mostrado na Figura 4.2 Aqui, a é uma constante em unidades (MKS) J m^4 .

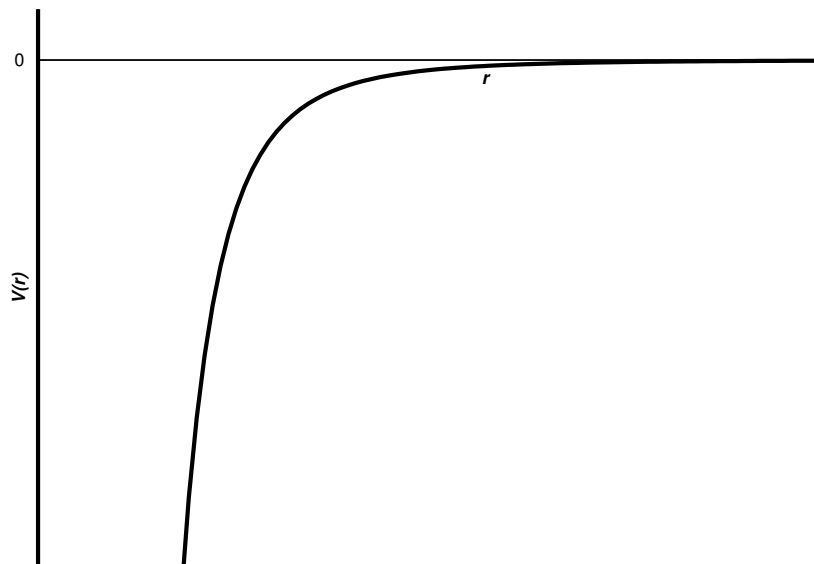


Figura 4.2: Potencial $1/r^4$

A equação que precisamos resolver para determinar as energias de ligação com esse potencial é

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dr^2} - \frac{a}{r^4}\psi = E\psi. \quad (4.25)$$

Multiplicando-a por $-2m/\hbar^2$ temos,

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{\alpha}{r^4}\psi = \kappa^2\psi, \quad (4.26)$$

onde $\alpha \equiv 2ma/\hbar^2$ e $\kappa \equiv \sqrt{-2mE}/\hbar$. Sabemos que as soluções estão sujeitas às condições de contorno

$$\psi \longrightarrow 0 \quad \text{com} \quad r \longrightarrow 0 \quad \text{e} \quad r \longrightarrow \infty. \quad (4.27)$$

A primeira é necessária para que ψ seja contínua na origem – logicamente, para $r < 0$, $\psi = 0$ –; a segunda é necessária para normalização:

$$\int_0^{\infty} |\psi(r)|^2 dr = 1. \quad (4.28)$$

É fundamental investigarmos certos pontos importantes – ver Essin e Griffiths [25]. Sabe-se que o operador Hamiltoniano deve ser Hermitiano para que os valores de E sejam necessariamente reais. Agora, o operador \hat{H} em questão é de fato hermitiano? Suponhamos que $\phi(r)$ e $\psi(r)$ são duas funções de quadrado integrável, ou seja, pertencem a L_2 (um espaço de Hilbert dotado do produto interno $\langle f, g \rangle = \int_0^{\infty} f(r)\bar{g}(r)dx$). Daí $\hat{H}\phi$ e $\hat{H}\psi$ também são pertencentes a $L_2(0, \infty)$. Então

$$\langle \phi | \hat{H}\psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_0^{\infty} \phi^* \left(\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{\alpha}{r^4}\psi \right) dr. \quad (4.29)$$

Integrando por partes

$$\langle \phi | \hat{H}\psi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\phi^* \frac{d\psi}{dr} \Big|_0^{\infty} - \psi \frac{d\phi^*}{dr} \Big|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \left(\frac{d^2\phi^*}{dr^2} + \frac{\alpha}{r^4}\phi^* \right) \psi dr \right]. \quad (4.30)$$

Logo,

$$\langle \phi | \hat{H}\psi \rangle = \langle \hat{H}\phi | \psi \rangle - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\phi^* \frac{d\psi}{dr} - \psi \frac{d\phi^*}{dr} \right) \Big|_0^{\infty}. \quad (4.31)$$

Evidentemente, \hat{H} é Hermitiano se o termo entre parênteses da equação (4.31) for zero. Não há problemas no limite superior, onde as funções desaparecem. O problema surge no limite inferior. Anteriormente, foi estipulado uma condição de continuidade para a função de onda na origem: $\psi = 0$. Mas, apesar das aparências, esta condição não é suficiente, pois as derivadas podem, em certos casos, divergirem. Para contornar esta peculiaridade, deve-se restringir o domínio de r . Dessa maneira, \hat{H} será Hermitiano. Este procedimento é chamado **regularização de potencial** [25].

Fisicamente, o potencial $1/r^4$ é muito atrativo na origem, $1/r$ é aceitável, mas $1/r^4$ não. Para evitar esse problema, *move-se a “barreira” para direita*¹ uma distância σ qualquer:

$$V_{\sigma}(r) = \begin{cases} \infty & (r \leq \sigma) \\ -a/r^4 & (r > \sigma) \end{cases}, \quad (4.32)$$

como mostrado na Figura 4.3.

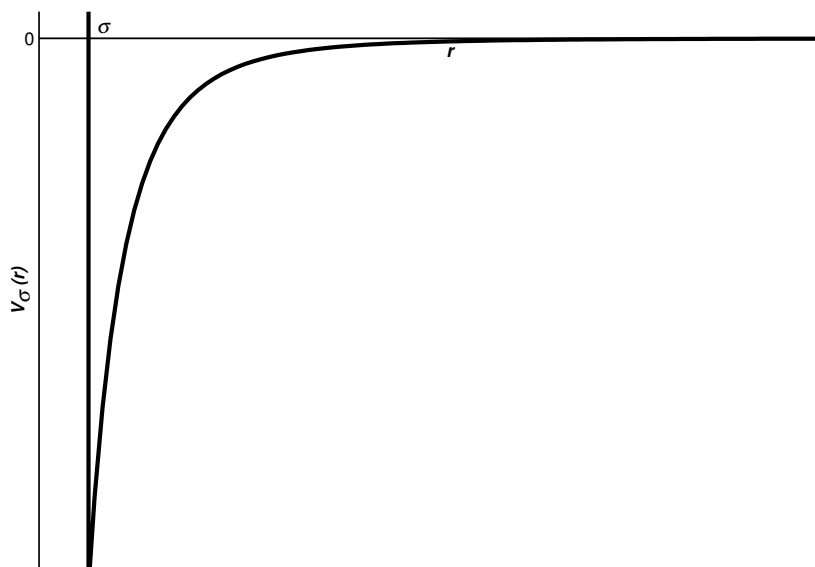


Figura 4.3: Potencial regularizado

Com isso, pode-se garantir que $1/r^4$ regularizado seja Hermitiano e encontrar autovalores discretos. Obviamente, em problemas reais, σ deve ter uma interpretação física.

¹Com isso, temos um potencial esférico de núcleo duro. Em seu artigo, O. H. Crawford nos diz que uma condição suficiente é que o potencial repulsivo, ao longo de uma vizinhança da origem, não necessita ser de curto alcance, mas deve tender para zero mais rapidamente que o potencial atrativo em grandes distâncias [26].

4.6 Cálculo da Energia de Ligação de Pósitron com Átomos e Moléculas Apolares

Tomando por base o que foi discutido até agora, descreveremos uma maneira de calcular a energia de ligação de pósitrons com átomos e moléculas apolares [27]. A longas distâncias, o pósitron polariza a molécula, devido as interações de longo alcance discutidas no Capítulo 2. Logo, um potencial carga-molécula – neste caso, o potencial de polarizabilidade $V(r) = -\alpha e^2/32\pi^2\epsilon_0^2 r^4$ – parece ser apropriado para descrevermos um sistema de pósitron e um alvo apolar. Dessa forma, o Hamiltoniano do sistema seria

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{\alpha e^2}{32\pi^2\epsilon_0^2 r^4}, \quad (4.33)$$

onde α é a polarizabilidade isotrópica. No entanto, como vimos na seção anterior, potenciais do tipo $1/r^4$ não são Hermitianos.

O potencial e^+ -molécula a curtas distâncias é repulsivo também. Em vista do que se discutiu na seção 4.5, podemos regularizar o potencial de polarizabilidade e tentar simular o espectro de energia do pósitron ligado com átomos e moléculas apolares. Daí, o segundo termo de (4.33) passa ser um potencial de esfera rígida de raio r_c . O novo Hamiltoniano regularizado é:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{r_c} - \frac{\alpha e^2}{32\pi^2\epsilon_0^2 r^4}, \quad V_{r_c}(r) = \begin{cases} \infty & \text{se } (r \leq r_c) \\ 0 & \text{se } (r > r_c) \end{cases}, \quad (4.34)$$

onde V_{r_c} é o potencial de esfera rígida com raio r_c e r é a distância do pósitron até o ponto de origem do campo.

Podemos separar as variáveis de (4.34). Logo, para determinarmos as auto-energias, precisamos resolver a equação que depende apenas da coordenada radial r :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_{r_c} - \frac{\alpha e^2}{32\pi^2 \epsilon_0^2 r^4}. \quad (4.35)$$

Em unidades atômicas, (4.35) é escrita como:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V_{r_c} - \frac{\alpha}{2r^4} \quad V_{r_c}(r) = \begin{cases} \infty & \text{se } (r \leq r_c) \\ 0 & \text{se } (r > r_c) \end{cases}. \quad (4.36)$$

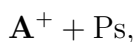
O que queremos reproduzir são as energias de ligação ϵ_b medidas por Danielson *et al.* [15], que resultaram em uma relação linear entre essas energias e as polarizabilidades de alguns alcanos. Para isso, duas estratégias foram empregadas na resolução da equação de Schrödinger com o Hamiltoniano (4.34).

1. **Solução direta:** Dá-se um valor qualquer para r_c e a partir de então, encontra-se ϵ_b .
2. **Solução indireta:** ajusta-se o valor de r_c de modo que ϵ_b seja o valor encontrado experimentalmente para uma dada polarizabilidade α .

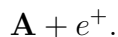
Como sabemos, a solução da equação de Schrödinger é um problema de autovalor, que pode ser resolvido exatamente com o programa FGHEVEN, descrito no Capítulo 3. Para a realização dos cálculos, foi feita uma escolha da grade numérica adequada para obter uma convergência de 0.1 meV na ϵ_b .

4.6.1 Modelo atômico

Existem dois modos do pósitron se ligar a um átomo. Para átomos que possuem potencial de ionização menor que 6.8 eV, predomina um estado ligado com formação de Ps:



– \mathbf{A} é o alvo – pois a energia de ligação do estado fundamental do átomo Ps é $E_{Ps} = 6.8$ eV. Para átomos que possuem potencial de ionização maior que 6.8 eV, tem-se



Cheng *et al.* [7] estudaram átomos que possuem potencial de ionização $V_i > 6.8$ eV e concluíram que eles poderiam ser bem representados por um modelo de um pósitron polarizando um alvo atômico \mathbf{A} . No entanto, quando V_i assume valores próximos de 6.8 eV, a estrutura $A^+ + Ps$ torna-se importante, de modo a invalidar esse modelo. Neste trabalho iremos considerar apenas os sistemas que possuem potencial de ionização **maior** que 6.8 eV.

Ao resolvermos a equação de autovalor pelo método **Solução indireta**, encontramos uma relação aproximadamente linear $r_c = r_c(\alpha)$. Esse resultado é mostrado na Figura 4.4, onde todos os sistemas possuem potencial de ionização $V_i > 9$ eV.

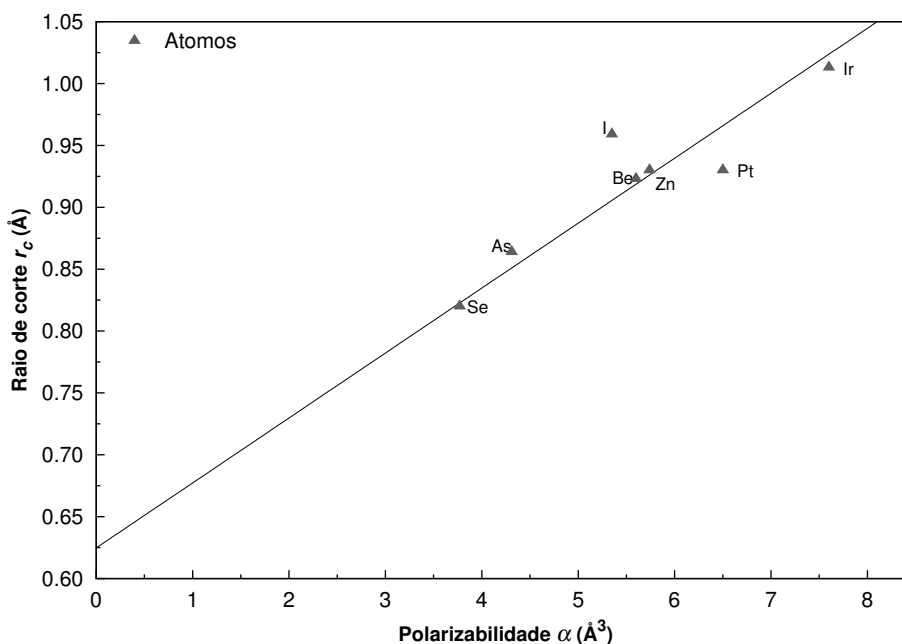


Figura 4.4: Resultados obtidos com a aplicação do método de solução inversa da equação de autovalor para alguns átomos, indicando uma linearidade entre r_c e α

Podemos dizer, então, que estes sete átomos definem uma *família* de sistemas que implica uma relação contínua $r_c = r_c(\alpha)$:

$$r_c(\alpha) = 0.052479 \alpha + 0.62479 \quad (\text{Å}). \quad (4.37)$$

Desta relação linear, vemos que, em $\alpha = 0$ o valor de r_c é $r_c = 0.62479 \text{ Å}$. Este ponto corresponde ao menor sistema esférico – hipotético – ao qual um pósitron se ligaria para $\alpha \rightarrow 0$. Ele é cerca de 20 % maior do que 1 Bohr, que é muito interessante, pois justifica o fato de o pósitron não se ligar com o hidrogênio. Logo, $r_c(0)$ deve ser comum a todas as outras famílias de sistemas, incluindo as famílias moleculares.

Os cálculos encontrados na literatura para a energia de ligação do pósitron com o átomo de I possuem uma grande incerteza. Cheng *et al.* [7] sugerem um valor de $\epsilon_b = 0.01(3) \text{ eV}$, ou seja, com uma incerteza de 300 %. Portanto, o desvio visto no gráfico não deve ser motivo de preocupação. Para o Pt, há uma discordância entre Cheng [7], dizendo que não há estado ligado, e Dzuba [8] sugerindo uma ligação com energia de 0.27 eV.

4.6.2 Modelo molecular

Danielson *et al.* [15] analisaram dados experimentais da energia de ligação entre pósitron e moléculas e propuseram a relação empírica,

$$\epsilon_b = 12.4(\alpha + 1.6\mu + 2.4N_\pi - 5.6) \quad (\text{meV}),$$

onde α é a polarizabilidade, μ o momento de dipolo e N_π é o número de elétrons π na molécula. Para sistemas com $\mu = 0$ e $N_\pi = 0$ – alcanos –, tem-se a relação linear

$$\epsilon_b = 12.4 \alpha - 69.44 \quad (\text{meV}). \quad (4.38)$$

Eles a usaram para fazer previsões da energia de ligação em casos não medidos. Queremos propor uma relação $r_c \times \alpha$, e tomando-a por base, resolver a equação de Schrödinger (4.36) e determinarmos as energias de ligação de alcanos e de outras moléculas, prevendo essa relação linear.

De acordo com o que foi apresentado na subseção 4.6.1, é justificável o uso de potenciais regularizados para representar a interação de e^+ com alcanos, que são moléculas apolares com potenciais de ionização V_i em torno de 10 eV. Os valores de α variam com o tamanho da molécula, de modo que é possível fazer uma correlação com os sistemas atômicos da Figura 4.4, que possuem V_i 's da mesma magnitude.

Para os alcanos, não esperamos uma reta $r_c \times \alpha$. À medida que a cadeia de carbonos aumenta, o orbital do pósitron ligado deve ficar dentro da esfera gerada pelas rotações da molécula em torno do seu centro de massa (CM). Os efeitos dos átomos externos a esta esfera sobre o pósitron vai diminuir progressivamente, daí r_c deve se saturar em algum valor comparável com a metade do comprimento de espalhamento a – para altas energias de ligação, $a \simeq (2\epsilon_b)^{-\frac{1}{2}}$ – do pósitron.

Uma curva de saturação simples capaz de abordar um comportamento de saturação é

$$r_c(\alpha) - r_c(0) \simeq L(1 - e^{-B\alpha}). \quad (4.39)$$

Para usarmos o **método direto** – descrito na página 45 – com a curva (4.39), precisamos ajustar os parâmetros $r_c(0)$, L e B . Podemos atribuir a $r_c(0)$ o valor de $r_c(0)$ do modelo atômico, 0.62479 Å, pois este valor corresponde ao menor sistema esférico – hipotético – ao qual um pósitron se ligaria com $\alpha \rightarrow 0$. O valor de L é obtido de tal forma que $r_c(30.3) = L + r_c(0) = a/2 = 1.9$, onde $\alpha = 30.3$ corresponde à maior energia de ligação experimental $\epsilon_b = 310$ meV. Com isso, falta apenas o valor de B .

Diferentes valores de B , com $r_c(0)$ e L , fixos levam às curvas da Figura 4.5.

Cada uma dessas curvas têm uma correspondente na Figura 4.6, sendo que, para $B = 0.0563$ – valor próximo da inclinação da curva atômica – obtemos a reta que se ajusta aos valores experimentais, ou seja, praticamente a reta de Danielson *et al.* [15].

A equação da reta na Figura 4.6 é:

$$\epsilon_b(\alpha) = 12.3532 \alpha - 66.7563 \quad (\text{meV}). \quad (4.40)$$

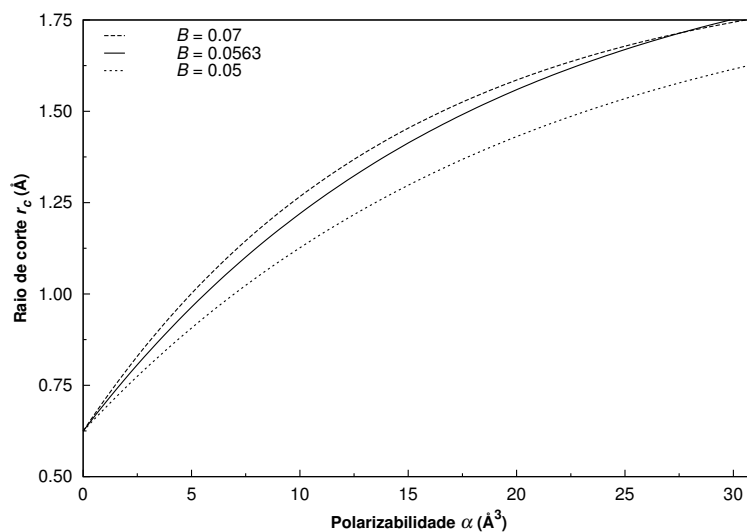


Figura 4.5: Curvas obtidas a partir da equação (4.39) para diferentes valores de B .

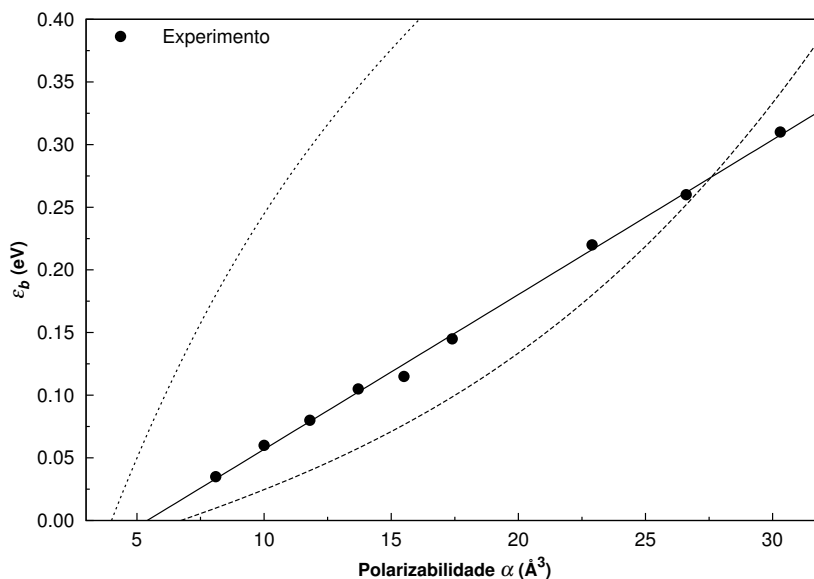


Figura 4.6: Relação linear obtida a partir da linha contínua da Figura 4.5.

Na Tabela 4.1, listamos vários valores de ϵ_b obtidos de diferentes maneiras: experimentalmente por Danielson *et al.* [15], por sua expressão aproximada (4.38) obtida com um ajuste linear e pela equação (4.40).

Notamos algumas discrepâncias entre os resultados experimentais e teóricos. As moléculas de C_3H_6 e C_3H_8 , com polarizabilidades de $\alpha = 5.7 \text{ \AA}^3$ e $\alpha = 6.3 \text{ \AA}^3$ respectivamente, possuem a mesma ϵ_b empírica, 10 meV. Já a reta de Danielson prevê

Tabela 4.1: Valores da ϵ_b (meV) de pósitron com moléculas obtidas por métodos diferentes.

Moléculas	Fórmula	α	ϵ_b expe. [15]	ϵ_b eq. (4.38)	ϵ_b este trabalho eq. (4.40)
Etano	C ₂ H ₆	4.4	≥ 0	-14	-4
Propano	C ₃ H ₈	6.3	10	10	11
Ciclopropano	C ₃ H ₆	5.7	10	1	5
Butano	C ₄ H ₁₀	8.1	35	31	35
Pentano	C ₅ H ₁₂	10	60	54	56
Hexano	C ₆ H ₁₄	11.8	80	77	81
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	11.1	80	68	72
Heptano	C ₇ H ₁₆	13.7	105	100	101
Octano	C ₈ H ₁₈	15.5	115	123	122
Nonano	C ₉ H ₂₀	17.4	145	146	144
Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	22.9	220	214	215
Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	26.6	260	261	265
Hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	30.3	310	306	307

energias de 1 e 10 meV respectivamente. De modo semelhante, as moléculas C₆H₁₂ e C₆H₁₄, com polarizabilidade de 11.1 Å³ e 11.8 Å³, possuem, ambas, ϵ_b empírica igual a 80 meV. A relação linear (4.38) prevê, respectivamente, energias de 68 e 77 meV. Estas inconsistências podem, agora, ser racionalizadas. Uma vez que V_{pol} (potencial de polarizabilidade) não é auto-adjunto, ϵ_b não pode ser uma função da única variável α para todos os sistemas. Por outro lado, como a regularização envolve a introdução do núcleo rígido, é mais cabível ter V_{pol} dependendo simultaneamente de α e r_c . Uma questão importante é que, para uma certa polarizabilidade, sempre haverá apenas um valor de r_c ajustado que produz a energia de ligação correta.

Por isso, temos um avanço real com a obtenção da relação contínua $r_c = r_c(\alpha)$, capaz de reproduzir ϵ_b , pelo menos para as famílias moleculares exemplificadas acima. Além disso, todos os sistemas semelhantes, incluindo outros átomos e moléculas, deve cair mais perto desta curva do que qualquer ajuste ϵ_b versus α dos pontos experimentais.

A partir do método de **solução indireta** – ajusta-se o valor de r_c de modo que ϵ_b seja o valor encontrado experimentalmente para uma polarizabilidade α – podemos obter uma melhor aproximação dos resultados experimentais de Danielson *et al.* [15] para alcanos, exceto etano e propano – ambos com $\mu > 0$ – permitindo, assim, a discussão

de casos inconclusivos e ausentes na pesquisa empírica. Na Figura 4.7, esboçamos uma curva feita a partir de um ajuste polinomial, válida até $\alpha = 30.3 \text{ \AA}$,

$$r_c(\alpha) = [0.6293 + (7687\alpha - 197.6\alpha^2 + 2.228\alpha^3) \times 10^{-5}] \text{ \AA}. \quad (4.41)$$

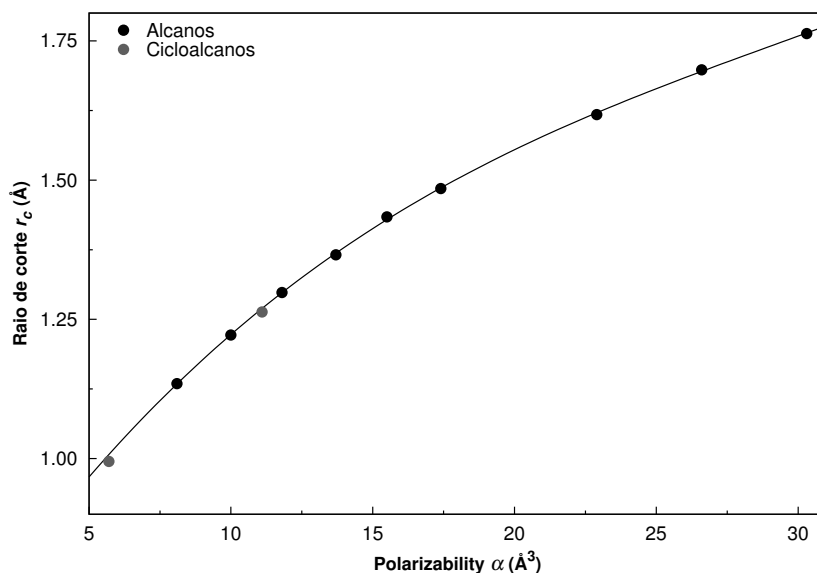


Figura 4.7: Ajuste polinomial dos dados experimentais de Danielson *et al.* [15]

A Tabela 4.2 mostra os resultados para outras moléculas obtidos da seguinte maneira: usamos a equação (4.41) para definirmos os r_c 's e em seguida resolvemos a equação de Schrödinger (4.34) para determinarmos as ϵ_b 's. Também, a tabela apresenta os resultados de Danielson *et al.* [15], experimentais e da relação linear.

Em geral, os valores da quinta e sexta colunas diferem substancialmente para baixas energias e concordam para energias maiores. Os nossos resultados – sexta coluna – são mais próximos dos experimentos para todos os sistemas.

Dois casos merecem ser discutidos aqui, etano (C_2H_6) e acetileno (C_2H_2), aqueles em que ϵ_b é tão pequena que as experiências são inconclusivas, embora sugerindo ligação ($\epsilon_b \gtrsim 0$) [28]. A presente abordagem prevê -2.4 ± 5^1 meV para C_2H_6 e -5.8 ± 5 meV para C_2H_2 , o que pode significar ligação. No entanto, Danielson *et al.* [15] predizem

¹Os melhores cálculos de α apresentam uma dispersão de pelo menos $0,4 \text{ \AA}^3$ [29]. A partir da relação linear ϵ_b versus α , o erro em ϵ_b é estimada como $\Delta\epsilon_b \simeq 5$ meV para todos os sistemas.

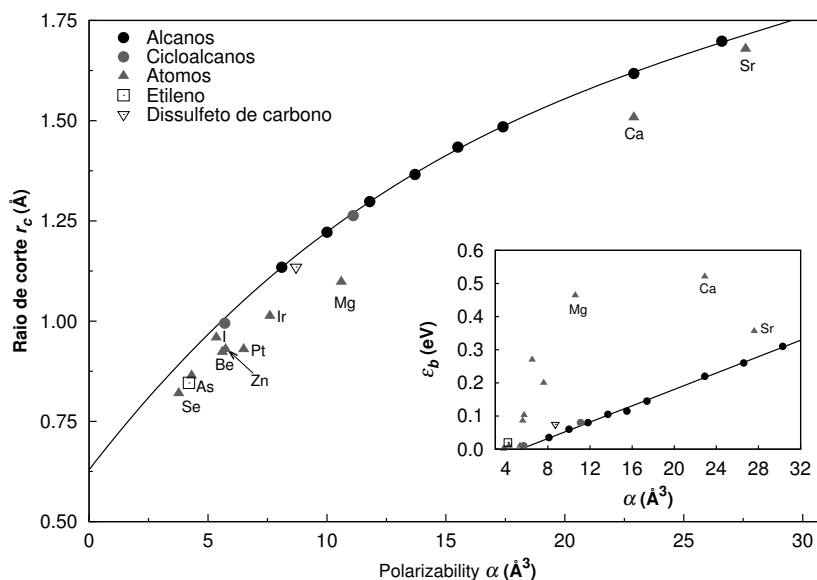
Tabela 4.2: Energias de ligação (meV) de pósitron estimadas para algumas medições, usando a equação (4.41)

Moléculas	Fórmula	$\alpha \text{ \AA}^3$	ϵ_b expe. [15]	ϵ_b eq. (4.38)	ϵ_b este trabalho
Acetileno	C_2H_2	3.3	≥ 0	-28	-6
Etileno	C_2H_4	4.2	20	-17	-4 ^b
Etano	C_2H_6	4.4	≥ 0	-14	-4
Isopentano	C_5H_{12}	10.0	60	57	60
Dissulfeto de carbono	CS_2	8.7	75	38 ^a	43 ^b

^a De [4]^bEssas moléculas possuem ligações π . O erro da última coluna é ± 5 meV

estados não ligados, -14 e -28 meV, respectivamente. Nota-se, porém, que a energia de ligação experimental de etileno (C_2H_4) parece ser reforçada devido a existência de ligações π – embora não com a mesma intensidade que as dos compostos aromáticos [15]. Pela mesma razão, podemos argumentar que uma $\epsilon_b \geq 0$ também deve ser reforçada para C_2H_2 , de modo que a previsão teórica adequada para a sua energia de ligação seria $\epsilon_b > -5.8 \pm 5$ meV.

Na Figura 4.8, apresentamos os valores de r_c e ϵ_b para muitos casos estudados aqui.

Figura 4.8: Curva r_c e ϵ_b em função de α para os sistemas aqui estudados

Nos valores de α maiores, as discrepâncias desaparecem progressivamente, ou seja,

a equação (4.41) torna-se bem precisa e quase universal. Este caráter universal é confirmado pelos resultados da molécula de CS_2 e de todos os átomos aqui calculados. Eles se desviam um pouco da curva (4.41), dando apoio às previsões de ϵ_b ainda não medidas.

Na Tabela 4.3, apresentamos valores previstos de ϵ_b para moléculas com geometrias semelhantes às dos alcanos.

Tabela 4.3: Energias de ligação (meV) do pósitron estimadas para moléculas não medidas. O erro na última coluna é ± 5 meV.

Molécula	α (\AA^3)	r_c (\AA)	ϵ_b [15]	ϵ_b este trabalho
CF_4	2.9	0.836	-34	-6.6
C_2F_6	4.8	0.955	-10	-2.0
C_6F_{14}	12.4	1.321	84	87.5
C_8H_{18}	16.2	1.450	131	129.5
CCl_4	10.3	1.136	58	63.0
C_2Cl_6	16.0	1.445	129	127.2
CBr_4	15.3	1.423	120	119.2
Cl_4	24.5	1.654	235	236.7
GeH_4	6.6	1.057	–	15.2

Os cálculos foram obtidos resolvendo a equação de Schrödinger com o Hamiltoniano (4.34) com os r_c 's sugeridos pela equação (4.41). Também, colocamos, a título de comparação, os resultados de Danielson *et al.* [15]. A energia calculada para C_2F_6 está fora da margem de erro, logo poderia ligar o pósitron fracamente, enquanto CF_4 parece incapaz de fazê-lo. Por outro lado, a ligação com GeH_4 está prevista aqui, pela primeira vez, com $\epsilon_b = 15.2$ meV.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, sugerimos um modelo simples para a interação de pósitron com átomos e moléculas. Os resultados dos cálculos feitos, com as condições que o modelo implica, estão de acordo com os resultados experimentais da literatura. A partir de então, conseguimos fazer previsões da energia de ligação do e^+ com outras moléculas que ainda não foram feitas e também, agora, entendemos melhor o processo de interação do pósitron com átomos e moléculas.

A capacidade de um pósitron se ligar a um sistema apolar pode ser racionalizada em termos do valor de r_c correspondente, sendo ele comparável com as dimensões físicas do alvo. Mostramos que este raciocínio se aplica bem ao átomo de H – não há ligação. Para os casos de ligação envolvendo átomos, r_c é sempre menor do que o raio atômico. Já para moléculas – neste caso alcanos, r_c é menor que a metade do tamanho da cadeia formada pelos átomos de carbono.

O nosso estudo também oferece uma base para a elaboração de potenciais mais sofisticados que descrevem as características de sistemas semelhantes aos estudados: pode-se tomar, suponhamos, o potencial aqui sugerido da molécula de C_6H_{14} (hexano) e melhorá-lo, para uma pesquisa mais completa das propriedades do sistema e^+ -hexano.

É importante notarmos que o atual modelo – potencial de polarizabilidade regularizado – não admite um único valor crítico α tal que a ligação não é permitida, isto porque a condição ϵ_b não fixa um único par $(\alpha_{crit}, r_{c\ crit})$, exceto em casos de específicas

famílias de sistemas. Para os alcanos, obtivemos $\alpha_{\text{crit}} = 5.5 \text{ \AA}^3$ – a reta de Danielson *et al.* [15] prediz $\alpha_{\text{crit}} = 5.6 \text{ \AA}^3$, enquanto que Mitroy *et al.* [6] sugerem, para átomos, $\alpha_{\text{crit}} = 3.5 \text{ \AA}^3$. Na condição de $\epsilon_b = 0$, uma solução exata [30] para $a = a(\alpha, r_c)$ diz que, em $a = \infty$, $\sqrt{\alpha_{\text{crit}}/r_{c \text{ crit}}} = \pi$, mas não nos ajuda em nada pelas mesmas razões ditas acima. Por outro lado, a existência de um raio de corte mínimo $r_c(0) \simeq 1, 2$ u.a reforça a necessidade de considerar um fator geométrico juntamente com a polarizabilidade do alvo como critérios vinculativos.

Outro sistema interessante que poderia ser abordado é o C_{60} (fulereno), já estudado por Cheng *et al.* [7]. Tomando sua polarizabilidade medida, $\alpha = 79 \text{ \AA}^3$ [31, 32], e extrapolando a curva (4.41) até este valor de polarizabilidade, encontra-se $r_c \simeq 2 \text{ \AA}$, muito menor do que o raio médio de C_{60} , $\langle R \rangle = 3.56 \text{ \AA}$ [32]. Nosso modelo não sugere ligação. Mesmo se tomarmos a média do raio, $\langle R \rangle$, no lugar de r_c , a energia de ligação resultante é um valor inconclusivo de 4 meV. Este resultado diverge muito do que foi encontrado por Cheng *et al.* [7], i.e. uma ligação com enorme valor para $\epsilon_b \simeq 40$ eV.

Dadas a sua simplicidade e generalidade – entre átomos e moléculas apolares –, o potencial aqui introduzido pode ser utilizado em muitos outros estudo.

Uma proposta final de trabalho seria tentar uma abordagem idêntica feita para moléculas apolares introduzindo momento dipolar que, no entanto, seria modificado pela presença do pósitron [33].

Apêndice A

Artigo publicado

Positron binding to atoms and apolar molecules: A convergence of theory and experiment

Paulo H. R. Amaral and José R. Mohallem*

Laboratório de Átomos e Moléculas Especiais, Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, P.O. Box 702, 30123-970, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

(Received 8 May 2012; published 25 October 2012)

The problem of the bound states of a positron with atoms and apolar molecules is studied with a regularized polarization potential $V = V_{rc} - \frac{\alpha r^{-4}}{2}$, where V_{rc} is a repulsive hard-core potential. A continuous relation between the core radius and the target polarizability is identified for alkanes, leading to the observed linear relation between their experimental binding energies and polarizabilities. New values for the binding energies for I and Pt atoms are suggested. Some predictions for related molecules are made, suggesting positron binding to GeH_4 and, possibly, to C_2F_6 .

DOI: [10.1103/PhysRevA.86.042708](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.86.042708)

PACS number(s): 34.80.-i, 36.10.-k, 03.65.Ge

I. INTRODUCTION

The interaction of positrons with ordinary matter, mainly in what concerns pair annihilation, is of widespread interest in fundamental science and applied areas as materials science and medicine [1]. Basic to understanding the annihilation process is the ability of matter to bind a positron. However, the agreement between the experiment and theory for the problem of positron attachment to atoms and molecules is still an actual challenge to researchers in the field. For atoms, calculations furnish the possible values for positron binding energies (see [2] for a complete survey) but there is not a single experimental result to compare with. For molecules the situation is opposite. Direct measurements of the binding energies ϵ_b are very difficult, but energy-resolved annihilation measurements, reported in a series of papers by Surko's group [3–6], suggest an indirect way to evaluate ϵ_b . Many molecular species exhibit Feshbach resonances coupling the positron to their vibrational modes. It is assumed that the positron excites a molecular vibration and makes a transition into a positron-molecule bound state [7], so that ϵ_b is interpreted as the difference between the energy of the molecular vibration and the energy of the resonance. A phenomenological theory for these effects [8] contains ϵ_b as a free parameter. Accurate *ab initio* calculations of the bound states of a positron with molecules are very difficult, however, despite this some important results are reported [9–18]. The reason is that ϵ_b is evaluated as the difference of the energies of the complex target-positron and the energy of the isolated target. These quite small (order of tenths of meV) differences usually fall into the numerical noise of the rather involved *ab initio* calculations. The above and further features of positron-molecule interactions have been recently reviewed in Ref. [19].

The theoretical alternative is to resort to model Hamiltonians. At first sight, the dipole model, namely involving the dipole moment (μ) and the isotropic dipole polarizability (α) molecular fields, seems too naive to account for all the phenomena involved. In particular the interaction with a positron is potentially able to change the geometry-dependent molecular properties, mainly the dipole moment [20]. In spite

of this, the empirical quasilinear relations of ϵ_b with μ and α of isolated targets have been identified, for chemically similar groups, within a large experimental data survey [21], followed by [5,6]. There is no general theoretical explanation for these relations, despite this the quasilinear behavior has been found for model alkali atoms and related systems [22–24]. It seems then imperative to pursue in the search of model approaches for the evaluation of ϵ_b , based on the electrical properties of the isolated molecular targets.

An important simplification comes from the consideration of atoms and apolar molecules, for which the polarizability of the target is the determinant binding factor. Targets with ionization potential V_i lower or comparable to 6.8 eV, the positronium (Ps) ground-state energy, are not included in this set (aromatic molecules are also excluded as π bonds have an independent, though still unclear, role in the binding process). However, when V_i is larger enough than 6.8 eV, it seems that α and V_i cannot play independent roles in the binding process, as is usually assumed. In fact, these quantities depend almost on the same physical property of the target, namely its ability to polarize, so that α should be the decisive criterion for binding.

The extensively studied polarization potential $V_{\text{pol}} = -\frac{\alpha}{2r^4}$ alone is unable, however, to predict positron binding, demanding the addition of a physically intuitive repulsive core.

In fact, a careful analysis of the data from [2] (where we must replace the α value for Zn by the correct value 5.7 \AA^3 [25]) suggests that a geometrical criterion, such as the atomic radius or the width of the valence orbital, can be connected to the ability of an atom to bind a positron. The dependence of molecular binding energies on the local, instead of global values of α , has also been observed by the authors of [5]. What seems to be yet unexplored is the connection of this feature to the formal observation that V_{pol} alone is not self-adjoint, having no upper bound solutions. It can, however, be transformed to a potential that admits stable (numerical or variational) solutions once regularized with a repulsive core, which needs only to fall faster than r^{-4} as r increases (see Crawford in the context of the permanent dipole potential [26]).

In the following, it is shown that the simplest regularization procedure, namely with a hard-core potential, is able to reproduce the experimental behavior of the binding energies for apolar molecular targets. The central hypothesis behind the model is thus that the leading polarizability field needs only to have its range adjusted by the size of the core potential.

*Corresponding author: rachid@fisica.ufmg.br

Theoretical atomic data from [2] are used as auxiliary data and, among them, the best *ab initio* results are considered where possible. In this reference they not only compile the existing results but also fit them to a mathematical relation involving α , V_i , and the number of s electrons of the atom, so as to be able to make predictions for a number of hitherto unexplored cases. In a few cases, as for the Pt atom, for which this reference predicts no bound, inconsistencies are found with the work of Dzuba *et al.* [27]. Our choice is always to consider the bound prediction.

II. THEORY AND CALCULATIONS

The strategy of the present work is the following. The mathematically and physically inadequate point polarization potential V_{pol} is replaced by a regularized hard-core spherical polarization potential, so that the model positron Hamiltonian becomes (atomic units, a.u.)

$$H = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{r_c} - \frac{\alpha}{2r^4}, \quad V_{r_c} = \begin{cases} \infty, & \text{if } r \leq r_c \\ 0, & \text{if } r > r_c \end{cases}, \quad (1)$$

where r is the positron distance from the point field origin, α the isotropic target polarizability, and r_c an adjustable hard-core radius. This potential has been considered to account for the observed linear relation between the scattering length of the electrons and the polarizability of rare gases [28,29]. To reproduce the measured binding energies, two strategies have been employed to solve the stationary Schrödinger equation for Hamiltonian (1): In the direct solution, a previous guess for r_c is provided so that ϵ_b is predicted. In the inverse solution, r_c is adjusted to fit each experimental value of ϵ_b . In this case the output is expected to show a regular dependence of α on r_c . In particular, r_c must be unique for each α and bear some relation to the geometry of the target.

The eigenvalue problem is solved exactly (the last figure converged) with the program FGHEVEN, based on the numerical Fourier grid Hamiltonian method [30]. The numerical grid density and range are chosen to attain a convergence of 0.1 meV in ϵ_b . For the nearly unbound cases, the technique of continuum discretization is used by introducing a second infinite barrier at a large distance r_{Max} , so that the convergence of $\epsilon_b (> 0)$ against increasing r_{Max} is guaranteed.

With the help of atomic *ab initio* results, a direct solution for alkanes becomes possible. As was extensively analyzed by Cheng *et al.* [2] (see [31] for the original proposition), atoms having $V_i \gg 6.8$ eV (assumed here as $V_i > 9$ eV) can be well described by the model of a positron polarizing the atomic target A ($A + e^+$ structure). Unfortunately, most of these atoms are predicted not to bind a positron, with the exceptions of Be, Zn, I, As, Se, Ir, and Pt (see [27]). Since these atoms have small values of α and spherical symmetry, it is expected a linear $r_c = r_c(\alpha)$ relation for them. This supposition is confirmed by the application of the inverse eigenvalue solution, using the calculated data as input, as illustrated in Fig. 1 (gray line). The small deviation for iodine should not be of concern in view of the huge uncertainty in calculations for this target [2], while for Pt the two sources, [2,27], disagree. It is important to be aware that our set mixes data from *ab initio* variational (Be, Zn) and perturbative (Pt) calculations as well as from fitting (I, As, Se, and Ir). These seven atoms define here a family,

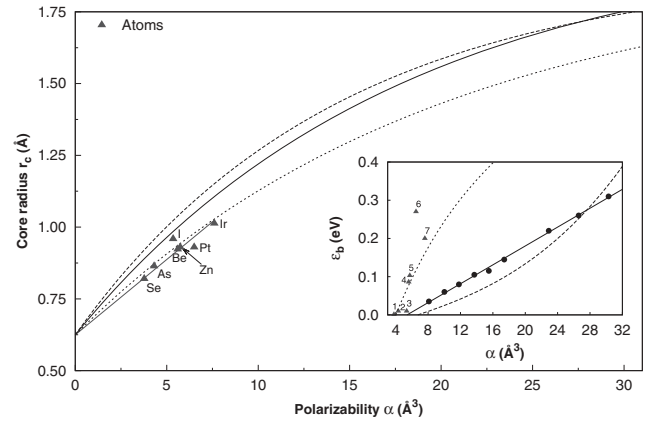


FIG. 1. Analytical core-radius versus polarizability relations from Eq. (2), for $B = 0.05$ (small dashed line), $B = 0.0563$ (continuous line) and $B = 0.07$ (large dashed line). The gray line is a straight fitting for atoms. The inset shows the corresponding calculated binding energies and the experimental results [2] for alkanes from C_4H_{10} to $C_{16}H_{34}$ (large dots). Energy values for atoms Be (4), Zn (5), and Pt (6) come from *ab initio* calculations and for atoms I (3), As (2), Se (1), and Ir (7) come from fitting [2].

meaning a set of systems presenting a continuous relation $r_c = r_c(\alpha)$. The continuation of this straight line to $\alpha = 0$ yields $r_c(0) = 0.63$ Å. This point corresponds to the smallest (fictitious) spherical system that would bind a positron for $\alpha \rightarrow 0$. It is 20% larger than 1 Bohr, in accordance with the fact that H does not bind a positron (this feature justifies the use of the term regularization instead of renormalization [32] for the potential V_{r_c} , that is, there is no physical meaning in considering the $r_c \rightarrow 0$ renormalization limit here, even for $\alpha \rightarrow 0$). Thus $r_c(0)$ must be common to all other families within the present model, including molecular families. Still for atoms, as α increases V_i tends to approach 6.8 eV, the structure ($A^+ + \text{Ps}$) becomes important and the present model is no longer valid. The situation is more favorable for the alkane molecular family. Among the measured molecules, alkanes have V_i around 10 eV but α values that increase with the alkane length, so that it is helpful to connect their bonding mechanism with those atoms in Fig. 1, which have V_i of the same magnitude. For the smallest alkanes it is expected that r_c will be larger than for the equivalent (same α) atoms, thus departing to higher values from the atomic straight line. But, as the alkane length increases, the positron orbit should lie inside the sphere generated by the rotations of the molecule around its center of mass (CM). The effect of the atoms external to this sphere on the positron will progressively diminish, hence r_c should saturate in some value comparable to the positron scattering length. A simple saturation curve able to approach the whole behavior is

$$r_c - r_c(0) \simeq L(1 - e^{-B\alpha}). \quad (2)$$

The parameters of Eq. (2) can be approximated by physical arguments, so that the Hamiltonian (1) is well defined for each alkane (each α). A starting value for $L + r_c(0)$ is chosen as half of the scattering length $a \approx (2\epsilon_b)^{-\frac{1}{2}}$ for the larger values of ϵ_b (the saturation region), that is, the positron makes incursions of

$\pm \frac{\alpha}{2}$ towards the target. For example, $\epsilon_b = 300$ meV yields $\frac{\alpha}{2} \simeq 1.9$ Å. Solving directly the eigenvalue equation for different values of B yields the curves in Fig. 1. For the particular value $B = 0.0563$ (continuous line), very close to the slope of the atomic line 0.057, the linear relation ϵ_b versus α (already suggested for atoms [22–24]) obtained in the experiments [21] is reproduced for the first time, as shown in the inset of Fig. 1.

Some discrepancies can be detected, however, in this approximate linear relation for alkanes and alkane-related molecules, suggested by Danielson, Young, and Surko, hereafter referred to as DYS (for measurements) and linear-DYS (for the linear fit). For example, C_3H_8 and C_3H_6 are shown in DYS to present the same 10 meV value for ϵ_b but, respectively, 6.3 and 5.7 Å³ values for α , while linear-DYS predicts, respectively, 10 and 1 meV for ϵ_b . These inconsistencies can now be rationalized: Since V_{pol} alone is not self-adjoint, ϵ_b cannot be a function of the single variable α for general systems. On the other hand, as regularization involves the introduction of the hard core, a dependence of ϵ_b on both α and r_c is more likely. As a matter of fact, for a particular value of α there will always be an adjusted value r_c that yields the correct binding energy from (1). Hence, a real advance demands obtaining a continuous relation $r_c = r_c(\alpha)$, able to reproduce ϵ_b at least for molecular families, as exemplified above. Moreover all systems, including other atoms and molecules, should fall closer to this curve than to any fit ϵ_b versus α of the experimental points.

These considerations provide a theoretical basis for the indirectly measured positron binding energies to apolar molecules. On the other hand, a better fit to the experiments, allowing to discuss inconclusive and absent cases from the experimental survey, can be obtained by solving for the whole set of experimental values of ϵ_b by the indirect method, devising an exact relation $r_c = r_c(\alpha)$ for alkanes. Alkane-related data from DYS and CS₂ data from [5] are also subjected to calculations, as well as some other atoms from the theoretical survey [2]. Figure 2 shows all the cases studied here falling, exactly or approximately, on a single well-behaved curve $r_c = r_c(\alpha)$. The

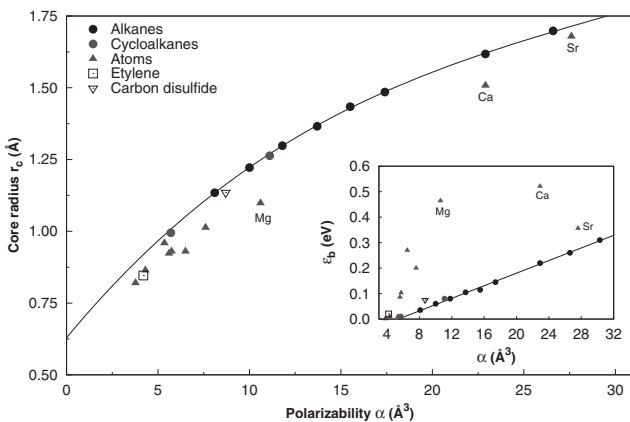


FIG. 2. Core-radius versus molecular polarizability from experimental binding energies. The continuous line corresponds to the analytical fit, Eq. (3). The inset shows the experimental binding energies and the linear-DYS (see text) fit to alkanes.

TABLE I. Estimated positron binding energies for measured molecules, using relation (3), last column.

Molecule	α (Å ³)	$\epsilon_{b,\text{Exp}}$ (meV)	$\epsilon_{b,\text{DYS}}$ (meV)	ϵ_b (meV)
C ₂ H ₆	4.4	≥ 0	-14	-4
C ₂ H ₂	3.3	≥ 0	-28	-6
C ₂ H ₄	4.2	20	-17	-4 ^b
C ₅ H ₁₂	10.0	60	57	60
C ₃ H ₆	5.7	10	1	5
C ₆ H ₁₂	11.1	80	68	72
CS ₂	8.7	75	38 ^a	43 ^b

^aFrom [5].

^bThis molecule has π bonds. The error in the last column is ± 5 meV.

continuous line represents a polynomial fit to the experimental points for alkanes, except ethane (inconclusive) and propane ($\mu > 0$), yielding the relation

$$r_c = 0.6293 + (7687\alpha - 197.6\alpha^2 + 2.228\alpha^3) \times 10^{-5} \text{Å}, \quad (3)$$

valid up to $\alpha = 30.3$ Å³. This fit has been extrapolated by cubic spline to $\alpha \rightarrow 0$. Table I displays the results obtained from this fit, by the direct method, for measured molecules not included in the fitting, and compares them with linear-DYS. In general, the present and linear-DYS results differ substantially for the smaller binding energies and converge for the larger ones. The current results are closer to the experiments for all systems as compared to linear-DYS, see the inset in Fig. 2, so that the cited discrepancies for C_3H_8 and C_3H_6 are minimized.

The best calculated α data present a dispersion of at least 0.4 Å³ [33]. From the approximate linear relation ϵ_b versus α , the error in ϵ_b is estimated as $\Delta\epsilon_b \simeq 5$ meV for all systems. Two important cases, ethane (C₂H₆) and acetylene (C₂H₂), are those for which ϵ_b is so small that the experiments are inconclusive, though suggesting binding ($\epsilon_b \gtrsim 0$) [34]. The present approach predicts -2.4 ± 5 meV for C₂H₆, which can mean binding, and -5.8 ± 5 meV for C₂H₂ (DYS predicts no bound, -14 and -28 meV, respectively). Note, however, that the experimental binding energy for ethylene (C₂H₄) looks enhanced due to the existence of π bonds (though not with the same intensity as for aromatics) [21]. For the same reason, it can be argued that ϵ_b must be enhanced for C₂H₂ as well, so that the proper theoretical prediction for its binding energy would be $\epsilon_b > -5.8 \pm 5$ meV, which can also advance binding. For larger values of α (or ϵ_b) the percent fitting error in ϵ_b progressively vanishes, that is, curve (3) becomes accurate and almost universal. This universal character is checked for the “outsiders” CS₂ molecule (measured) and all atoms (calculated). They all deviate just a little from curve (3), giving support to predictions for apolar molecules for which ϵ_b was not measured, see Table II. Particularly, C₂F₆ is within the error bar and could potentially bind a positron with a very small binding energy, while CF₄ appears unable to do it. Yet the binding of a positron to GeH₄ is predicted here for the first time, with $\epsilon_b = 15.2$ meV.

The present model does not admit a single value α_{crit} below which no binding is allowed since the condition $\epsilon_b = 0$ does not fix a univocal pair $(\alpha_{\text{crit}}, r_{c,\text{crit}})$, except in cases of specific

TABLE II. Estimated positron binding energies for nonmeasured molecules, using relation (3), last column. The error in the last column is ± 5 meV.

Molecule	α (\AA^3)	r_c (\AA)	$\epsilon_{b,DYS}$ (meV)	ϵ_b (meV)
CF ₄	2.9	0.836	-34	-6.6
C ₂ F ₆	4.8	0.955	-10	-2.0
C ₆ F ₁₄	12.4	1.321	84	87.5
C ₈ F ₁₈	16.2	1.450	131	129.5
CCl ₄	10.3	1.236	58	63.0
C ₂ Cl ₆	16.0	1.445	129	127.2
CBr ₄	15.3	1.423	120	119.2
Cl ₄	24.5	1.654	235	236.7
GeH ₄	6.6	1.057	-	15.2

families. For the alkane family it is obtained here $\alpha_{\text{crit}} = 5.5 \text{ \AA}^3$ (linear-DYS predicts $\alpha_{\text{crit}} = 5.6 \text{ \AA}^3$), while Mitroy *et al.* suggested for atoms $\alpha_{\text{crit}} = 3.5 \text{ \AA}^3$ [31]. For the condition $\epsilon = 0$ an exact solution [29] for $a = a(\alpha, r_c)$ yields, at $a = \infty$, $\sqrt{\frac{\alpha_{\text{crit}}}{r_{c,\text{crit}}}} = \pi$, but this does not help here for the same reason. On the other hand, the existence of a minimal core radius $r_c(0) \simeq 1.2$ a.u. reinforces the need for considering a geometrical factor, together with the target polarizability, as binding criteria.

The ability of an apolar system to attach a positron can be rationalized in terms of its corresponding r_c being greater than, or comparable to, its physical dimensions. We have already shown that this reasoning applies well to the H atom (unbound). For the binding cases involving atoms, r_c is always smaller than the atomic radius. Another interesting possibility is C₆₀, already considered by the authors of [2]. Taking its measured polarizability from [35] (see also [36]), 79 \AA^3 , and extrapolating the continuous curve in Fig. 1 to this value, we find $r_c \approx 2 \text{ \AA}$, quite smaller than the average radius of C₆₀, $\langle R \rangle = 3.56 \text{ \AA}$ [36], that is, no binding is suggested. Even if we take the average radius $\langle R \rangle$ in place of r_c the resulting binding energy is an inconclusive value of 4 meV. This conclusion is the opposite of what has been found by the authors of [2], namely binding with the huge value $\epsilon_b \sim 40$ eV, but the authors in this reference acknowledged that their evaluation should be considered with skepticism.

The normalized forms of the exact wave functions are shown in Fig. 3, for three alkanes. It is easily seen that the positron orbits a region with average radius $\langle r \rangle$ much larger than r_c , but not necessarily larger than the alkane length, as predicted previously and illustrated in the inset.

III. FURTHER DISCUSSION

The atomic calculations from [27] include no relativistic effects and use a different methodology, namely many-body perturbation theory, from other *ab initio* calculations. The fact that the Pt atom lies out of the gray straight line in our Fig. 1 can be indicative that the binding energy of 27 meV is overestimated. Admitting that Pt and I should lie on the same line we speculate that their binding energies could be 0.083 eV for I (the authors of [2] quoted 0.01 ± 0.03 eV) and 0.14 eV for Pt (the authors of [27] quoted 0.27 eV). Molecular data, on the other hand, come from experiments, so that the

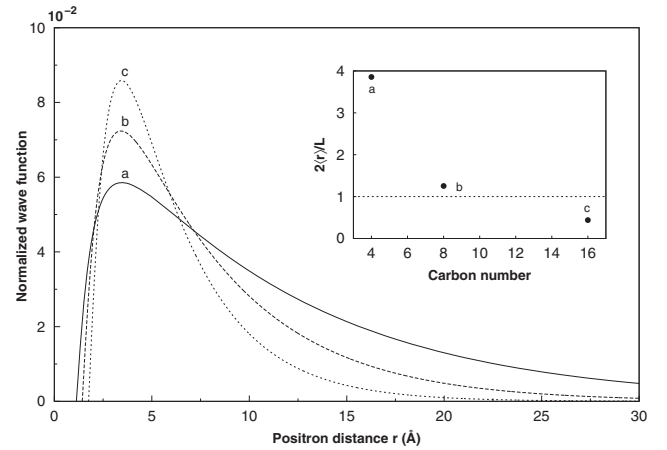


FIG. 3. Positron wave functions for (a) $\alpha = 8.1$ (butane, C₄H₁₀), (b) 15.5 (octane, C₈H₁₈), and (c) 30.3 (hexadecane, C₁₆H₃₄). Inset: Positron mean distance $\langle r \rangle$ divided by the alkane half length $L/2$ against the number of C atoms.

explanation of possible departures from the alkane curve in Fig. 2 should be based on differences in their molecular structures (recall the discussion on aromatics and ethylene above).

Our predictions of a bound state for GeH₄ and possibly to C₂F₆ should be considered with due care since the experimental results listed in Danielson are within a minimum uncertainty of 25 meV, the energy width of modern positron beams. Based on that, our prediction for C₂F₆ should be viewed with larger skepticism than that for GeH₄.

Some molecules have an excited state [19] that the present method does not account for, however. The reason seems that r_c should be different for the same value of α but a different value of ϵ_b , that is, the core radius seems to be state dependent.

An important conclusion from the present calculations is that, once the polarization potential is regularized by a spherically symmetrical repulsive part whose radius is different for each molecule (even being a nonphysical cutoff potential), there is no need to consider intricate higher-order multipole potential terms to obtain the quite small energy eigenvalues. Further sophistication will be important, for example, as one considers the scattering problem [37], but here it could jeopardize the predictive capability of the model in what concerns experimental binding energies. Moreover, the present results support the interpretation that the experimental procedure [3–5] corresponds to the measurements of positron binding energies.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Fapemig and CNPq. The authors acknowledge Adriano Dutra and Dr. Luis Poveda for useful discussions and Professor Alex Alijah for a critical reading of the manuscript.

- [1] Y. C. Jean, P. E. Mallon, and D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry* (World Scientific, Singapore, 2003).
- [2] See X. Cheng, D. Babikov, and D. M. Schrader, *Phys. Rev. A* **83**, 032504 (2011), and references therein.
- [3] J. A. Young and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **77**, 052704 (2008).
- [4] J. A. Young and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **78**, 032702 (2008).
- [5] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 233201 (2010).
- [6] J. R. Danielson, A. C. L. Jones, J. J. Gosselin, M. R. Natisin, and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **85**, 022709 (2012).
- [7] S. J. Gilbert, L. D. Barnes, J. P. Sullivan, and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 043201 (2002).
- [8] G. F. Gribakin and C. M. R. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 193201 (2006).
- [9] D. Bressanini, M. Mella, and G. Morosi, *J. Chem. Phys.* **109**, 1716 (1998).
- [10] M. Mella, D. Bressanini, and G. Morosi, *J. Chem. Phys.* **114**, 10579 (2001).
- [11] K. Strasburger, *J. Chem. Phys.* **114**, 615 (2001).
- [12] M. Tachikawa, R. J. Buenker, and M. Kimura, *J. Chem. Phys.* **119**, 5005 (2003).
- [13] K. Strasburger, *Struc. Chem.* **15**, 415 (2004).
- [14] F. A. Gianturco, J. Franz, R. J. Buenker, H. P. Liebermann, L. Pichl, J. M. Rost, M. Tachikawa, and M. Kimura, *Phys. Rev. A* **73**, 022705 (2006).
- [15] H. Chojnacki and K. Strasburger, *Mol. Phys.* **104**, 2273 (2006).
- [16] J. R. Buenker and H. P. Liebermann, *J. Chem. Phys.* **131**, 14107 (2009).
- [17] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, and R. Needs, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009).
- [18] M. Tachikawa, Y. Kita, and R. J. Buenker, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2701 (2011).
- [19] G. F. Gribakin, J. A. Young, and C. M. Surko, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2557 (2010).
- [20] D. Assafrão and J. R. Mohallem, *J. Phys. B* **43**, 155204 (2010).
- [21] J. R. Danielson, J. A. Young, and C. M. Surko, *J. Phys. B* **42**, 235203 (2009).
- [22] J. Mitroy, M. W. J. Bromley, and G. Ryzhikh, *J. Phys. B* **32**, 2203 (1999).
- [23] J. Mitroy, *J. Phys. B* **33**, 5307 (2000).
- [24] J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **66**, 010501(R) (2002).
- [25] <http://ctcp.massey.ac.nz/Tablepol-2.9.pdf>.
- [26] O. H. Crawford, *Proc. Phys. Soc. London* **91**, 279 (1967).
- [27] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and G. F. Gribakin, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 203401 (2010).
- [28] G. Reisfeld and U. Asaf, *Phys. Rev. A* **49**, 348 (1994).
- [29] I. T. Iakubov and A. G. Khrapak, *Phys. Rev. A* **51**, 5043 (1995).
- [30] C. F. Gogtas, G. G. Balint-Kurti, and C. C. Marston, FGHEVEN, QCPE Program No. 647 (1993).
- [31] J. Mitroy, M. W. J. Bromley, and G. G. Ryzhikh, *J. Phys. B* **35**, R81 (2002).
- [32] See, for example, H. E. Camblong, L. N. Epele, H. Fanchiotti, and C. A. Garcia Canal, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1590 (2000).
- [33] <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [34] C. M. Surko (private communication).
- [35] A. Ballard, K. Bonin, and J. Louderback, *J. Chem. Phys.* **113**, 5732 (2000).
- [36] G. K. Gueorguiev, J. M. Pacheco, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 215501 (2004).
- [37] D. Assafrão, H. R. J. Walters, F. Arretche, A. Dutra, and J. R. Mohallem, *Phys. Rev. A* **84**, 022713 (2011).

Referências Bibliográficas

- [1] Y. C. Jean, P. E. Mallon, and D. M. Schrader. *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*. World Scientific, Singapore, 2003.
- [2] J. A. Young and C. M. Surko. Feshbach-resonance-mediated annihilation in positron interactions with large molecules. *Phys. Rev. A*, 77:052704, May 2008.
- [3] J. A. Young and C. M. Surko. Feshbach-resonance-mediated positron annihilation in small molecules. *Phys. Rev. A*, 78:032702, Sep 2008.
- [4] J. R. Danielson, J. J. Gosselin, and C. M. Surko. *Phys. Rev. Lett*, 104:233201, 2010.
- [5] J. R. Danielson, A. C. L. Jones, J. J. Gosselin, and C. M. Surko. *Phys. Rev. A*, 85:022709, 2012.
- [6] J. Mitroy, M. W. J. Bromley, and G. G. Ryzhikh. Positron and positronium binding to atoms. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(13):R81, 2002.
- [7] Xiang Cheng, D. Babikov, and D. M. Schrader. Binding-energy predictions of positrons and atoms. *Phys. Rev. A*, 83:032504, Mar 2011.
- [8] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, and G. F. Gribakin. Detecting positron-atom bound states through resonant annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 105:203401, Nov 2010.
- [9] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Philo. Soc.*, 26:361, 1930.

-
- [10] D. A. Paul and L. Saint-Pierre. *Phys. Rev. Lett.*, 11:493, 1963.
- [11] P. A. Fraser. *Adv. At. Mol. Phys.*, 4:63, 1968.
- [12] M. Deutsch. *Prog. Nucl. Phys.*, 3:131, 1953.
- [13] S. J. Gilbert, C. Kurz, R. G. Greaves, and C. M. Surko. *Appl. Phys. Lett.*, 70:1944, 1997.
- [14] S. J. Gilbert, L. D. Barnes, J. P. Sullivan, and C. M. Surko. *Phys. Rev. Lett.*, 88:043201, 2002.
- [15] J. R. Danielson, J. A. Young, and C. M. Surko. Dependence of positron–molecule binding energies on molecular properties. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 42(23):235203, 2009.
- [16] R. S. Berry, S. A. Rice, and J. Ross. *Physical Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, 1980.
- [17] M. Rigby, E. B. Smith, W. A. Wakeham, and G. C. Maitland. *The Force Between Molecules*. Oxford University Press, 1986.
- [18] H. B. G. Casimir and D. Polder. *Physical Review*, 73:360, 1948.
- [19] N. F. Carnahan and J. Starling. *J. Chem. Phys.*, 51:635, 1969.
- [20] W. G. Hoover and M. Ross. *Contemp. Phys.*, 12:339, 1971.
- [21] R. Kosloff. *J. Phys. Chem.*, 92:2087, 1988.
- [22] R. Kosloff and H. Tal-Ezer. *Chem. Phys. Lett.*, 127:223, 1986.
- [23] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes (Cambridge University)*, 1986.
- [24] C. F. Gogtas, G. G. Balint-Kurti, and C. C. Marstron. *FGHEVEN, QCPE Program*, 647, 1993.

-
- [25] Andrew M. Essin and David J. Griffiths. Quantum mechanics of the $1/x^2$ potential. *American Journal of Physics*, 74(2):109, 2006.
- [26] O. H. Crawford. *Proc. Phys. Soc*, 91:279, 1967.
- [27] P. H. R. Amaral and J. R. Mohallem. *Physical Review A*, 86:042708, 2012.
- [28] C. M. Surko. (comunicação privada).
- [29] <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [30] I. T. Iakubov and A. G. Khrapak. Comment on “relation between the electron scattering length and the van der waals approximation to the equation of state”. *Phys. Rev. A*, 51:5043–5044, Jun 1995.
- [31] A. Ballard, K. Bonin, and J. Louderback. Absolute measurement of the optical polarizability of c_{60} . *The Journal of Chemical Physics*, 113(14):5732–5735, 2000.
- [32] G. K. Gueorguiev, J. M. Pacheco, and David Tománek. Quantum size effects in the polarizability of carbon fullerenes. *Phys. Rev. Lett.*, 92:215501, May 2004.
- [33] D. Assafrão and J. R. Mohallem. Relaxed geometries and dipole moments of positron complexes with diatomic molecules. *Journal of Physics: Conference Series*, 199(1):012014, 2010.