

# **Aplicações do modelo molecular no estudo de complexos de pósitron: taxa de aniquilação, relaxação molecular e espalhamento**

**Denise da Costa Assafrão de Lima**

Orientador: Prof. Dr. José Rachid Mohallem

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - ICE<sub>x</sub>**

**Belo Horizonte - Minas Gerais**

# Agradecimentos

À Deus.

Ao Prof. Rachid pela orientação neste trabalho, pelo convívio sempre agradável, pela confiança e principalmente por sua enorme paciência e boa vontade em tirar minhas dúvidas.

Ao André, meu amor, meu amigo, meu (gordo)porto seguro, pelo apoio incondicional, pelo carinho e paciência (te amo muito).

Aos meus pais, Leca e Lilia, pelo carinho, pelo apoio e respeito às minhas decisões e, ao meu irmão Alberto (aquele invejoso!). À minha tia Cininha, pelos primeiros cadernos. Ao Sander pelo apoio e carinho de sempre.

Aos amigos do LAtME, Léo, Thiago, Ara, Aline e Gustavo (agora latmenses ausentes) e Felipe (latmense relâmpago) pelas boas risadas, boas conversas e pela parceria e aos novos latmenses Paulo e Adriano.

Um agradecimento especial ao Thiago pelos incontáveis problemas técnicos resolvidos.

I would like to thank Prof. James Walters for his essential participation in the last chapter of this work and for his hospitality and kindnesses.

Às amigas Fernanda, Vivienne, Kelly, Virgínia e Gabriela que me acolheram com tanto carinho na “cidade grande” e tornaram os primeiros dias menos solitários. A amizade de vocês eu guardarei para sempre.

À Elisângela e Simone que se transformaram nas minhas novas amigas de infância, vocês são muito especiais. À Sabrina, por sua amizade desde o primeiro dia que cheguei aqui, valeu pelo seu companheirismo e pelo Miguelito.

À todos os professores do Departamento de Física pela convivência sempre amistosa.

À todos os funcionários do Departamento de Física, em especial, à Marluce e Ieda, pelo carinho com que sempre me trataram e resolveram meus problemas, à Perpétua e Edina pelo bom humor e simpatia de sempre, à Shirley, pelo carinho, dedicação e educação sem igual.

À todos os novos amigos que fiz neste período aqui no Departamento de Física.

Aos meus amigos de sempre, Marciano, Dudu, Crevim, hoje, cada um em um lugar, mas todos no meu coração.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

---

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos aplicações do modelo molecular no estudo da interação de pósitron com átomos e moléculas. Neste modelo, o pósitron é tratado como um núcleo leve e seu movimento pode ser completamente separado, de forma adiabática, do movimento dos demais elétrons do sistema. A informação acerca da dinâmica da interação dos complexos positrônicos pode ser obtida da Superfície de Energia Potencial e as propriedades eletrônicas mais relevantes são calculadas. Aplicamos este modelo no estudo de três fenômenos na interação de pósitron:

1. cálculo das taxas de aniquilação em compostos com átomos que apresentam um estado ligado;
2. estudo da relaxação de geometria em complexos com moléculas polares e seus efeitos nas propriedades elétricas dos sistemas e
3. cálculo da seção de choque de espalhamento elástico ( diferencial e integral ), de pósitron por átomos da família dos gases nobres.

## ABSTRACT

In this work we present applications of the molecular model to the study of positron interaction with atoms and molecules. In this model, the positron is treated as a light nucleus and its motion can be completely separated, in an adiabatic form, from the motion of the other electrons in the system. All information about the dynamics of interaction of positronic complexes can be obtained from the Potential Energy Surface and the most relevant electronic properties are calculated. We apply this model in the study of three different phenomena of the positron interaction:

1. calculation of the annihilation rates in positron complexes with atoms in a bound state;
2. study of geometry relaxation in the complexes with polar molecules and their effects on electric properties of the systems and
3. positron elastic scattering cross-section (differential and integral) from noble gases.

# *Sumário*

<b>Lista de Figuras</b>	p. 9
<b>Lista de Tabelas</b>	p. 13
<b>Lista de Siglas</b>	p. 15
<b>1 Introdução</b>	p. 16
<b>2 Métodos Teóricos para a Descrição de Sistemas Moleculares</b>	p. 19
2.1 Introdução . . . . .	p. 19
2.2 Aproximações Moleculares . . . . .	p. 20
2.2.1 Teoria de Born-Huang . . . . .	p. 20
2.3 O Hamiltoniano Eletrônico Modelo . . . . .	p. 26
<b>3 O modelo molecular no cálculo de taxas de aniquilação em estados ligados de complexos de pósitron</b>	p. 28
3.1 Introdução . . . . .	p. 28
3.2 Obtenção da massa efetiva: <i>o pósitron vestido</i> . . . . .	p. 32
3.3 Detalhes do cálculo: método e funções de base . . . . .	p. 34
3.4 Resultados e Discussão . . . . .	p. 35
3.5 Conclusões e perspectivas . . . . .	p. 45
<b>4 Propriedades elétricas e estruturais em complexos de pósitron com moléculas: os efeitos da relaxação da geometria</b>	p. 47
4.1 Introdução . . . . .	p. 47

---

4.2	Efeitos da relaxação de geometria: resultados e discussões . . . . .	p. 50
4.2.1	Complexos com moléculas diatômicas: $e^+LiH$ , $e^+NaH$ , $e^+KH$ $e^+BeO$ . . . . .	p. 50
4.2.2	Complexos com moléculas poliatômicas polares: $e^+H_2O$ , $e^+CH_3F$ , $e^+CH_3Cl$ . . . . .	p. 64
4.3	Conclusões e perspectivas . . . . .	p. 78
<b>5</b>	<b>Espalhamento de pósitron por gases nobres na aproximação molecular</b>	<b>p. 80</b>
5.1	Introdução . . . . .	p. 80
5.2	Espalhamento por um potencial e o método da matriz R . . . . .	p. 83
5.2.1	Considerações iniciais sobre a teoria de espalhamento . . . . .	p. 83
5.2.2	O método da Matriz R . . . . .	p. 86
5.3	Resultados e discussões . . . . .	p. 94
5.3.1	Detalhes do cálculo: métodos e funções de base . . . . .	p. 94
5.3.2	Cálculos das seções de choque diferencial e integral . . . . .	p. 95
5.3.3	$e^+He$ . . . . .	p. 95
5.3.4	$e^+Ne$ . . . . .	p. 101
5.3.5	$e^+Ar$ . . . . .	p. 107
5.4	Conclusões e perspectivas . . . . .	p. 112
<b>6</b>	<b>Considerações finais</b>	<b>p. 114</b>
	<b>Apêndice A – Propriedades moleculares</b>	<b>p. 116</b>
	<b>Apêndice B – Expressão para a taxa de aniquilação</b>	<b>p. 118</b>
	<b>Apêndice C – Corrente incidente e corrente espalhada</b>	<b>p. 120</b>
	<b>Apêndice D – Teorema de Hylleraas-Undheim</b>	<b>p. 122</b>
	<b>Apêndice E – A correção de Buttle</b>	<b>p. 123</b>

---

**Apêndice F – Trabalhos desenvolvidos no período : em ordem cronológica** p. 124

**Bibliografia** p. 125

---



## *Lista de Figuras*

- 3.1 Densidade de carga eletrônica e positrônica na vizinhança de um átomo. Em (a) a nuvem eletrônica do átomo é deslocada na direção do  $e^+$ . Em (b) um dos elétrons de valência se anexa ao  $e^+$  resultando em um átomo de Ps polarizado pela carga do íon. . . . . p. 30
- 3.2 Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para os sistemas em estudo. . . . . p. 36
- 3.3 Número de passos no processo auto-consistente para determinar a massa reduzida do  $e^+$  no sistema  $e^+\text{He}(^3S)$ . . . . . p. 39
- 3.4 População atômica (em vermelho) e densidade eletrônica (em preto) sobre  $e^+$  para os sistemas  $e^+\text{He}(^3S)$  e  $\text{HP}_y$ . A curva em azul mostra a variação da população atômica sobre o átomo parente com a aproximação do  $e^+$ . . . . . p. 40
- 3.5 População atômica (em vermelho) e densidade eletrônica (em preto) sobre  $e^+$  para os sistemas (a)  $e^+\text{Be}(^1S)$  e b)  $e^+\text{Be}(^3P)$ . A figura em destaque mostra a variação da população atômica sobre o átomo parente com a aproximação do  $e^+$ . . . . . p. 41
- 3.6 Densidade eletrônica (curva sólida) sobre o  $e^+$  promediada pela função de onda positrônica (curva tracejada) para os sistemas  $e^+\text{Be}(^1S)$  e  $e^+\text{He}(^3S)$ . A curva em vermelho representa a população atômica. . . . . p. 43
- 3.7 Variação da taxa de aniquilação em função da energia de ligação para o complexo  $e^+\text{Be}(^3P)$ . . . . . p. 44
- 4.1 Representação esquemática dos complexos  $e^+XH$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}$  e  $\text{K}$ ). A mesma representação é válida para o complexo  $e^+\text{BeO}$ . . . . . p. 51

- 4.2 Distância de ligação  $R_{LiH}$ , energia total e população atômica no complexo  $e^+LiH$  em função de diferentes configurações de  $z_p$  e  $\theta = 0$  (círculos pretos),  $\theta = 30$  graus (círculos azuis) e  $\theta = 60$  graus (círculos vermelhos). . . . . p. 52
- 4.3 a) Distância de ligação  $R_{LiH}$ , b) energia total e c) população atômica no complexo  $e^+LiH$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 53
- 4.4 a) Distância de ligação  $R_{NaH}$ , b) energia total e c) população atômica no complexo  $e^+NaH$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 54
- 4.5 a) Distância de ligação  $R_{KH}$ , b) energia total e c) população atômica no complexo  $e^+KH$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 55
- 4.6 Variação da densidade de carga eletrônica sobre o eixo molecular em função das distâncias  $z_p$ : a)  $10.00a_o$ , b)  $5.00a_o$ , c)  $2.00a_o$  e d)  $1.50a_o$ . . . . . p. 56
- 4.7 Densidade de carga eletrônica sobre o eixo molecular no mínimo da curva de energia potencial para todos os complexos : a)  $LiHe^+$  b)  $NaHe^+$  c)  $KHe^+$ . . . . . p. 58
- 4.8 Densidade eletrônica sobre  $e^+$  em função da distância  $r_p$ : a)  $LiHe^+$  b)  $NaHe^+$  c)  $KHe^+$ . As setas indicam a posição de menor energia na SEP. p. 59
- 4.9 Variação da distância de ligação média  $R_{XH}$  (  $X=Li, Na$  e  $K$  ) quando em complexo com  $e^+$ . . . . . p. 62
- 4.10 a) Distância de ligação  $R_{BeO}$  e b) energia total no complexo  $e^+BeO$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 63
- 4.11 Representação esquemática dos complexos  $e^+H_2O$  e  $e^+CH_3X$  (  $X= F, Cl$ ). . . . . p. 65
- 4.12 Variação da energia total do complexo  $e^+H_2O$  em função de  $r_p$  e  $\theta$  para um dado valor do ângulo  $\alpha$  (  $118,95^\circ$  ). . . . . p. 66
- 4.13 a) Energia total (Hartree), variação b) das distâncias entre as ligações  $r_{OH}$  (  $\text{Å}$ ), c) dos ângulos  $\alpha_{HOH}$  ( grau ) e d) ordem de ligação no complexo  $e^+H_2O$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 67
- 4.14 a) Energia total (Hartree), variação b) das distâncias entre as ligações  $r_{CF}$  (  $\text{Å}$ ), c) dos ângulos  $\alpha_{HCH}$  ( grau ) e d) ordem de ligação no complexo  $e^+CH_3F$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 68

- 4.15 a) Energia total (Hartree), variação b) das distâncias entre as ligações  $r_{\text{CCl}}$  ( Å), c) dos ângulos  $\alpha_{\text{HCH}}$  ( grau ) e d) ordem de ligação no complexo  $e^+\text{CH}_3\text{Cl}$  em função de  $z_p$ . . . . . p. 69
- 4.16 Momento de dipolo relaxado em função de  $z_p$ . As setas indicam a posição de menor energia para cada molécula em complexo com  $e^+$ . . . p. 72
- 4.17 Densidade eletrônica sobre o  $e^+$  em função das distâncias  $z_p$ . As setas indicam as posições de menor energia nas SEPs. . . . . p. 73
- 4.18 Variação da polarizabilidade molecular para os complexos relaxados em função da distância  $z_p$ . As setas indicam as posições de menor energia nas SEPs. . . . . p. 75
- 4.19 Relação entre  $V_\alpha(z_p)$  e  $V_\mu(z_p)$  para os sistemas relaxados  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$  em função da distância  $z_p$ . As setas indicam as posições de menor energia nas SEPs. . . . . p. 76
- 5.1 Representação esquemática de um processo de colisão. A figura foi adaptada da referência [95]. . . . . p. 84
- 5.2 Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação  $e^+\text{He}$  no estado singleto. . . . . p. 96
- 5.3 a) População atômica e b) densidade eletrônica sobre  $e^+$  no sistema  $e^+\text{He}$ . p. 97
- 5.4 Seção de choque integral para o espalhamento de  $e^+$  por He no limite de baixas energias em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>a,b,c</sup> e colaboradores [93] e Wu e colaboradores [102] e dados experimentais de Karwas e colaboradores [88], Kauppila e colaboradores [82], Coleman<sup>a</sup> e colaboradores [103] e a mais recente medida de Sullivan e colaboradores [104]. A curva em vermelho foi calculada usando população atômica e a preta usando a densidade eletrônica.  $E_{p_s} = 17,8$  eV. . . . . p. 98
- 5.5 Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por He a 5eV, 10eV e 15eV nas duas aproximações para  $\mu(r_p)$  em comparação com os dados experimentais de Sullivan e colaboradores [105]. A curva em vermelho foi calculada usando população atômica e a preta usando a densidade eletrônica. . . . . p. 100

- 5.6 Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação  $e^+$ Ne no estado singlete. . . . . p. 101
- 5.7 População atômica sobre  $e^+$  no sistema  $e^+$ Ne. . . . . p. 102
- 5.8 Seção de choque integral para o espalhamento de  $e^+$  por Ne no limite de baixas energias em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>a,b,c</sup> e colaboradores [93] e dados experimentais de Charlton e colaboradores [107], Coleman<sup>b</sup> e colaboradores [106] e Kauppila e colaboradores [82].  $E_{P_s} = 14.73$  eV. . . . . p. 103
- 5.9 Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por Ne para a energia incidente de 13.6eV em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>a,b</sup> e colaboradores [93] e McEachram e colaboradores [109] e dados experimentais de Dou e colaboradores [108]. . . . . p. 105
- 5.10 Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por Ne para diferentes energias incidentes em comparação com os resultados teóricos de McEachram e colaboradores (---) [109], Nakanishi e colaboradores (-.-)[110] e Byron e colaboradores (—) [111] e dados experimentais de Dou e colaboradores ( $\diamond\diamond\diamond$ ) [108]. . . . . p. 106
- 5.11 Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação  $e^+$ Ar no estado singlete. . . . . p. 107
- 5.12 População atômica sobre  $e^+$  no sistema  $e^+$ Ar. . . . . p. 108
- 5.13 Seção de choque integral para o espalhamento de  $e^+$  por Ar em comparação com os resultados teóricos de McEachram e colaboradores [112], Schrader e colaboradores [113] e as três aproximações de Gianturco<sup>a,b,c</sup> [93] e os dados experimentais de Kauppila e colaboradores [82] e Coleman e colaboradores [114].  $E_{P_s} = 8.9$  eV. . . . . p. 109
- 5.14 Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por Ar em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>b,c</sup> e colaboradores [93] e dados experimentais de Dou e colaboradores [108]. . . . . p. 110
-

## *Lista de Tabelas*

- 3.1 Funções de base escolhidas para o cálculo eletrônico. . . . . p. 35
- 3.2 Energia (Hartree) e produtos de dissociação para todos os sistemas. . . . . p. 37
- 3.3 Resultados para os autovalores de energia (E/Hartree), massa reduzida ( $\mu/a_0$ ) e taxa de aniquilação ( $\Gamma/ns^{-1}$ ) calculados pelos métodos empírico e auto-consistente comparados a diferentes resultados teóricos, <sup>a</sup> [54], <sup>b</sup>[55], <sup>c</sup>[56], <sup>d</sup>[32],<sup>e</sup>[33] e <sup>f</sup>[57]. Os índices 1, 2 e 3 se referem aos métodos SVM, FCSVM e FCSVM<sub>pol</sub>, respectivamente. . . . . p. 37
- 4.1 Polarizabilidades ( $\alpha$ ), potencial de ionização (*PI*) e eletronegatividade ( $\chi$ ) para todos os átomos. . . . . p. 57
- 4.2 Resultados para a energia total na geometria de equilíbrio ( $E_{T,e}$ /Hartree), energia total média ( $\langle E_T \rangle$ /Hartree), distância de equilíbrio ( $R_e/a_0$ ), distância média ( $\langle R \rangle/a_0$ ) para todos os sistemas neutros e seus complexos com pósitron em comparação com diferentes cálculos teóricos, <sup>1</sup>[72], <sup>2</sup>[61], <sup>3</sup>[63]. . . . . p. 60
- 4.3 Distâncias de ligação (Å), ângulos de ligação ( grau ), momento de dipolo ( $\mu$ /Debye) e polarizabilidades ( $\alpha/\text{Å}^3$ ) em comparação com os dados experimentais de [67] para a H<sub>2</sub>O. <sup>a</sup>O cálculo foi feito no nível Hartree-Fock. . . . . p. 64
- 4.4 Distâncias de ligação (Å), ângulos de ligação (grau), momento de dipolo ( $\mu$ /Debye) e polarizabilidades ( $\alpha/\text{Å}^3$ ) em comparação com os dados experimentais de [67] para a CH<sub>3</sub>F. <sup>a</sup>O cálculo foi feito no nível Hartree-Fock. . . . . p. 64
- 4.5 Distâncias de ligação (Å), ângulos de ligação (grau), momento de dipolo ( $\mu$ /Debye) e polarizabilidades ( $\alpha/\text{Å}^3$ ) em comparação com os dados experimentais de [67] para a CH<sub>3</sub>Cl. <sup>a</sup>O cálculo foi feito no nível Hartree-Fock. . . . . p. 65

- 
- 4.6 Momento de dipolo ( $\mu$  / Debye) e correspondentes energias de ligação ( $\epsilon_b$  / meV) a partir dos dados de [69] para posições relevantes do  $e^+$  no eixo z. . . . . p. 74
- 5.1 Número de funções de base escolhidas para o cálculo eletrônico. . . . . p. 94
-

## *Lista de Siglas*

SEP	Superfície de Energia Potencial
ABO	Aproximação Born-Oppenheimer
AA	Aproximação Adiabática
FNMC	Finite Nuclear Mass Correction
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
HF	Hartree-Fock
CI	Configuration Interaction
MBPT	Many-Body Perturbation Theory
DFT	Density Functional Theory
DBOC	Diagonal Born-Oppenheimer Correction
SVM	Stochastic Variational Method
FCSVM	Fixed-Core Stochastic Variational Method
DMC	Diffusion Monte Carlo Method
VMC	Variational Monte Carlo Method
PI	Potencial de Ionização
AP	Afinidade Positrônica
MRD-CI	Multireference Single-Double Configuration Interaction
MPPT	Möller-Plesset Perturbation Theory

# *1 Introdução*

A existência da antipartícula do elétron foi prevista por Paul A. M. Dirac em 1928 [1] ao desenvolver a chamada Teoria de Buracos. Ao propor uma equação que descrevesse a energia de elétrons livres, Dirac esbarrou em um problema: cada solução com energia positiva admitia também a sua correspondente solução com energia negativa. Um elétron usual com energia positiva, tendo disponível um estado possível de energia mais baixa (energia negativa), migraria para aquele estado, emitindo a diferença de energia na forma de um fóton. Assim todos os elétrons disponíveis iriam para esses estados negativos e o universo da forma como o conhecemos seria impossível.

Dirac postulou, então, que os estados de energia negativa seriam totalmente preenchidos pelo que ele chamou um “mar de elétrons” é devido ao princípio de exclusão de Pauli, os elétrons que observamos estariam confinados aos estados de energia positiva. Se um elétron do mar de elétrons fosse excitado para um estado de energia positiva, então a ausência desse elétron ou o “buraco” no mar de elétrons seria interpretada como uma carga final positiva e a ausência de energia negativa seria interpretada como uma energia final positiva. Logo esse buraco no mar passa a ser uma partícula com carga e energia positivas. Assim, Dirac propõe que o buraco seria uma nova partícula, o anti-elétron.

Esta teoria foi finalmente confirmada quando, em 1932, Carl D. Anderson [2], através de fotografias de trajetórias de raios cósmicos feitas em uma câmara de Wilson, mostrou a existência de uma partícula que deveria ter a mesma massa de um elétron, porém, uma carga oposta devido às deflexões observadas em sua trajetória. A esta nova partícula ele denominou “pósitron”. Esse trabalho deu a Anderson o Prêmio Nobel em 1936.

Podemos afirmar que a antimatéria foi uma das mais promissoras descobertas do século XX. O pósitron já desempenha papel chave em diversas aplicações científicas e tecnológicas. Na Medicina, por exemplo, a PET (Positron Emission Tomography) [3] é usada para análises do funcionamento do coração e do cérebro, além de colaborar no diagnóstico de uma série de anomalias. Em Física Atômica e Molecular podemos citar



avanços relevantes no estudo dos compostos de pósitron,  $e^+$ , e Positrônio ( $P_s$ ), o par ( $e^-e^+$ ), como as recentes previsões de estados ligados com átomos neutros [4] além de inúmeras aplicações no estudo e caracterização de materiais [5]. Podemos citar ainda os estudos em condensado de Bose positrônico [6] e plasmas elétron-pósitron [7]. Em Astrofísica, os recentes avanços na descoberta das distribuições de  $e^+$  na Galáxia [8] assim como sua propagação e aniquilação no meio interestelar [9] tem atraído ainda mais a atenção da comunidade científica. Entender os processos básicos da interação matéria-antimatéria se torna essencial no uso e domínio da tecnologia de  $e^+$ .

Neste trabalho, usamos uma metodologia molecular, baseada na Aproximação Adiabática, no estudo dos processos de interação entre  $e^+$  com átomos e moléculas. Nesta nova abordagem, complementar à Aproximação Born-Oppenheimer, a massa dos núcleos é mantida nos cálculos eletrônicos e todos os efeitos decorrentes da massa finita nuclear são incorporados na solução da Hamiltoniana eletrônica [10] tornando possível o estudo de diferentes propriedades em isotopômeros [13, 14, 12]. A grande contribuição dessa metodologia no estudo de complexos positrônicos está na possibilidade de tratar o  $e^+$  como um núcleo leve [15]. O movimento do  $e^+$  é completamente separado do movimentos dos elétrons e toda informação acerca dos estados envolvidos na dinâmica de interação é obtida das Superfícies de Energia Potencial (SEPs) [16] e do cálculo das propriedades eletrônicas sobre o  $e^+$ . A dificuldade essencial deste trabalho está em construir as SEPs adequadas para cada sistema e na inclusão dos efeitos não adiabáticos necessários para a descrição completa de cada tipo de interação. Aplicamos esta metodologia no estudo de três diferentes mecanismos: cálculo de taxas de aniquilação, efeitos da relaxação de geometria em complexos com moléculas e obtenção das seções de choque de espalhamento elástico por gases nobres.

Este trabalho é dividido em 4 capítulos organizados da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentamos um estudo das aproximações moleculares típicas usadas em cálculos teóricos de estrutura eletrônica e as bases da aproximação adiabática variacional usada em nosso trabalho e mostramos como os efeitos da massa finita dos núcleos é acrescentada ao cálculo eletrônico. No capítulo 3 aplicamos esta metodologia na construção de um modelo molecular para o cálculo da taxa de aniquilação em complexos de  $e^+$  com átomos que apresentam um estado ligado. O capítulo 4 mostra como a geometria molecular é modificada devido à interação com um  $e^+$  e os efeitos da relaxação na previsão de estados ligados. No capítulo 5 descrevemos a teoria geral de espalhamento de partículas por um potencial e apresentamos resultados para espalhamento elástico de pósitron por gases nobres. Discutimos a solução das equações de espalhamento e cálculo da seção de

choque total e diferencial obtidas usando o método da Matriz R.

---

## 2 *Métodos Teóricos para a Descrição de Sistemas Moleculares*

### 2.1 Introdução

O estudo teórico de moléculas se baseia, geralmente, na separação da equação de Schrödinger independente do tempo em dois problemas: um relacionado com a parte eletrônica e o outro com a parte nuclear. Esse modelo fundamental na Físico-Química é baseado no *modelo adiabático*. Por esse modelo os elétrons se adaptam instantaneamente ou, adiabaticamente, ao movimento dos núcleos. O movimento dos elétrons será tratado pela parte eletrônica da equação de Schrödinger para uma dada configuração nuclear. Cada uma dessas configurações gera uma solução da energia do estado eletrônico de interesse. A parte nuclear da equação de Schrödinger se relaciona com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles, os movimentos vibracional e rotacional, estados metaestáveis, processos de fotodissociação e os espalhamentos elástico, inelástico e radiativo de moléculas. Neste contexto, a interação entre os núcleos é descrita pela Superfície de Energia Potencial (SEP) que traz informação de um estado eletrônico particular do sistema molecular e da energia de repulsão núcleo-núcleo.

A separação da equação de Schrödinger é feita, em termos práticos, introduzindo-se um operador hamiltoniano eletrônico que depende parametricamente das coordenadas nucleares. Essa dependência é, em geral, incluída nas funções eletrônicas que são as autofunções deste operador. As energias eletrônicas que são os autovalores deste operador também serão dependentes das coordenadas nucleares e, quando somadas às energias de repulsão nucleares, formarão as SEPs citadas acima. Resolvendo-se as equações para os núcleos sujeitos aos potenciais dados pelas SEPs teremos as funções nucleares e as energias totais moleculares caracterizadas pelos números quânticos eletrônico, vibracional e rotacional. A aproximação mais simples utilizada para definir o Hamiltoniano eletrônico é a Aproximação Born-Oppenheimer ( ABO) [17], que é um caso particular da Aproximação Adiabática (AA). Nesta abordagem, a solução do problema eletrônico

é feita tomando-se a energia cinética dos núcleos como nula. Isso equivale a tratar os núcleos como possuindo uma massa infinita. Posteriormente, durante a solução da equação nuclear, o caráter finito das massas é novamente considerado.

Esta tem sido a aproximação mais importante da teoria quântica de moléculas e sólidos. Porém, o efeito do movimento nuclear nas funções eletrônicas não é considerado o que torna a abordagem inadequada para o tratamento de problemas de massa finita. Neste contexto, foi desenvolvida uma nova abordagem para o problema das massas nucleares finitas, chamada Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), do inglês, *Finite Nuclear Mass Corretion* [18, 10]. Os efeitos da massa nuclear finita são incluídos simultaneamente no cálculo das SEPs e das funções eletrônicas, permitindo o estudo de diferentes propriedades em diferentes sistemas. A FNMC pode ser aplicada em métodos de cálculo molecular que utilizam Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO), do inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*, tais como, Método de Hartree-Fock (HF), do inglês, *Hartree Fock Method*, Interação de Configurações (CI), do inglês, *Configuration Interaction*, Teoria de perturbação de Muitos Corpos (MBPT), do inglês, *Many-Body Perturbation Theory* e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), do inglês, *Density Functional Theory* e pode ser facilmente implementada com o programa ISOTOPE[14].

Neste capítulo descrevemos as aproximações moleculares baseada na Teoria de Born-Huang [19] utilizadas na formulação da FNMC e sua aplicação em sistemas exóticos. Posteriormente, partiremos de uma aproximação específica para introduzir o Hamiltoniano modelo usado na descrição dos sistemas de massa nuclear finita.

## 2.2 Aproximações Moleculares

### 2.2.1 Teoria de Born-Huang

Por conveniência, usaremos aqui a formulação descrita no capítulo 8 do livro **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular** [11]. A equação de Schrödinger independente do tempo para uma molécula diatômica composta por  $n$  elétrons é escrita como:

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

em que  $H$  é o operador Hamiltoniano não relativístico,  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda total do sistema,  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  e  $\vec{R}$  são as coordenadas dos  $n$  elétrons e dos núcleos, respectivamente. O Hamiltoniano, em unidades atômicas, no referencial do laboratório (LAB),

pode ser escrito como:

$$H = -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.2)$$

Em (2.2), os dois primeiros termos representam a energia cinética dos núcleos,  $M_A$  e  $M_B$  são as massas dos núcleos  $A$  e  $B$ , respectivamente. O terceiro termo é o operador de energia cinética eletrônica. Os últimos termos são os operadores referentes à atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente.  $Z_A$  e  $Z_B$  são as cargas dos núcleos  $A$  e  $B$ . De forma usual, este Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = T_N + H_{el} \quad (2.3)$$

em que  $T_N$  representa o operador energia cinética dos núcleos e  $H_{el}$  é o Hamiltoniano eletrônico que deve incluir ainda o termo de repulsão entre os núcleos.

A função de onda total do sistema  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  pode ser escrita em termos de um conjunto completo de funções eletrônicas  $\{\phi_l(\vec{r}, \vec{R})\}$  previamente conhecidas e que dependem parametricamente das coordenadas nucleares (dependência paramétrica é indicada pela barra inferior),

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_l \chi_l(\vec{R}) \phi_l(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.4)$$

Os coeficientes de (2.4) são as funções nucleares  $\chi_l(\vec{R})$  e dependem obrigatoriamente das coordenadas nucleares.

Do ponto de vista prático, o Hamiltoniano (2.2) escrito no referencial do LAB traz dificuldades que podem ser evitadas se escolhermos um referencial ligado à molécula (MOL) [20]. Por conveniência vamos escolher o referencial em que a origem das coordenadas eletrônicas está no centro de massa dos núcleos (CMN). Para isto basta mudarmos as coordenadas eletrônicas  $\vec{r}$  e nucleares  $\vec{R}$ , definidas anteriormente, para coordenadas referentes ao centro de massa dos núcleos  $\vec{R}_{CM}$ . Assim, a expressão para o Hamiltoniano total (2.2) fica escrito como:

$$H_{MOL} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V \quad (2.5)$$

em que  $M = M_A + M_B$ ,  $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$  é a massa reduzida nos núcleos,  $\nabla_R^2$  é o operador laplaciano nas coordenadas relativas e  $V = V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}$  envolve os termos de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo e a atração elétron-núcleo, explicitados em (2.2). O segundo termo em (2.5) que mistura operadores eletrônicos e a massa nuclear total é conhecido como **termo de polarização de massa** [21].

Substituindo as expressões (2.5) e (2.4) na equação (2.1) e usando a seguinte propriedade para o Laplaciano,

$$\nabla_R^2 \chi \phi = \phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \phi + 2\vec{\nabla}_R \phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi, \quad (2.6)$$

chegamos a,

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu_{AB}} \sum_l \left\{ \phi_l \nabla_R^2 \chi_l + (\nabla_R^2 \phi_l) \chi_l + 2 \left( \vec{\nabla}_R \phi_l \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l \right) \right\} \\ & - \sum_{i,j} \frac{(\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)}{2M} \phi_l \chi_l - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} \phi_l \chi_l + V \phi_l \chi_l = E \sum_l \phi_l \chi_l \end{aligned} \quad (2.7)$$

Em (2.7) a dependência nas coordenadas  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  foi omitida, por simplicidade.

Multiplicando à esquerda por  $\phi_k^*$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas obtemos,

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2\mu_{AB}} \sum_l \left\{ \langle \phi_k | \phi_l \rangle \nabla_R^2 \chi_l + \langle \phi_k | \nabla_R^2 | \phi_l \rangle \chi_l + 2 \langle \phi_k | \vec{\nabla}_R | \phi_l \rangle \cdot \vec{\nabla}_R \chi_l \right\} \\ & - \left\langle \phi_k \left| \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right| \phi_l \right\rangle \chi_l - \sum_i \left\langle \phi_k \left| \frac{\nabla_i^2}{2} \right| \phi_l \right\rangle \chi_l + \langle \phi_k | V | \phi_l \rangle \chi_l = E \sum_l \langle \phi_k | \phi_l \rangle \chi_l. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Lembrando que a base de funções eletrônicas é ortogonal,  $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$ , podemos separar a expressão (2.8) em uma parte cujos termos são diagonais nesta base (à esquerda) e em outra, com termos fora da diagonal (à direita) obtendo,

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2\mu_{AB}} \left[ \nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R \right] - \left( \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} - \left( \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} \right)_{kk} + V_{kk} - E \right\} \chi_k \\
& = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{1}{2\mu_{AB}} \left[ (\nabla_R^2)_{kl} + 2(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R \right] + \left( \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kl} + \left( \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} \right)_{kl} - V_{kl} \right\} \chi_l
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Em 2.9 escrevemos os elementos de matriz de um operador  $A$  da forma  $\langle \phi_k | A | \phi_l \rangle = A_{kl}$ .

Podemos agrupar os termos na equação 2.9 e reescrevê-la na forma 2.5,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - H_{kl} \right\} \chi_l \tag{2.10}$$

A solução exata dessas equações acopladas resultaria nas funções nucleares  $\chi_k$  e, conseqüentemente, na função de onda total dada pela equação (2.4) e na energia total  $E$  de cada estado molecular. A partir destas equações é necessária a definição de aproximações moleculares para a geração dos estados eletrônicos passando pela escolha do Hamiltoniano eletrônico,  $H_{el}$ , e que torna possível a solução de (2.10). A aproximação mais viável é a conhecida aproximação adiabática.

Nessa aproximação, também chamada de **aproximação de um estado**, os estados eletrônicos são completamente desacoplados, o que significa considerar apenas um termo na equação (2.4) para cada estado molecular. Na prática,

$$\Psi \equiv \Psi_{ad} = \chi_k \psi_k \tag{2.11}$$

Como consequência imediata os termos de acoplamento em (2.10) são nulos e termos,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - E \right\} \chi_k = 0 \tag{2.12}$$

A equação acima é equivalente à equação de Schrödinger para uma partícula de massa  $\mu_{AB}$  se movendo em um potencial dado por:

$$U_k(\mathbf{R}) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \quad (2.13)$$

em que,

$$H_{kk} = -\frac{(\nabla_R^2)_{kk}}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{(\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk}}{2M} - \frac{(\sum_i \nabla_i^2)_{kk}}{2} + V_{kk} \quad (2.14)$$

Lembrando que as  $\phi_k$  formam uma base ortogonal e podem ser consideradas como funções reais, o segundo termo em (2.13) chamado “acoplamento diagonal dos momentos nucleares” será nulo e o potencial nuclear, ou a SEP, será

$$U_{kk}(\mathbf{R}) = H_{kk}(\mathbf{R}) \quad (2.15)$$

Considerando a forma de 2.3 vemos que a 2.14 poderá ser escrita como  $H_{kk} = (T_N)_{kk} + (H_{el})_{kk}$  dependendo de como  $H_{el}$  é escolhido. A escolha de um  $H_{el}$  específico que passa pela escolha da base  $\{\phi_k\}$  nos leva a diferentes aproximações adiabáticas. A forma mais usual é escolher as funções eletrônicas como sendo autoestados do operador  $H_{el}$  fazendo  $H_{el} = H^{BO}$ , o chamado Hamiltoniano Born-Oppenheimer, ou seja, considerando uma aproximação em que os núcleos possuem massa infinita. Assim,

$$H_{el} = H^{BO} = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (2.16)$$

tal que

$$H^{BO} \phi_k^{BO} = \epsilon_k^{BO} \phi_k^{BO}, \quad (2.17)$$

em que  $\phi_k \equiv \phi_k^{BO}$ .

Nesta aproximação, o Hamiltoniano  $H_{kk}$  será escrito como,

$$H_{kk} = \epsilon_k^{BO} + \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} \quad (2.18)$$

E se consideramos desprezíveis todos os termos envolvendo as massas ou os operadores nucleares obtemos um potencial para o movimento dos núcleos fornecido simplesmente pelas energias eletrônicas

$$U_k(\mathbf{R}) = \epsilon_k^{BO}(\vec{\mathbf{R}}), \quad (2.19)$$



e a (2.12) será escrita como:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \epsilon_k^{BO} - E \right\} \chi_k = 0 \quad (2.20)$$

A ABO fornece a base para a separação dos espectros eletrônico, rotacional e vibracional. O primeiro é obtido quando resolvemos a (2.17) e os outros dois são obtidos na solução da (2.20). Nessa aproximação, uma única SEP origina vários níveis vibracionais e rotacionais.

Em princípio, esta aproximação desconsidera todos os termos que envolvem as massas nucleares na expressão para  $H^{BO}$  e conseqüentemente no potencial  $U_k(R)$ . Esse, porém, pode ser corrigido pela chamada Correção Diagonal de Born-Oppenheimer (DBOC), do inglês, *Diagonal Born-Oppenheimer Correction*, mantendo os termos que envolvem as massas nucleares de (2.18) escrita como:

$$DBOC(\vec{R}) = \left( -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i \neq j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} \right)_{kk} \quad (2.21)$$

em que separamos o termo de polarização de massa em suas partes diagonal e não-diagonal, nos índices eletrônicos. Nessa abordagem, os efeitos da “correção adiabática” são introduzidos como uma perturbação apenas nas SEPs. As funções eletrônicas não carregam nenhuma informação sobre o movimento nuclear.

Uma boa aproximação seria aquela em que os efeitos da correção adiabática fossem introduzidos também nas funções eletrônicas. Isto seria possível tomando as funções eletrônicas como autofunções do hamiltoniano total. Isso significa tomarmos  $H_{kl} = 0$  em (2.10). Esta hipótese foi proposta por Pack e Hirschfelder [20] num contexto variacional, ou seja, na função produto (2.4) a função eletrônica seria obtida variacionalmente relativamente ao Hamiltoniano total. Uma consequência direta seria a dependência das SEPs com os números quânticos rotacional e vibracional uma vez que a aproximação de núcleos fixos não é mais usada. Os efeitos não-adiabáticos seriam gerados apenas pelos termos de acoplamento do lado direito de (2.10).

Neste contexto, foi desenvolvida em nosso grupo [10] uma abordagem adiabática variacional em que o Hamiltoniano total é transformado em uma forma puramente eletrônica com um termo em substituição a  $T_N$  que depende das massas nucleares. Assim, os efeitos da correção são incluídos não só nas SEPs, como também nos estados eletrônicos. A descrição desta metodologia é apresentada a seguir.

## 2.3 O Hamiltoniano Eletrônico Modelo

Considere, em unidades atômicas, a expressão do hamiltoniano para uma molécula de  $M$  núcleos e  $n$  elétrons, com  $n = n_A + n_B + \dots$  a soma sobre os elétrons de todos os átomos. No LAB temos que,

$$H_{LAB} = -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{mol} = -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO} \quad (2.22)$$

Da mesma forma, faremos uma mudança do sistema LAB para o MOL, assumindo, porém, que podemos eliminar o movimento do centro de massa de cada átomo separadamente [10] fazendo

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}_A &= -\sum_i^{n_A} \vec{\nabla}_i, \\ \nabla_A^2 &\cong \sum_i^{n_A} \nabla_i^2. \end{aligned} \quad (2.23)$$

O Hamiltoniano (2.22) será escrito como

$$H_{MOL} = -\sum_{j=1}^{n_A} \frac{\nabla_j^2}{2M_A} - \sum_{k=n_A+1}^{n_A+n_B} \frac{\nabla_k^2}{2M_B} + \dots - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.24)$$

Note que esta expressão para  $H_{MOL}$  distingue os elétrons pertencentes a um átomo particular. Para corrigir esse problema mantendo o caráter atômico da correção foi postulado que os elementos de matriz do termo de correção em diferentes núcleos  $A$  e  $B$  serão nulos. Na prática, foi incluído o operador  $\delta_{AB}$  multiplicando o termo de correção. O Hamiltoniano (2.22) passa a ter uma forma puramente eletrônica mantendo o caráter adiabático. A forma final de (2.24) será

$$H_{MOL} = H_{el} = \sum_A^M \left( -\sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2M_A} \delta_{AB} \right) - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.25)$$

Especificamente para sistemas positrônicos considerando que a correção para o  $e^+$  será muito maior do que para qualquer outro núcleo, a (2.25) tem a forma

$$H_{el} = -\sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2M_p} \delta_{pB} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (2.26)$$

Os autovalores de (2.25) ou (2.26) são obtidos para cada valor de  $R_{AB} = R$  da forma usual fazendo,

$$\varepsilon_k(R) = \frac{\langle \phi_k | H_{el} | \phi_k \rangle}{\langle \phi_k | \phi_k \rangle} \quad (2.27)$$

em que  $\phi_k$  são as autofunções eletrônicas que dependem parametricamente de  $R$ . Os valores para  $\varepsilon_k(R)$  formarão a SEP para o movimento dos núcleos. Assim a equação nuclear passa a ser:

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + \varepsilon_k(R) - E \right\} \chi_k(R) = 0 \quad (2.28)$$

Nessa abordagem, tanto as SEPs como os estados eletrônicos possuem os efeitos da correção adiabática o que torna a aproximação adequada para cálculos em que os efeitos de massa finita são relevantes. Essa correção foi denominada FNMC. A energia eletrônica será  $E_{el} = E_{el}^{BO} + FNMC$ . A forma eletrônica de (2.25) torna simples sua implementação em códigos de estrutura eletrônica. Foi desenvolvido o programa ISOTOPE [14] e implementado como uma atualização nos programas GAMESS [22], deMon [23] e Dalton2.0 [24]. Os detalhes da teoria eletrônica usada na solução do Hamiltoniano (2.25) não serão discutidos neste trabalho e poderão ser vistos em [25].

### 3 *O modelo molecular no cálculo de taxas de aniquilação em estados ligados de complexos de pósitron*

#### 3.1 Introdução

Uma questão ainda pouco entendida e muito especulada é se um  $e^+$  pode ou não formar estados ligados com átomos. Em 1946 J. A. Wheeler [26] mostrou em um cálculo variacional que um  $e^+$  poderia se ligar a um sistema com um ou mais elétrons, os polielétrons. Em seu cálculo ele mostrou que um íon positrônio negativo,  $Ps^-$ , pode ser eletronicamente estável e especulou que dois átomos de  $Ps$  podem se combinar e formar a molécula dipositrônio. Em 1947, Hylleraas e Ore [27] mostraram que a energia de ligação de um sistema de dois  $e^+$  e dois  $e^-$ , denominado o “quadri-elétron” ou a molécula  $Ps_2$ , é positiva e, portanto o sistema é estável quanto à dissociação em dois átomos de  $Ps$ . Em 1951, Ore [28] propôs a existência do que ele chamou “Compostos de Wheeler” e mostrou a estabilidade da molécula HPs. A observação experimental da formação do HPs só foi feita em 1992 por Schrader e colaboradores [29] em colisões de  $e^+$  com gás metano, enquanto a produção em laboratório de  $Ps_2$  só foi conseguida recentemente por Cassidy e Mills [30], que produziram a molécula usando filmes finos de sílica. Nos últimos anos uma série de trabalhos têm mostrado a existência de estados ligados em diferentes sistemas de  $e^+$ . Os cálculos são conclusivos apenas para um pequeno grupo de átomos contendo um ou dois elétrons de valência e no estado fundamental. Para estados eletronicamente excitados essa é ainda uma questão em aberto [4].

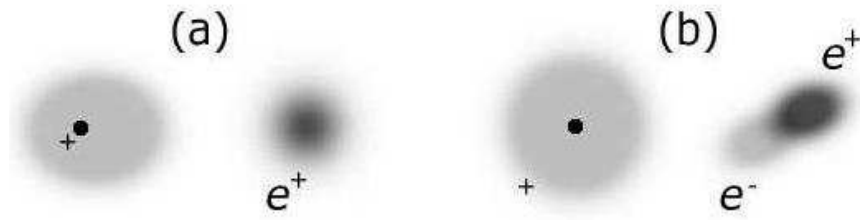
Dentre os complexos amplamente estudados podemos citar a obtenção de um estado ligado para o complexo de  $e^+$  com o átomo de  $He(^3S)$  no estado tripleto. Este sistema foi inicialmente proposto por Drachman e colaboradores [31] em 1976 mostrando que o sistema pode ser estável na dissociação em  $He^+ + Ps$ , ou seja, resultando em um *cluster* positrônico fracamente ligado ao íon  $He^+$ . É interessante observar que a obtenção do estado ligado só foi possível quando uma aproximação em que a massa do  $e^+$  pode

variado foi empregada. Somente bem mais tarde em um trabalho usando o Método Variacional Estocástico (SVM), do inglês, *Stochastic Variational Method*, Ryzhikh e Mitroy [32] mostraram a estabilidade do sistema e confirmaram a hipótese proposta por Drachman de que este sistema seria formado por um átomo de Ps orbitando em torno de um núcleo positivamente carregado. Embora extremamente preciso, este método só é completamente *ab initio* para alguns poucos átomos da tabela periódica, a saber, os quatro primeiros elementos, e outras aproximações são necessárias para o tratamento de todas as correlações em sistemas maiores. O Método Variacional Estocástico de Carço Fixo (FCSVM), do inglês, *Fixed-Core Stochastic Variational Method*, uma variante do SVM, foi desenvolvido em seguida. Neste método os elétrons de carço não são incluídos no cálculo o que diminui o número de partículas envolvidas na Hamiltoniana do sistema e o torna mais acessível para sistemas maiores, como, por exemplo,  $e^+Na$  e  $e^+Mg$  [33, 34], mostrando resultados bastante plausíveis. A dificuldade que ainda permanece é o custo computacional destes métodos. Os autores reportam em [4] que o tempo de cálculo para os maiores sistemas estudados até o momento com o FCSVM, KPs e  $e^+Zn$ , foi de um ano para cada complexo e ainda assim apresentaram convergência pobre para a energia de ligação. Outro método usado no estudo de complexos estáveis de  $e^+$  e Ps com átomos são os Métodos Monte Carlo de Difusão (DMC) e Variacional (VMC), do inglês, *Diffusion and Variational Monte Carlo Method* [35, 36]. Os cálculos da energia de ligação com DMC são muito precisos para sistemas com mais de 4 elétrons de valência, a partir do qual o VMC já não é mais adequado, porém, é relativamente custoso para o cálculo de taxas de aniquilação. Estas considerações ressaltam a importância de se desenvolverem novas metodologias no estudo de complexos de  $e^+$ .

Os mecanismos de ligação de  $e^+$  a um átomo neutro podem se dar, basicamente, de duas formas: por efeitos de polarização da densidade eletrônica do “átomo pai” ou por sua ionização resultando na formação de um Ps.

No primeiro caso, na interação entre um átomo e um  $e^+$  a nuvem eletrônica do átomo parente pode se ajustar à presença do pósitron provocando sua polarização e, conseqüentemente, permitindo a formação de um complexo estável. A ligação ocorrerá se o potencial de polarização for “grande” o suficiente para minimizar os efeitos da repulsão pósitron-núcleo. No segundo caso, a formação do estado ligado ocorre quando o potencial de ionização do átomo parente for menor do que a energia de ligação do Ps ( $E_{Ps} = 0,25Hartree = 6,80eV$ ) [4]. Neste caso, um elétron da camada de valência pode se anexar ao  $e^+$  e formar um Ps que, polarizado pelo íon resultante da perda de um elétron, provoca uma interação atrativa ocorrendo então a ligação. A figura 3.1 esquematiza os

dois tipos de mecanismos de ligação citados acima.



**Figura 3.1:** Densidade de carga eletrônica e positrônica na vizinhança de um átomo. Em (a) a nuvem eletrônica do átomo é deslocada na direção do  $e^+$ . Em (b) um dos elétrons de valência se anexa ao  $e^+$  resultando em um átomo de Ps polarizado pela carga do íon.

É certo, então, que as condições para a ligação de um  $e^+$  a um átomo dependerão do potencial de ionização (PI) do átomo. Se  $PI > 0,250Hartree$  a ligação ocorrerá se a energia total do estado fundamental do sistema  $e^+A$ , em que A é um átomo qualquer, for menor que a energia do estado fundamental do átomo neutro. Neste caso, o sistema deverá ser estável relativo à dissociação em  $A + e^+$ . A esta diferença de energia damos o nome de afinidade positrônica (AP), ou seja, a “quantidade de energia ganha pelo  $e^+$  quando ele se anexa ao átomo”. Se  $PI < 0,250Hartree$  a condição para ocorrer a ligação requer que o sistema seja estável relativo à dissociação em  $A^+ + Ps$ . Isso ocorrerá sempre que a afinidade positrônica exceder o valor  $AP = 0,250Hartree - PI$ . Estas considerações foram feitas por Mítroy e colaboradores [4] em seu Modelo Heurístico no qual sugerem que a função de onda de qualquer sistema positrônico pode ser escrita como,

$$\Psi = \alpha\Phi(\text{átomo})\phi(e^+) + \beta\Omega(\text{átomo}^+)\omega(Ps).$$

em que os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  seriam determinados pelo PI do átomo parente. O primeiro termo representa um  $e^+$  se movendo no campo do átomo enquanto o segundo representa um Ps polarizado pelo íon residual.

Os mecanismos de interação entre elétrons e átomos são muito diferentes daqueles entre pósitrons e átomos. Primeiro, pelos efeitos já descritos acima de polarização e ionização do átomo parente e, segundo, pelos processos de aniquilação e produção de raios gama que são característicos desta última interação.

Os processos de aniquilação têm grande influência no estudo das interação de  $e^+$  com átomos ou moléculas. De forma geral, a aniquilação elétron-pósitron é um processo bastante direto. Quando um  $e^+$  colide com um átomo ou molécula, entra em contato direto com um elétron e eles se aniquilam. Existem dois processos de decaimento: um par

elétron-pósitron pode decair emitindo 2 raios- $\gamma$  ou 3 raios- $\gamma$ . O Ps, por exemplo, é eletricamente estável e ao mesmo tempo instável em relação à aniquilação elétron-pósitron. Se o par está num estado singleto ( $S=0$ ), o chamado para-Ps, o decaimento produzirá  $2\gamma$ . Se o estado for um tripleto ( $S=1$ ), o orto-Ps, o sistema emitirá  $3\gamma$ . Experimentos mostraram que o processo de decaimento  $2\gamma$  é predominante na interação de  $e^+$  com sólidos e líquidos [37]. A taxa de aniquilação promediada no spin para o Ps é  $2,008ns^{-1}$  e seu tempo de vida é de  $0,498ns$ . Esse parece ser um tempo muito curto mas não se observamos que vários processos atômicos e moleculares são da ordem de  $10^{-11}s$ .

Recentemente, uma série de trabalhos reportou sobre cálculos da taxa de aniquilação em átomos e moléculas [5, 38] utilizando diferentes níveis de cálculos com destaque para os métodos SVM e suas variantes, citados anteriormente, e o método CI [39]. Estes métodos estudam a aniquilação de  $e^+$  em estados ligados com resultados bastante precisos e confiáveis porém restritos a sistemas com poucas partículas, o que dificulta sua aplicação no cálculo da taxa de aniquilação de  $e^+$  em moléculas, área que demanda crescente investigação teórica.

Quando um  $e^+$  colide com um átomo existe a possibilidade da chamada aniquilação “em vôo”. Em estados de espalhamento, a aniquilação de  $e^+$  em átomos ou moléculas deve ser descrita por uma seção de choque de absorção que é, então, relacionada ao parâmetro  $Z_{eff}$ . Este parâmetro pode ser entendido como o número de elétrons que efetivamente participam do processo de aniquilação. Para baixas energias,  $Z_{eff}$  pode ter um valor bem diferente de  $Z$ , o número de elétrons do alvo. Isto se deve, em parte, ao fato de que existe uma grande repulsão entre o pósitron e o núcleo e por isso a aniquilação envolverá apenas os elétrons das camadas de valência [40] e, em parte pelos efeitos da polarização do átomo resultando em um aumento da densidade eletrônica sobre o  $e^+$  em regiões próximas ao alvo. Valores adequados para  $Z_{eff}$  foram calculados para sistemas simples como  $H$  [41] e os gases nobres [42, 43] em bom acordo com medidas experimentais [44]. Por outro lado, o cálculo de  $Z_{eff}$  em moléculas produz valores muito diferentes daqueles medidos experimentalmente. Podemos citar, por exemplo, a molécula de  $N_2$  em que o  $Z_{eff} = 30,5$  na medida experimental de Iwata e colaboradores [45],  $Z_{eff} = 9,3$  calculado usando o Método Multicanal de Schwinger de Varella e colaboradores [46] e  $Z_{eff} = 48$  obtido usando potenciais de correlação e polarização, por Gianturco e Mukherje [47].

A busca por novas metodologias que permitam o tratamento de  $e^+$  com sistemas maiores se torna imprescindível para o avanço teórico nesta área de pesquisa. Neste con-

texto, a abordagem adiabática molecular [48, 15, 49] surge como uma alternativa. Nesta abordagem, o  $e^+$  é tratado como um núcleo leve e as SEPs para o movimento do  $e^+$  são construídas. Como sugere a idéia da aproximação adiabática, a nuvem eletrônica se ajusta ao movimento dos núcleos e, neste caso, ao movimento do  $e^+$ . Strasburger e Wolcyrz sugerem, em [49], que a aproximação adiabática sozinha é indicada para sistemas em que a correlação elétron-pósitron é pequena, caso contrário, é necessária a inclusão de efeitos não-adiabáticos. Tais efeitos não-adiabáticos, que não são provenientes de cruzamentos dos níveis eletrônicos, em princípio, podem ser incluídos na solução da equação nuclear com a SEP adiabática. Uma correção empírica imediata é a inclusão de uma massa modificada para o  $e^+$  que leva em conta o quanto a nuvem eletrônica do átomo é arrastada no movimento do  $e^+$ . Em [48], Rolim e colaboradores mostraram que a substituição da massa reduzida nuclear pela atômica é essencial para a obtenção dos estados vibracionais do  $\text{Ps}_2$ .

Neste capítulo, investigamos o modelo em que efeitos não-adiabáticos descritos por uma massa reduzida efetiva para o  $e^+$  são incluídos na solução da equação nuclear (2.28) e na obtenção da taxa de aniquilação em complexos com átomos que apresentam um estado ligado. A descrição da massa reduzida efetiva é feita em duas aproximações: uma empírica e outra auto-consistente. No procedimento empírico a previsão da massa efetiva foi feita a partir de um parâmetro inicial, o autovalor de energia do estado ligado já conhecido na literatura. O uso de procedimentos empíricos na determinação da massa reduzida atômica para a obtenção dos níveis vibracionais de outros sistemas de interesse, como  $\text{H}_2$  e  $\text{D}_2$ , já foi reportado [50]. No processo auto-consistente a massa efetiva do  $e^+$  é promediada na população eletrônica levando-se em conta os resultados de dissociação característicos de cada sistema. A massa reduzida é usada na solução da equação nuclear e na obtenção da função de onda positrônica do estado ligado a partir da qual obtemos os valores para a taxa de aniquilação. Usamos essa metodologia para os sistemas HPs,  $e^+\text{He}(^3S)$ ,  $e^+\text{Be}(^1S)$  e  $e^+\text{Be}(^3S)$ .

## 3.2 Obtenção da massa efetiva: o pósitron vestido

Na aproximação adiabática, descrita no Capítulo 2, as autofunções para cada estado isolado de um sistema  $e^+A$  ( $A$  representa um átomo qualquer) são escritas como (2.11) em que  $\chi_k(r_p)$  são as funções para o  $e^+$  e dependem das distâncias  $e^+$ -núcleo,  $r_p$ . Uma vez encontrada a SEP para o movimento do  $e^+$  dada por (2.27) podemos encontrar as  $\chi_k(r_p)$  que serão as funções de onda vibracionais obtidas na solução da equação nuclear



$$\left[ -\frac{\nabla_{r_p}^2}{2\mu} + \varepsilon_k(r_p) - E_k \right] \chi_k(r_p) = 0, \quad (3.1)$$

em que  $E_k$  é a energia do estado vibracional  $k$ .

A equação nuclear contém a massa reduzida dos núcleos nos termos de energia cinética, porém, os efeitos causados pelo “arraste” da nuvem eletrônica pelo  $e^+$  não são incluídos na solução. A solução de (3.1) envolvendo as massas atômicas no lugar das massas nucleares seria uma boa alternativa para descrever tais efeitos.

Para a escolha da massa reduzida  $\mu$  que será usada na (3.1) o conhecimento da energia total do sistema em grandes distâncias, ou seja, no limite dos átomos separados, é fundamental. Esta informação é fornecida diretamente pelas SEPs. Como mencionado anteriormente, a interação do  $e^+$  com átomos pode resultar num sistema ligado estável tendo como produto de dissociação a formação ou não de um *cluster* Ps. Como a massa dos núcleos do átomo parente é sempre muito maior que a massa do  $e^+$  temos que a massa reduzida atômica será, essencialmente, a massa do  $e^+$  corrigida e seu valor será determinado a partir dos resultados da dissociação nas SEPs. Se a energia na dissociação for equivalente ao produto  $A + e^+$  então  $\mu \simeq 1$ . Quando o produto da dissociação for  $A^+ + Ps$ , ou seja, o  $e^+$  arranca um elétron do átomo parente e ocorre a formação de Ps, então  $\mu \simeq 2$ .

A escolha correta de  $\mu$  para cada caso é característica chave do método. Essa escolha é feita usando dois métodos. O primeiro, mais simples e restrito a parâmetros iniciais bem definidos, consiste em resolver a (3.1) escolhendo o valor de  $\mu$  que reproduza o autovalor de energia  $E_k$  ou a energia de ligação,  $\varepsilon_b$ , definida em nosso trabalho como a diferença entre a energia total do complexo na dissociação,  $\varepsilon_k(r_p \rightarrow \infty)$  e  $E_k$ . Como veremos, este método é refém de energias de ligação conhecidas e falha na descrição física das massas encontradas.

A fim de tornar nossa metodologia disponível para aplicação em diferentes sistemas usamos um procedimento auto-consistente em que todos os parâmetros necessários são extraídos diretamente do cálculo das SEPs. Dada a descrição dos processos de dissociação do sistema escolhemos o valor para  $\mu^{(0)}$  que será  $1 a_0$  ou  $2 a_0$  obedecendo aos critérios descritos anteriormente. Resolvemos a equação (3.1) e obtemos um conjunto de autofunções normalizadas  $\chi_k^{(0)}(r_p) \equiv \chi_k(r_p)$  para o  $e^+$  que serão usadas para o cálculo de  $\mu^{(1)} = \mu$ . Esta massa reduzida, que chamamos a massa do *pósitron vestido*, é determinada pela expressão:

$$\mu = 1 + \int \eta(r_p) \chi_k^2(r_p) dr_p, \quad (3.2)$$

em que  $\eta(r_p)$  é a população atômica sobre o  $e^+$  descrita em detalhes no Apêndice A. A população atômica sobre o  $e^+$  é obtida diretamente do cálculo eletrônico a partir das funções eletrônicas corrigidas pela FNMC e seu valor assintótico será aproximadamente 1 se o  $e^+$  capturar um elétron atômico e formar um Ps como resultado da dissociação. O segundo termo de (3.2) corrige a massa do  $e^+$  incluindo os efeitos de polarização da nuvem eletrônica através da soma de todas as contribuições da população eletrônica. Uma vez determinada  $\mu$  voltamos à solução de (3.1) e repetimos o procedimento até a convergência de  $\mu$  e das autofunções  $\chi_k^2(r_p)$  que serão usadas no cálculo da taxa de aniquilação.

A taxa de aniquilação  $2\gamma$  pode ser escrita, em unidades de  $ns^{-1}$ , como [37]

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \left\langle \Psi_k(\vec{r}, \vec{r}_p) \left( \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) \right) \Psi_k(\vec{r}, \vec{r}_p) \right\rangle \quad (3.3)$$

Em 3.3  $\Gamma_{P_s} = 2,0081 ns^{-1}$  é a taxa de aniquilação  $2\gamma$  do  $P_s$  e  $\rho_{P_s} = 0,0398 a_0^{-3}$  é a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  no estado fundamental do átomo Ps [37, 51]. Esta expressão pode ser simplificada (ver Apêndice B) para estados adiabáticos usando (2.4) e a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  escrita como  $\rho_k(\vec{r}_p)$  e, ainda, considerando os diferentes estados de spin na função de onda total obtendo,

$$\Gamma = \frac{1}{2^m} \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \int \chi_k^2(\vec{r}_p) \rho_k(\vec{r}_p) d\vec{r}_p. \quad (3.4)$$

Em (3.4),  $m = 0$  é usada para o estado tripleto e  $m = 1$  para o singlete. Nesta expressão, a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  é promediada pela função de onda positrônica para cada  $\vec{r}_p$ .

### 3.3 Detalhes do cálculo: método e funções de base

Para obtenção das SEPs usamos o método CI com interações duplas e simples e o programa ISOTOPE [14] (atualização do pacote GAMESS [22]). Esse método nos permite a obtenção das SEPs bem como das densidades e populações eletrônicas sobre todos os núcleos atômicos inclusive o  $e^+$ . As funções de base foram cuidadosamente construídas a partir da metodologia descrita em [52]. Os expoentes das funções são escritos a partir da expressão  $\alpha_i = e^{A\Omega_i}$  em que  $\Omega_i = \Omega_{min} + i\Delta\Omega$ . Para todos os átomos usamos os

seguintes parâmetros:  $\Omega_{min} = -0,55$  e  $-0,40$  para os orbitais do tipo  $s$  e  $p$ , respectivamente,  $\delta\Omega = 0,16$  e  $A = 6,0$ . Os expoentes são, então, escalonados para levar em conta a carga efetiva de cada átomo. A tabela 3.1 mostra o número e o tipo de funções de base para cada átomo. A base para o  $e^+$  foi construída de modo a reproduzir os valores da energia total e densidade eletrônica do estado fundamental do Ps. O fator de escala usado é de 0,25. Os resultados para a energia total e densidade eletrônica obtidos são  $-0,249998$  Hartree e  $0,03969 a_0^{-3}$ , respectivamente. Os valores descritos na literatura são  $-0,25$  Hartree [32] e  $0,0398 a_0^{-3}$  [37].

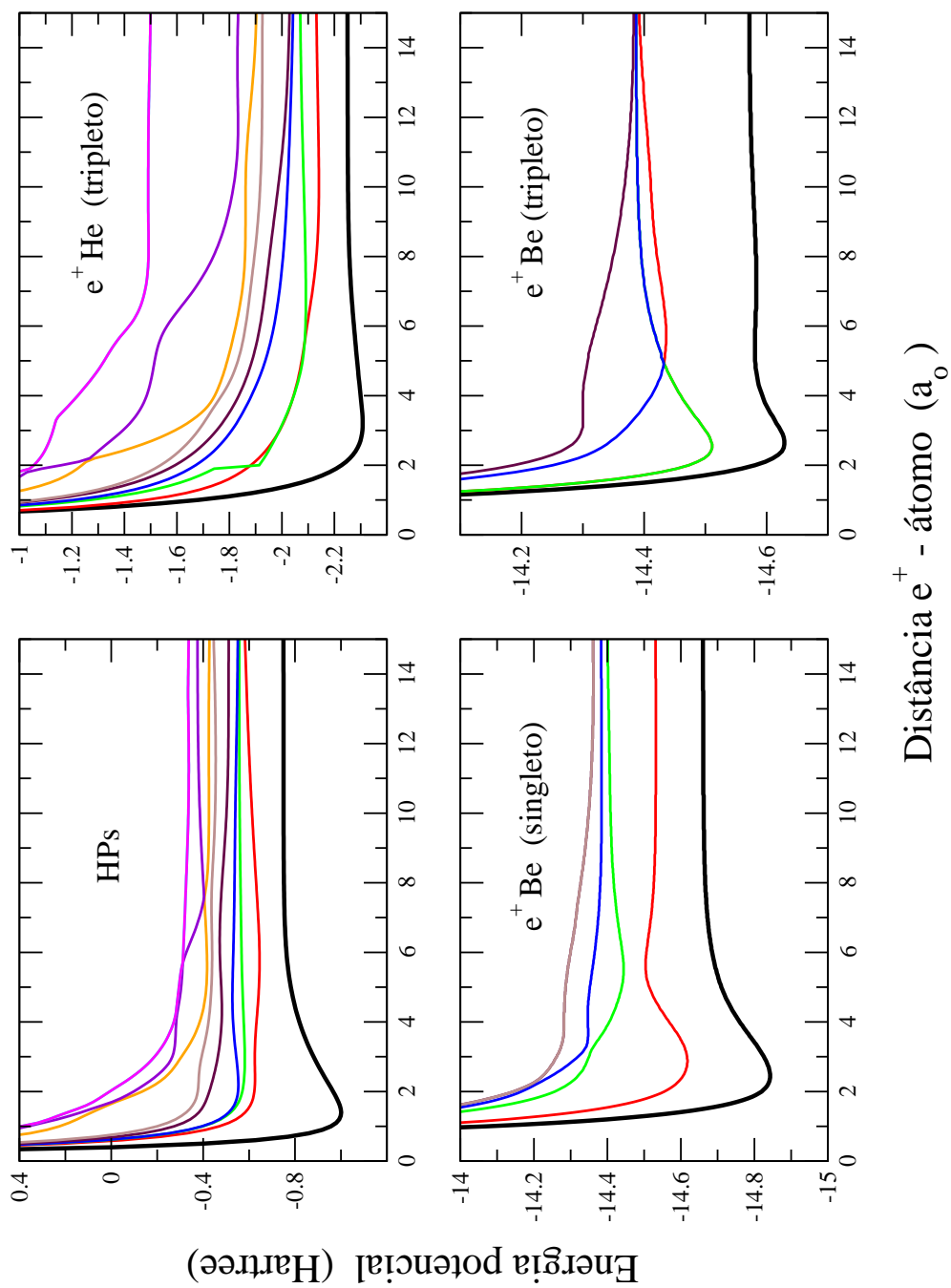
**Tabela 3.1:** Funções de base escolhidas para o cálculo eletrônico.

Átomo	Base
H	10s6p
He	16s10p
Be	16s10p5d
Ps	16s10p

### 3.4 Resultados e Discussão

A figura 3.2 mostra as SEPs para o estado fundamental e alguns estados excitados para todos os sistemas. Podemos ver que o estado fundamental em todas as curvas são bem isolados dos demais estados de modo que este será o estado dominante na expansão da função de onda total do sistema, equação (2.4), mostrando a validade da aproximação de um estado no cálculo de (3.4). Outra característica importante é o caráter de longo-alcance das SEPs que fornece, de forma precisa, a energia de dissociação exata para os sistemas. Em [16], Mohallem e Rolim fazem um estudo detalhado das SEPs para o sistema  $e^+\text{He}$  nos estados singleto e tripleto. Nesse trabalho, enfatizam o caráter adiabático das curvas e a possibilidade de se calcularem os estados vibracionais nas curvas que apresentam um mínimo. A tabela 3.2 mostra os produtos de dissociação do estado fundamental dos sistemas calculados com a base descrita na seção anterior.

De acordo com a tabela 3.2, todas as curvas para o estado fundamental reproduzem corretamente a energia do sistema no limite de grandes distâncias. Resolvemos a equação nuclear 3.1 para todos os sistemas usando o código FGHVEN [53] com as devidas modificações para a utilização do nosso potencial. Para a reprodução da energia de ligação ( $\epsilon_b$ ) ou energia do estado ligado ( $E$ ), a massa reduzida na aproximação empírica tem um valor muito



**Figura 3.2:** Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para os sistemas em estudo.

**Tabela 3.2:** Energia (Hartree) e produtos de dissociação para todos os sistemas.

Complexo	Energia ( $r_p \rightarrow \infty$ )	Dissociação
HPs	-0,749733	H + P <sub>s</sub>
$e^+\text{He}(^3S)$	-2,249723	He <sup>+</sup> + P <sub>s</sub>
$e^+\text{Be}(^1S)$	-14,6659	Be + $e^+$
$e^+\text{Be}(^3S)$	-14,57166	Be <sup>+</sup> + P <sub>s</sub>

pequeno o que torna a aproximação discutível já que este valor para  $\mu$  não parece ter um significado físico. O valor obtido usando o processo auto-consistente produz resultados mais realísticos para a massa reduzida mostrando que as propriedades eletrônicas sobre o  $e^+$  são bem descritas em nossa abordagem. A  $\varepsilon_b$ , porém, fica superestimada nesta aproximação. Em ambas, os valores para a taxa de aniquilação são praticamente constantes e concordam muito bem com os valores reportados na literatura. A tabela 3.3 mostra os resultados para a taxa de aniquilação calculados nas duas aproximações para a massa reduzida.

**Tabela 3.3:** Resultados para os autovalores de energia (E/Hartree), massa reduzida ( $\mu/a_0$ ) e taxa de aniquilação ( $\Gamma/ns^{-1}$ ) calculados pelos métodos empírico e auto-consistente comparados a diferentes resultados teóricos, <sup>a</sup> [54], <sup>b</sup>[55], <sup>c</sup>[56], <sup>d</sup>[32], <sup>e</sup>[33] e <sup>f</sup>[57]. Os índices 1, 2 e 3 se referem aos métodos SVM, FCSVM e FCSVM<sub>pol</sub>, respectivamente.

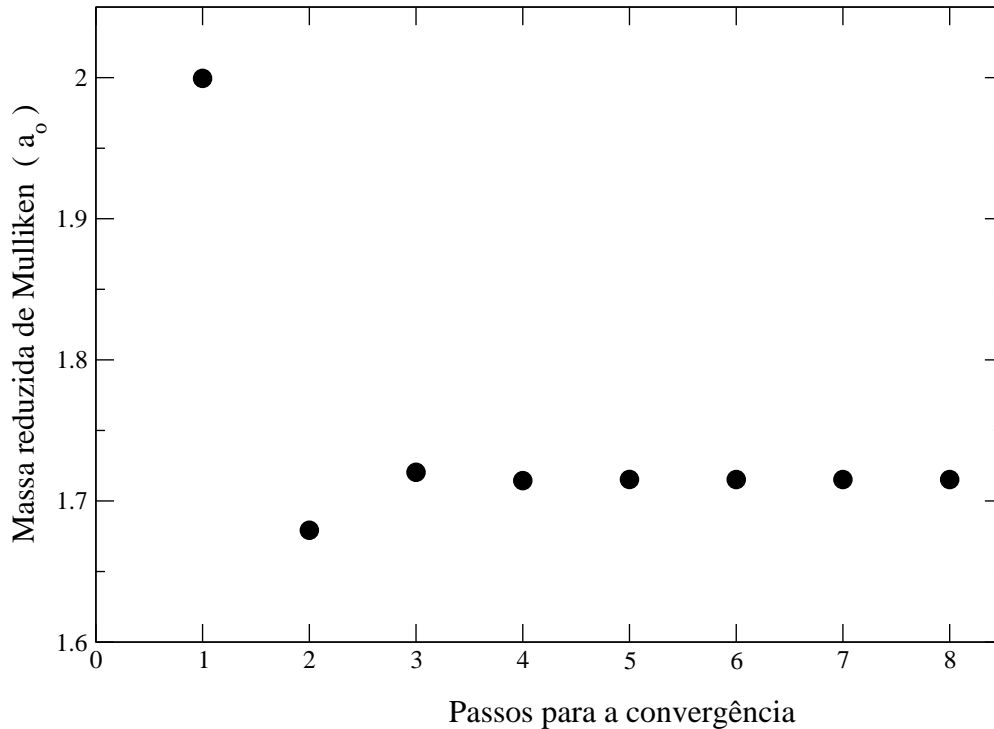
Complexo	Empírico			Auto-consistente	
	-E	$\mu$	$\Gamma$	$\mu$	$\Gamma$
HPs ( <sup>1</sup> S)	0,7899 0,7891 <sup>a</sup>	0,45	1,95 2,32 <sup>a</sup> 2,47 <sup>b</sup> 1,79 <sup>c</sup>	1,333	2,194
$e^+\text{He}(^3S)$	2,2506 2,2506 <sup>d</sup>	0,979	2,015 1,890 <sup>d1</sup> 1,904 <sup>d2</sup> 1,894 <sup>d3</sup>	1,715	2,067
$e^+\text{Be}(^1S)$	14,6708 14,6707 <sup>e</sup>	0,63	0,811 0,334 <sup>e1</sup> 0,397 <sup>e2</sup> 0,418 <sup>e3</sup>	1,035	1,23
$e^+\text{Be}(^3P)$				1,793	2,088 0,805 <sup>f</sup>

Escolhendo reproduzir o autovalor de energia que se compara à energia total dos complexos descritos na literatura, vemos que em todos os sistemas a massa reduzida obtida pelo método semi-empírico é bem menor do que o valor que esperamos, produzindo, por outro lado,  $\epsilon_b$  comparáveis aos dados da literatura. Para o sistema HPs,  $\epsilon_b = 0,0402$  (0,0389 [54]); para o sistema  $e^+\text{He}(^3S)$ ,  $\epsilon_b = 9 \times 10^{-4}$  ( $5 \times 10^{-4}$  [32]) e para o sistema  $e^+\text{Be}(^1S)$ ,  $\epsilon_b = 0,0049$  (0,00316 [33]). Todos os valores de  $\epsilon_b$  estão em unidades atômicas de Hartree.

Quando o cálculo auto-consistente é usado, a massa reduzida apresenta para todos os casos valores adequados com os critérios de dissociação propostos. Porém  $\epsilon_b$  é sempre superestimada em todos os complexos. Os valores obtidos são 0,0741, 0,00730 e 0,0267 para HPs,  $e^+\text{He}(^3S)$  e  $e^+\text{Be}(^1S)$ , respectivamente. A grande responsável pelos maus resultados para a  $\epsilon_b$  é a profundidade do poço nas SEPs pois, quanto maior a profundidade menor é a massa necessária para reproduzir  $\epsilon_b$  já conhecidos e, conseqüentemente, seu valor fica superestimado quando a massa reduzida é auto-consistente. Outro fator é a baixa precisão de nossos cálculos comparados aos cálculos reportados para  $\epsilon_b$ , o que não é verdade para a taxa de aniquilação, como será discutido mais adiante. A convergência da massa reduzida para todos os sistemas é obtida com aproximadamente 10 passos e um exemplo pode ser visto na figura 3.3 para o sistema  $e^+\text{He}(^3S)$ .

As figuras 3.4 e 3.5-b mostram como a população atômica,  $\eta(r_p)$ , em vermelho, e a densidade eletrônica,  $\rho(r_p)$ , sobre  $e^+$  variam com a distância em todos os complexos. Essas são as grandezas usadas no cálculo auto-consistente da massa reduzida e da taxa de aniquilação a partir das equações (3.2) e (3.4). Para os sistemas que dissociam formando um *cluster* Ps, HPs e os complexos com He e Be no estado tripleto, a população atômica mostra claramente a influência do movimento do  $e^+$  na nuvem eletrônica do átomo parente: em curtas distâncias a população sobre o  $e^+$  é aproximadamente zero e à medida que o  $e^+$  se afasta do átomo a nuvem eletrônica é polarizada pela carga positiva resultando na formação de um Ps. Em grandes distâncias a população eletrônica é aproximadamente igual a 1. Esta característica justifica o termo *pósitron vestido*. Além disso, a densidade eletrônica no limite de grandes distâncias é exatamente igual à densidade eletrônica do Ps no estado fundamental,  $\simeq 0,039a_0^{-3}$  para todos os sistemas.

Por outro lado, para o único sistema estudado neste trabalho que tem por produto de dissociação a não formação de Ps, o complexo  $e^+\text{Be}(^1S)$ , a população atômica e a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  também são bem descritas como podemos ver na figura 3.5-a. A curva em vermelho mostra a população atômica e podemos ver que o orbital do

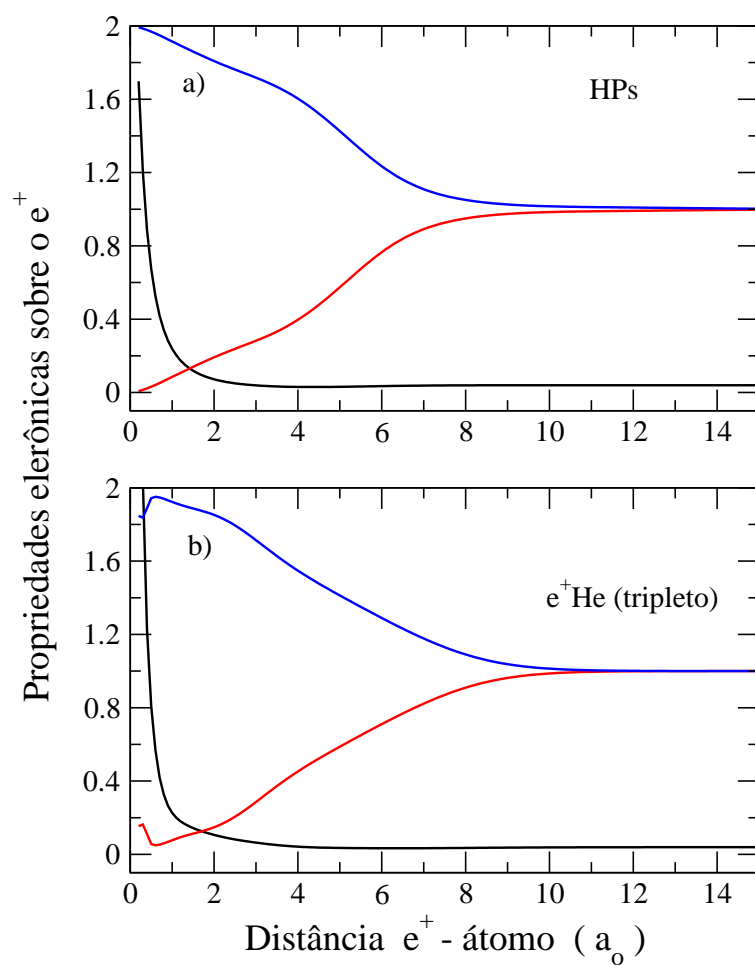


**Figura 3.3:** Número de passos no processo auto-consistente para determinar a massa reduzida do  $e^+$  no sistema  $e^+\text{He}(^3S)$ .

$e^+$  começa a ser populado em torno de  $14,0 a_0$ , tem um máximo em aproximadamente  $5,0 a_0$  e decresce novamente enquanto a densidade eletrônica começa a crescer.

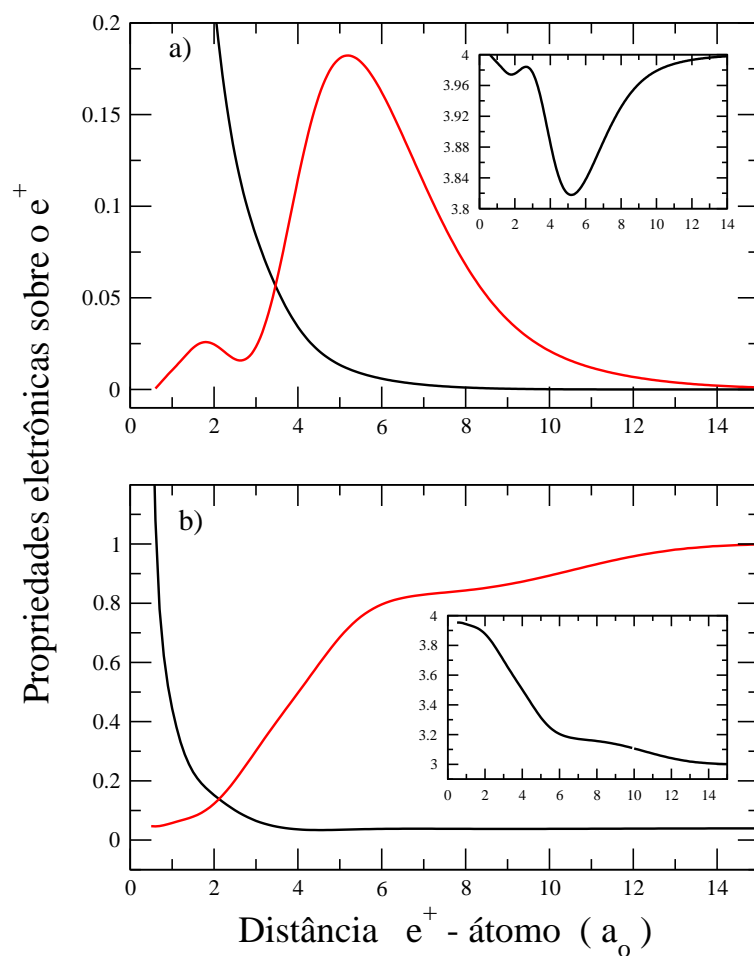
Dessa forma, podemos concluir que a probabilidade de aniquilação com um elétron do átomo será maior nesta região em que a população eletrônica é máxima. Podemos notar, ainda, que em torno de  $2,6 a_0$ , que é o valor aproximado do raio atômico do Be ( $\simeq 2,11 a_0$ ), a curva para  $\eta(r_p)$  apresenta uma estrutura curiosa. Este padrão de repetição sugere que, quando o  $e^+$  penetra a camada  $1s$  do átomo deve ocorrer uma interação como na camada  $2s$  porém em menor escala.

A taxa de aniquilação calculada nas duas aproximações apresenta valores bem próximos aos valores mostrados na literatura e são aproximadamente independentes da metodologia usada na obtenção da massa reduzida. De acordo com o modelo adotado por Mitroy e colaboradores [4], e já descrito na primeira seção deste capítulo, quando o PI do átomo pai for menor que o valor da energia de ligação do Ps,  $6,8 \text{ eV}$ , o complexo deve ser estável



**Figura 3.4:** População atômica (em vermelho) e densidade eletrônica (em preto) sobre  $e^+$  para os sistemas  $e^+\text{He}(^3S)$  e  $\text{HP}_S$ . A curva em azul mostra a variação da população atômica sobre o átomo parente com a aproximação do  $e^+$ .



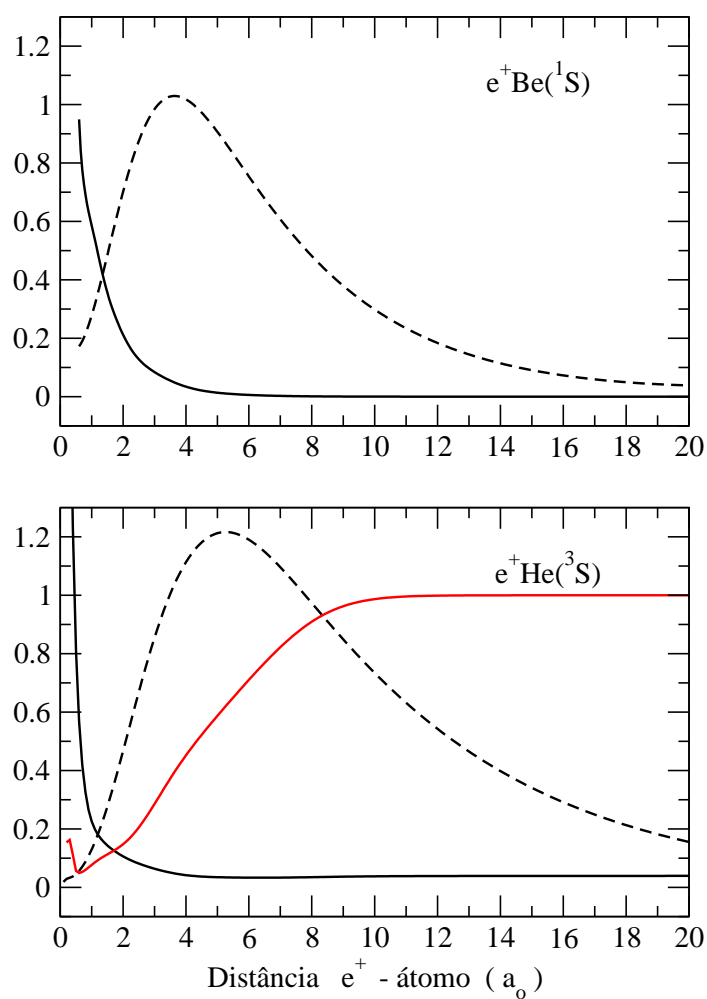


**Figura 3.5:** População atômica (em vermelho) e densidade eletrônica (em preto) sobre  $e^+$  para os sistemas (a)  $e^+Be(1S)$  e b)  $e^+Be(3P)$ . A figura em destaque mostra a variação da população atômica sobre o átomo parente com a aproximação do  $e^+$ .

na dissociação em  $A^+ + Ps$  ( $A$  é o átomo pai) e a taxa de aniquilação deve ter um valor muito próximo à  $\Gamma_{Ps} = 2,0081 \text{ ns}^{-1}$ . Caso contrário, o valor de  $\Gamma$  deve ser menor. Os PIs, em unidades de Hartree, dos átomos pai são 0,189, 0,3426 e 0,243 para o  $\text{He}(^3S)$ ,  $\text{Be}(^1S)$  e  $\text{Be}(^3P)$ , respectivamente. Portanto, deve ser possível a formação de um Ps nos 1º e 3º complexos. Podemos ver da tabela 3.2 e figuras 3.4 e 3.5-b que este critério é perfeitamente obedecido em nosso cálculos. Os resultados mostrados na tabela 3.3 estão em excelente acordo com esta abordagem. Nossos resultados concordam bem com dados disponíveis na literatura, que apresentam diferenças entre si de aproximadamente 30%. No HPs, os valores de  $\Gamma$  encontrados de  $1,94 \text{ ns}^{-1}$  (primeira aproximação) e  $2,194 \text{ ns}^{-1}$  (segunda aproximação) diferem em aproximadamente 8% dos valores reportados por Saito [56] e em 11% dos resultados obtidos por Bromley e Mitroy [54]. O mesmo pode ser observado para o complexo  $e^+\text{He}(^3S)$ :  $\Gamma$  é aproximadamente constante nas duas aproximações e diverge dos resultados de Ryzhikh e Mitroy [32] em torno de 7%. A maior divergência aparece para o sistema  $e^+\text{Be}(^1S)$ . O valor encontrado para  $\Gamma$  com a primeira aproximação para a massa reduzida é de  $0,811 \text{ ns}^{-1}$  duas vezes maior que o melhor cálculo obtido pelo método  $\text{FCSVM}_{pol}$  [33] e esse valor aumenta se a função de onda usada no cálculo  $\Gamma$  é obtida com a massa reduzida auto-consistente. Esse resultado pode ser justificado se compararmos a função positrônica deste complexo com aquela calculada para o sistema  $e^+\text{He}(^3S)$ . Como podemos ver na figura 3.6, o peso da função de onda positrônica sobre a densidade eletrônica é maior no complexo com Be em regiões próximo ao mínimo da curva de potencial ( $2,45a_0$ ) o que é responsável pelo valor superestimado da taxa de aniquilação.

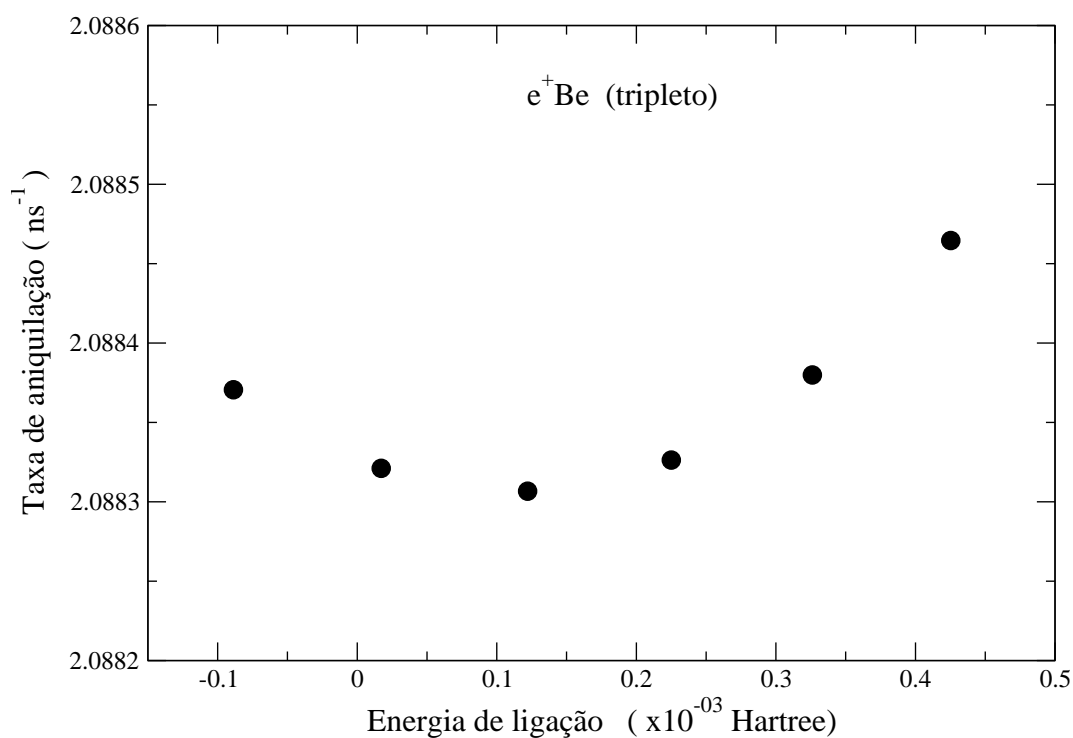
Por outro lado, o valor encontrado para a  $\Gamma$  no complexo com Be no estado tripleto ilustra bem o modelo heurístico adotado por Mitroy e colaboradores [4]. Em um trabalho recente usando o método CI, Bromley e Mitroy [57] estudaram a estabilidade e a taxa de aniquilação para o complexo de  $e^+$  com Be no estado tripleto. Os resultados para a BE e  $\Gamma$  encontrados foram  $-0,00014 a_0$  e  $0,805 \text{ ns}^{-1}$ , respectivamente. Esses valores levaram os autores a concluir que, apesar de o cálculo ser bastante preciso (foram usadas aproximadamente 300.000 configurações), os resultados são inconclusivos já que argumentos físicos sugerem um sistema estável na dissociação em Ps. Além disso a taxa de aniquilação obtida tem um valor abaixo do valor esperado para sistemas que formam Ps.

Em nossos cálculos, obtivemos o valor de  $\Gamma$  simulando um estado ligado para o complexo. Para isso usamos a massa reduzida calculada no processo auto-consistente obtendo um valor de  $\mu = 1,793 a_0$  e deixamos este valor variar de forma a produzir ou não um estado ligado. A figura 3.7 mostra como  $\Gamma$  varia em função de  $\epsilon_b$ . Seu valor converge



**Figura 3.6:** Densidade eletrônica (curva sólida) sobre o e<sup>+</sup> promediada pela função de onda positrônica (curva tracejada) para os sistemas e<sup>+</sup>Be(1S) e e<sup>+</sup>He(3S). A curva em vermelho representa a população atômica.

para  $\Gamma = 2,088 \text{ ns}^{-1}$  concordando exatamente com o valor esperado, com  $\varepsilon_b = 0,000105$  Hartree.



**Figura 3.7:** Variação da taxa de aniquilação em função da energia de ligação para o complexo  $e^+Be(^3P)$ .

### 3.5 Conclusões e perspectivas

Apresentamos as aplicações do modelo molecular para o cálculo da taxa de aniquilação em complexos de  $e^+$  com átomos que apresentam um estado ligado. Neste modelo um procedimento empírico seguido de um processo auto-consistente são utilizados para a obtenção da massa reduzida do sistema. No primeiro procedimento, os autovalores de energia dos complexos são usados como parâmetro inicial para a escolha da massa. No primeiro caso, para sistemas em que ocorre formação de Ps, os resultados para a taxa de aniquilação estão em bom acordo com os dados aceitos na literatura mas o método falha na descrição completa da dinâmica de interação pósitron-átomo produzindo valores muito pequenos para a massa reduzida. Já na aproximação auto-consistente a massa reduzida é bem descrita; os valores encontrados variam entre  $1a_0$  e  $2a_0$  como esperamos. Além disso, os valores para a taxa de aniquilação são aproximadamente constantes nas duas aproximações. Contudo, os valores para a energia de ligação são superestimados nesta aproximação e mostram uma dependência real com a massa reduzida e a profundidade do poço nas curvas de energia potencial.

Embora o resultado não tenha sido exatamente como esperávamos, principalmente pelo o alto valor da taxa de aniquilação calculada para o sistema  $e^+\text{Be}(^1S)$ , temos uma ferramenta bastante eficiente na descrição qualitativa da interação de pósitron com átomos e moléculas, seja no entendimento das mudanças nas propriedades eletrônicas dos complexos ( um exemplo disso é a estrutura encontrada para a população eletrônica do estado singlete do complexo  $e^+\text{Be}$ : esta característica não é vista se falamos da interação do átomo com um núcleo pesado, um próton, por exemplo), seja na descrição dos processos de polarização da nuvem eletrônica e formação de *cluster* Ps ( as curvas para a densidade  $\rho(r_p)$  e população eletrônicas  $\eta(r_p)$  sobre o pósitron descrevem bem os efeitos de polarização ). Para esta última, algumas considerações a mais são pertinentes.

A população  $\eta(r_p)$  sempre decresce nas regiões de maior interação  $e^+$ -átomo, região em que o  $e^+$  penetra as camadas mais internas do átomo. Isto sugere um movimento “mais adiabático” como esperamos para a aproximação. Por outro lado, a densidade eletrônica  $\rho(r_p)$  aumenta nessa mesma região, o que significa que a probabilidade de aniquilação com qualquer elétron do átomo aumenta. Como a formação de Ps também surge como informação disponível das SEPs, estas se tornam uma ferramenta importante na descrição de estados de espalhamento tendo em vista a importância de se considerar as interações de longa distância entre o projétil e o alvo. Esses cálculos foram feitos em nosso trabalho e são descritos no capítulo 5.

Podemos citar ainda o baixo custo computacional nesses cálculos possibilitando o emprego desta metodologia no estudo da interação de pósitron com sistemas de muitas partículas.

## 4 *Propriedades elétricas e estruturais em complexos de pósitron com moléculas: os efeitos da relaxação da geometria*

### 4.1 Introdução

De um modo geral, a aniquilação de  $e^+$  em baixas energias com alvos gasosos pode ser expressa em termos do parâmetro  $Z_{eff}$ , como mencionado no capítulo anterior. Se não considerarmos as correlações elétron-pósitron,  $Z_{eff}$  deve ser igual a  $Z$ , o número de elétrons por molécula. As medidas experimentais de  $Z_{eff}$ , no entanto, mostram que seu valor pode ser muitas ordens de grandeza maior do que  $Z$  [58], aumentando consideravelmente com o tamanho da molécula. Modelos teóricos tentam explicar este fenômeno levando em conta estados ligados  $e^+$ -molécula e ainda os efeitos de ressonâncias vibracionais e eletrônicas. Dentre estes, podemos citar um poderoso modelo desenvolvido por Gribakin [59]. Neste modelo, dois mecanismos básicos da aniquilação de  $e^+$  com átomos e moléculas são considerados: a aniquilação direta e a ressonante. O mecanismo de aniquilação direta é aplicável tanto a átomos quanto a moléculas e pode ser entendido como um processo simples na interação *em voo* de um  $e^+$  com um dos elétrons do alvo e está diretamente relacionado às propriedades do espalhamento elástico [60]. A contribuição da aniquilação direta é proporcional aos elétrons de valência disponíveis para o processo. A seu valor podem ser acrescentadas as contribuições da formação de estados virtuais ou fracamente ligados do  $e^+$  ao alvo como resultado do aumento da densidade eletrônica na vizinhança do  $e^+$ . A contribuição da aniquilação direta no cálculo de  $Z_{eff}$  é de até  $10^3$  [59]. Já o processo ressonante, neste modelo, acontecerá apenas em moléculas que podem se ligar a um  $e^+$ . Ao se aproximar de uma molécula, um  $e^+$  pode excitar um estado eletrônico ou vibracional e ser capturado por uma ressonância do tipo Feshbach e então aniquila com um elétron do alvo. Essa é a chamada aniquilação ressonante

e sua contribuição para  $Z_{eff}$  pode ser bastante significativa, até  $10^8$  [59]. O mecanismo ressonante está diretamente relacionado à composição química e ao tamanho da molécula alvo. Dessa forma, cálculos de aniquilação que desprezam a influência do  $e^+$  nos níveis vibracionais falham na descrição correta dos processos de aniquilação [45, 46, 47] e evidenciam a forte dependência de  $Z_{eff}$  com a geometria molecular.

Uma questão imediata que surge é como as propriedades moleculares, por exemplo, propriedades elétricas e estruturais, mudam como consequência das ligações de  $e^+$ , seja num estado virtual, seja num estado ligado, e como elas contribuem para os processos de aniquilação. Essa é uma questão extremamente relevante. O tempo de vida de um sistema positrônico devido à aniquilação é da ordem de  $10^{-9}$ s enquanto o período das vibrações moleculares é da ordem de  $10^{-11}$ s, ou seja, a relaxação de geometria deve preceder a aniquilação [61] e todos os efeitos relativos à geometria devem ser somados ao cálculo das taxas de aniquilação ou  $Z_{eff}$ .

O primeiro estudo da geometria molecular em complexos de  $e^+$  foi realizado por Kurtz e Jordan [62] para a molécula LiH. Em um cálculo Hartree-Fock, eles mostraram que a distância da ligação pode ser aumentada em até  $0,15 a_0$  como consequência da ligação de um  $e^+$ . Resultados mais recentes mostram que essa variação deve ser maior quando incluímos todas as correlações elétron-positron. Recentemente, Strasburger [61] usou um método de Gaussianas explicitamente correlacionadas (ECG) e calculou a geometria de equilíbrio para a molécula LiH quando colocada na presença de um  $e^+$ . Ele mostrou que a distância  $R_{LiH}$  muda de  $3,015 a_0$  na molécula neutra para  $3,348 a_0$  no complexo com  $e^+$ . Este é considerado o resultado mais preciso até o momento. Usando métodos de química teórica para a otimização de geometria, Mohallem e colaboradores [15] obtiveram o valor  $R_{LiH} = 3,359 a_0$  em excelente acordo com o resultado de Strasburger. Esse resultado foi interpretado em termos de uma configuração de maior probabilidade de se encontrar o  $e^+$ . Em um cálculo usando DMC e funções teste explicitamente correlacionadas, Mella e colaboradores [63] obtiveram as curvas de energia potencial para o complexo com um mínimo de energia na distância  $R_{LiH} = 3,458 a_0$ . Além disso, a afinidade positrônica calculada nesta geometria é melhor descrita (com diferença da ordem de  $10^{-3}$  Hartree comparado ao cálculo de Strasburger [61]) do aquela calculada na geometria de equilíbrio da molécula neutra [64]. Neste último trabalho, Bressanini e colaboradores [64] também tentaram mostrar a estabilidade do complexo com outras moléculas diatômicas, como LiF, BeO e HF e do complexo com  $H_2O$ , obtendo resultados confiáveis apenas para os dois primeiros sistemas. Em todos os casos os cálculos foram feitos na geometria de equilíbrio da molécula neutra. Uma característica comum de todos



essas moléculas é o fato de serem moléculas polares com momento de dipolo relativamente grandes  $\mu = 5,88\text{D}$  (LiH),  $6,28\text{D}$  (LiF),  $5,76\text{D}$  (BeO),  $1,82\text{D}$  (HF) e  $1,85\text{D}$  (H<sub>2</sub>O) [66, 67], o que as tornam excelentes candidatas à formar um estado ligado com  $e^+$ , como será entendido a seguir.

O movimento de uma partícula carregada no campo de um dipolo elétrico (modelo carga-dipolo) foi tema de uma série de trabalhos teóricos de décadas atrás e a conclusão foi de que existe um momento de dipolo mínimo,  $\mu_c = 1,625\text{D}$ , necessário para a ocorrência de um estado ligado [68, 69, 70]. De fato, resultados experimentais sugerem que moléculas tendo  $\mu \geq \mu_c$  apresentam um estado ligado com  $e^+$ . Além das moléculas diatômicas citadas acima, esse é o caso do grupo metil, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>3</sub>Cl e CH<sub>3</sub>Br, com momento de dipolo variando entre  $1,86\text{D}$  e  $1,89\text{D}$ . Young e Surko [65] mediram o parâmetro  $Z_{eff}$  desta classe de moléculas e mostraram a possibilidade de se obter um estado ligado com  $e^+$  devido à sua captura em uma ressonância de Feshbach. A única exceção encontrada até o momento é para o complexo com H<sub>2</sub>O. Apesar de apresentar um momento de dipolo permanente aproximadamente 14% maior do que o valor crítico, estudos teóricos têm encontrado resultados não conclusivos para a energia de ligação [64]. Além disso, de acordo com as recentes medidas de Surko, o espectro de  $Z_{eff}$  para a molécula de água não apresenta os picos típicos da ressonância de Feshbach e deve, portanto, incluir apenas os efeitos da aniquilação direta calculados pelo modelo de Gribakin. Entretanto, o ajuste da curva teórica para a aniquilação direta sobre os dados experimentais só é possível considerando uma energia de ligação de  $0,3\text{meV}$ .

Uma correlação entre momento de dipolo e energia de ligação não pôde ser estabelecida até então e os efeitos de polarização também devem ser relevantes para entender os mecanismos de ligação de  $e^+$ . No modelo de Mitroy e Ryzhikh [33] para átomos, por exemplo, a polarizabilidade crítica é de  $3,3\text{\AA}^3$ . No entanto, uma correlação entre estas duas propriedades e a energia de ligação também permanece não identificada [71]. A descrição da interação de  $e^+$  com uma molécula apenas em termos do momento de dipolo rígido e do dipolo induzido não parece ser suficiente, os efeitos de relaxação molecular na presença de um  $e^+$  passam a ter grande relevância neste processo. Alguns estudos teóricos com diatômicas em complexos com  $e^+$  já mostraram os efeitos das vibrações moleculares sobre o momento de dipolo [72]. No entanto, estudos sobre a variação das propriedades moleculares em geometrias relaxadas devido à interação com um  $e^+$  em moléculas maiores não foi feito até o presente trabalho. Se já concordamos que a presença de um  $e^+$  pode variar a geometria de equilíbrio de uma molécula, então, é essencial que estudemos como as propriedades moleculares, em particular, o momento de dipolo e a

polarizabilidade, são afetadas por esta relaxação.

Neste capítulo mostramos como as propriedades elétricas e estruturais de moléculas podem variar na presença de um  $e^+$  e interferir nos mecanismos de ligação. Mostramos resultados inéditos para as mudanças no momento de dipolo e polarizabilidade das moléculas  $H_2O$ ,  $CH_3F$  e  $CH_3Cl$  em consequência da aproximação de um  $e^+$ . A mudança nessas propriedades explica porque a  $H_2O$  não forma um complexo estável com  $e^+$  ao contrário das outras, do ponto de vista da interação carga-dipolo e carga-dipolo induzido. A escolha destas três moléculas é imediata já que apresentam aproximadamente o mesmo valor para o momento de dipolo e diferentes valores para o espectro de aniquilação ressonante [65]. Começamos nosso trabalho estudando a relaxação de geometria e seus efeitos devido à aproximação do  $e^+$  nas seguintes moléculas diatômicas:  $LiH$ ,  $NaH$ ,  $KH$  e  $BeO$ . Comparamos nossos resultados com os recentes resultados apresentados por Buenker e colaboradores [72, 73]. As mudanças conformacionais assim como as variações nas propriedades eletrônicas são muito bem descritas em todos os complexos.

## 4.2 Efeitos da relaxação de geometria: resultados e discussões

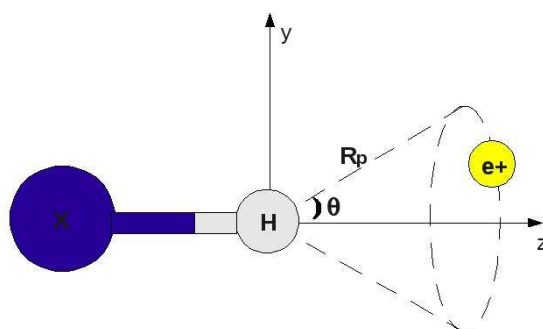
### 4.2.1 Complexos com moléculas diatômicas: $e^+LiH$ , $e^+NaH$ , $e^+KH$ e $e^+BeO$

#### Metodologia

Para todos os cálculos apresentados nesta seção usamos o método CI com excitações duplas e simples. A fim de comparar nossos resultados escolhemos as mesmas funções de base sugeridas no trabalho de Buenker e colaboradores [72] para todos os átomos, com exceção do  $e^+$ . As bases são cc-pV5Z (*Valence Quintuple Zeta*) [74, 75] para H, Li e Be; cc-pVTZ (*Valence Triple Zeta*) [74] para Na e O e CVTZ [76] para K. Para o  $e^+$  usamos a mesma função do H, escalonada por 0,25.

Com o intuito de determinar a existência de um sítio preferencial para o  $e^+$ , inicialmente fizemos uma otimização da geometria das moléculas neutras e do complexo, mantendo livres todos os parâmetros de otimização. Este mínimo deve ser considerado como a configuração de maior probabilidade de se encontrar o  $e^+$ . Os cálculos mostraram uma posição preferencial para o  $e^+$  próximo ao átomo mais eletronegativo, que no caso dos hidretos de alcalinos, coincide com o átomo de H, e no complexo com  $BeO$  fica

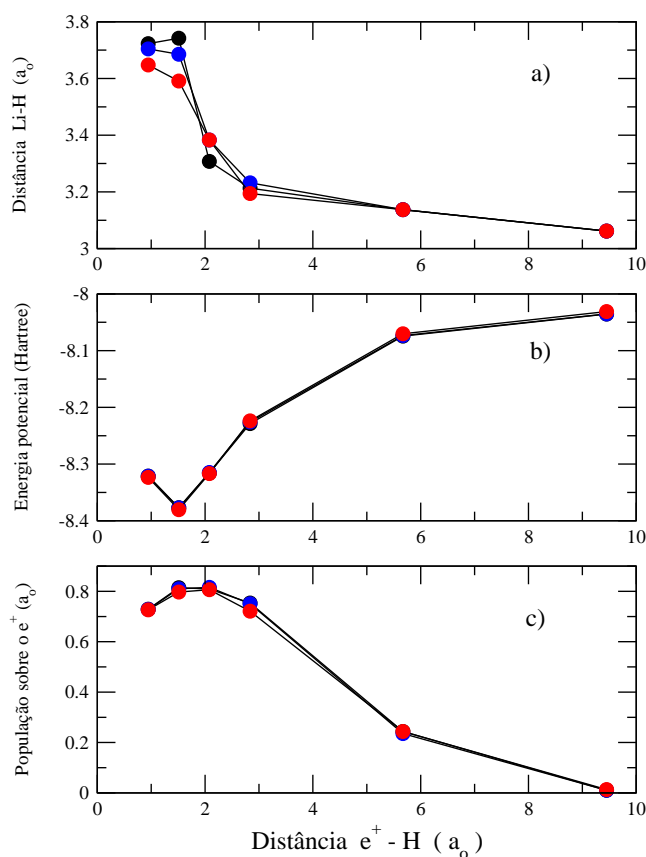
próximo ao Oxigênio. O passo seguinte foi otimizar a distância de ligação da molécula parente,  $R_{XH}$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}$  e  $\text{K}$ ) e  $R_{BeO}$ , para diferentes distâncias do  $e^+$  ao átomo mais eletronegativo,  $R_{e^+H}$  e  $R_{e^+O}$ . Neste procedimento, tomamos as posições  $R_{XH}$  no eixo  $z$  e variamos a posição do  $e^+$  com  $R_{e^+H}$  definida pelas coordenadas  $r_p$  e  $\theta$ . Para cada  $R_{e^+H}$  a geometria do complexo foi otimizada mantendo fixa esta distância. A figura 4.1 mostra um esquema da configuração e das coordenadas relevantes para cada sistema.



**Figura 4.1:** Representação esquemática dos complexos  $e^+XH$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}$  e  $\text{K}$ ). A mesma representação é válida para o complexo  $e^+\text{BeO}$ .

A variação da energia para diferentes configurações  $r_p$  e  $\theta$ , comparadas a uma configuração teste em que  $r_p = z_p$  e  $\theta = 0$  é da ordem de  $10^{-4}$  Hartree enquanto a variação de  $R_{XH}$  é de aproximadamente 5%. A figura 4.2 mostra a variação da energia, da distância  $R_{XH}$  e da população atômica para o complexo  $e^+\text{LiH}$  para diferentes configurações de  $z_p$  e  $\theta = 0, 30$  e  $60$  graus.

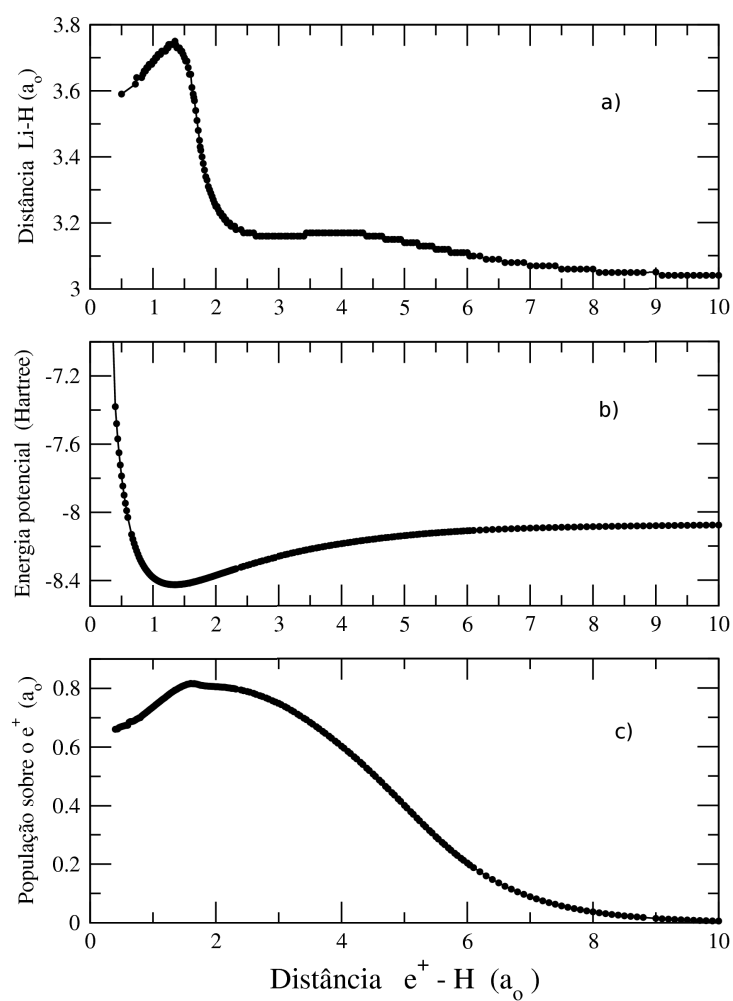
Esses resultados mostram que a configuração do complexo pode ser considerada linear, sem perda de generalidade, ou seja, basta tomar diferentes posições do  $e^+$  ao longo do eixo molécula, fazendo  $r_p = z_p$  e  $\theta = 0$ , em todos os complexos com diatômicas. A partir destas conclusões passamos à otimização das distâncias  $R_{XH}$  para diferentes distâncias  $R_{e^+H} \equiv z_p = r_p$ .



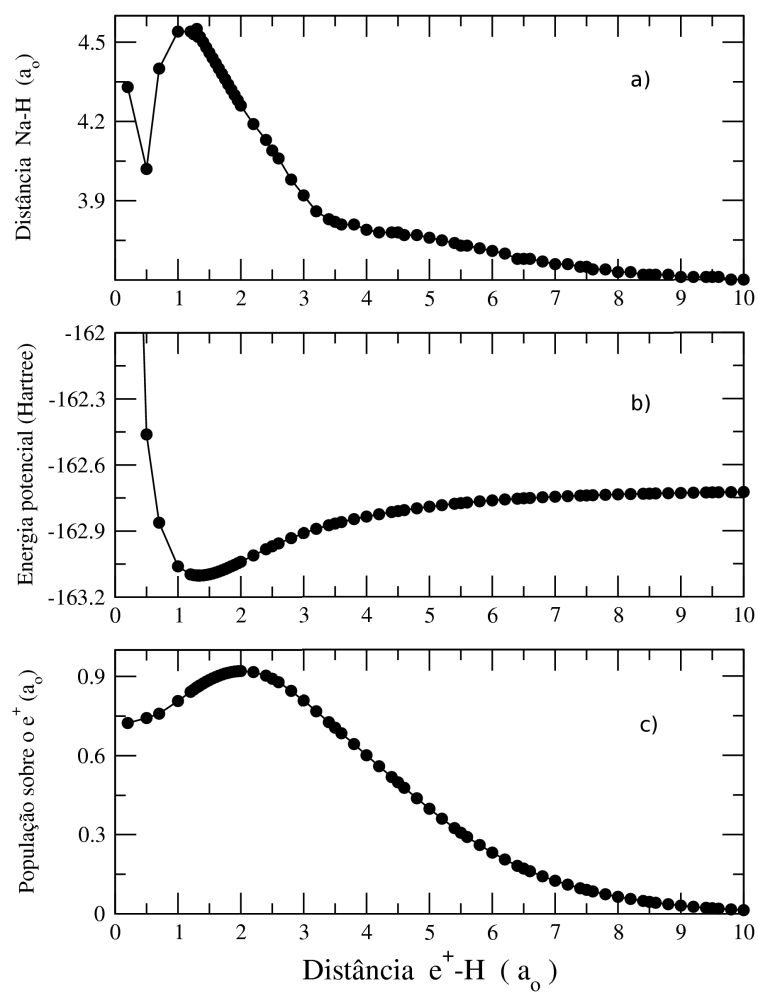
**Figura 4.2:** Distância de ligação  $R_{LiH}$ , energia total e população atômica no complexo  $e^+LiH$  em função de diferentes configurações de  $z_p$  e  $\theta = 0$  (círculos pretos),  $\theta = 30$  graus (círculos azuis) e  $\theta = 60$  graus (círculos vermelhos).

### Resultados e discussões

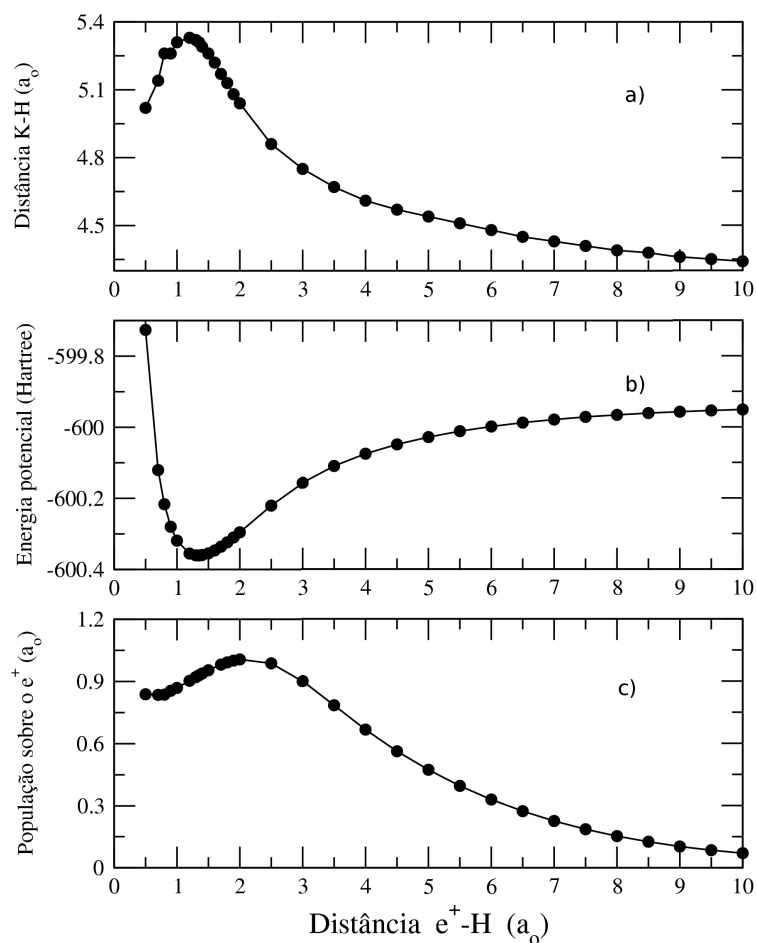
As figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram a variação das distâncias de ligação, energia potencial e população atômica em função de  $z_p$  para os complexos de  $e^+$  com a família dos hidretos de alcalinos. Como podemos ver, à medida que o  $e^+$  se aproxima do átomo de H as distâncias de ligação  $R_{XH}$  vão aumentando atingindo um valor máximo em aproximadamente  $1,0 a_0$ , ou seja, na região em que o  $e^+$  penetra o raio atômico do H. Outra característica bastante interessante é que o valor máximo de  $R_{XH}$  coincide com o valor mínimo na curva de energia potencial para as seguintes posições do  $e^+$ :  $z_p = 1,35, 1,34$  e  $1,35 a_0$  para os complexos com LiH, NaH e KH, respectivamente. Esta característica mostra bem a dinâmica dessas interações  $e^+$ -diatômica. À medida que o pósitron se aproxima, a distância  $R_{XH}$  aumenta o suficiente para que ocorra a quebra da ligação da molécula parente.



**Figura 4.3:** a) Distância de ligação  $R_{LiH}$ , b) energia total e c) população atômica no complexo  $e^+LiH$  em função de  $z_p$ .



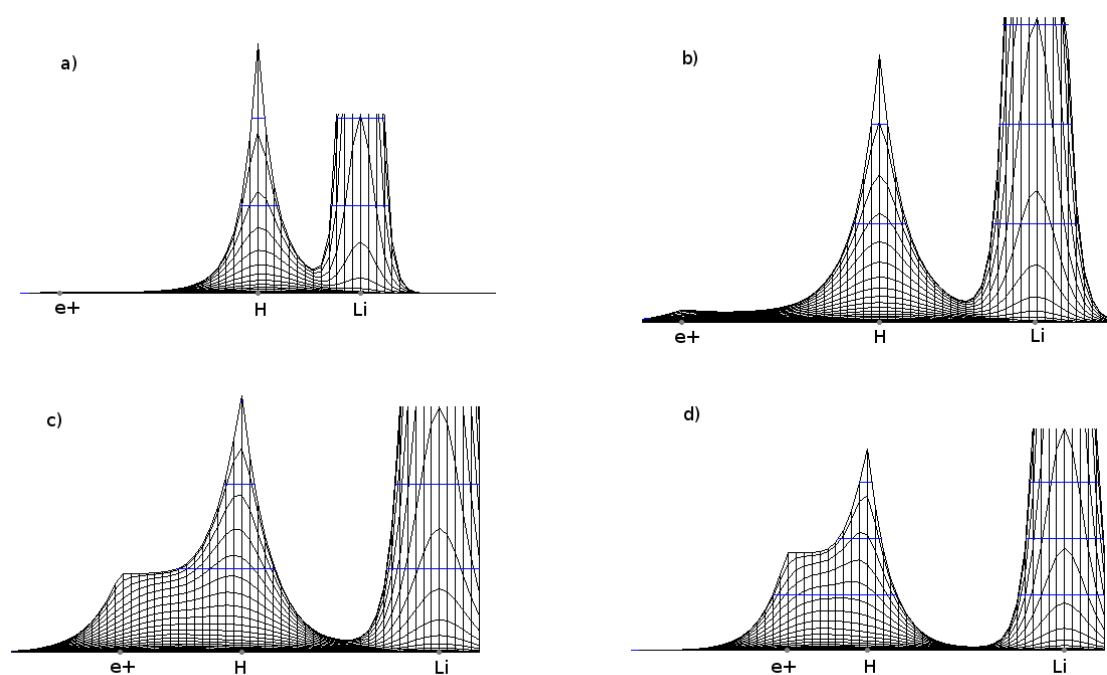
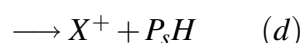
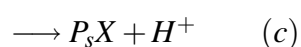
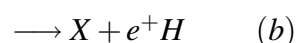
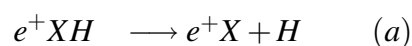
**Figura 4.4:** a) Distância de ligação  $R_{NaH}$ , b) energia total e c) população atômica no complexo  $e^+NaH$  em função de  $z_p$ .



**Figura 4.5:** a) Dist\~{a}ncia de liga\~{c}\~{o}  $R_{KH}$ , b) energia total e c) popula\~{c}\~{o} at\~{o}mica no complexo  $e^+KH$  em fun\~{c}\~{o} de  $z_p$ .

Esta id\~{e}ia \~{e} ainda mais clara se olharmos para densidade eletr\~{o}nica dos complexos sobre o eixo molecular. A figura 4.6 mostra como a densidade de carga \~{e} transferida em

consequência da aproximação do  $e^+$  para o complexo com LiH. À medida que o  $e^+$  se aproxima da diatômica a densidade de carga é gradativamente transferida para a ligação  $e^+ - H$ . Este é apenas um canal de dissociação. De um modo geral, podemos considerar quatro possíveis resultados de fragmentação em complexos com os hidretos de alcalinos ( $X = Li, Na$  e  $K$ ):



**Figura 4.6:** Variação da densidade de carga eletrônica sobre o eixo molecular em função das distâncias  $z_p$ : a)  $10.00a_0$ , b)  $5.00a_0$ , c)  $2.00a_0$  e d)  $1.50a_0$ .

Podemos inferir qual resultado é mais provável olhando, por exemplo, o potencial de ionização e a polarizabilidade dos átomos constituintes. Para o caso dos complexos com hidretos de alcalinos, a fragmentação (a) é mais provável do que (b) uma vez que as polarizabilidades são maiores para Li, Na e K em comparação com H. Por outro lado o resultado (c) é menos provável do que (d) já que o potencial de ionização do H é muito maior comparado aos demais átomos. A tabela 4.1 mostra a polarizabilidade ( $\alpha$ ), o poten-



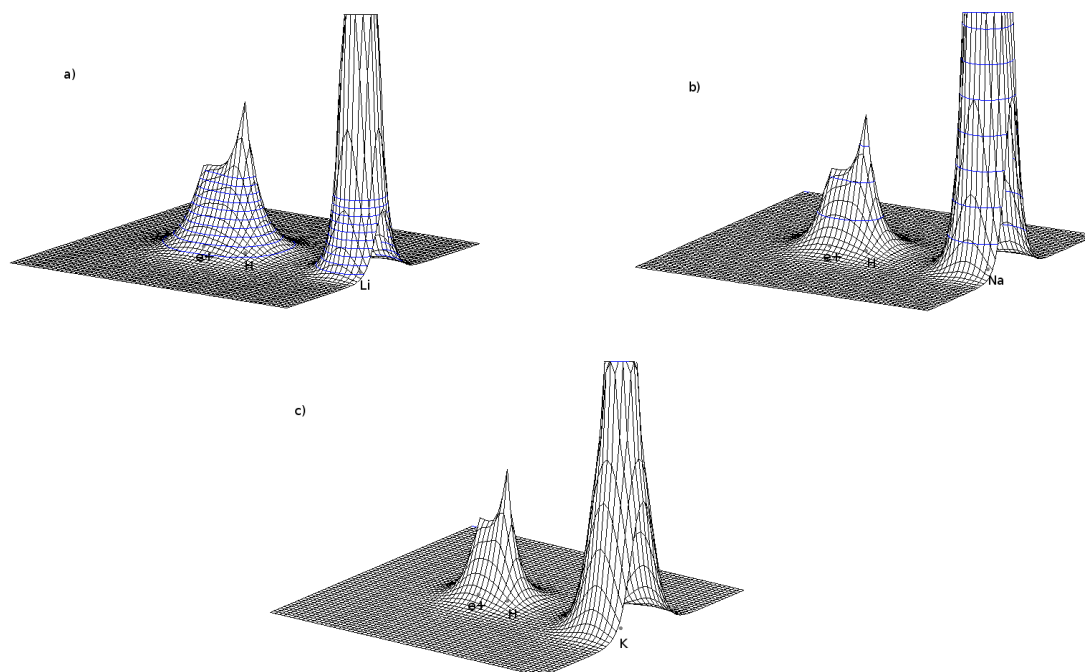
cial de ionização (PI) e a eletronegatividade ( $\chi$ ) para todos os átomos [67].

**Tabela 4.1:** Polarizabilidades ( $\alpha$ ), potencial de ionização (PI) e eletronegatividade ( $\chi$ ) para todos os átomos.

	$\alpha$ (Å <sup>3</sup> )	PI (eV)	$\chi$
H	0,667	13,60	2,20
Li	24,33	5,39	0,98
Na	24,11	5,14	0,93
K	43,40	4,34	0,82
Be	5,60	9,32	1,57
O	0,802	13,62	3,44

Considerando apenas os dois processos possíveis ao longo da direção z, os resultados *b* e *d*, podemos ver que nosso resultado concorda bem com esta afirmativa. Conseguimos mostrar claramente a possibilidade da fragmentação do tipo (d) como pode ser visto na figura 4.7. A densidade de carga no mínimo da curva de potencial é completamente transferida para a ligação  $e^+$ -H indicando a quebra da ligação X-H em todos os sistemas.

A partir dos dados das figuras 4.3, 4.4 e 4.5 calculamos a distância  $R_{XH}$  para todos os complexos tomando uma média sobre todas as configurações do  $e^+$ . De forma geral, a função de onda positrônica é a melhor representação da probabilidade de se encontrar o  $e^+$  em uma dada região. A obtenção da função de onda nestes complexos a partir da energia potencial mostrada nas figuras 4.3-b, 4.4-b e 4.5-b não seria uma aproximação válida já que esta não é exatamente a SEP do sistema e sim um corte na superfície. A solução da equação de Schrödinger usando a SEP completa do sistema é um problema de difícil solução com as ferramentas de que dispomos no momento. Optamos por usar, como função distribuição de probabilidade, a população atômica sobre o  $e^+$  mostrada nas figuras 4.3-c, 4.4-c e 4.5-c. Como mostram as figuras, esta propriedade tem um máximo na região de menor energia nas SEPs e vai a zero no limite de grandes distâncias. Assim como descrito no capítulo anterior, essa propriedade descreve bem os efeitos não adiabáticos da aproximação de um  $e^+$  e, embora não seja uma função probabilidade exata, é uma boa representação da função peso para o nosso cálculo de médias. Outro ponto a



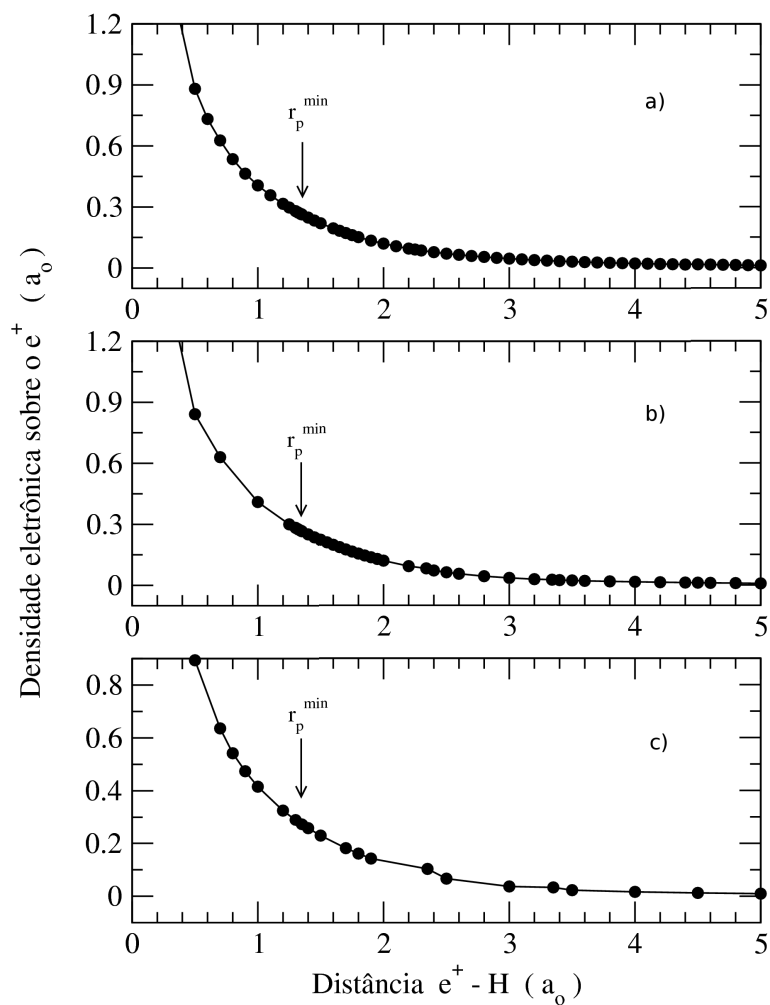
**Figura 4.7:** Densidade de carga eletrônica sobre o eixo molecular no mínimo da curva de energia potencial para todos os complexos : a)  $\text{LiHe}^+$  b)  $\text{NaHe}^+$  c)  $\text{KHe}^+$ .

considerar é a aproximação adotada no cálculo da SEP. Para o cálculo das distâncias médias é importante considerar todas as possíveis configurações do  $e^+$ . Isto é obtido fazendo  $0 \leq \theta \leq \pi$  ( ver figura 4.1 ) e considerando apenas o 1<sup>o</sup> e 4<sup>o</sup> quadrantes. Esta aproximação é válida uma vez que o sítio preferencial para o movimento do  $e^+$  está próximo ao átomo de H e qualquer configuração fora dessa região trará uma contribuição desprezível. Supondo  $z_p \equiv r_p$  e usando a população atômica ( $\eta(r_p)$ ) sobre o  $e^+$  como nossa função peso, obtemos, integrando no ângulo sólido:

$$\langle R \rangle = \frac{\int \eta(r_p) R r_p^2 dr_p}{\int \eta(r_p) r_p^2 dr_p} \quad (4.1)$$

O limite de integração pode ser definido olhando para a densidade eletrônica sobre o  $e^+$ , mostrado na figura 4.8. A densidade cai rapidamente a zero quando  $r_p$  aumenta. Isso significa que em grandes distâncias a interação do  $e^+$  sobre as distâncias internucleares pode ser considerada desprezível para o cálculo das médias. Isso é reforçado se olharmos para a variação nas distâncias de ligação a partir de  $7a_0$ . Em todos os complexos esta difere da distância de ligação na molécula neutra em menos de 1% ( ver figuras 4.3-a, 4.4-

a e 4.5-a ). A integração foi limitada em  $10a_0$  e usamos um total de 2000 configurações. A convergência na distância de ligação está na terceira casa decimal.



**Figura 4.8:** Densidade eletrônica sobre  $e^+$  em função da distância  $r_p$ : a)  $\text{LiHe}^+$  b)  $\text{NaHe}^+$  c)  $\text{KHe}^+$ . As setas indicam a posição de menor energia na SEP.

A tabela 4.2 mostra a distância de ligação  $R_{X-H}$  no mínimo da SEP e mediada pela população atômica em comparação com os recentes cálculos de Buenker e colaboradores [72]. A geometria das moléculas neutras é muito bem descrita em nossa metodologia, concordando muito bem com os resultados da literatura. Quando em complexo com  $e^+$  a distância de ligação  $R_{XH}$  apresenta um comportamento interessante: com a aproximação do  $e^+$ , seu valor vai crescendo até um máximo em aproximadamente  $r_p = 1,35 a_o$  coincidindo com o mínimo na SEP. Neste ponto,  $R_{XH} = 3,75a_o$ ,  $4,52a_o$  e  $5,31a_o$  para os complexos  $e^+LiH$ ,  $e^+NaH$  e  $e^+KH$ , respectivamente. Esses valores são superestimados quando comparamos com os dados mais aceitos na literatura até o momento. No entanto, esta não deve ser considerada uma situação de equilíbrio para o complexo.

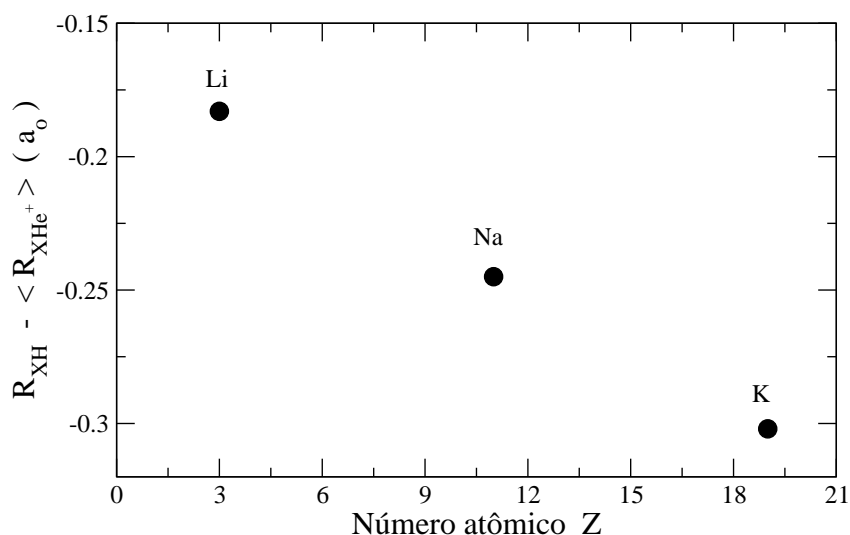
**Tabela 4.2:** Resultados para a energia total na geometria de equilíbrio ( $E_{T,e}$ /Hartree), energia total média ( $\langle E_T \rangle$ /Hartree), distância de equilíbrio ( $R_e/a_o$ ), distância média ( $\langle R \rangle/a_o$ ) para todos os sistemas neutros e seus complexos com pósitron em comparação com diferentes cálculos teóricos, <sup>1</sup>[72], <sup>2</sup>[61], <sup>3</sup>[63].

	$E_{T,e}$	$R_e$		$E_{T,e}$	$R_e$	$\langle E_T \rangle$	$\langle R \rangle$
LiH	-8,0594	<b>3,012</b>	$e^+LiH$	-8,4243	<b>3,75</b>	-8,1725	<b>3,152</b>
		3,045 <sup>1</sup>					3,209 <sup>1</sup>
		3,015 <sup>3</sup>					3,391 <sup>1</sup>
							3,348 <sup>2</sup>
							3,458 <sup>3</sup>
NaH	-162,7045	<b>3,550</b>	$e^+NaH$	-163,1019	<b>4,52</b>	-162,8183	<b>3,795</b>
		3,597 <sup>1</sup>					3,63 <sup>1</sup>
							4,115 <sup>1</sup>
KH	-599,9248	<b>4,231</b>	$e^+KH$	-600,3605	<b>5,31</b>	-600,0348	<b>4,533</b>
		4,250 <sup>1</sup>					4,365 <sup>1</sup>
							5,063 <sup>1</sup>

Dada a delocalização do  $e^+$  ao longo da molécula é mais correto em nossa metodologia considerar a distância mediada nas possíveis configurações do  $e^+$  como descrito acima. Quando comparamos as distâncias médias em todos os complexos obtemos resultados coerentes com os valores da literatura porém com pequenos desvios devidos à não descrição completa da correlação elétron-pósitron. Esta afirmativa é baseada na comparação dos nossos resultados com os valores de Buenker e colaboradores [72] num cálculo SCF. Para todos os complexos nossos resultados concordam bem com estes últimos com uma divergência menor do que 4%. Neste mesmo trabalho, Buenker e colaboradores usaram o Método de Interação de Configurações Multi-referência com excitações duplas e simples (MRD-CI), do inglês, *Multireference Single-Double Configuration Interaction*, e os resultados para o complexo com LiH obtidos estão em bom acordo com os valores de Strasburger [61] considerado o cálculo mais preciso até o momento ( ver tabela 4.2 ). A divergência entre os resultados MRD-CI e a nossa distância mediada fica em torno de 7%. Para os complexos com NaH e KH a diferença é de aproximadamente 8% e 11%, respectivamente. Em resumo, nossos resultados mostram uma relaxação média de aproximadamente 4,60%, 6,90% e 7,16% para LiH, NaH e KH, respectivamente. A figura 4.9 mostra a variação da distância de ligação com o número atômico do átomo mais pesado. Existe uma leve correlação entre a relaxação de geometria e o número de elétrons na molécula neutra. Isso ressalta ainda mais a importância em se tratar corretamente a interação elétron-pósitron. Esta característica também é vista no trabalho de Buenker e colaboradores [72].

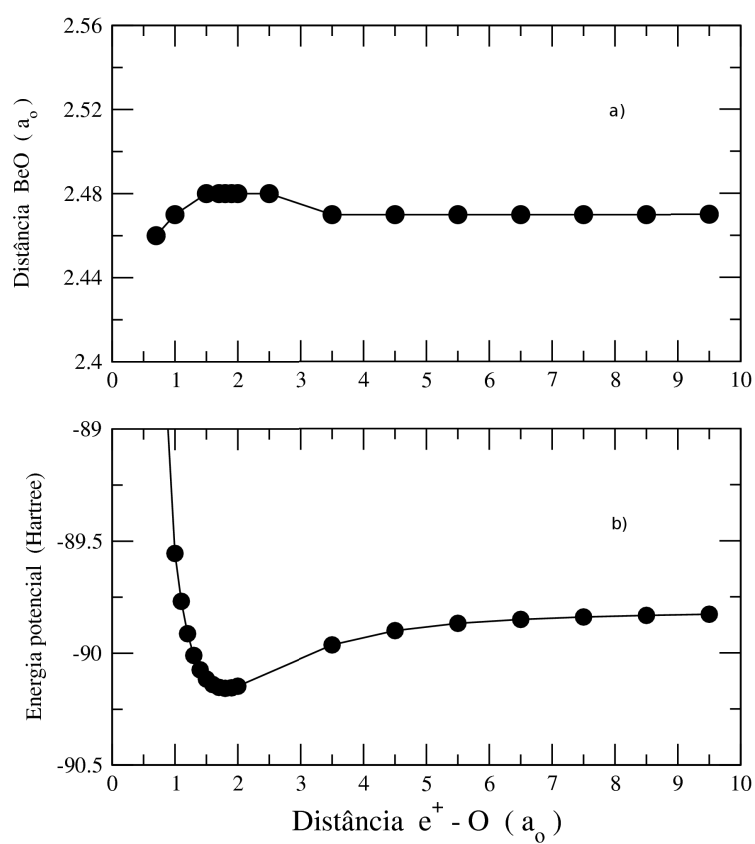
Em todos os trabalhos citados aqui os autores reportaram valores para a AP que pode ser entendida como a diferença entre as energias da molécula neutra e do complexo. O complexo será estável se esta diferença for positiva. Podemos obter o valor de AP fazendo a diferença de energia da molécula neutra e a energia média do sistema com o  $e^+$  (  $AP = E_{XH} - \langle E_{e^+XH} \rangle$  ). Os valores obtidos foram 0,1131 (0,0313 [72], 0,0369 [61] e 0,0333 [63] ) para  $e^+LiH$ ; 0,1139 (0,0380 [72] ) para  $e^+NaH$  e 0,1101 (0,0502 [72] ) para o complexo  $e^+KH$  ( todos os valores de energia estão em Hartree). Nossos resultados falham na obtenção de AP quando comparados com os valores teóricos reportados até o momento, embora apresente resultados coerentes do ponto de vista qualitativo. Vale ressaltar que não existem dados experimentais para estes sistemas.

Em um trabalho usando DMC, o grupo de Mella [77] reportou cálculos da estabilidade do complexo  $e^+BeO$ . Eles mostraram que o sistema deve ser estável com uma AP de aproximadamente 0,025 Hartree e o processo de fragmentação mais estável é o pósitron se ligando ao átomo de maior polarizabilidade, neste caso o Be. Uma característica in-



**Figura 4.9:** Variação da distância de ligação média  $R_{XH}$  (  $X=Li, Na$  e  $K$  ) quando em complexo com  $e^+$ .

interessante é que a distância de ligação  $R_{BeO}$  permanece aproximadamente constante no complexo com o  $e^+$  ( $R_{BeO} = 2,515 a_0$  na molécula neutra e  $R_{BeO} = 2,53 a_0$  no complexo). Usamos a nossa metodologia na descrição deste complexo e os resultados para a energia potencial e variação da distância de ligação podem ser vistos na figura 4.10. Este resultado mostra como a distância de ligação permanece constante com a aproximação do  $e^+$  com uma leve variação (aproximadamente  $0,1a_0$ ) na região de menor energia ( $z_p = 1,80a_0$ ).



**Figura 4.10:** a) Distância de ligação  $R_{BeO}$  e b) energia total no complexo  $e^+BeO$  em função de  $z_p$ .

### 4.2.2 Complexos com moléculas poliatômicas polares: $e^+H_2O$ , $e^+CH_3F$ , $e^+CH_3Cl$

#### Metodologia

Nesta seção mostramos como a aproximação de um  $e^+$  provoca mudanças nas propriedades estruturais de moléculas poliatômicas causando a variação no momento de dipolo e na polarizabilidade de dipolo molecular, essenciais no estudo da estabilidade dos sistemas positrônicos. Escolhemos as funções de base e a metodologia de estrutura eletrônica que melhor reproduzem os dados de geometria e propriedades elétricas nas moléculas neutras. O método de estrutura eletrônica escolhido foi o Método de Perturbação de Möller-Plesset (MPPT), do inglês, *Möller-Plesset Perturbation Theory*, com correções de 2ª ordem. Este método é amplamente usado para sistemas maiores principalmente pelo baixo custo computacional. Usamos a base cc-pVTZ ( *Valence Triple Zeta* ) [74] para O, C e Cl, a base cc-pVQZ ( *Valence Quadruple Zeta* ) [74] para F e cc-pV5Z ( *Valence Quintuple Zeta* ) [74, 75] para H. A mesma função do H foi usada para o  $e^+$  escalonada por 0,25. As propriedades relevantes das moléculas neutras obtidas nesta base são mostradas nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 em comparação com dados experimentais. Por conveniência usaremos o Å como unidade de comprimento.

**Tabela 4.3:** Distâncias de ligação (Å), ângulos de ligação ( grau ), momento de dipolo ( $\mu$ /Debye) e polarizabilidades ( $\alpha/\text{Å}^3$ ) em comparação com os dados experimentais de [67] para a  $H_2O$ . <sup>a</sup>O cálculo foi feito no nível Hartree-Fock.

$H_2O$	rOH	aHOH	$\mu$	$\alpha$
Este trabalho	0,9545	103,73	1,84	1,091 <sup>a</sup>
Experimental	0,9580	104,47	1,85	1,501

**Tabela 4.4:** Distâncias de ligação (Å), ângulos de ligação (grau), momento de dipolo ( $\mu$ /Debye) e polarizabilidades ( $\alpha/\text{Å}^3$ ) em comparação com os dados experimentais de [67] para a  $CH_3F$ . <sup>a</sup>O cálculo foi feito no nível Hartree-Fock.

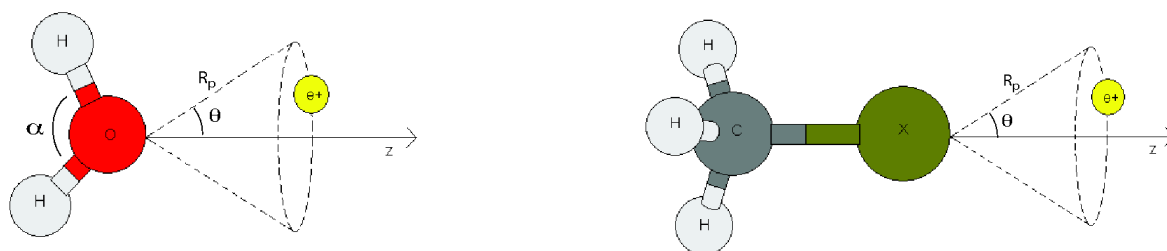
$CH_3F$	rCF	rCH	aHCH	aHCF	$\mu$	$\alpha$
Este trabalho	1,3849	1,0843	110,15	108,78	1,86	1,8563 <sup>a</sup>
Experimental	1,383	1,087	110,2	108,73	1,85	2,54



**Tabela 4.5:** Distâncias de ligação ( $\text{\AA}$ ), ângulos de ligação (grau), momento de dipolo ( $\mu/\text{Debye}$ ) e polarizabilidades ( $\alpha/\text{\AA}^3$ ) em comparação com os dados experimentais de [67] para a  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . <sup>a</sup>O cálculo foi feito no nível Hartree-Fock.

$\text{CH}_3\text{Cl}$	rCCl	rCH	aHCH	aHCCl	$\mu$	$\alpha$
Este trabalho	1,7759	1,0805	110,35	108,57	1,85	3,018 <sup>a</sup>
Experimental	1,785	1,090	108,16	110,75	1,87	4,42

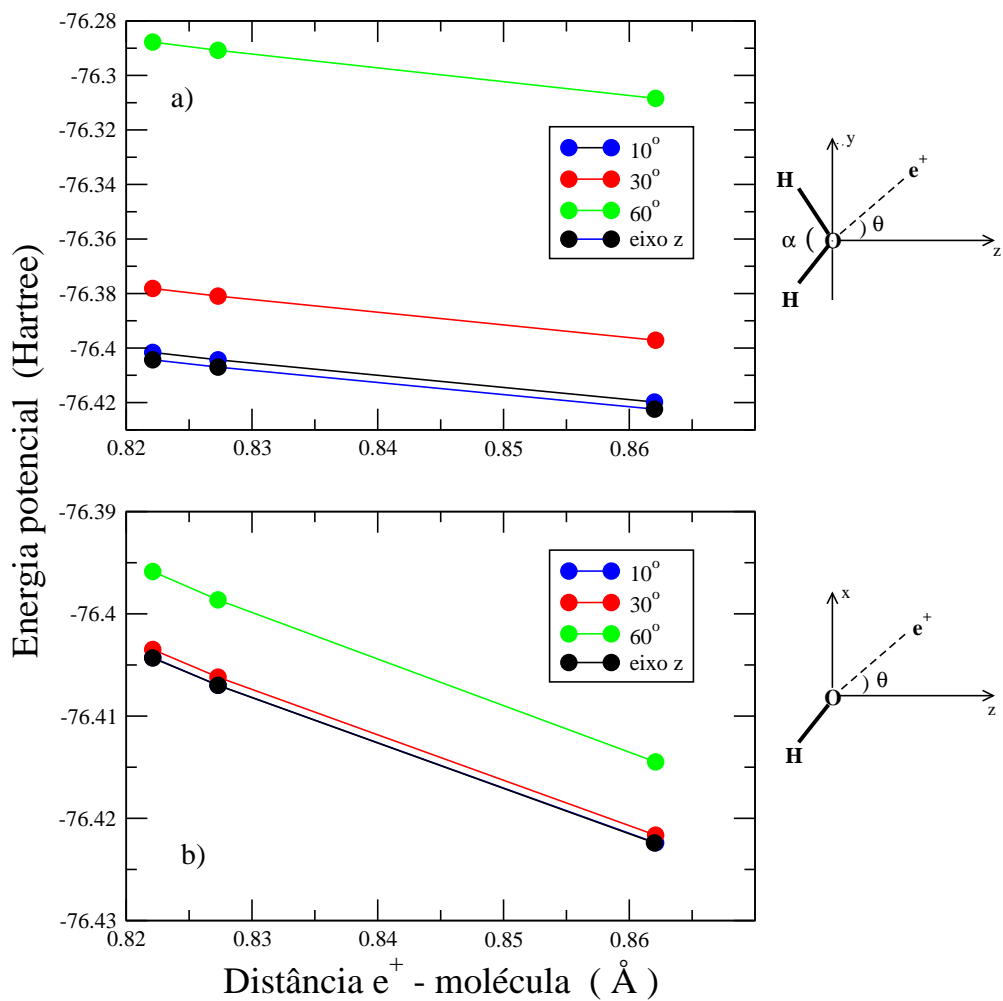
A mesma metodologia empregada para as moléculas diatômicas na determinação do sítio preferencial para o  $e^+$  foi usada nestes complexos. Também para este grupo de moléculas as posições de maior probabilidade para o movimento do  $e^+$  estão próximas ao átomo mais eletronegativo, neste caso, O, F e Cl. A figura 4.11 mostra um esquema das coordenadas relevantes ( $r_p$  e  $\theta$ ) para os todos os complexos.



**Figura 4.11:** Representação esquemática dos complexos  $e^+\text{H}_2\text{O}$  e  $e^+\text{CH}_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ).

A figura 4.12 mostra a variação da energia total do complexo  $e^+\text{H}_2\text{O}$  para diferentes configurações do  $e^+$  como esquematizado em 4.11. Considerando a molécula  $\text{H}_2\text{O}$  no plano  $\text{yz}$  ( ver figura 4.12-a ) variamos a distância  $r_p$  e ângulo  $\theta$  para um dado valor de  $\alpha$  ( $118,95^\circ$ ). Esse valor de  $\alpha$  representa o ângulo de relaxação máxima, como será discutido adiante. Como mostrado na figura a energia total varia substancialmente para os diferentes valores de  $\theta$ . Entretanto, seu valor é mais baixo quando  $\theta = 0$ . A mesma observação é feita se variamos  $r_p$  e  $\theta$  no plano  $\text{xz}$  (ver figura 4.12-b). Essa característica, também observada nos complexos com o grupo metil, nos permite fazer o corte adequado na SEP e tomar as configurações do  $e^+$  apenas na direção  $z$ , ou seja, fazendo  $r_p = z_p$

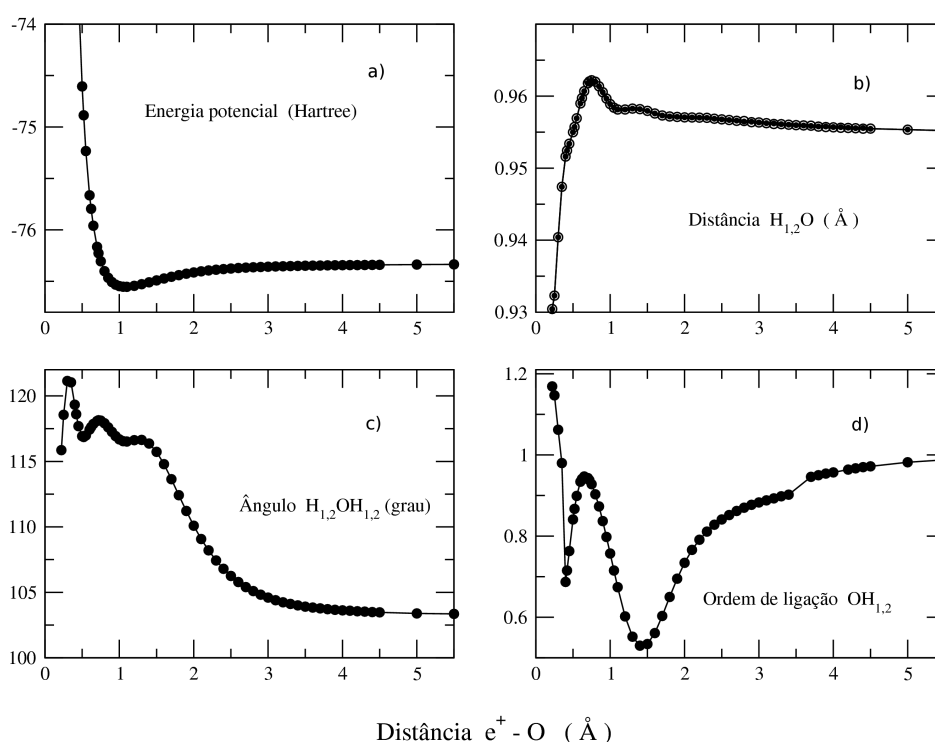
e  $\theta = 0$ . Qualquer configuração para  $\theta \neq 0$  é energeticamente menos favorável para a aproximação do  $e^+$  e pode ser desconsiderada em nossa aproximação, sem perda de generalidade.



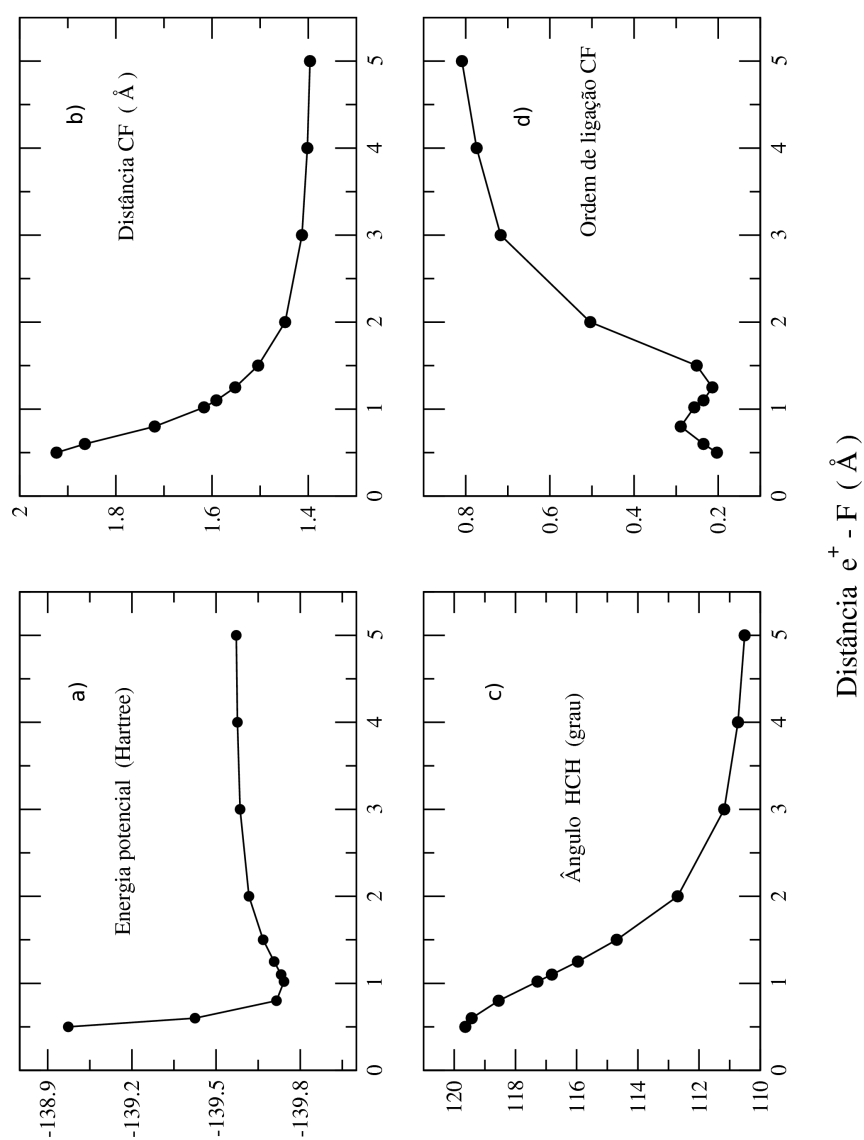
**Figura 4.12:** Variação da energia total do complexo  $e^+\text{H}_2\text{O}$  em função de  $r_p$  e  $\theta$  para um dado valor do ângulo  $\alpha$  ( $118,95^\circ$ ).

## Resultados e discussões

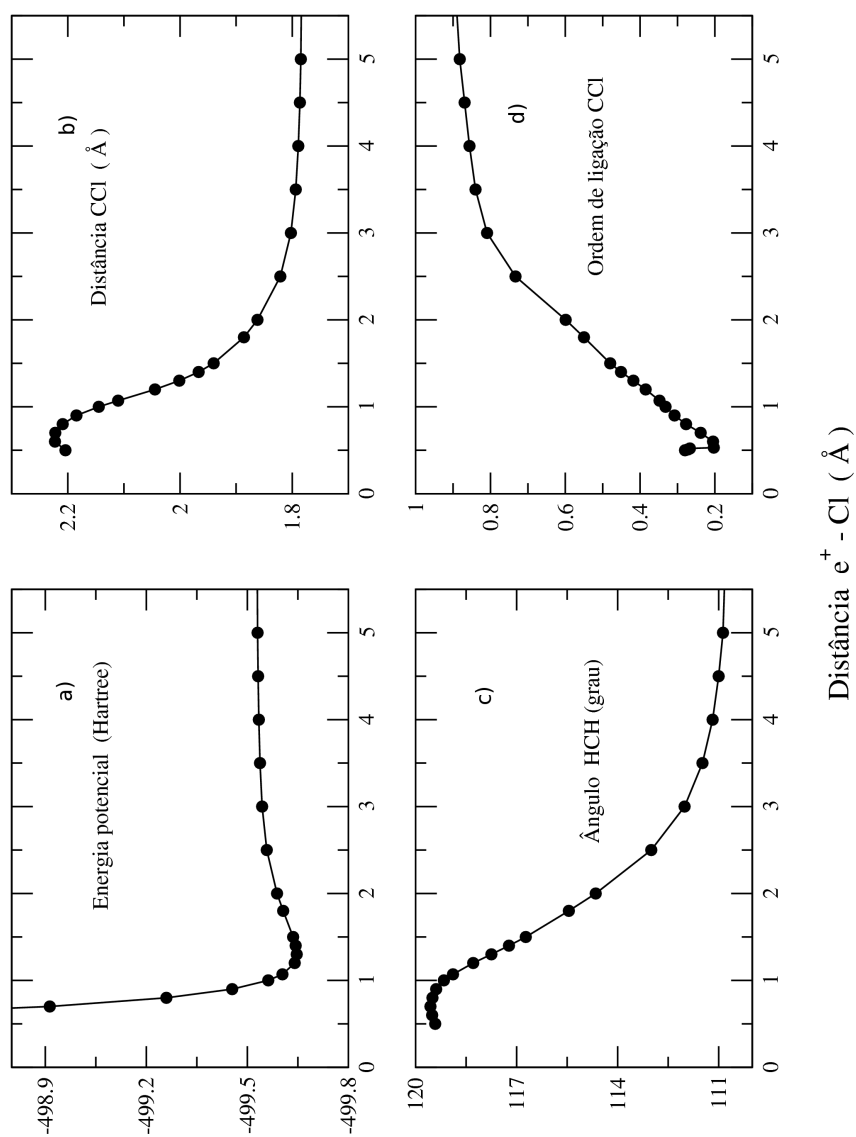
Tomando apenas as configurações em que as posições do  $e^+$  variam na direção  $z$ , estudamos os efeitos da aproximação de um  $e^+$  sobre as propriedades conformacionais e elétricas das moléculas. As figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram a energia total, a variação na geometria e na ordem de ligação para todos os complexos.



**Figura 4.13:** a) Energia total (Hartree), variação b) das distâncias entre as ligações  $rOH$  (Å), c) dos ângulos  $aHOH$  ( grau ) e d) ordem de ligação no complexo  $e^+H_2O$  em função de  $z_p$ .



**Figura 4.14:** a) Energia total (Hartree), variação b) das distâncias entre as ligações rCF (Å), c) dos ângulos HCH (grau) e d) ordem de ligação no complexo  $e^+CH_3F$  em função de  $r_p$ .



**Figura 4.15:** a) Energia total (Hartree), variação b) das distâncias entre as ligações  $r_{CCl}$  (Å), c) dos ângulos  $a_{HCH}$  (grau) e d) ordem de ligação no complexo  $e^+ - CH_3Cl$  em função de  $Z_p$ .

No complexo  $e^+H_2O$  o ângulo aHOH muda consideravelmente devido à interação com o  $e^+$  enquanto as distâncias de ligação rOH não sofrem variação significativa. Como vemos na figura 4.13, à medida que o  $e^+$  se aproxima do átomo de O o ângulo aHOH vai aumentando continuamente até passar por um máximo na região de menor energia ( $z_p = 1,10 \text{ \AA}$ ), enquanto próximo ao raio atômico do Oxigênio ( $\simeq 0,66 \text{ \AA}$ ) começa a ocorrer uma inversão deste comportamento. O mesmo acontece com as distâncias rOH porém em menor escala (a variação nas distâncias rOH é de aproximadamente 0,3% enquanto no ângulo é de aproximadamente 15%) e é verificada quando olhamos a variação da ordem de ligação OH. Comportamento semelhante é visto na interação do  $e^+$  com as moléculas do grupo  $CH_3X$  ( $X=F$  e  $Cl$ ) como mostrado nas figuras 4.14 e 4.15. O mínimo de energia para o  $e^+$  é localizado em  $z_p = 1,00 \text{ \AA}$  e  $1,30 \text{ \AA}$  para  $CH_3F$  e  $CH_3Cl$  respectivamente. Neste ponto verificamos a maior variação nas distâncias e ângulos de ligação para os dois complexos. A partir desta posição, quando o  $e^+$  começa a penetrar o raio atômico do átomo mais eletronegativo, aproximadamente  $0,50 \text{ \AA}$  e  $0,70 \text{ \AA}$  para F e Cl respectivamente, começa a ocorrer a diminuição destes valores.

Frente a estas mudanças significativas de geometria, uma questão que naturalmente surge é como as propriedades elétricas também mudam. Como discutido na introdução deste capítulo, deve existir um valor crítico do momento de dipolo elétrico ( $\mu_c = 1,625D$ ) abaixo do qual um  $e^+$  não deve se ligar ao estado fundamental molecular. Além disso, para o modelo atômico de Ryzhikh e Mitroy [32] para átomos alcalinos, a ligação de  $e^+$  é essencialmente determinada pela polarizabilidade atômica ( $\alpha$ ) e energia de ionização (PI). A energia de ligação aumenta com  $\alpha$  e diminui com PI. O mínimo de  $\alpha$  necessário para a ligação é  $3,3 \text{ \AA}^3$  e o máximo de PI é  $13,5 \text{ eV}$ .

A estabilidade do complexo  $e^+H_2O$  foi testada por Bressanini e colaboradores [64] usando os métodos DMC e VMC sem obter resultados conclusivos. No entanto, a molécula possui um momento de dipolo permanente acima do valor crítico. Por outro lado, a polarizabilidade molecular,  $\alpha = 1,47 \text{ \AA}^3$  (ver tabela 4.3), é menor do que o valor mínimo considerado para que haja a ligação. Somado a isso, se compararmos  $\mu$  e  $\alpha$  para as moléculas do grupo metil e questionarmos a estabilidade dos complexos com  $e^+$  considerando apenas os limiares destas propriedades, o complexo  $e^+CH_3F$  seria instável enquanto o complexo  $e^+CH_3Cl$  seria estável. De fato, as duas moléculas possuem momento de dipolo permanente aproximadamente igual ao da água (ver tabelas 4.4 e 4.5) e maior do que o valor crítico, porém, a polarizabilidade em  $CH_3F$  ( $2,54 \text{ \AA}^3$ ) está abaixo do valor crítico

enquanto em  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ( $4,42 \text{ \AA}^3$ ) está acima. Entretanto, medidas de Young e Surko [65] aliadas à teoria de Gribakin [59] parecem concordar com a idéia de que a molécula de água não pode formar um estado ligado com  $e^+$  mas as outras duas podem capturar um  $e^+$  nas chamadas ressonâncias de Feshbach. A questão, então, envolve não somente os limiares das propriedades elétricas moleculares, como também a maneira como essas propriedades são modificadas pela presença de um  $e^+$ . Estudar a variação destas propriedades com a aproximação do  $e^+$  pode, portanto, nos fornecer informações imprescindíveis acerca da possibilidade de se obter um complexo positrônico estável. Vale lembrar que o processo ressonante só é possível se um estado fracamente ligado  $e^+$ -molécula é considerado e na teoria de Gribakin a energia de ligação é tomada como um parâmetro livre.

Uma vez obtida a geometria otimizada dos complexos para cada posição do  $e^+$ , calculamos o momento de dipolo considerando a molécula neutra relaxada ( o momento de dipolo de íons moleculares não é bem definido e não é invariante quanto à mudança de coordenadas [78] ). De um modo geral, o momento de dipolo de uma molécula pode ser calculado por:

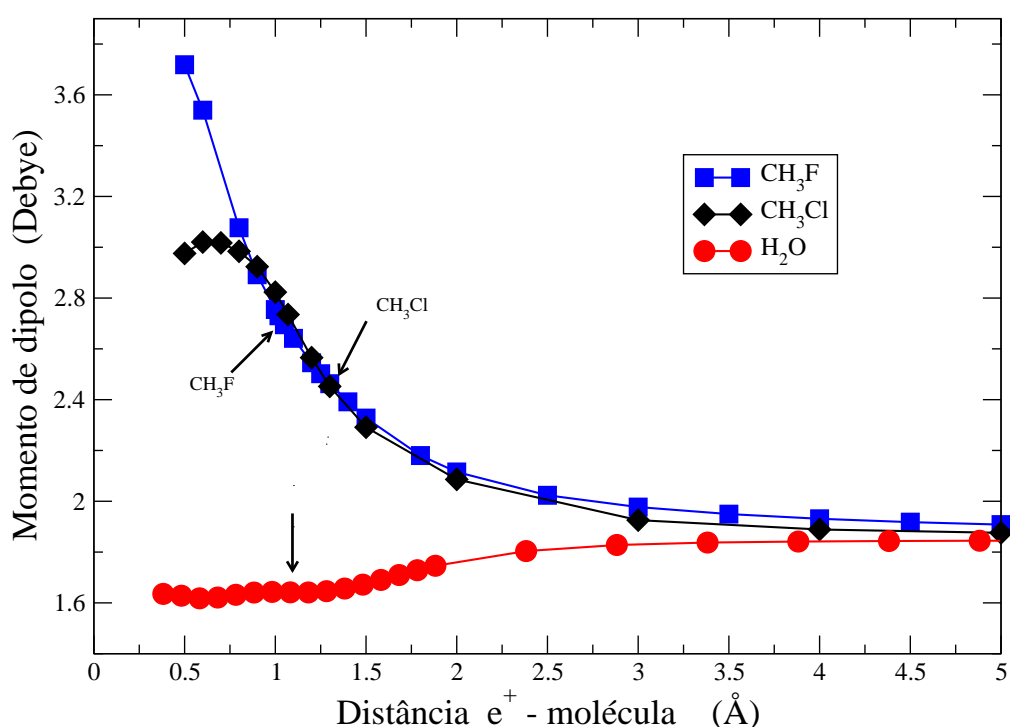
$$\vec{\mu} = \sum_A Z_A \vec{R}_A - \sum_i \langle \phi_{el} | \vec{r}_i | \phi_{el} \rangle, \quad (4.2)$$

em que o primeiro termo se refere a todos o núcleos, excluindo o  $e^+$ , e o segundo somatório é sobre todos os elétrons. A figura 4.16 mostra como o momento de dipolo varia para cada posição  $z_p$ .

Com a aproximação do  $e^+$  o valor do momento de dipolo para a molécula de água cai para valores abaixo do crítico e permanece aproximadamente constante até o  $e^+$  penetrar o raio atômico do átomo O. Por outro lado, para o grupo metil, o valor do momento de dipolo cresce continuamente à medida que o  $e^+$  aproxima-se da molécula. Na distância de menor energia seu valor é aproximadamente 50% maior do que para a molécula neutra. A variação no momento de dipolo para as duas moléculas é a mesma até a posição em que o  $e^+$  penetra o raio atômico do Cl. A partir desta posição o valor de  $\mu$  começa a decrescer. Este comportamento também deverá ser observado para  $\text{CH}_3\text{F}$  em curtas distâncias, uma vez que limitamos  $z_p$  em aproximadamente  $0,50a_o$ .

Esta diferença na variação do momento de dipolo pode ser entendida olhando para a variação de geometria para as três moléculas ( figuras 4.13, 4.14 e 4.15 ). As mudanças no momento de dipolo no grupo metil são devidas ao estiramento da ligação C-F e C-Cl enquanto na molécula de água é resultante do aumento do ângulo de ligação aHOH. Como

discutido acima, enquanto o ângulo de ligação varia substancialmente na água, a distância de ligação  $r_{OH}$  não muda na mesma proporção. A repulsão do dois pares de elétrons do *lone pair* sobre as ligações de hidrogênio é minimizada pela interação do  $e^+$ , resultando em uma aproximação entre o centro de cargas positivas e negativas provocando, então, a diminuição do momento de dipolo. De fato, os valores de  $\mu$  caem para valores abaixo do crítico.



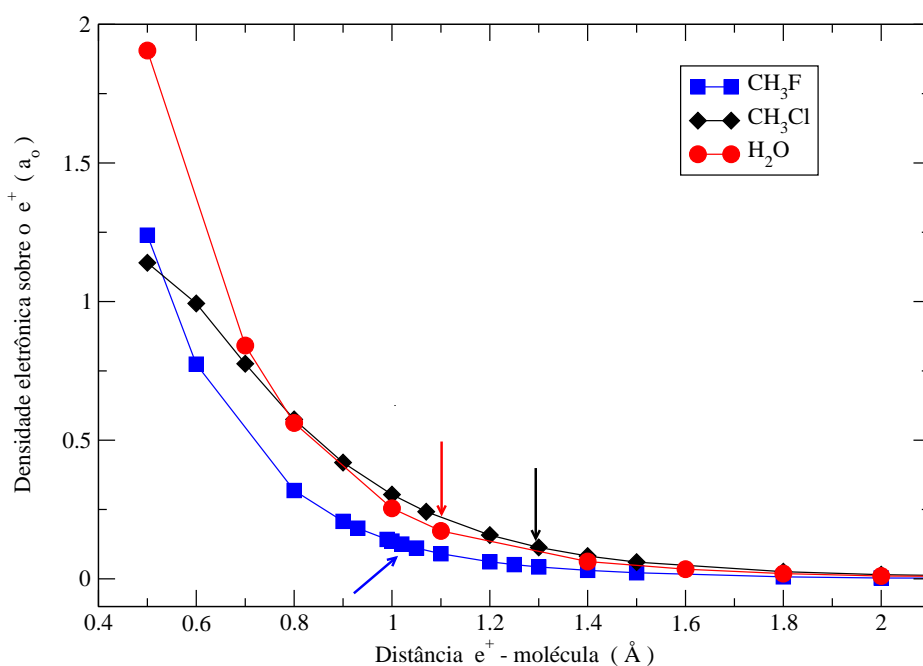
**Figura 4.16:** Momento de dipolo relaxado em função de  $z_p$ . As setas indicam a posição de menor energia para cada molécula em complexo com  $e^+$ .

Estamos, agora, na posição de entender como o momento de dipolo pode influenciar na determinação de um complexo positrônico estável. Vamos considerar o modelo simples de uma carga no campo de um dipolo permanente. Turner e colaboradores [69] apresentaram uma tabela com os valores da energia de ligação para diferentes valores do momento de dipolo. Considerando o valor do momento de dipolo das moléculas não relaxadas, 1,84D, 1,86D e 1,85D, e cruzando estes valores com os dados da tabela de Turner,



vemos que esta interação dará uma energia de ligação de aproximadamente  $10^{-3}$  meV. O comportamento variável do momento de dipolo muda significativamente este resultado.

Para comparações mais reais, seria útil obter a posição média do  $e^+$  ao longo do eixo molecular ou a geometria média do complexo. A melhor maneira de determinar as posições mais prováveis para o movimento do  $e^+$  é através da função de onda positrônica. No entanto, a obtenção da função de onda para estes sistemas é impraticável com as ferramentas de que dispomos. Uma vez que o  $e^+$  apresenta grande mobilidade, considerar apenas a posição de menor energia na SEP não é correto. Precisamos escolher as posições para o  $e^+$  que realmente sejam relevantes para a relaxação da geometria. A figura 4.17 nos ajuda nesta escolha.



**Figura 4.17:** Densidade eletrônica sobre o  $e^+$  em função das distâncias  $z_p$ . As setas indicam as posições de menor energia nas SEPs.

A densidade eletrônica sobre o  $e^+$  começa a assumir valores significativos a partir de  $2,00 \text{ \AA}$ . As posições relevantes para o  $e^+$  devem variar entre a posição de menor energia e este valor. Uma escolha que parece natural é promediar a posição  $z_p$  pelo raio atômico do Positrônio ( $1a_o^{Ps} = 2a_o$ ). Assim, vamos supor  $z_p^{med} = z_p^{min} + \frac{1}{2}a_o^{Ps}$ . A tabela 4.6 mostra

os valores do momento de dipolo relaxado no mínimo e em  $z_p^{med}$  e as correspondentes energias de ligação ( $\epsilon_b$ ) interpoladas dos dados de Turner e colaboradores [69].

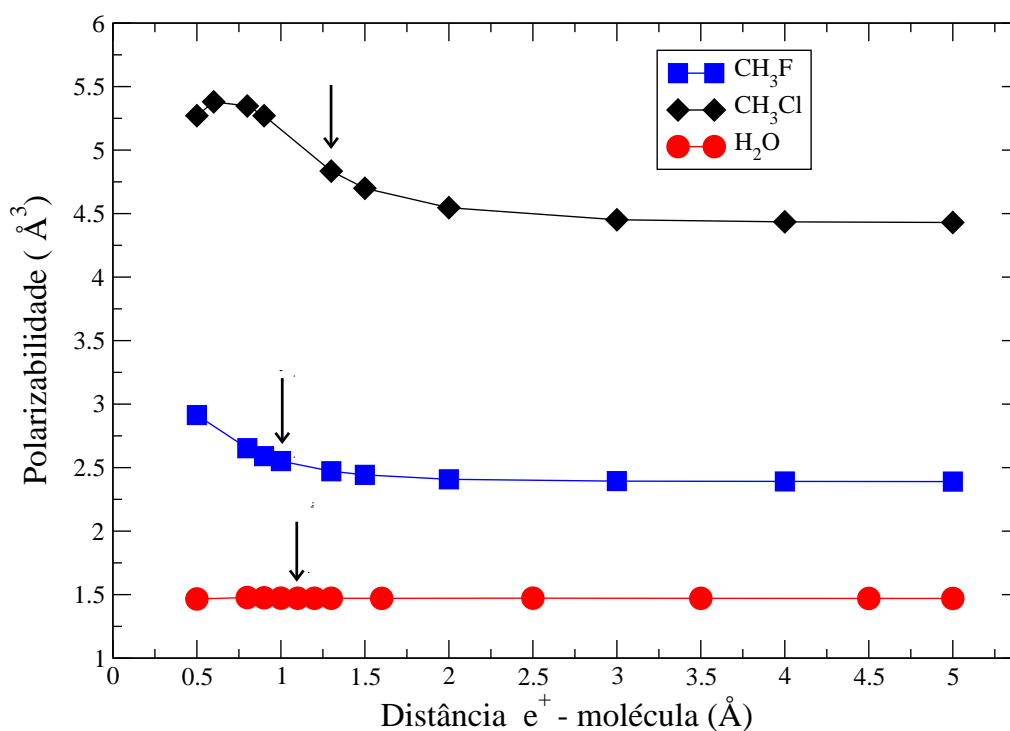
**Tabela 4.6:** Momento de dipolo ( $\mu$  / Debye ) e correspondentes energias de ligação ( $\epsilon_b$  / meV) a partir dos dados de [69] para posições relevantes do  $e^+$  no eixo z.

Complexo relaxado	$\mu_{z_p^{min}}$	$\epsilon_b$	$\mu_{z_p^{med}}$	$\epsilon_b$	$\epsilon_b$ (exp)
CH <sub>3</sub> F	2,7548	76,12	2,3275	5,99	$\geq 0$
CH <sub>3</sub> Cl	2,4523	15,49	2,1499	1,06	25
H <sub>2</sub> O	1,6432	0	1,6702	$\simeq 10^{-20}$	0

Os resultados para o momento de dipolo da água esclarecem bem o que os experimentos indicam e a instabilidade do complexo pode ser confirmada. A energia de ligação para o complexo com CH<sub>3</sub>F em  $z_p^{min}$  é superestimada em comparação com o experimento. Por outro lado, é subestimada para CH<sub>3</sub>Cl comparado ao dado experimental de Young e Surko [65]. Em  $z_p^{med}$  a energia de ligação é bem descrita para CH<sub>3</sub>F. Porém, de acordo com os dados experimentais de Young e Surko [65] para a aniquilação ressonante, a molécula CH<sub>3</sub>F deve ter uma energia de ligação menor comparada à CH<sub>3</sub>Cl. Isso indica que o modelo simples da interação carga-dipolo não é suficiente para a prescrição adequada da energia de ligação. Os mecanismos de polarização sugeridos por Ryzhikh e Mitroy [32] para o tratamento da interação  $e^+$ -átomos pode nos ajudar a sofisticar nosso modelo na previsão de estados ligados com moléculas. As polarizabilidades moleculares dos sistemas não relaxados ( ver tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 ) já concordam com os valores das energias de ligação medidos:  $\alpha_{CH_3Cl} > \alpha_{CH_3F} > \alpha_{H_2O}$ . Ainda assim, investigamos como a polarizabilidade molecular varia com a aproximação do  $e^+$ . Os cálculos foram feitos no nível Hartree-Fock e escalonados para reproduzir o valor da polarizabilidade do sistema não relaxado, ou seja, em  $z_p \rightarrow \infty$ . Os resultados podem ser vistos na figura 4.18.

A polarizabilidade para a molécula de H<sub>2</sub>O é aproximadamente constante com a relaxação de geometria. Para CH<sub>3</sub>F a variação é pequena e começa em aproximadamente 1.2 Å. Além disso seu valor permanece abaixo do limiar proposto por Ryzhikh e Mitroy [32]. Por outro lado, a contribuição da polarizabilidade para a energia de ligação parece ser significativa para a molécula CH<sub>3</sub>Cl. Como vemos na figura seu valor começa a variar em torno 2,0Å e cresce rapidamente até o  $e^+$  penetrar o raio atômico do átomo de Cloro quando começa a decrescer. A variação é aproximadamente duas vezes maior do que

para  $\text{CH}_3\text{F}$ . Combinando estes efeitos com aqueles da interação carga-dipolo, entendemos porque a energia de ligação é maior para  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , concordando com os experimentos.



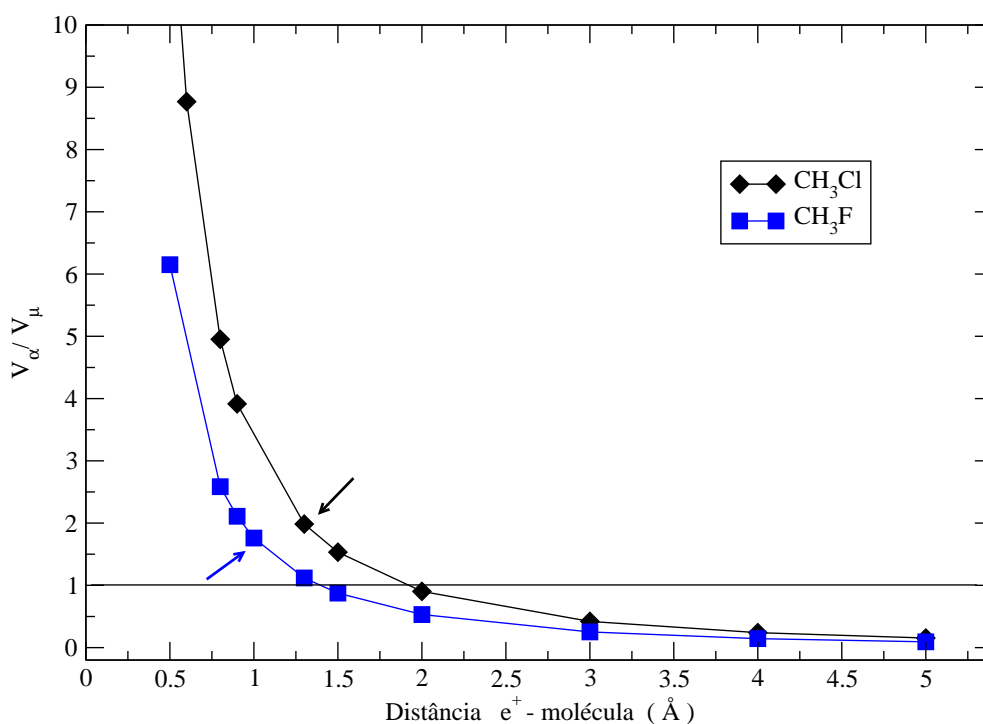
**Figura 4.18:** Variação da polarizabilidade molecular para os complexos relaxados em função da distância  $z_p$ . As setas indicam as posições de menor energia nas SEPs.

Temos dois tipos de efeitos a considerar, a relaxação do momento de dipolo e da polarizabilidade, que devem “se somar” na determinação da ligação com um  $e^+$ . Podemos entender a contribuição de cada efeito olhando para as expressões clássicas do potencial de interação de uma carga  $+q$  ( neste caso  $q = +1$  ) com um dipolo ou um dipolo induzido alinhados na direção  $z$  ( vamos considerar  $\alpha \equiv \alpha(z_p)$  e  $\mu \equiv \mu(z_p)$  ):

$$V_\mu(z_p) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu(z_p)}{z_p^2}$$

$$V_\alpha(z_p) = \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0^2} \frac{\alpha(z_p)}{z_p^4}$$

A interação carga-dipolo deve ser responsável pela ligação do  $e^+$  em baixas energias no limite de grandes distâncias. À medida que o  $e^+$  se aproxima, a relaxação da geometria molecular indicará se a ligação ocorrerá ou não. Em curtas distâncias, a interação carga-dipolo induzido deve prevalecer. Este comportamento pode ser visto na figura 4.19 que mostra como  $V_\alpha(z_p)/V_\mu(z_p)$  varia em função da aproximação de  $z_p$ . O potencial  $V_\alpha(z_p)$  é dominante em posições menores do que 1,4Å e 1,9Å para  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , respectivamente. A partir destas posições a interação carga-dipolo deve predominar. Interessante observar que a posição em que a contribuição dos potenciais clássicos inverte é aproximadamente igual ao  $z_p^{\text{med}}$  para os dois complexos ( 1,53 Å e 1,83 Å respectivamente ).



**Figura 4.19:** Relação entre  $V_\alpha(z_p)$  e  $V_\mu(z_p)$  para os sistemas relaxados  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_3\text{Cl}$  em função da distância  $z_p$ . As setas indicam as posições de menor energia nas SEPs.

Todos esses dados nos permitem propor um complemento ao mecanismo de ligação de  $e^+$  em moléculas polares ao que ousamos denominar Modelo Heurístico Estendido: a

função de onda de um sistema molecular positrônico pode ser escrita como:

$$\Psi = a\Xi(M)\xi(e^+) + b\Phi(M)\phi(e^+) + c\Omega(M^+)\omega(P_s), \quad (4.3)$$

em que  $M$  representa uma molécula polar. Os parâmetros  $a$ ,  $b$  e  $c$  são dependentes do momento de dipolo permanente  $\mu$ , da polarizabilidade  $\alpha$  e do potencial de ionização  $IP$ , respectivamente. Para o problema atômico,  $a = 0$  e recuperamos o modelo original de Ryzhikh e Mitroy [32].

### 4.3 Conclusões e perspectivas

A interação de  $e^+$  com moléculas tem atraído a atenção da comunidade científica, principalmente na busca de metodologias capazes de descrever corretamente todos os mecanismos de ligação e, ao mesmo tempo, que não representem exagerado custo computacional. A formação de complexos estáveis de  $e^+$  com moléculas ainda vem sendo investigada teoricamente com resultados não conclusivos mesmo para sistemas pequenos, como nas moléculas diatômicas. A principal dificuldade está no fato de que a interação  $e^+$ -molécula pode provocar mudanças em sua geometria de equilíbrio. O tratamento destes complexos considerando a geometria da molécula parente congelada durante todo o processo pode levar a erros nos cálculos das afinidades positrônicas, taxas de aniquilação e seção de choque de espalhamento.

Neste capítulo mostramos os cálculos de relaxação da geometria em complexos de  $e^+$ . Otimizamos a geometria de moléculas da família dos hidretos de alcalinos e para o complexo  $e^+\text{BeO}$  e mostramos como a distância de ligação muda em consequência da aproximação de um  $e^+$ . Esta mudança é consideravelmente percebida em todos os complexos com exceção do sistema  $e^+\text{BeO}$ , que não apresenta relaxação significativa. Nossos resultados concordam relativamente bem com os dados teóricos disponíveis até o momento. A distância de ligação média para todos os complexos diverge em aproximadamente 11% comparada a cálculos que consideram a correlação elétron-pósitron e 4% comparados a cálculos SCF. Além disso, nossos resultados mostram uma excelente descrição da dinâmica de interação  $e^+$ -diatômica. Um resultado bastante provável em um complexo positrônico com hidretos de alcalinos é a fragmentação em  $X^+ + \text{HP}_s$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}$  e  $\text{K}$ ). Esse comportamento é facilmente observado analisando a densidade de carga eletrônica durante a aproximação do  $e^+$ : toda a carga é transferida para a ligação H- $e^+$ . Estudamos a energia de ligação para estes complexos tomando a energia da molécula neutra subtraída da energia média do complexo. Nossos resultados apresentam valores maiores do que os dados teóricos reportados até o momento (aproximadamente 4 vezes maior).

Todos os complexos com moléculas diatômicas estudados exibem uma característica em comum: possuem grande valor do momento de dipolo permanente. Já é bem conhecido que uma molécula polar com momento de dipolo maior do que um valor crítico ( $\mu_c=1,625\text{D}$ ) pode formar uma infinidade de estados ligados com um elétron ou um pósitron. Por outro lado, para complexos  $e^+$ -átomos é bem aceito que uma polarizabilidade limite ( $3,3 \text{ \AA}^3$ ) é essencial para a formação de complexo estável. Um estudo

sistemático que correlacione essas duas propriedades em complexos positrônicos moleculares ainda não foi feito até o presente trabalho. Além disso, uma questão ainda não explicada é a instabilidade do complexo com água. Embora tenha um momento de dipolo permanente acima do crítico,  $\mu=1,85D$ , medidas experimentais e cálculos teóricos ainda não explicaram porque a água não se liga a um pósitron ao contrário de outras moléculas polares como o grupo metil.

Estudamos a relaxação de geometria das moléculas  $H_2O$ ,  $CH_3F$  e  $CH_3Cl$  como consequência da aproximação de um  $e^+$ . Para todos os complexos a geometria muda consideravelmente e, conseqüentemente, as propriedades elétricas de cada uma também sofrem uma variação significativa. Enquanto para o grupo metil o momento de dipolo e a polarizabilidade molecular crescem com a relaxação, o momento de dipolo da  $H_2O$  cai para valores abaixo do valor crítico enquanto a polarizabilidade se mantém aproximadamente constante. Usamos um modelo carga-dipolo na previsão da energia de ligação dos complexos e refinamos nosso método adicionando a este os efeitos da interação carga-dipolo induzido. O modelo carga-dipolo com relaxação de geometria produz resultados essencialmente corretos na previsão da energia de ligação em complexos positrônicos moleculares. Nos casos em que a ligação é esperada ( $\mu \geq \mu_c$ ), as energias de ligação previstas tem a ordem de grandeza adequada e são menores do que os dados experimentais, sugerindo a contribuição da interação carga-polarização no processo. Propomos o Modelo Heurístico Estendido que adiciona ao já conhecido modelo de Mitroy [32] a contribuição do momento de dipolo permanente na descrição de complexos positrônicos moleculares.

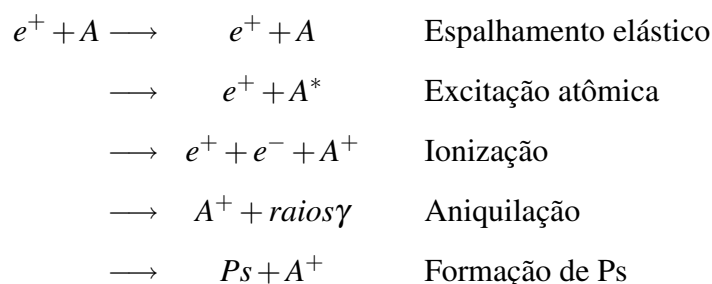
Este trabalho abre uma série de possibilidades no estudo de complexos com moléculas polares assim como a extensão do método para moléculas não polares. Além disso, uma descrição mais completa dos processos de relaxação de geometria e, conseqüentemente, a obtenção de valores para as distâncias de ligação que melhor se aproximem dos resultados teóricos reportados é necessária. Isso pode ser conseguido considerando o movimento do pósitron não confinado em uma única direção como foi feito neste trabalho. Começamos um cálculo usando o algoritmo de Metropolis em que as configurações do  $e^+$  são escolhidas aleatoriamente obedecendo critérios pré-estabelecidos e selecionadas a partir do valor da densidade eletrônica sobre o  $e^+$  nesta dada configuração. Estes cálculos estão em andamento e ainda não chegamos a uma convergência.

## 5 *Espalhamento de pósitron por gases nobres na aproximação molecular*

### 5.1 Introdução

O estudo das colisões de  $e^+$  só começaram a aparecer em meados dos anos 70 [79], embora o pósitron tenha sido observado nos anos 30 [2] e já se tenham medidas de seção de choque de espalhamento de elétrons por gases nobres desde a década de 20 com os trabalhos pioneiros de Ramsauer [80] e Townsend [81]. O principal obstáculo nas medidas com  $e^+$  era devido à dificuldade em se produzir um feixe suficientemente intenso e com uma energia bem definida [82]. Durante as últimas décadas, o interesse pelo estudo das colisões matéria-antimatéria tem aumentado em parte pelo desenvolvimento de tecnologias na produção de feixes de  $e^+$  cada vez mais eficientes e controlados [83, 84, 85], em parte devido às recentes descobertas na produção de outras partículas de antimatéria [86, 87] e observação da propagação de  $e^+$  no meio interestelar [9].

Quando um  $e^+$  interage com um átomo ( $A$ ) os seguintes processos são possíveis:



Os dois últimos processos são exclusivos da interação de  $e^+$  o que torna o estudo do espalhamento de  $e^+$  por átomos e moléculas ainda mais atraente. É interessante observar que resultados experimentais divergentes são apresentados atualmente mesmo para



sistemas simples ( de dois elétrons) como espalhamento de  $e^+$  por He [88] e  $H_2$  [89].

Em baixas energias o espalhamento elástico é o único canal aberto para a interação, além, é claro, do canal de aniquilação que está sempre presente. À medida que a energia do  $e^+$  incidente aumenta os demais canais são abertos e todos os outros processos descritos poderão ocorrer. Quando comparamos o espalhamento de  $e^+$  por átomos ou moléculas com o espalhamento de  $e^-$ , algumas semelhanças e diferenças podem ser apontadas [82]: a interação estática, associada ao potencial Coulombiano do átomo, é repulsiva para  $e^+$  e atrativa para  $e^-$ ; por outro lado, a interação de polarização, que resulta da distorção do átomo pela passagem do projétil, é atrativa para ambos. Assim, os efeitos das interações estática e de polarização se somam no espalhamento por  $e^-$  e tendem a se cancelar no espalhamento por  $e^+$ . Além disso, os efeitos de troca só ocorrem para o espalhamento por  $e^-$ , devido à indistinguibilidade entre os elétrons do alvo e o próprio projétil. Como resultado, as seções de choque total são menores para o espalhamento por  $e^+$  em baixas energias. À medida que a energia do projétil incidente aumenta, as interações de troca e de polarização se tornam menos importantes do que a interação estática, que é aproximadamente a mesma para  $e^-$  e  $e^+$ , e a diferença na seção de choque total para ambos se torna menor <sup>1</sup>.

Dos dois processos exclusivos do espalhamento de  $e^+$ , a formação de Ps é o que contribui de forma mais significativa no estudo de colisões de  $e^+$  por gases <sup>2</sup>. Este pode ser entendido como um processo de rearranjo em que um elétron ocupando um orbital do núcleo atômico passa a ocupar um orbital em torno do  $e^+$  incidente. Vale ressaltar que este comportamento é perfeitamente descrito na aproximação molecular usada neste trabalho e já explicitada nos capítulos anteriores. De fato, nossa abordagem descreve muito bem a ocupação eletrônica nos orbitais centrados no  $e^+$ . Este é apenas um dos desafios enfrentados pelos teóricos no estudo do espalhamento de  $e^+$  por átomos e moléculas. Muitos avanços tem sido apontados nesta área, como o desenvolvimento dos métodos de estados acoplados [90, 91] em que a função de onda colisional é expandida em termos de um conjunto finito de estados para o alvo e para o positrônio. O primeiro conjunto representa os canais do átomo, considerando apenas um elétron de valência, e o outro, os canais de formação de positrônio. A inclusão dos canais de troca em sistemas maiores, com mais de um elétron, ainda desafia os teóricos.

---

<sup>1</sup>Medidas comparativas de Kauppila e colaboradores [82] da seção de choque de espalhamento de  $e^-$  e  $e^+$  por He para energias incidentes até 650 eV mostram como as seções de choque são coincidentes, com uma diferença de aproximadamente 2%, à partir de 200 eV.

<sup>2</sup>A energia de formação de Ps,  $E_{Ps}$ , é dada, teoricamente, por  $E_{Ps}=(E_i - 6,8)$  eV, em que  $E_i$  é a energia de ionização do alvo e 6.8 eV é a energia de ligação do  $P_s$  discutida no capítulo 3.

Abaixo do limiar de formação de Ps os mecanismos de polarização e correlação de curto alcance são os principais efeitos a serem considerados [92]. A busca por novas metodologias em que a informação acerca da dinâmica de espalhamento possa ser obtida por meio de um potencial de interação pósitron-alvo, que leve em conta todos os efeitos de longo alcance e ainda incluam ( mesmo que a *posteriori* ) os de curto alcance, se torna extremamente atraente. A seção de choque de espalhamento total passaria a ser calculada por meio de técnicas usuais de cálculo de espalhamento por um potencial e não teríamos mais a restrição do número de partículas envolvidas na interação. Recentemente Gianturco e colaboradores [93] reportaram uma metodologia usando a Teoria do Funcional da Densidade ( DFT ) para tratar os mecanismos de correlação de curto alcance e teoria de perturbação para modelar os efeitos de polarização de longo alcance. Este modelo se mostrou bastante eficiente no cálculo das seções de choque de espalhamento de  $e^+$  por gases nobres.

Neste contexto empregamos a aproximação molecular, em que o  $e^+$  é reconhecido como um núcleo leve, para o cálculo da seção de choque de espalhamento elástico de  $e^+$  por gases nobres usando o potencial intermolecular descrito pelas SEP como fonte de informação no processo de espalhamento. Quando o  $e^+$  penetra a nuvem eletrônica atômica ou molecular ( por hora estamos interessados apenas em alvos atômicos) efeitos de correção não-adiabáticas se tornam extremamente relevantes. Tais efeitos não adiabáticos, como a polarização do alvo, são incluídos em nosso trabalho tomando a massa do  $e^+$  variável com a distância ao alvo durante a solução das equações de espalhamento. A variação da massa é feita como nos capítulos anteriores estudando a população eletrônica sobre o  $e^+$  durante seu movimento. O grande mérito desta aproximação é que tanto a SEP adiabática quanto as propriedades eletrônicas usadas na inclusão dos efeitos não adiabáticos de massa variável são obtidas diretamente do cálculo eletrônico num processo completamente *ab initio*. Para a solução das equações de espalhamento empregamos o método da matriz R [94] já bastante conhecido do meio acadêmico no estudo de processos atômicos.

Mostramos cálculos da seção de choque de espalhamento elástico de  $e^+$  por gases nobres : He, Ne e Ar. Comparamos nossos resultados com os resultados teóricos e experimentais indicando uma excelente concordância. Começamos o capítulo apresentando de forma resumida a teoria de espalhamento por um potencial e, com um pouco mais de detalhes, o método da Matriz R.

## 5.2 Espalhamento por um potencial e o método da matriz R

### 5.2.1 Considerações iniciais sobre a teoria de espalhamento

Considere um projétil, um feixe de pósitrons por exemplo, sendo espalhado por um alvo que pode ser um átomo ou molécula. No caso mais geral, o efeito do alvo sobre o movimento do projétil é representado por um potencial  $V(\vec{r})$  na equação de Schrödinger dada por:

$$H\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2\mu}\vec{\nabla}_r^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (5.1)$$

em que  $E$  é a energia cinética da partícula incidente antes de entrar na zona de influência do potencial,  $\mu$  é a massa reduzida usual (alvo-projétil) e  $\vec{r}$  é a coordenada relativa. Se consideramos o caso em que a massa do alvo é infinitamente mais pesada que a massa do projétil, como é o nosso caso, o centro de massa permanece estacionário na posição do alvo em todo o processo de espalhamento e a coordenada  $\vec{r} \equiv \vec{r}_p$ , ou seja, a coordenada do projétil incidente e, ainda,  $\mu$  pode ser interpretada como a massa do projétil.

A representação esquemática de um experimento padrão de espalhamento é mostrado na figura 5.1. Um feixe de partículas que pode ser produzido por um acelerador de partículas ou pelo decaimento espontâneo de algum material, incide paralelamente ao eixo  $z$  sobre uma região cujo potencial efetivo é  $V(\vec{r}_p)$ . Longe desta zona de influência do potencial, um detector  $D$  mede o número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  definido pelos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  (ângulo azimutal). O potencial de espalhamento será considerado de curto alcance, ou seja,  $V(\vec{r}_p) = 0$  para  $|\vec{r}_p| > a$ , em que  $a$  é uma constante.

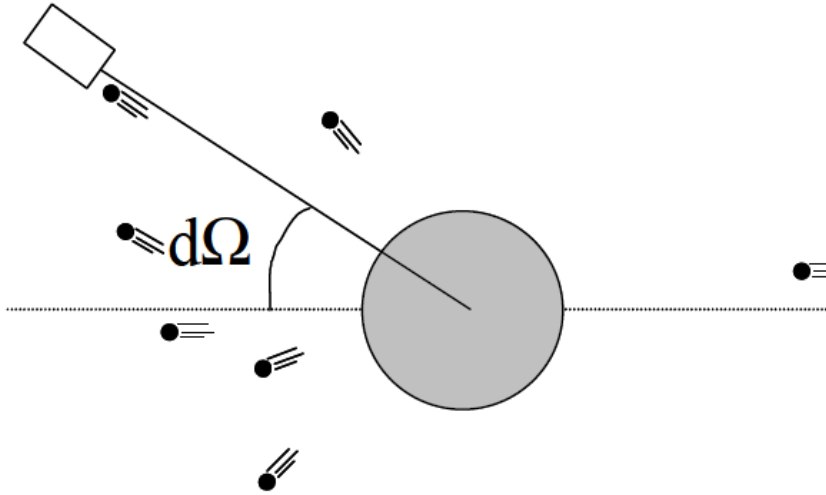
Definindo,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

$$U(\vec{r}_p) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r}_p)$$

em que  $k$  é o momento do pósitron incidente, a forma assintótica da solução da equação (5.1) será:

$$\Psi(\vec{r}_p) \xrightarrow{r_p \rightarrow \infty} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr_p}}{r_p} \quad (5.2)$$



**Figura 5.1:** Representação esquemática de um processo de colisão. A figura foi adaptada da referência [95].

Esta equação expressa a situação física de um feixe incidente descrito por uma onda plana que é, então, espalhada pelo potencial localizado em  $r_p = 0$  ( ver figura 5.1 ). A onda espalhada vista pelo detector que está localizado longe da região de espalhamento é uma onda esférica viajando para longe do feixe incidente com amplitude  $f(\theta, \phi)$ . A amplitude de espalhamento dependerá do ângulo entre a direção do feixe incidente  $\vec{k}$  e a direção  $\vec{k}'$  em que os projéteis são detectados (posição de localização do detector). A determinação de  $f(\theta, \phi)$  nos dará a informação acerca da seção de choque de espalhamento e pode ser entendida se estudamos as densidades de corrente incidente e espalhada.

Considere um feixe de pósitrons incidente na direção z tal que  $\vec{k} = k\hat{z}$ . A densidade de probabilidade de corrente associada à função de onda  $\Psi(\vec{r}_p)$  pode ser escrita como:

$$\vec{J}(\vec{r}_p) = \frac{1}{\mu} \text{Re}[\Psi^*(\vec{r}_p) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r}_p)] \quad (5.3)$$

A densidade de corrente incidente  $\vec{J}_i$  pode ser obtida substituindo a  $\Psi(\vec{r}_p)$  pela onda plana incidente  $e^{ikz}$ , obtendo:

$$|\vec{J}_i| = \frac{\hbar k}{\mu} \quad (5.4)$$

A onda espalhada em (5.2) pode ser expressa em coordenadas esféricas e a densidade de corrente espalhada na região assintótica será:

$$(J_{esp})_r = \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \quad (5.5)$$

Em 5.5 denotamos apenas a componente radial de  $\vec{J}$ . Na região assintótica, as componentes  $(J_{esp})_\theta$  e  $(J_{esp})_\phi$  podem ser desprezadas comparadas à  $(J_{esp})_r$  e a corrente total espalhada será praticamente radial ( ver Apêndice C ).

Seja o fluxo incidente,  $F_i$ , o número de partículas do feixe incidente que atravessa uma superfície perpendicular ao eixo z, por unidade de tempo. Pela (5.4),

$$F_i = C|\vec{J}_i| = C\frac{\hbar k}{\mu} \quad (5.6)$$

O detector é localizado em uma região distante do centro espalhador em uma direção definida pelos ângulos  $\theta$  e  $\phi$  ( ver figura 5.1 ) com uma abertura definida pelo ângulo sólido  $d\Omega$ . Então o número  $dn$  de partículas espalhadas por unidade de tempo em  $d\Omega$  deve ser proporcional a  $d\Omega$  e ao fluxo incidente  $F_i$ . Vamos chamar esta constante de proporcionalidade de  $\sigma(\theta, \phi)$ . Assim,

$$dn = \sigma(\theta, \phi)F_i d\Omega \quad (5.7)$$

Por outro lado, o número de partículas  $dn$  também deve ser proporcional ao fluxo de partículas espalhadas  $\vec{J}_{esp}$  que atravessa uma superfície  $ds$  deste detector. Usando (5.5),

$$\begin{aligned} dn &= C\vec{J}_{esp} \cdot d\vec{s} \\ &= C(J_{esp})_r r^2 d\Omega \\ &= C\frac{\hbar k}{\mu} |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Assim, igualando (5.8) e (5.7) e substituindo (5.6) concluímos que

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2. \quad (5.9)$$

A equação (5.9) é conhecida como a seção de choque diferencial e é obtida simplesmente tomando o módulo ao quadrado da amplitude de espalhamento que caracteriza a função de onda de espalhamento em grandes distâncias do alvo. Esta é uma relação fundamental entre a teoria e o experimento nos cálculos de espalhamento. Para a obtenção da seção de choque total basta integrar (5.9) em todo o ângulo sólido.

### 5.2.2 O método da Matriz R

Considere a equação (5.1), em unidades atômicas,

$$\left[ -\frac{\nabla_{r_p}^2}{2\mu} + V_k(r_p) \right] \Psi_k(r_p) = E_k \Psi_k(r_p) \quad (5.10)$$

Com o objetivo de construir a teoria de espalhamento em nossa aproximação  $V_k(r_p)$  será o potencial obtido na aproximação adiabática molecular para o estado  $k$  ( neste caso, o estado fundamental ) descrita em detalhes no capítulo 2. Nesta aproximação o  $e^+$  é considerado como um núcleo leve e  $r_p$  é a distância  $e^+ - A$  (  $A$  é um átomo qualquer ).  $\mu$  é a massa reduzida usual e, numa boa aproximação, pode ser considerada como a massa do  $e^+$ . Os resultados do capítulo 3 mostram que  $\mu$  possui valores que dependem do tipo de interação estudada. A determinação dos valores de  $\mu$  se torna peça fundamental também na descrição dos processos de espalhamento e será responsável pela inclusão dos efeitos não adiabáticos discutidos na introdução deste capítulo. O próximo passo será obter a solução da equação (5.10) para os estados de espalhamento. Para tal, vamos lançar mão do método da Matriz R.

Esta metodologia foi originalmente introduzida por Wigner e Eisenbud [96, 97] no estudo de reações nucleares. Posteriormente, foi aplicada com grande sucesso no estudo de colisões atômicas por Burke e Robb [94] e tem sido amplamente usada para descrever os processos de espalhamento de pósitrons e elétrons por átomos e moléculas [91, 98]. A idéia básica desta metodologia consiste em dividir o espaço que descreve as partículas espalhadas e o alvo em duas regiões. Uma região interna de raio  $a$  com  $0 \leq r_p \leq a$ , onde todas as interações entre a partícula e o alvo são descritas pelo potencial e uma externa  $a \leq r_p < \infty$ , onde as interações entre os elétrons do alvo e o projétil podem ser

desprezadas. A informação da região interna é passada à região externa pelas condições de contorno em  $r_p = a$ .

Na prática, a equação (5.10) não é resolvida exatamente. O que fazemos é resolver uma equação que chamaremos de “equação de ordem zero” em uma base contínua que satisfaz às condições de contorno na interface. Estas soluções são, então, usadas como um conjunto inicial para expandir a solução da equação (5.10) para uma dada energia de impacto da qual a matriz R é deduzida [94].

### Obtenção da matriz R: solução na região interna

É conveniente escrever as autofunções de (5.10) numa base comum dos autoestados de  $L^2$  e  $L_z$  usando uma expansão em ondas parciais. Assim a função

$$\Psi_{lm}(\vec{r}_p) = \frac{1}{r_p} u_l(r_p) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (5.11)$$

é solução da (5.10), para o estado  $k$ , tal que  $u_l(r_p)$  seja solução da equação radial

$$\left[ \frac{d^2}{dr_p^2} + k^2 - U(r_p) - \frac{l(l+1)}{r_p^2} \right] u_l(r_p) = 0 \quad (5.12)$$

em que

$$u_l(0) = 0 \quad (5.13)$$

Em (5.12),  $k^2 = 2\mu E$  é a energia cinética do  $e^+$  quando ele está longe do centro espalhador e  $U(r_p) = 2\mu V(r_p)$ . O potencial  $V(r_p)$  deverá desaparecer rapidamente com o aumento de  $r_p$  e esta condição será garantida com a escolha correta do raio  $a$  na definição da matriz R.

Como foi dito, o método da matriz R consiste em resolver a equação radial (5.12) na região  $0 \leq r_p \leq a$ , para cada  $l$ , em termos de uma expansão em um conjunto completo de autosoluções de uma dada equação de ordem zero que obedecem a certas condições de contorno. Seja a equação de ordem zero

$$\left[ \frac{d^2}{dr_p^2} + [k_p^{(0)}]^2 - \bar{V}(r_p) - \frac{l(l+1)}{r_p^2} \right] v_\lambda^{(0)}(r_p) = 0, \quad (5.14)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$v_{\lambda}^{(0)}(0) = 0, \quad (5.15)$$

$$\frac{a}{v_{\lambda}^{(0)}(a)} \frac{d}{dr_p} v_{\lambda}^{(0)}(r_p) \Big|_{r_p=a} = b$$

e

$$\int_0^a dr_p v_{\lambda}^{(0)}(r_p) v_{\lambda'}^{(0)}(r_p) = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (5.16)$$

em que  $b$  é uma constante arbitrária e usualmente é escolhida como zero. Por hora vamos mantê-la escrita explicitamente. O raio  $a$  é tal que  $\bar{V}(r_p)=0$  se  $r_p \geq a$ .

Em (5.14)  $\bar{V}(r_p)$  é um potencial escolhido para representar a distribuição de carga estática do alvo e pode ser escrito como[94]:

$$\bar{V}(r_p) = \frac{2N}{r_p} \exp(-Z^{\frac{1}{3}} r_p) + \frac{2(Z-N)}{r_p} \quad (5.17)$$

As funções  $u_l(r_p)$  serão obtidas em termos das  $n$  autosoluções de (5.14). Uma vez obtida as soluções de ordem zero vamos tomar as primeiras  $N$  autosoluções de (5.12) definidas por (a dependência em  $r_p$  foi omitida para simplificar a notação),

$$v_{\lambda}^{(N)} = \sum_{\lambda'}^N c_{\lambda\lambda'}^{(N)} v_{\lambda'}^{(0)} \quad (5.18)$$

em que  $c_{\lambda\lambda'}^{(N)}$  é um conjunto de constantes a ser determinado.

Substituindo (5.18) em (5.12), multiplicando à esquerda por  $v_{\lambda}^{(0)}$  e integrando em  $dr_p$ , obtemos,

$$\int_0^a dr_p v_{\lambda}^{(0)} \left[ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r_p^2} - U(r_p) \right] \sum_{\lambda'}^N c_{\lambda\lambda'}^{(N)} v_{\lambda'}^{(0)} = - \int_0^a dr_p v_{\lambda}^{(0)} [k_{\lambda}^{(N)}]^2 \sum_{\lambda'}^N c_{\lambda\lambda'}^{(N)} v_{\lambda'}^{(0)} \quad (5.19)$$

em que  $k_{\lambda}^{(N)}$  ( $\lambda = 1, \dots, N$ ) são os elementos da matriz diagonal  $\mathbb{K}^{(N)}$ . Em notação matricial a (5.19) é escrita como:

$$\tilde{\mathbb{C}}^{(N)} \mathbb{L}^{(N)} \mathbb{C}^{(N)} = [\mathbb{K}^{(N)}]^2 \quad (5.20)$$

Assumimos em (5.20) que os operadores da matriz  $\mathbb{L}^{(N)}$  são hermitianos na base  $v_{\lambda}^{(0)}$ .



Assim, pelo Teorema de Hylleraas-Undheim [94] ( ver Apêndice D )

$$[k_\lambda^{(N)}]^2 \geq [k_\lambda]^2 \quad \lambda = 1, \dots, N. \quad (5.21)$$

Além disso, se o espaço de funções é sempre aumentado então,

$$[k_\lambda^{(N)}]^2 \geq [[k_\lambda^{(N+1)}]^2] \geq [[k_\lambda^{(N+2)}]^2] \geq \dots \quad (5.22)$$

tal que quando  $N \rightarrow \infty$  teremos

$$\lim_{N \rightarrow \infty} [k_\lambda^{(N)}]^2 = [k_\lambda]^2 \quad \text{para todo } \lambda. \quad (5.23)$$

Para expandir nossa solução em uma dada energia arbitrária precisamos aumentar nossa base  $v_\lambda^{(N)}$  em termos das autofunções de ordem zero,  $v_\lambda^{(0)}$ , com  $\lambda = N+1, \dots, \infty$  a fim de obtermos a solução de (5.12) em termos de um conjunto completo. Por conveniência, chamaremos esta base completa de  $v_\lambda^{(N)}$  como definida em (5.18) para  $\lambda = 1, \dots, N$ , tal que

$$v_\lambda^{(N)} \equiv v_\lambda^{(0)} \quad \lambda = N+1, \infty. \quad (5.24)$$

Então,

$$u^{(N)} = \sum_{\lambda'=1}^{\infty} a_{\lambda'}^{(N)} v_{\lambda'}^{(N)} \quad (5.25)$$

em que  $u^{(N)}$  é uma aproximação para a solução exata de (5.12) na energia  $k^2$ . Usando (5.24) para a energia  $k_\lambda^2$  e  $u^{(N)}$  na energia  $k^2$  em (5.12) e integrando em  $dr_p$  obtemos,

$$\int_0^a dr_p \left[ v_\lambda^{(N)} \frac{d^2}{dr_p^2} u^{(N)} - u^{(N)} \frac{d^2}{dr_p^2} v_\lambda^{(N)} \right] = \left[ [k_\lambda^{(N)}]^2 - k^2 \right] \int_0^a dr_p u^{(N)} v_\lambda^{(N)} \quad (5.26)$$

Integrando o lado esquerdo de (5.26) e usando as condições de contorno da matriz R impostas em (5.15) obtemos,

$$v_\lambda^{(N)}(a) \left[ \frac{d}{dr_p} u^{(N)} - \frac{b}{a} u^{(N)} \right]_{r_p=a} = \left[ [k_\lambda^{(N)}]^2 - k^2 \right] \int_0^a dr_p u^{(N)} v_\lambda^{(N)} \quad (5.27)$$

Lembrando de 5.25 e usando (5.16) chegamos a

$$a_{\lambda}^{(N)} = \frac{1}{a} \frac{v_{\lambda}^{(N)}(a)}{[k_{\lambda}^{(N)}]^2 - k^2} \left[ a \frac{d}{dr_p} u^{(N)} - b u^{(N)} \right]_{r_p=a}. \quad (5.28)$$

De (5.28) definimos a matriz R como:

$$R^{(N)} \equiv \frac{1}{a} \sum_{\lambda=1}^{\infty} \frac{[v_{\lambda}^{(N)}(a)]^2}{[k_{\lambda}^{(N)}]^2 - k^2} \quad (5.29)$$

Ou ainda, usando (5.25) e (5.28),

$$R^{(N)} = u^{(N)}(a) \left[ a \frac{d}{dr_p} u^{(N)} - b u^{(N)} \right]_{r_p=a}^{-1} \quad (5.30)$$

A matriz  $R^{(N)}$  relaciona  $u^{(N)}$  e sua derivada em  $r_p = a$ . A equação (5.29) apresenta um inconveniente que é o somatório se estendendo em um número infinito de termos. Esse problema pode ser contornado usando a “Correção de Buttle” [99] descrita no Apêndice E e a equação (5.30) fica escrita como

$$R^{(N)} = \frac{1}{a} \sum_{p=1}^N \frac{[v_p^{(N)}(a)]^2}{[k_p^{(N)}]^2 - k^2} - \frac{1}{a} \sum_{p=1}^N \frac{[v_p^{(0)}(a)]^2}{[k_p^{(0)}]^2 - k^2} + \left[ \frac{a}{v_p^{(0)}} \frac{d}{dr_p} v_p^{(0)} - b \right]_{r_p=a}^{-1} \quad (5.31)$$

Agora tudo o que precisamos é resolver a (5.12) uma única vez em termos de uma expansão das funções de ordem zero, encontrar  $R^{(N)}$ , equação (5.31), e usá-la na região de energias desejada.

### Solução na região externa e cálculo da seção de choque

Para a obtenção da matriz K ( matriz de reação ), da matriz S ( matriz de espalhamento) e conseqüentemente, as seções de choque diferencial e integral, precisamos resolver a (5.12) na região externa, ou seja, quando  $r_p > a$ . Nesta região, podemos escolher  $a$  tal que  $V(r_p) = 0$ . Assim, (5.12) se reduz a:

$$\left[ \frac{d^2}{dr_p^2} - \frac{l(l+1)}{r_p^2} + k^2 \right] w_l(r_p) = 0 \quad (5.32)$$

As funções  $w_l(r_p)$  estão relacionadas às bem conhecidas funções esféricas de Bessel e podem ser escritas como uma combinação linear de soluções regulares e irregulares [100]

da forma,

$$\begin{aligned} F_l(kr_p) &= \left[\frac{\pi kr_p}{2}\right]^2 J_{l+\frac{1}{2}}(kr_p), \\ G_l(kr_p) &= \left[\frac{\pi kr_p}{2}\right]^2 (-1)^l J_{-l-\frac{1}{2}}(kr_p). \end{aligned} \quad (5.33)$$

Para grandes distâncias as (5.33) se comportam como

$$F_l(kr_p) \xrightarrow{kr_p \gg l} \text{sen}\left(kr_p - \frac{\pi l}{2}\right), \quad (5.34)$$

$$G_l(kr_p) \xrightarrow{kr_p \gg l} \text{cos}\left(kr_p - \frac{\pi l}{2}\right). \quad (5.35)$$

Assim  $u_l(r_p)$  será escrita como

$$u_l(r_p) = AF_l(kr_p) + BG_l(kr_p) \quad (5.36)$$

ou para  $r_p \rightarrow \infty$ ,

$$\begin{aligned} u_l(r_p) &\rightarrow A \text{sen}\left(kr_p - \frac{\pi l}{2}\right) + B \text{cos}\left(kr_p - \frac{\pi l}{2}\right) \\ &= (A^2 + B^2)^{\frac{1}{2}} \text{sen}\left(kr_p - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) \end{aligned} \quad (5.37)$$

em que  $\delta_l = \arctg\left(\frac{B}{A}\right)$ .

Para entendermos o significado físico de cada um dos termos em (5.37) vamos escrevê-la da seguinte forma,

$$u_l(r_p) \xrightarrow{r_p \rightarrow \infty} N_l \text{sen}\left(kr_p - \frac{\pi l}{2} + \delta_l\right) \quad (5.38)$$

em que  $N_l$  é a constante de normalização.

Substituindo a (5.38) em (5.11) teremos, para  $r_p \rightarrow \infty$ ,

$$\begin{aligned}
\Psi(\vec{r}_p) &\rightarrow \frac{1}{r_p} \sum_l N_l \text{sen}(kr_p - \frac{\pi l}{2} + \delta_l) Y_{l0}(\theta) \\
&= \frac{1}{r_p} \sum_l N_l \left[ \cos(\delta_l) \text{sen}(kr_p - \frac{\pi l}{2}) + \text{sen}(\delta_l) \cos(kr_p - \frac{\pi l}{2}) \right] Y_{l0}(\theta) \\
&= \frac{1}{r_p} \sum_l N_l \left[ \cos(\delta_l) - i \text{sen}(\delta_l) \right] \text{sen}(kr_p - \frac{\pi l}{2}) Y_{l0}(\theta) + \frac{1}{r_p} e^{ikr_p} \sum_l N_l \text{sen} \delta_l i^{-l} Y_{l0}(\theta)
\end{aligned} \tag{5.39}$$

em que usamos a simetria ao longo da direção  $z$ , de modo que a dependência no ângulo  $\phi$  pode ser desconsiderada e  $Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{l0}(\theta) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos\theta)$ . Comparando (5.39) com (5.2) e lembrando que a onda incidente pode ser escrita como

$$e^{ikz} \xrightarrow{r_p \rightarrow \infty} \frac{1}{kr_p} \sum_{l=0}^{\infty} i^l \sqrt{4\pi(2l+1)} \text{sen}(kr_p - \frac{\pi l}{2}) Y_{l0}(\theta) \tag{5.40}$$

concluimos que,

$$N_l = \sqrt{4\pi(2l+1)} i^l e^{i\delta_l} \tag{5.41}$$

e

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{k} e^{i\delta_l} \text{sen}(\delta_l) P_l(\cos\theta) \tag{5.42}$$

Assim, a forma assintótica de  $u_l(r_p)$  será:

$$u_l(r_p) \xrightarrow{r_p \rightarrow \infty} e^{i\delta_l} \text{sen}(kr_p - \frac{\pi l}{2} + \delta_l) \tag{5.43}$$

ou

$$u_l(r_p) \xrightarrow{r_p > a} e^{i\delta_l} \left[ \cos(\delta_l) F_l(kr_p) + \text{sen}(\delta_l) G_l(kr_p) \right] \tag{5.44}$$

O efeito do potencial sobre a  $l$ -ésima onda parcial na região assintótica pode ser entendida como um deslocamento na fase da função radial relativa à fase de  $F_l(kr_p)$ , que é a solução regular na ausência de potencial, como pode ser visto em (5.39) e (5.34). Se  $\delta_l = 0$ ,  $u_l(r_p)$  se reduz à  $F_l(kr_p)$ . Assim, a presença do potencial introduz na função radial uma contribuição da solução irregular de partícula livre,  $G_l(kr_p)$ . A amplitude relativa desta contribuição é convencionalmente chamada por  $K_l$ , que é equivalente à matriz

de reação, dada por

$$K_l = tg(\delta_l) \quad (5.45)$$

Esta grandeza pode ser obtida diretamente da expressão da matriz R no contorno  $r_p = a$ . Substituindo (5.43) em (5.30) e usando (5.45) chegamos a

$$K_l = \frac{1 - Raktg(ka - \frac{\pi l}{2}) + Rb}{tg(ka - \frac{\pi l}{2}) + Rak + Rbtg(ka - \frac{\pi l}{2})} \quad (5.46)$$

em que  $R$  é obtida em (5.29).

Podemos reescrever (5.44) na forma,

$$u_l(r_p) \xrightarrow{r_p \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \left[ e^{i(kr_p - \frac{\pi l}{2})} + e^{i2\delta_l} e^{-i(kr_p - \frac{\pi l}{2})} \right] \quad (5.47)$$

O primeiro termo em (5.47) pode ser reconhecido como a onda “incidente” e o segundo como a onda ”emergente” relativa ao alvo que é alterada pelo processo de espalhamento devido à grandeza  $S_l$  definida como

$$S_l = e^{i2\delta_l} = \frac{1 + iK_l}{1 - iK_l}. \quad (5.48)$$

A (5.42) pode ser escrita em termos de  $S_l$  da forma

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{2ik} (e^{i2\delta_l} - 1) P_l(\cos\theta). \quad (5.49)$$

Finalmente, pela (5.9) obtemos a seção de choque total,

$$\sigma_{total} = \int |f(\theta)|^2 d\theta. \quad (5.50)$$

## 5.3 Resultados e discussões

### 5.3.1 Detalhes do cálculo: métodos e funções de base

Aplicamos a teoria descrita na seção anterior para o cálculo do espalhamento elástico de  $e^+$  pelos gases nobres He, Ne e Ar, no regime de baixas energias (abaixo do limiar de formação de Ps). Para isso usamos um código computacional desenvolvido na *Queen's University of Belfast* pelo grupo do Prof. James Walters [98] para cálculo de espalhamento de  $e^+$  por átomos hidrogenóides. O programa foi adaptado para a nossa metodologia substituindo-se o potencial fornecido na aproximação de pseudoestados [98] pelo nosso potencial adiabático (numérico) descrito nos capítulos anteriores. As demais subrotinas não foram alteradas. Para a solução na região interna e obtenção da matriz R (5.29) usamos uma base de funções usuais do tipo Slater descritas por Clementi e Roetti [101] para descrever as funções do contínuo do alvo. O raio  $a$  escolhido foi de  $36a_0$ . Este valor é suficiente para obedecer a condição de que  $V(r_p) = 0$  em  $r_p > a$ . Isto pode ser entendido olhando o comportamento no limiar da curva do estado fundamental para todos os sistemas mostrado nas SEPs (em aproximadamente  $r_p = 15a_0$  o potencial passa a ser constante para qualquer  $r_p$ ).

Para a construção do potencial adiabático para o movimento do  $e^+$  e obtenção das propriedades eletrônicas relevantes usamos o método CI com excitações duplas e simples e o programa ISOTOPE [14] (GAMESS [22] atualizado). As funções de base foram construídas como descrito no Capítulo 3. A tabela 5.1 enumera o total de funções para cada átomo, inclusive o  $e^+$ .

**Tabela 5.1:** Número de funções de base escolhidas para o cálculo eletrônico.

Átomo	Base
He	16s16p5d
Ne	16s10p2d
Ar	16s10p2d
Ps	16s10p

### 5.3.2 Cálculos das seções de choque diferencial e integral

Para o cálculo da seção de choque usamos apenas a curva do estado fundamental (curva em preto em todos os sistemas). Esta curva representa o potencial para o canal de espalhamento elástico. A descrição dos demais canais envolvidos nos processos de espalhamento será possível se incluirmos os demais estados da SEP, o que não foi feito neste trabalho.

Como dito anteriormente, o estudo da interação  $e^+$ -alvo usando potenciais puramente adiabáticos falha na descrição dos efeitos de polarização que são extremamente relevantes em baixas energias. Para incluir tais efeitos não adiabáticos escolhemos resolver as equações de espalhamento numa aproximação em que a massa do  $e^+$  varia em função de sua aproximação ao alvo. Para o cálculo da massa reduzida  $\mu \equiv \mu(r_p)$  usada em (5.12) e que pode ser considerada como a massa do  $e^+$ , somamos a variação da população atômica  $\eta(r_p)$  sobre o  $e^+$  tal que  $\mu(r_p)$  é escrita da forma

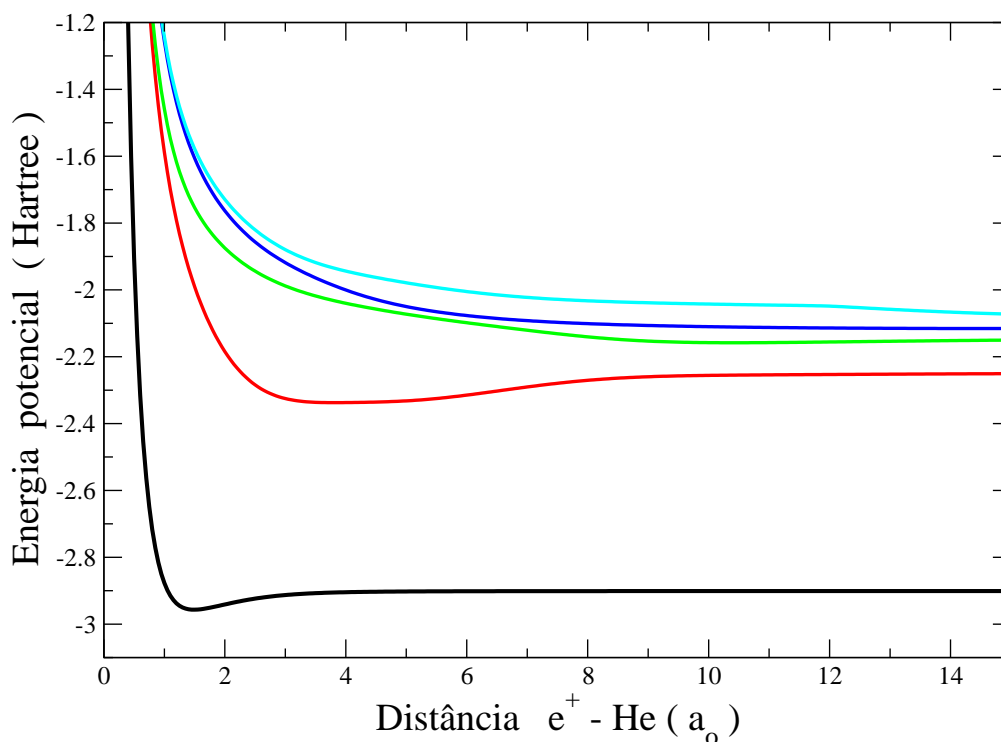
$$\mu(r_p) = 1 + \eta(r_p). \quad (5.51)$$

Nas seções que se seguem discutimos os resultados desta metodologia no cálculo da seção de choque integral de espalhamento de  $e^+$  por He, Ne e Ar.

### 5.3.3 $e^+$ He

O potencial usado nas equações de espalhamento de  $e^+$  por He no estado fundamental e as propriedades eletrônicas sobre o  $e^+$  relevantes para o cálculo são mostrados nas figuras 5.2 e 5.3.

O comportamento da população atômica sobre o  $e^+$  é extremamente importante para a inclusão correta dos efeitos não adiabáticos. Como podemos ver da figura 5.3, em grandes distâncias tanto a população como a densidade eletrônica apresentam um comportamento adequado, seu valor decresce até zero quando o  $e^+$  está longe do alvo. À medida que o  $e^+$  se aproxima do átomo, o efeito de “arraste” da nuvem eletrônica começa a ser percebido na população atômica que passa por um máximo em aproximadamente  $3,0 a_0$ . A partir deste ponto a população começa a decrescer novamente. Embora esse resultado seja obtido diretamente do cálculo eletrônico e a população atômica seja a propriedade mais indicada para mediar a massa do  $e^+$ , este comportamento não está de acordo com a física do espalhamento: em curtas distâncias ( próximo ao raio atômico do átomo de

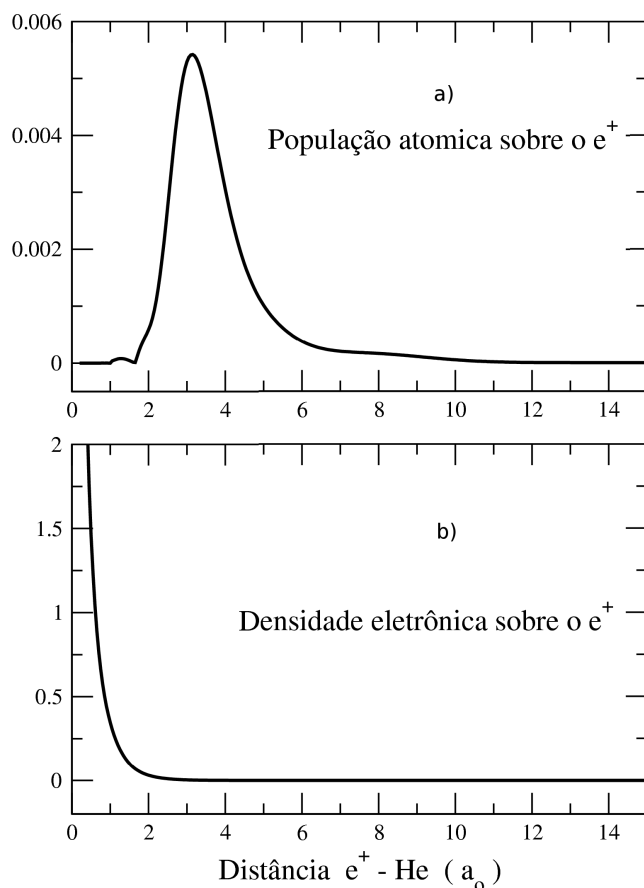


**Figura 5.2:** Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação  $e^+He$  no estado singleto.

He) os efeitos não adiabáticos devem tão “fortes” quanto possível a fim de descrever bem a interação  $e^+$  - alvo. A fim de manter o caráter *ab initio* de nossa metodologia usamos também a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  como parâmetro para a variação de  $\mu(r_p)$ , mesmo considerando que a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  não desempenha papel similar à população atômica sobre o  $e^+$  na definição da massa efetiva. No entanto, o comportamento desta propriedade em curtas distâncias ( ver figura 5.3-b ) é extremamente atraente para a verificação da efetiva contribuição de  $\mu(r_p)$  sobre o cálculo da seção de choque. Se os efeitos de “arraste” da nuvem eletrônica do átomo são maiores em curtas distâncias, então esperamos que a massa efetiva do  $e^+$  seja diferente de 1 nesta região.

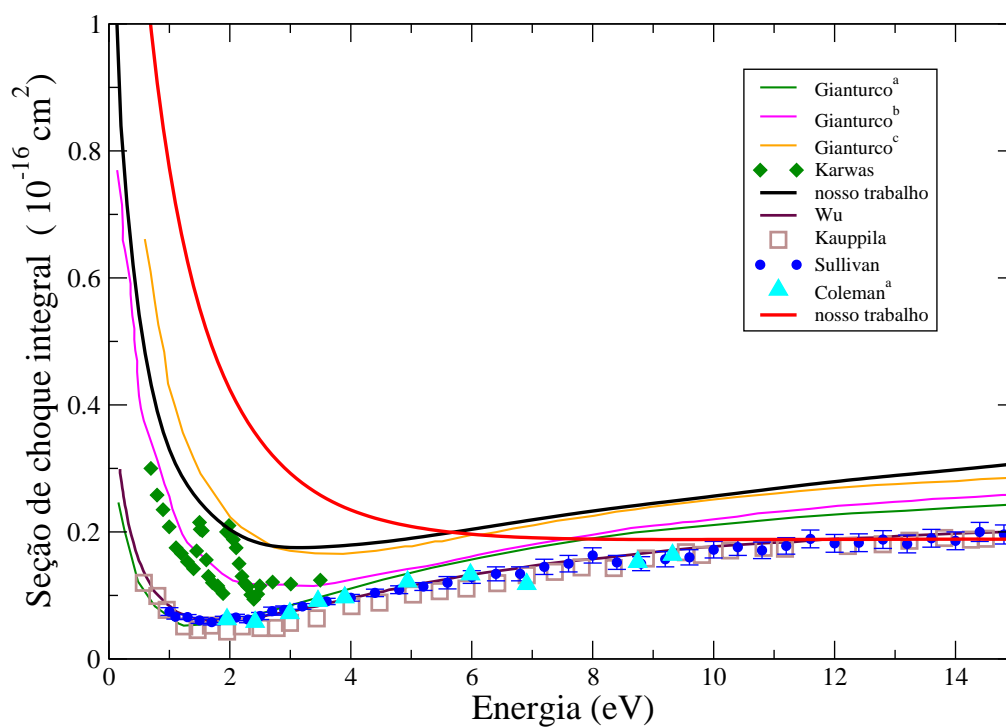
A figura 5.4 mostra a seção de choque de espalhamento elástico no limite de baixas energias para o sistema  $e^+He$ . A curva em vermelho foi obtida usando a população atômica para o cálculo de  $\mu(r_p)$  ( ver equação 5.51 ) e a curva em preto usando a densidade eletrônica em comparação com diferentes cálculos teóricos e dados experimentais.





**Figura 5.3:** a) População atômica e b) densidade eletrônica sobre  $e^+$  no sistema  $e^+\text{He}$ .

Os resultados mostram claramente a efetiva participação de  $\mu(r_p)$  no cálculo da seção de choque nesta aproximação adiabática. Quando usamos a massa variando com a população atômica a seção de choque (curva em vermelho) concorda perfeitamente bem com os dados experimentais para energias acima de 7 eV mas falha na descrição qualitativa em baixas energias. Como podemos ver, nossa curva não apresenta o mínimo de Ramsauer-Townsend característico do espalhamento por gases nobres [82]. Por outro lado, se usamos a massa variando com a densidade eletrônica (neste caso a massa varia

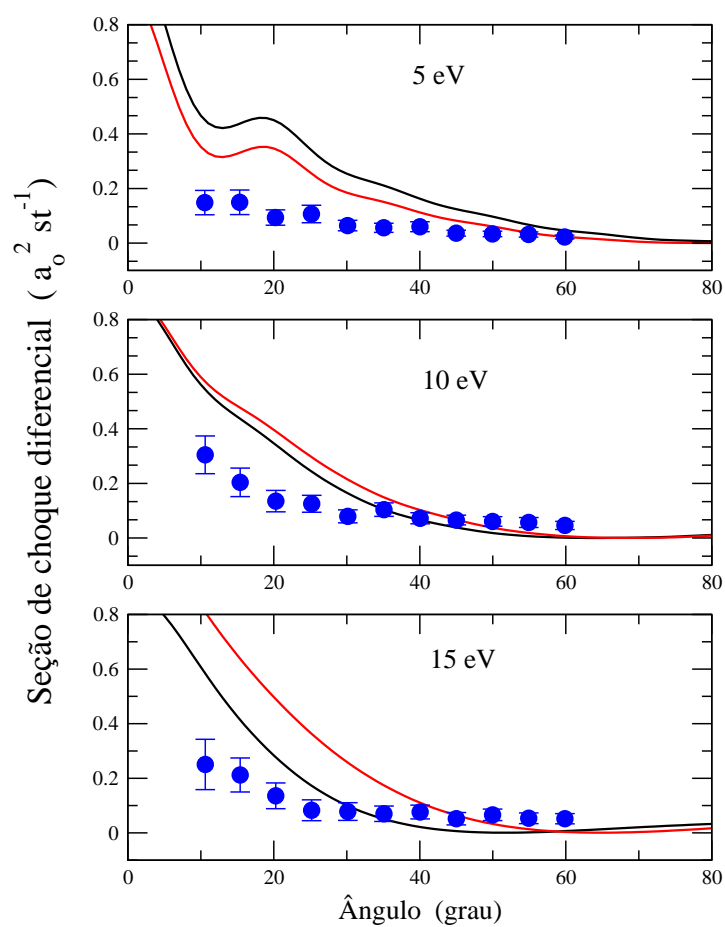


**Figura 5.4:** Seção de choque integral para o espalhamento de  $e^+$  por He no limite de baixas energias em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>a,b,c</sup> e colaboradores [93] e Wu e colaboradores [102] e dados experimentais de Karwas e colaboradores [88], Kauppila e colaboradores [82], Coleman<sup>a</sup> e colaboradores [103] e a mais recente medida de Sullivan e colaboradores [104]. A curva em vermelho foi calculada usando população atômica e a preta usando a densidade eletrônica.  $E_{p_3} = 17,8$  eV.

de forma significativa em curtas distâncias), a curva da seção de choque integral ( em preto ) é qualitativamente correta em toda a região de energias. O mínimo de Ramsauer-Townsend ocorre em aproximadamente 3 eV ( na vizinhança de 2 eV nos dados experimentais apresentados na figura 5.4 ). De acordo com Kauppila e Stein [82], a presença deste mínimo é uma evidência direta de que em baixas energias a interação de polarização deve dominar sobre a estática tal que a interação final deve ser atrativa. Em nosso modelo, os efeitos de polarização podem ser identificados com a variação da massa do  $e^+$  em função de sua interação com a nuvem eletrônica do alvo. Isto significa que em curtas distâncias o  $e^+$  exerce uma interação sobre o alvo deformando sua configuração de cargas. É nesta região que os efeitos não adiabáticos se tornam mais importantes. Este é o comportamento que deve ser observado do ponto de vista do espalhamento em baixas energias, ou seja, o projétil tem tempo suficiente para interagir com o alvo e provocar mudanças em sua distribuição de cargas.

Quando comparamos nossos resultados com as curvas teóricas de Gianturco e colaboradores [93] a concordância é ainda maior. Eles calcularam as seções de choque diferencial e integral usando uma aproximação em que os efeitos atrativos de polarização e correlação são incluídos em um potencial modelo obtido pelo método DFT via perturbação usando uma expansão em multipolos. As regiões de longo e curto alcance são tratadas por meio da inclusão fenomenológica dos termos de polarizabilidade de dipolo ( curva sólida em verde ), de quadrupolo e octopolo ( curva em rosa ) e ainda coeficientes de terceira e quarta ordem ( curva em laranja ). Nossos resultados concordam muito bem com esta última aproximação. Uma questão que devemos considerar é que, quanto mais sofisticado é o modelo de Gianturco, menor é a concordância com os dados experimentais. Isto nos leva a acreditar que os efeitos de polarização em nosso modelo são bem descritos, porém, não devem ser os únicos efeitos a se considerar. No capítulo 3, vimos que a principal fonte de erros nos cálculos das energias de ligação via cálculo de um estado vibracional estava relacionada ao mínimo de energia da SEP. Este é ser um dos pontos de nosso cálculo que merece maior atenção, porém, devemos também considerar o caráter variacional de nossa metodologia.

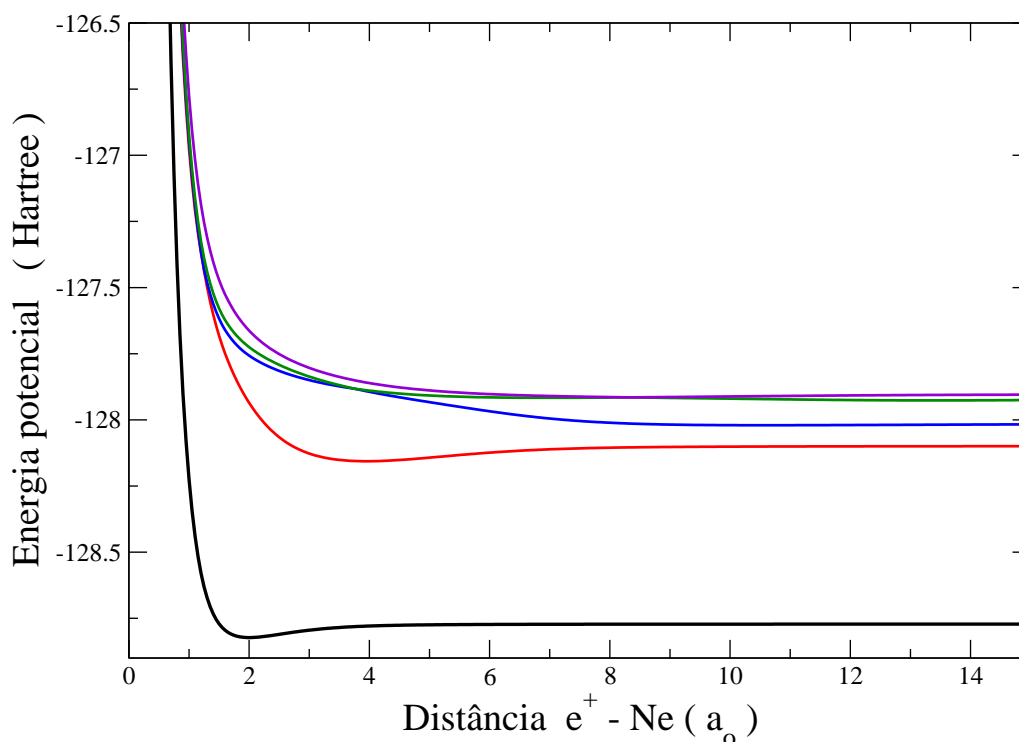
Para encerrar a discussão para este sistema mostramos as curvas da seção de choque diferencial para três diferentes energias que podem ser vistas na figura 5.5 em comparação com os dados experimentais de Sullivan e colaboradores [105]. Como podemos ver nossos resultados estão qualitativamente corretos em comparação com estas recentes medidas experimentais, embora algumas estruturas apresentadas na curva da seção de choque, principalmente para a energia mais baixa, não sejam verificadas no experimento.



**Figura 5.5:** Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por He a 5eV, 10eV e 15eV nas duas aproximações para  $\mu(r_p)$  em comparação com os dados experimentais de Sullivan e colaboradores [105]. A curva em vermelho foi calculada usando população atômica e a preta usando a densidade eletrônica.

### 5.3.4 $e^+Ne$

Para o espalhamento de  $e^+$  por Ne no estado fundamental usamos o potencial mostrado na figura 5.6 e a população atômica sobre o  $e^+$  mostrada na figura 5.7.

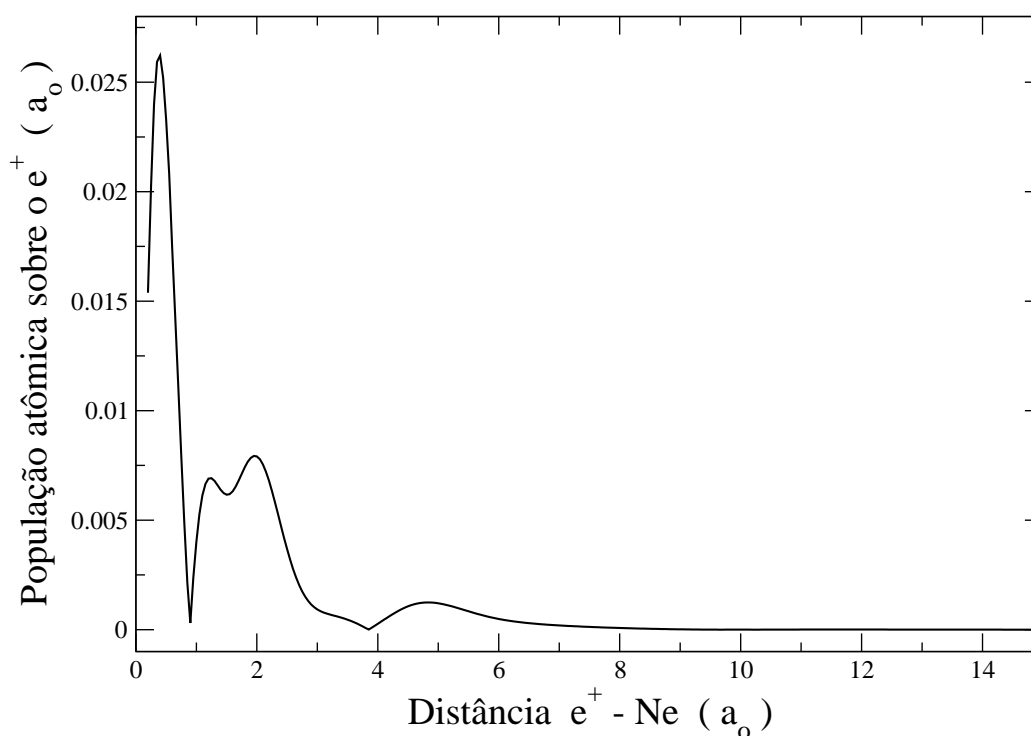


**Figura 5.6:** Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação  $e^+Ne$  no estado singlete.

Da mesma forma o potencial usado no cálculo é bem isolado dos demais. Além disso, neste caso, a população atômica tem um comportamento na origem que descreve corretamente os efeitos não adiabáticos que serão introduzidos no cálculo de espalhamento pela massa efetiva do  $e^+$ . Diferente do sistema anterior, seu valor cresce com a aproximação do  $e^+$  ao alvo e decresce à medida que este se afasta.

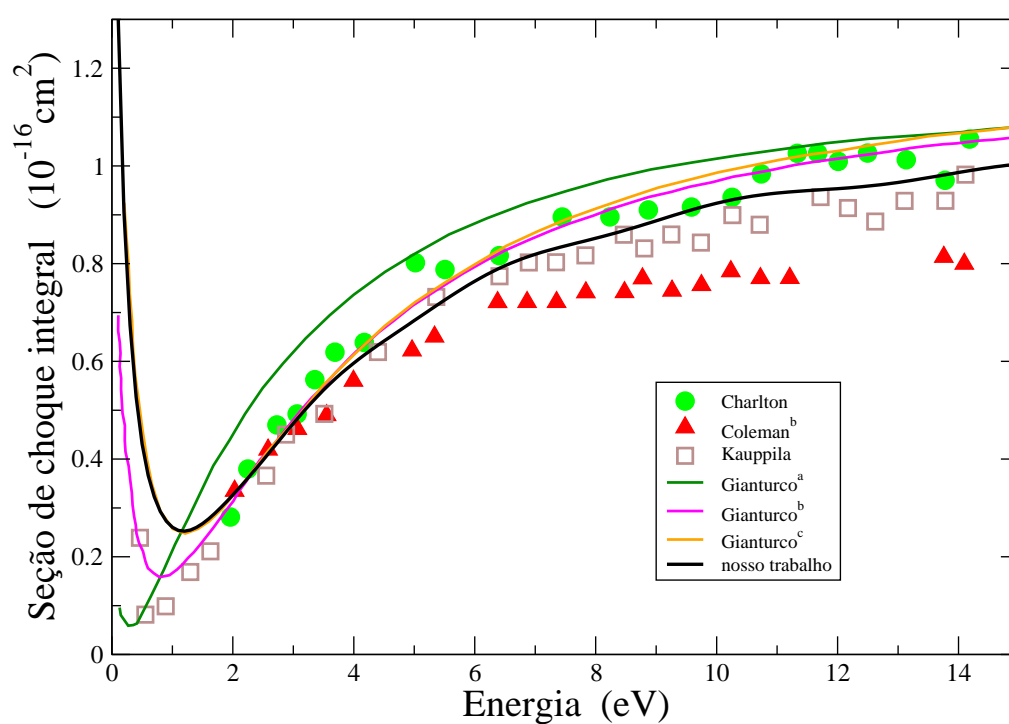
Calculamos a seção de choque integral para o espalhamento elástico e os resultados são coerentes com as observações feitas para o caso do espalhamento por He do ponto de vista da contribuição de  $\mu$  e estão em excelente acordo com os resultados teóricos e os dados experimentais disponíveis na literatura.

A figura 5.8 mostra a seção de choque integral em comparação com os cálculos



**Figura 5.7:** População atômica sobre  $e^+$  no sistema  $e^+Ne$ .

teóricos de Gianturco [93] nas três diferentes aproximações e dados experimentais disponíveis. Neste sistema, o acordo entre experimentos não é tão boa quanto para o espalhamento por He como pode ser observado nos dados mostrados na figura, principalmente em energias maiores, a partir de 7 eV. Por outro lado, em energias menores a semelhança entre todos os experimentos é grande. O mínimo de Ramsauer-Townsend é observado na vizinhança de 0,6 eV no experimento de Kauppila e colaboradores [82], enquanto nos outros experimentos a seção de choque decresce consideravelmente nesta região de energia. Nosso resultado mostra um mínimo em aproximadamente 1eV em excelente concordância com o experimento. Em energia maiores nossa curva se apresenta entre a menor medida feita por Coleman e colaboradores [106] e a maior feita por Charlton e colaboradores [107] e concorda exatamente com a medida de Kauppila e colaboradores [82]. Quando comparada aos cálculos de Gianturco e colaboradores [93] podemos ver que, assim como para o caso do espalhamento por He, nossa curva é equivalente ao resultado de Gianturco usando coeficientes de ordem superior na aproximação do potencial de polarização ( curva em laranja ) começando a divergir em aproximadamente 4 eV.



**Figura 5.8:** Seção de choque integral para o espalhamento de  $e^+$  por Ne no limite de baixas energias em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>a,b,c</sup> e colaboradores [93] e dados experimentais de Charlton e colaboradores [107], Coleman<sup>b</sup> e colaboradores [106] e Kauppila e colaboradores [82].  $E_{P_s} = 14.73$  eV.

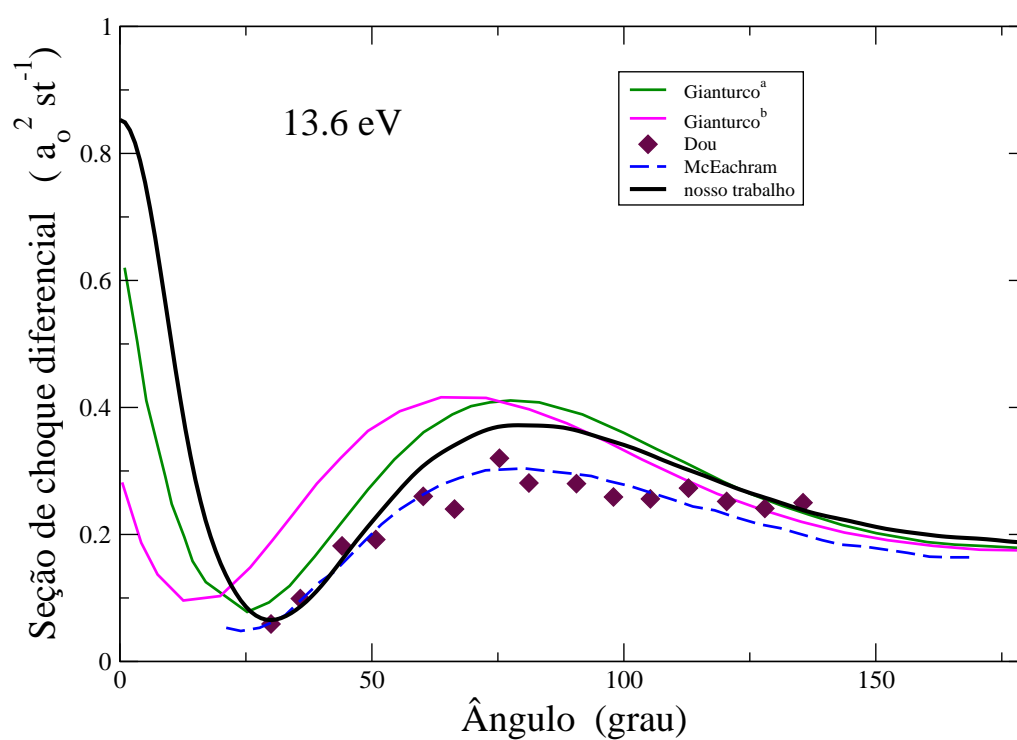
Estes resultados são extremamente animadores, principalmente na aplicação desta metodologia em cálculos com moléculas, tema que ainda desafia os teóricos. Mais uma vez, vemos que nossa metodologia é capaz de descrever bem os processos de espalhamento de  $e^+$  sendo necessário, no entanto, entender melhor o que acontece em energias bem baixas, por exemplo, o deslocamento entre nossa curva e os experimentos no mínimo de Ramsauer-Townsend.

A distribuição angular dos pósitrons espalhados é mostrada na figura 5.9 para a energia incidente de 13,6 eV e na figura 5.10 para energias incidentes maiores. Como esperamos, os resultados estão em excelente acordo com os dados experimentais, principalmente em energias menores. A formação de Ps é indicada no experimento de Kauppila e colaboradores [82] em aproximadamente 14 eV. Na região exatamente anterior, 13,6 eV, nosso resultado concorda qualitativamente muito bem com os cálculos de Gianturco e colaboradores [93]. Além disso, nossa abordagem é extremamente coerente com os dados de Dou e colaboradores [108].

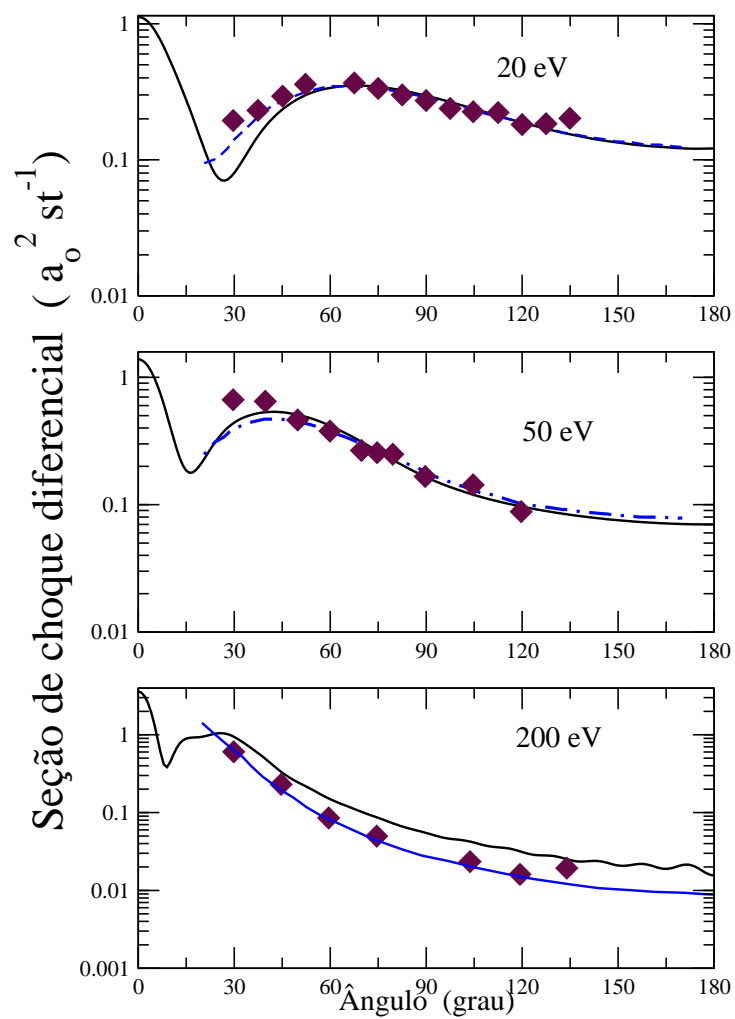
Em energias acima do limiar de formação de Ps nossos resultados concordam muito bem com os dados experimentais e diferentes cálculos teóricos ( ver figura 5.10 ). Vale lembrar que estes dados experimentais e cálculos teóricos se referem apenas a seção de choque diferencial elástica. Até 50 eV nosso resultado concorda muito bem com o dado experimental e com o cálculo teórico usando o modelo do orbital polarizado de McEachram e colaboradores [109] em 20 eV e o potencial de polarização modelo para o alvo de Nakanishi e colaboradores [110] em 50 eV. Em 200 eV comparamos nosso resultado com o modelo do potencial óptico ( restrito a energias intermediárias e altas ) de Byron e colaboradores [111] e dados experimentais, em boa concordância com ambos, embora nossa curva apresente uma estrutura não suave em ângulos superiores à  $90^\circ$ .

Concluindo, nossa abordagem se mostra adequada no tratamento de colisões elásticas tanto em energias menores quanto em regiões de energia altas. A inclusão dos demais canais de interação no processo de espalhamento, por outro lado, é ainda um desafio na nossa abordagem.





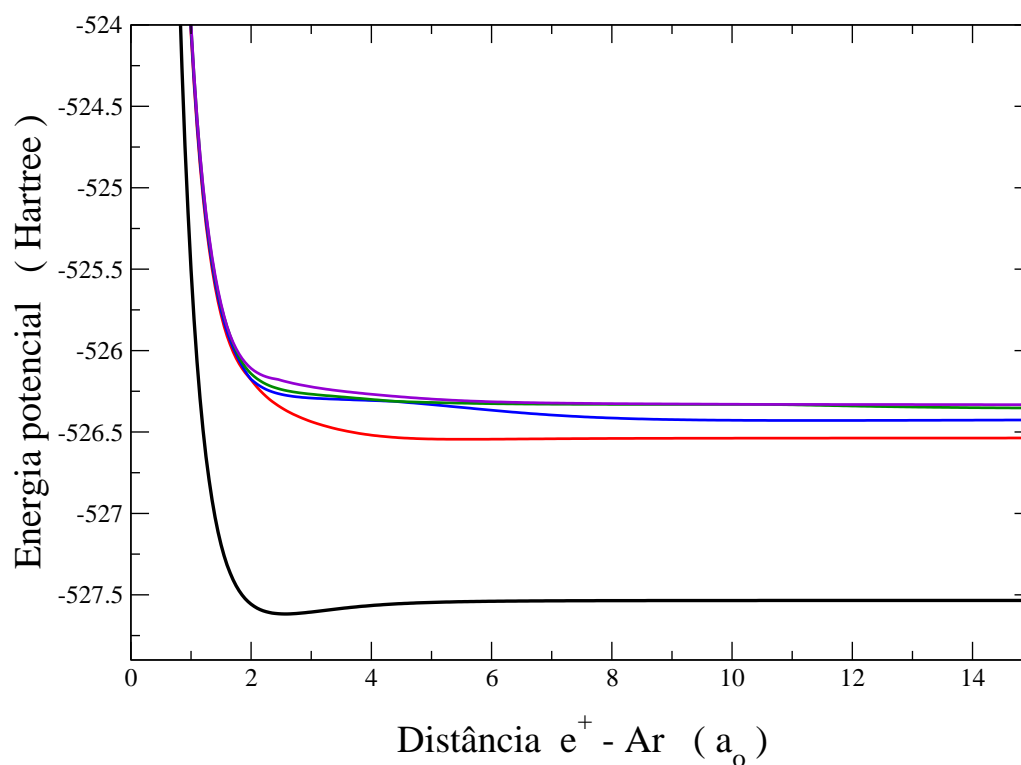
**Figura 5.9:** Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por Ne para a energia incidente de 13.6eV em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>a,b</sup> e colaboradores [93] e McEachram e colaboradores [109] e dados experimentais de Dou e colaboradores [108].



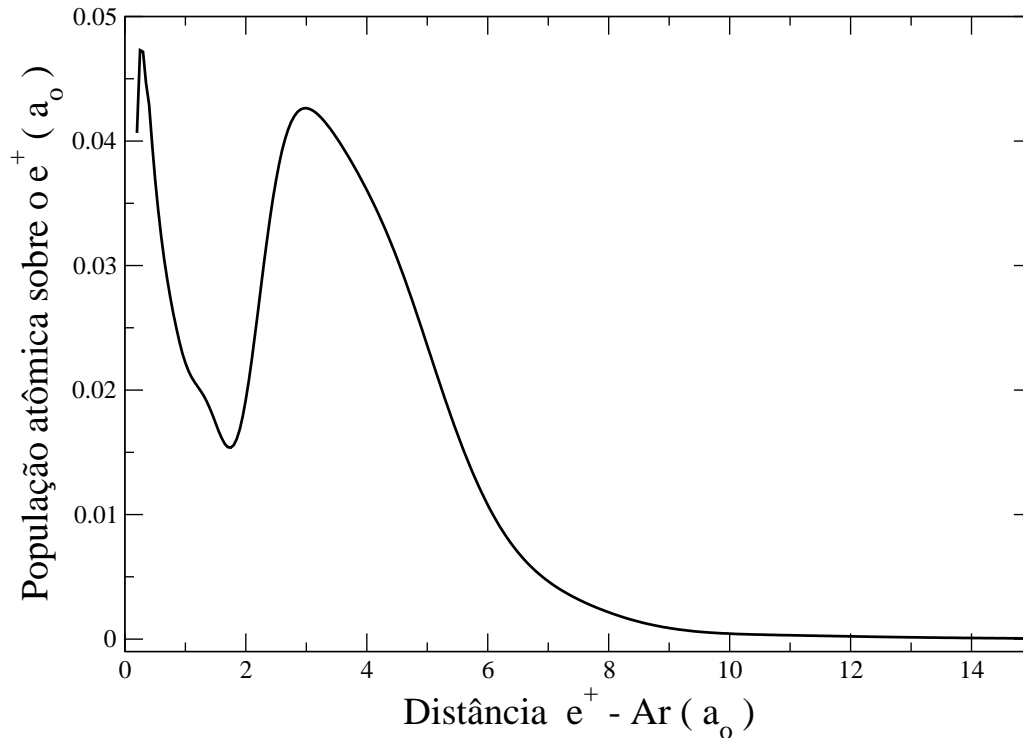
**Figura 5.10:** Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por Ne para diferentes energias incidentes em comparação com os resultados teóricos de McEachram e colaboradores (---) [109], Nakanishi e colaboradores (-.-)[110] e Byron e colaboradores (—) [111] e dados experimentais de Dou e colaboradores ( $\diamond\diamond$ ) [108].

### 5.3.5 $e^+ \text{Ar}$

A SEP usada no cálculo de espalhamento, assim como a população atômica sobre o  $e^+$  podem ser vistos nas figuras 5.11 e 5.12. Como em todos os demais sistemas, a curva de energia potencial do estado fundamental é suficientemente isolada dos demais e a aproximação adiabática é perfeitamente válida. A população atômica por sua vez, possui a característica que julgamos essencial para uma boa descrição dos efeitos de polarização da nuvem eletrônica do alvo, indo a zero em grandes distâncias e com um comportamento ascendente em curtas.

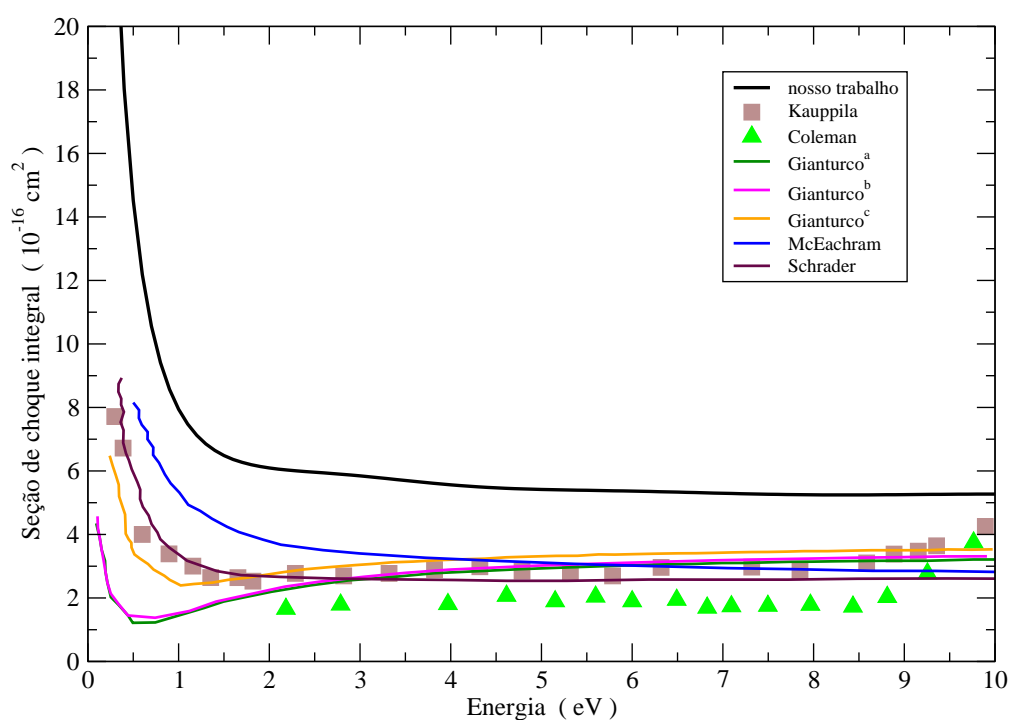


**Figura 5.11:** Curvas do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação  $e^+ \text{Ar}$  no estado singlete.

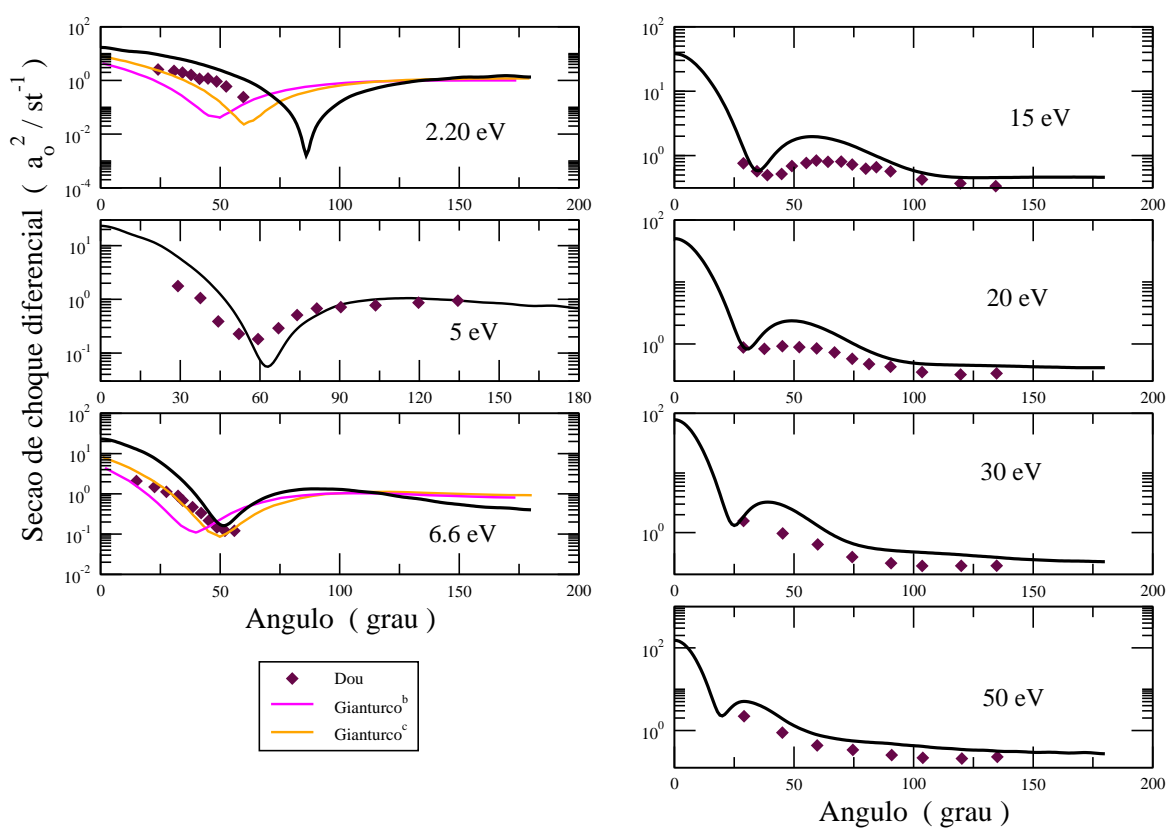


**Figura 5.12:** População atômica sobre  $e^+$  no sistema  $e^+Ar$ .

As figuras 5.13 e 5.14 mostram os resultados para a seção de choque integral e diferencial. Como podemos ver, nosso resultado é qualitativamente correto em toda a região de energias sendo, porém, superestimado quando comparados aos dados de Kauppila e colaboradores [82] e ainda aos cálculos de Gianturco [93]. Considerando a boa concordância dos resultados anteriores, esperávamos que este resultado para o Ar também fosse coerente com a aproximação  $c$  de Gianturco. O fato de não termos obtido esse resultado nos leva, mais uma vez, a acreditar que os efeitos de polarização incluídos via massa do  $e^+$  e, ainda, os efeitos de correlação já incluídos no cálculo *ab initio* não são os únicos efeitos a serem considerados.



**Figura 5.13:** Seção de choque integral para o espalhamento de  $e^+$  por Ar em comparação com os resultados teóricos de McEachram e colaboradores [112], Schrader e colaboradores [113] e as três aproximações de Gianturco<sup>a,b,c</sup> [93] e os dados experimentais de Kauppila e colaboradores [82] e Coleman e colaboradores [114].  $E_{P_s} = 8.9$  eV.



**Figura 5.14:** Seção de choque diferencial para o espalhamento de  $e^+$  por Ar em comparação com os resultados teóricos de Gianturco<sup>b,c</sup> e colaboradores [93] e dados experimentais de Dou e colaboradores [108].

Outro fator que possivelmente melhorará nossos resultados será um estudo sistemático do conjunto de bases usada na expansão das soluções da matriz  $R$  uma vez que a base empregada foi a base mínima.

Vale ressaltar que, para todos os cálculos mostrados neste capítulo, os comportamentos qualitativos das seções de choque diferencial e integral estão em perfeito acordo com os melhores dados experimentais já reportados até o momento, sendo que a divergência é maior no limite de baixas energias. Isto é ainda mais evidente quando olhamos para a seção de choque diferencial calculada para diferentes energias incidentes e comparadas aos dados experimentais de seção de choque elástica de Dou e colaboradores [108]. À medida que a energia aumenta nosso resultado se aproxima melhor dos dados experimentais. Isto mostra a real relevância de se somarem os efeitos de curto alcance também no potencial e não somente na massa do  $e^+$ .

## 5.4 Conclusões e perspectivas

Propomos neste capítulo uma nova abordagem para o cálculo de espalhamento de  $e^+$  por átomos e moléculas numa aproximação molecular em que o  $e^+$  é tratado como um núcleo leve e toda a informação sobre processo de espalhamento pode ser obtida pelas SEPs. A inclusão de efeitos não adiabáticos no potencial é feita usando uma massa para o  $e^+$  que varia com a distância ao alvo e carrega as informações sobre a interação do  $e^+$  com os elétrons do alvo. Este efeito na massa é obtido diretamente da solução eletrônica num cálculo completamente *ab initio* através da população atômica sobre  $e^+$  e contribui de forma efetiva no cálculo da seção de choque.

A solução das equações de espalhamento com a massa variável com  $r_p$  é obtida usando o Método da Matriz R. Este método consiste em dividir o espaço que descreve as partículas espalhadas e o alvo em duas regiões: uma região interna de raio  $a$  com  $0 \leq r_p \leq a$  onde todas as interações entre a partícula e o alvo são descritas pelo potencial  $e$ , uma externa  $a \leq r_p < \infty$  onde as interações entre os elétrons do alvo e o projétil podem ser desprezadas. A informação da região interna é passada à região externa pelas condições de contorno em  $r_p = a$ . Definimos a região interna como uma região de raio  $a = 36a_0$ .

Apresentamos os resultados para o cálculo da seção de choque de espalhamento elástico total e diferencial de  $e^+$  por Hélio, Neônio e Argônio usando a massa do  $e^+$  variável com  $r_p$  em duas aproximações. Na primeira, a massa varia com a população atômica sobre o  $e^+$ . Nesta abordagem, é essencial que a população atômica tenha um comportamento específico na região próxima ao alvo, ou seja, que o valor da população cresça com a aproximação ao alvo sugerindo que, em curtas distâncias, a nuvem eletrônica do alvo seja polarizada pelo  $e^+$  o suficiente para uma correta descrição do processo de espalhamento. Na segunda aproximação para a massa, usada apenas no espalhamento por He, usamos a densidade eletrônica sobre o  $e^+$  para mediar a massa. Embora não seja uma boa aproximação, esta se apresentou como uma excelente alternativa para a observação da efetiva contribuição de  $\mu(r_p)$  no cálculo da seção de choque de espalhamento elástico.

Nossos resultados estão em excelente acordo com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura mostrando a confiabilidade desta metodologia. A comparação feita com dados experimentais recentes de Sullivan e colaboradores [104] para o espalhamento de  $e^+$  por He mostra que nossos resultados concordam extamente com estas medidas a partir de 7 eV na primeira aproximação de  $\mu$  e estão qualitativamente corretos em



toda a região de energia para a segunda aproximação da massa. O mínimo de Ramsauer-Townsend é encontrado na vizinhança de 2 eV em todas as medidas experimentais e em torno de 3 eV em nosso cálculo. Além disso, nosso modelo é equivalente ao modelo de Gianturco e colaboradores [93] usando um potencial calculado via DFT com a inclusão de polarização por meio de teoria perturbativa, tanto para o espalhamento por Hélio quanto por Neônio. Neste último, a concordância de nossa seção de choque integral com dados experimentais de Kauppila e colaboradores [82] é surpreendente. O mínimo de Ramsauer-Townsend medido aparece em 0.6eV e o nosso é calculado em aproximadamente 1eV. A divergência no valor absoluto com os dados experimentais é mais visível nesta região próxima ao mínimo, o mesmo comportamento observado para o espalhamento por He. Esta diferença pode ser devida à forte atração  $e^+$  - alvo observada no potencial em curtas distâncias. Por outro lado, devemos considerar o caráter variacional de nosso potencial e, portanto, podemos concluir que outros efeitos não adiabáticos deverão ser acrescentados em nosso modelo de modo a reproduzir melhor os dados experimentais. Esta conclusão é reforçada pelos resultados para o espalhamento por Ar. Como vimos nossa curva da seção de choque integral elástica é qualitativamente correta em toda a região de energias, porém, não evidencia o mínimo de Ramsauer-Townsend como sugere o experimento de Kauppila [82]. Por outro lado, para as energias incidentes maiores, o comportamento se aproxima melhor dos dados experimentais e pode ser visto nas curvas de seção de choque diferencial para energias incidentes a partir de 15 eV.

Este trabalho abre uma série de perspectivas quanto ao uso das SEPs para o cálculo da seção de choque de  $e^+$  por átomos e moléculas. Além do baixo custo computacional ( o maior tempo de cálculo é gasto na construção da SEP ) a utilização em sistemas moleculares é realmente atraente. As medidas de seção de choque por moléculas tem avançado de forma significativa frente aos cálculos teóricos. Temos cálculos reportados para moléculas pequenas como, por exemplo,  $N_2$  que mostram a divergência ainda presente entre os dados experimentais e cálculos teóricos [115].

Uma melhora na precisão de nossos resultados será alvo de trabalhos futuros assim como a inclusão dos canais de excitação e formação de  $P_s$  que, vale considerar, também são previstos no cálculo das SEPs.

## 6 *Considerações finais*

Neste trabalho aplicamos um modelo molecular para o estudo de complexos de  $e^+$  com átomos e moléculas. Neste modelo, o  $e^+$  é tratado como um núcleo leve e seu movimento pode ser completamente separado do movimento dos elétrons e todas as informações acerca dos estados eletrônicos são fornecidas na construção da Superfície de Energia Potencial. Além disso, como a função de onda eletrônica é corrigida pelo efeito de massa finita, as propriedades como momento de dipolo, população atômica e densidade eletrônica podem ser avaliadas para diferentes isotopômeros, incluindo o  $e^+$  e Positrônio (Ps).

Aplicamos esta metodologia para o estudo de três fenômenos presentes na interação de  $e^+$  com átomos e moléculas: no cálculo de taxas de aniquilação em estados ligados; no estudo da relaxação de geometria em complexos com moléculas e seus efeitos nas propriedades elétricas, e na obtenção das seções de choque de espalhamento elástico por átomos, em particular, a família dos gases nobres.

Nossos resultados mostram que, de forma geral, esta abordagem é bastante adequada para o tratamento das interações de  $e^+$  com átomos e moléculas. O grande mérito desta metodologia está na não restrição do número de partículas envolvidas no cálculo, podendo ser estendida a diferentes sistemas, de diferentes tamanhos. O baixo custo computacional é também outra qualidade de nosso método.

Pela primeira vez, foram apresentados estudos de relaxação de geometria e seus efeitos em complexos de  $e^+$  com diferentes moléculas polares, com destaque para a molécula de água em que a relaxação de geometria provoca uma série de mudanças em suas propriedades elétricas, contribuindo para entender os mecanismos de ligação. Em outro contexto, o uso da SEP na obtenção das seções de choque diferencial e integral no espalhamento de  $e^+$  por átomos se mostrou uma boa alternativa aos cálculos já existentes com resultados bastante confiáveis e promissores.

Uma questão que precisa ser respondida é quanto ao tipo de efeito não adiabático que

ainda é necessário incluir no cálculo adiabático para o estudo desses fenômenos. Vimos que a inclusão de efeitos de polarização via massa efetiva são extremamente relevantes tanto para o cálculo de estados ligados quanto para a obtenção das curvas de seção de choque para o espalhamento elástico, porém, não deve ser o único efeito a ser considerado. Futuras investigações se fazem necessárias para a melhoria dos resultados das seções de choque e descrição de outros canais de interação como, por exemplo, os canais de formação de Ps, ionização e excitação do alvo.

Este trabalho abre perspectivas para uma série de novas aplicações, seja no estudo das mudanças conformacionais em complexos com moléculas, polares ou não, seja no cálculo de espalhamento de  $e^+$  por moléculas, área que demanda crescente investigação teórica.

## APÊNDICE A – Propriedades moleculares

Todas as propriedades moleculares derivadas das funções eletrônicas obtidas na solução do hamiltoniano eletrônico serão corrigidas pela massa finita e em particular, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e a população atômica  $\eta(\vec{r})$  são relevantes para o nosso trabalho. Para entender estas quantidades considere um elétron descrito por uma função de onda espacial  $\psi_a(\vec{r})$ <sup>1</sup>. A probabilidade de se encontrar este elétron em um ponto  $\vec{r}$  dentro de um elemento de volume  $d\vec{r}$  será  $|\psi_a(\vec{r})|^2 d\vec{r}$ . Suponha que o sistema de muitos elétrons seja descrito por um determinante de partícula única<sup>2</sup>, em que cada orbital molecular  $\psi_a$  é duplamente ocupado. Então, a densidade de carga total será

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(\vec{r})|^2 \quad (\text{A.1})$$

tal que  $\rho(\vec{r})d\vec{r}$  é a probabilidade de encontrar um elétron em  $\vec{r}$  e sua integral dará o número total de elétrons na molécula.

Pela descrição de Roothan<sup>3</sup>, os orbitais moleculares espaciais podem ser escritos em termos de um conjunto de funções espaciais,  $\{\xi_\mu(\vec{r}) | \mu = 1, \dots, K\}$ , previamente conhecidas da forma,

$$\psi_a = \sum_{\mu=1}^K C_{\mu a} \xi_\mu \quad (\text{A.2})$$

Substituindo esta expansão na equação A.1, teremos

<sup>1</sup>Na aproximação Hartree-Fock um orbital é definido como uma função de onda de partícula única. O orbital espacial  $\psi_a(\vec{r})$  é uma função do vetor posição  $\vec{r}$  e descreve a distribuição espacial de um elétron. O produto do orbital espacial por uma função que caracteriza o spin do elétron é o chamado spin-orbital.

<sup>2</sup>Para um sistema de  $n$  elétrons a função de onda total pode ser considerada como um produto simples de spins-orbitais para cada elétron o que, porém, não obedece ao princípio de antissimetria. Esse problema é contornado se escrevemos a função de onda total como uma combinação linear destes produtos simples: determinante de Slater

<sup>3</sup>Roothan [116] mostrou que uma expansão dos orbitais espaciais em um conjunto de funções de base espaciais conhecidas transforma o conjunto de equações diferenciais em equações algébricas resolvidas mais facilmente por meio de técnicas matriciais.

$$\begin{aligned}
\rho(\vec{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} \psi_a^*(\vec{r}) \psi_a(\vec{r}) \\
&= 2 \sum_a^{N/2} \sum_v C_{va}^* \xi_v^*(\vec{r}) \sum_\mu C_{\mu a} \xi_\mu(\vec{r}) \\
&= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \xi_\nu^*(\vec{r}) \xi_\mu(\vec{r})
\end{aligned} \tag{A.3}$$

em que

$$P_{\mu\nu} = [2 \sum_a^{N/2} C_{va}^* C_{\mu a}] \tag{A.4}$$

é definida como a *matriz densidade de carga*. Assim, dada  $\{\xi_\mu(\vec{r})\}$  a matriz  $\mathbb{P}$  especifica completamente a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$ .

Podemos definir o número de elétrons associados a um determinado átomo ou núcleo numa molécula fazendo a análise da população atômica. Da integral de (A.1),

$$N = 2 \sum_a^{N/2} \int d\vec{r} |\psi_a(\vec{r})|^2 \tag{A.5}$$

ou seja, o número total de elétrons está dividido em dois elétrons por orbital molecular e usando (A.2),

$$N = \sum_\mu \sum_\nu P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_\mu (\mathbb{PS})_{\mu\mu} = tr(\mathbb{PS}) \tag{A.6}$$

O termo  $(\mathbb{PS})_{\mu\mu}$  pode ser interpretado como o número de elétrons associado ao orbital  $\xi_\mu$ . Esta é conhecida como a população atômica de Mulliken que usamos nesta tese ( embora não seja a única maneira de se fazer a análise de população ).<sup>4</sup> Em (A.6),  $S_{\mu\nu} = \int \xi_\mu(\vec{r}) \xi_\nu^*(\vec{r})$  é a *matriz de overlap* e está associada a não ortogonalidade das funções  $\xi_\mu(\vec{r})$ . Assumindo que as funções de base são centradas nos núcleos atômicos o número de elétrons correspondentes a cada átomo será obtido somando sobre todas as funções centradas neste átomo.

---

<sup>4</sup>Outra análise de população bem conhecida é a população de Löwdin [25]

## ***APÊNDICE B – Expressão para a taxa de aniquilação***

De modo geral, para um sistema de N elétrons e um pósitron, a taxa de aniquilação mediada no spin pode ser escrita como [51, 118]:

$$\Gamma = \pi\alpha^3 \sum_{n=1}^N \left\langle \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) | \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) \right\rangle \quad (\text{B.1})$$

em que  $\alpha$  é a constante de estrutura fina e  $\Gamma$  é expressa em (unidade atômica de tempo)<sup>-1</sup> ( 1 u.a. de tempo =  $\frac{\hbar^3}{me^4} = 2.42 \times 10^{-17}$  segundos ), tal que obtemos  $\pi\alpha^3 = 50.47 \text{ ns}^{-1}$ . A função  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R})$  é a função de onda normalizada que depende das coordenadas dos núcleos ( $\vec{R}$ ), dos N elétrons ( $\vec{r}_i$ ) e do pósitron ( $\vec{r}_p$ ). A constante de proporcionalidade é derivada em termos da taxa de aniquilação  $2\gamma$  e da densidade eletrônica sobre o pósitron no estado fundamental do Positrônio. Estas quantidades são calculadas exatamente à partir da “Teoria do Buraco”, de Dirac [1]<sup>1</sup> e são dadas por  $\Gamma_{P_s} = 2.0081 \text{ ns}^{-1}$  e  $\rho_{P_s} = 0.0398 a_0^{-3}$ . Assim a expressão B.1 também pode ser escrita como, em unidades de  $\text{ns}^{-1}$ ,

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \sum_{n=1}^N \left\langle \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) | \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) | \Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) \right\rangle \quad (\text{B.2})$$

Considerando a Aproximação Adiabática descrita no Capítulo 2, a função de onda total pode ser expandida em termos das funções eletrônicas previamente conhecidas da forma [15],

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{r}_p, \vec{R}) = \sum_k \phi_k(\vec{r}_i, \vec{r}) \chi_k(\vec{r}_p) \quad (\text{B.3})$$

em que os coeficientes da expansão são as funções positrônicas  $\chi_k(\vec{r}_p)$ . Usando B.3 em

<sup>1</sup>Uma descrição bem detalhada de toda a teoria pode ser vista na referência W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation*.

B.2, para um dado estado  $k$  ( em particular, neste trabalho, usamos apenas o estado fundamental ), teremos

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \left\langle \phi_k(\vec{r}_i; \vec{r}) \chi_k(\vec{r}_p) \mid \sum_{n=1}^N \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) \mid \phi_k(\vec{r}_i; \vec{r}) \chi_k(\vec{r}_p) \right\rangle \quad (\text{B.4}) \\
&= \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \int \chi_k^2(\vec{r}_p) d\vec{r}_p \sum_{n=1}^N \int \phi_k^2(\vec{r}_i; \vec{r}) \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \\
&= \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \int \chi_k^2(\vec{r}_p) d\vec{r}_p \int \rho_k(\vec{r}_1) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_p) d\vec{r}_1 \\
&= \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \int \chi_k^2(\vec{r}_p) \rho_k(\vec{r}_p) d\vec{r}_p
\end{aligned}$$

Além disso, se  $\phi_k(\vec{r}_i)$  representa a função de onda eletrônica para um estado de spin em particular, um singleto ou um tripleto, a expressão B.5 deve ser multiplicada por uma constante que leve em conta cada estado. Se tomamos o caso particular de um sistema de dois elétrons e representamos a função de onda eletrônica por  $\phi_s(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1)\phi(\vec{r}_2)[\alpha(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_2) - \alpha(\vec{r}_2)\beta(\vec{r}_1)]$  para o estado singleto e  $\phi_t(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\phi_a(\vec{r}_1)\phi_b(\vec{r}_2) - \phi_a(\vec{r}_2)\phi_b(\vec{r}_1)]\alpha(\vec{r}_1)\beta(\vec{r}_2)$  para o estado tripleto e substituímos cada uma delas em B.2 encontramos  $\Gamma_s = \frac{1}{2}\Gamma_t$ . Generalizando para um sistema de N elétrons obtemos,

$$\Gamma = \frac{1}{2^m} \frac{\Gamma_{P_s}}{\rho_{P_s}} \int \chi_k^2(\vec{r}_p) \rho_k(\vec{r}_p) d\vec{r}_p \quad (\text{B.5})$$

em que  $m = 0$  para estado tripleto e  $m = 1$  para o singleto.

## ***APÊNDICE C – Corrente incidente e corrente espalhada***

Da equação clássica podemos expressar a conservação local da densidade de carga ue atravessa uma superfície S, da forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r},t) = 0, \quad (\text{C.1})$$

neste caso, se  $\Psi(\vec{r},t)$  é a função de onda normalizada então,

$$\rho(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)|^2 \quad (\text{C.2})$$

é a densidade de probabilidade tal que a probabilidade de encontrar a partícula em um dado tempo t, em um elemento de volume  $d^3r$  localizada num ponto  $\vec{r}$  será:

$$dP(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t)d^3r \quad (\text{C.3})$$

Da equação de Schrödinger escrita na representação de coordenadas:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi(\vec{r},t) \quad (\text{C.4})$$

Tomando o complexo conjugado de C.4, lembrando que  $V(\vec{r},t)$  é real:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t) + V(\vec{r},t)\Psi^*(\vec{r},t), \quad (\text{C.5})$$

multiplicando C.5 à esquerda por  $-\Psi(\vec{r},t)$  e a C.4 por  $\Psi^*(\vec{r},t)$  e somando-as, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(\vec{r},t) + \frac{\hbar^2}{2mi} [\Psi^*(\vec{r},t)\nabla^2\Psi(\vec{r},t) - \Psi(\vec{r},t)\nabla^2\Psi^*(\vec{r},t)] = 0. \quad (\text{C.6})$$

Comparando com C.1, concluímos que



$$\vec{J}(\vec{r}, t) = \frac{1}{m} \text{Re} \left[ \Psi^*(\vec{r}, t) \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}, t) \right] \quad (\text{C.7})$$

é a densidade de corrente  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  associada à função de onda  $\Psi(\vec{r}, t)$ .

As densidades de corrente incidente e espalhada são obtidas diretamente de C.7, sem a dependência temporal neste caso, tomando as partes que representam a função de onda incidente ( na direção z ) e a função de onda espalhada da função total escrita como:

$$\Psi(\vec{r}_p) \xrightarrow{r_p \rightarrow \infty} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_p} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr_p}}{r_p} = \Psi_{inc} + \Psi_{esp}. \quad (\text{C.8})$$

Escrevendo o operador  $\nabla$  de C.7 em coordenada esféricas e usando  $\Psi_{esp}$  obtemos a corrente espalhada na região assintótica:

$$\begin{aligned} (J_{esp})_r &= \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^2} |f(\theta, \phi)|^2 \\ (J_{esp})_\theta &= \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^3} \text{Re} \left[ \frac{1}{i} f(\theta, \phi)^* \frac{\partial}{\partial \theta} f(\theta, \phi) \right] \\ (J_{esp})_\phi &= \frac{\hbar k}{\mu} \frac{1}{r^3 \sin \theta} \text{Re} \left[ \frac{1}{i} f(\theta, \phi)^* \frac{\partial}{\partial \phi} f(\theta, \phi) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Uma vez que  $r \rightarrow \infty$ ,  $(J_{esp})_\theta$  e  $(J_{esp})_\phi$  podem ser negligenciadas em comparação com  $(J_{esp})_r$ .

## ***APÊNDICE D – Teorema de Hylleraas-Undheim***

Seja  $\mathbb{M}'$  uma matriz hermitiana obtida de uma matriz  $\mathbb{M}$  por eliminação de uma linha e uma coluna. Se  $\{\lambda'_n\}$  é o conjunto de autovalores de  $\mathbb{M}'$  e  $\{\lambda_n\}$  de  $\mathbb{M}$  então,

$$\lambda_1 \leq \lambda'_1 \lambda_2 \leq \lambda'_2 \leq \dots \lambda_{N-1} \leq \lambda_N \quad (\text{D.1})$$

Esta expressão significa que nenhum dos autovalores de uma submatriz hermitiana pode ser mais negativo ( ou mais positivo ) do que os autovalores da matriz original. Suponha que uma submatriz  $\mathbb{M}$  unidimensional tenha um autovalor  $M_{11} = \lambda''_1 < 0$ . Se aumentarmos essa matriz, formando uma submatriz bidimensional  $\mathbb{M}'$ , o teorema garante que os autovalores de  $\mathbb{M}'$  são tais que

$$\lambda'_1 \leq \lambda''_1 \leq \lambda'_2 \quad (\text{D.2})$$

então  $\lambda'_1 \leq 0$  e  $\lambda'_2 \geq 0$ .

Uma elegante prova deste teorema pode ser visto em [117].

## APÊNDICE E – A correção de Buttle

Considere da definição da matriz R, equação 5.29, uma parte do somatório em que  $p = N + 1, \infty$  da forma,

$$R_c^{(N)} = \frac{1}{a} \sum_{p=N+1}^{\infty} \frac{[v_p^{(0)}(a)]^2}{[k_p^{(0)}]^2 - k^2} \quad (\text{E.1})$$

em que  $v_p^{(0)}$  e  $k_p^{(0)}$  são a soluções de ordem zero da equação 5.14. De 5.30, o termo de ordem zero de R será,

$$R^{(0)} = v_p^{(0)} \left[ a \frac{d}{dr_p} v_p^{(0)} - b v_p^{(0)} \right]_{r_p=a}^{-1} \quad (\text{E.2})$$

A E.1 então pode ser escrita como,

$$R_c^{(N)} = \left[ \frac{a}{v_p^{(0)}} \frac{d}{dr_p} v_p^{(0)} - b \right]_{r_p=a}^{-1} - \frac{1}{a} \sum_{p=1}^N \frac{[v_p^{(0)}(a)]^2}{[k_p^{(0)}]^2 - k^2} \quad (\text{E.3})$$

em que o primeiro termo são os elementos da matriz R de ordem zero obtida da solução da equação de ordem zero, equação 5.14 e o segundo somatório subtrai os primeiros N pólos que não aparecem em E.1. Assim,

$$\sum_{p=1}^{\infty} (\dots) = \sum_{p=1}^N (\dots) + \sum_{p=N+1}^{\infty} (\dots) = \sum_{p=1}^N (\dots) + R_c^{(N)} \quad (\text{E.4})$$

E usando 5.29 e E.3, concluímos que:

$$R^{(N)} = \frac{1}{a} \sum_{p=1}^N \frac{[v_p^{(N)}(a)]^2}{[k_p^{(N)}]^2 - k^2} - \frac{1}{a} \sum_{p=1}^N \frac{[v_p^{(0)}(a)]^2}{[k_p^{(0)}]^2 - k^2} + \left[ \frac{a}{v_p^{(0)}} \frac{d}{dr_p} v_p^{(0)} - b \right]_{r_p=a}^{-1} \quad (\text{E.5})$$

## ***APÊNDICE F – Trabalhos desenvolvidos no período : em ordem cronológica***

### **Trabalhos relacionados à Tese**

1. D. Assafrão, H. R. J. Walters e J. R. Mohallem, Molecular model for annihilation rates in positron complexes, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms, **491** , (2007).
2. D. Assafrão e J. R. Mohallem, Relaxed electric dipole moments and polarizabilities of polar molecules interacting with a low energy positron: H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>F and CH<sub>3</sub>Cl, submetido ao Physical Review A, (2009).
3. D. Assafrão e J. R. Mohallem, Relaxed geometries and dipole moments of positron complexes with diatomic molecules, aceito para publicação no Journal of Physics: Conference Series (2010).
4. D. Assafrão, Felipe Arretche, H. R. J. Walters e J. R. Mohallem, Adiabatic potentials for positron scattering from noble gases, em preparação.

### **Trabalhos em colaboração**

1. D. Assafrão e J. R. Mohallem, The isotopic dipole moment of HDO. Journal of Physics. B, Atomic, Molecular and Optical Physics, **40** , F85-F91 (2007).
2. J. R. Mohallem, Thiago de O. Coura, Leonardo G. Diniz, Gustavo de Castro, D. Assafrão e Thomas Heine, Adiabatic Corrections to Density Functional Theory Energies and Wave Functions. Journal of Physical Chemistry. A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment and General Theory, **112**, 8896 (2008).
3. M. McGovern, D. Assafrão, J. R. Mohallem, Colm T. Whelan, H. R. J. Walters. Differential and total cross sections for antiproton-impact ionization of atomic hydrogen and helium. Physical Review. A, **79**, 042707 (2009).

## *Bibliografia*

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. **26**, 361 (1930)
- [2] C. D. Anderson, Phys. Rev. **43**, 491 (1933).
- [3] M. MacManus, U. Nestle, K. E. Rosenzweig, I. Carrio, C. Messa, O. Belohlavek, M. Danna, T. Inoue, E. Deniaud-Alexandre, S. Schipani, N. Watanabe, M. Dondi e B. Jeremic, Radiotherapy and Oncology, **91** , 85 (2009)
- [4] J. Mitroy, M. W. J. Bromley e G. G. Ryzhikh, J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys. **35** , R81 (2002)
- [5] Y. C. Jean, P.E. Mallon e D. M. Schrader, *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry* Editora World Scientific (2003)
- [6] A. P. Jr Mills, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **192** , 107 (2002)
- [7] R. G. Greaves e C. M. Surko *Non-Neutral Plasma Physics IV, Practical Limits on Positron Accumulation and the Creation of Electron-positron Plasmas*, Editores: F Andereg, L. Schweikhard e C. Driscoll (New York: AIP), página 10 e referências citadas.
- [8] G. Weidenspointner, G. Skinner, P. Jean, J. Knodlseder, P. von Ballmoos, G. Bignami, R. Diehl, A. W. Strong, B. Cordier, S. Schanne, C. Winkle, Nature, **451**, 159 (2008).
- [9] J. C. Higdon, R. E. Lingenfelter, R. E. Rothschild, Astrophysical Journal, **698**, 350 (2009)
- [10] J. R. Mohallem, J. Mol. Struct. THEOCHEM **709** , 11 (2004)
- [11] N. H. Morgon e K. Coutinho (Editores), *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* , Editora Livraria da Física, capítulo 8, página 285 (2007)
- [12] D. Assafrão e J. R. Mohallem, J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys. **40** , F1 (2007)
- [13] J. R. Mohallem, C. P. Gonçalves e T. Moreira , Chem. Phys. Lett. **406**, 371 (2005).
- [14] C. P. Gonçalves e J. R. Mohallem, J. Comp. Chem. **25** , 1736 (2004)
- [15] J. R. Mohallem, F. Rolim e C. P. Gonçalves, J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys. **37** , 1045 (2004)
- [16] J. R. Mohallem e F. Rolim, Radiation Physics and Chemistry **76**, 96 (2005).

- 
- [17] M. Born e R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84**, 457 (1927).
- [18] J. R. Mohallem, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **32**, 3805 (1999).
- [19] M. Born e K. Huang, *Dynamical Theory of Cristal Lattices*, Editora Oxford University Press, New York (1956).
- [20] R. T. Pack e J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.* **49**, 4009 (1968).
- [21] H. A. Bethe e E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One-and-Two-Electron Systems*, Editora Springer, Berlin (1957).
- [22] "General Atomic and Molecular Electronic Structure System", veja site <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
- [23] "Density of Montr el", deMon2k (2006), veja site <http://www.demon-software.com/program.html>
- [24] *Dalton, a molecular electronic structure program*, Release 2.0 (2005), veja site <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
- [25] A. Szabo e N. S. Ostlund *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Editora Dover Publications, Inc, Mineola, New York (1996).
- [26] J. A. Wheeler, *Annals of the New York Academy of Sciences* **68**, 278 (1946).
- [27] E. A. Hylleraas e A. Ore, *Phys. Rev.* **71**, 493 (1947)
- [28] A. Ore, *Phys. Rev.* **83**, 665 (1951)
- [29] D. M. Schrader, F. M. Jacobsen, N. P. Frandsen e U. Mikkelsen, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 57 (1992)
- [30] D. B. Cassidy e A. P. Mills Jr., *Nature* **449**, 195 (2007)
- [31] R. J. Drachman, Y. K. Ho e S. K. Houston, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **9**, L199 (1976)
- [32] G. G. Ryzhikh e J. Mitroy, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **31**, 3465 (1998).
- [33] J. Mitroy e G. G. Ryzhikh, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **32**, L621 (1999).
- [34] J. Mitroy e G. G. Ryzhikh, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **34**, 2001 (2001).
- [35] D. Bressanini, M. Mella e G. Morosi, *J. Chem. Phys.* **108**, 4756 (1998).
- [36] D. Bressanini, M. Mella e G. Morosi, *Phys. Rev. A* **57**, 1678 (1998).
- [37] R. A. Ferrel, *Rev. Mod. Phys.* **28**, 308 (1956)
- [38] J. Mitroy, M. W. J. Bromley e G. G. Ryzhikh, *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*, Editora Kluwer, Holanda, capítulo 12 (2001).
- [39] M. W. J. Bromley e J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **73**, 032507 (2006).
-

- 
- [40] C. M. Surko and F. A. Gianturco (Editores), *New Directions in Antimatter Chemistry and Physics*, capítulo 22, Editora Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001).
- [41] G. F. Gribakin e J. Ludlow, *Phys. Rev. A* **70**, 032720 (2004)
- [42] P. V. Reeth, J. W. Humbertson, K. Iwata, R. G. Greaves e C. M. Surko, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **29**, L465 (1996).
- [43] R. P. McEachran, A. D. Stauffer e L. E. Campbell, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **13**, 1281 (1980) e referências citadas.
- [44] G. Coleman, T. C. Griffith, G. R. Heyland e T. L. Killeen, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **8**, 1734 (1975).
- [45] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle e C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **51**, 473 (1995).
- [46] M. T. N. Varella, C. R. C. deCarvalho e M. A. P. Lima, *Nucl. Instrum. Methods B* **192**, 225 (2002).
- [47] F. A. Gianturco e T. Mukherjee, *Nucl. Instrum. Methods B* **171**, 17 (2000).
- [48] F. Rolim, J. P. Braga e J. R. Mohallem, *Chem. Phys. Lett.* **332**, 139 (2000).
- [49] K. Strasburger e M. Wolcyrz, *Acta Phys. Polonica* **113**, 1533 (2008).
- [50] M. Aubert-Frécon, G. Hadinger e S. Ya Umanskii, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.* **27**, 4453 (1994).
- [51] S. M. Neamtan, G. Darewych e G. Oczkowski, *Phys. Rev.* **126**, 193 (1962).
- [52] J. R. Mohallem, Tese de doutoramento, Universidade de São Paulo, (1987).
- [53] C. C. Marston e G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **91**, 3571 (1989).
- [54] M. W. Bromley e J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **65**, 012505 (2001).
- [55] J. Usukura, K. Varga e Y. Suzuki, *Phys. Rev. A* **58**, 1918 (1998).
- [56] S. L. Saito, *J. Chem. Phys.* **118**, 1714 (2003).
- [57] M. W. Bromley e J. Mitroy, *Phys. Rev. A* **75**, 042506 (2007).
- [58] L. D. Barnes, S. J. Gilbert e C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **67**, 032607 (2003).
- [59] G. F. Gribakin, *Phys. Rev. A*, **61**, 022720 (2000).
- [60] G. F. Gribakin, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.*, **38**, R57 (2005).
- [61] K. Strasburger, *J. Chem. Phys.* **114**, 615 (2001).
- [62] H. A. Kurtz e K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **75**, 1876 (1981).
- [63] M. Mella, G. Morosi, D. Bressanini e S. Elli, *J. Chem. Phys.* **113**, 6154 (2000).
-

- [64] D. Bressanini, M. Mella e G. Morosi, *J. Chem. Phys.* **109** , 1716 (1998).
- [65] J. A. Young e C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **78** , 032702 (2008).
- [66] K. P. Huber e G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Spectroscopy: Constants of Diatomic Molecules* Editora Van Nostrand Reinhold, Priceton (1979).
- [67] Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase, NIST (National Institute of Standards and Technology).
- [68] R. Wallis, *J. Mol. Spec.* **4**, 51 (1960).
- [69] J. E. Turner e V. E. Andreson, *Phys. Rev.* **174** , 81 (1968).
- [70] J. E. Turner, *Am. J. Phys.* **45** , 758 (1977).
- [71] M. Tachikawa, R. J. Buenker e M. Kimura, *J. Chem. Phys.* **119** , 5005 (2003).
- [72] R. J. Buenker, H. P. Liebermann, V. Melnikov, M. Tachikawa, L. Pichl e M. Kimura, *J. Phys. Chem.* **109** ,5956 (2005).
- [73] R. J. Buenker, H. P. Liebermann, L. Pichl, M. Tachikawa e M. Kimura, *J. Chem. Phys.* **126** ,104305 (2007).
- [74] T. H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.* **90** ,1007 (1989).
- [75] escrita por D. Feller, não oficial.
- [76] A. Schafer, H. Born e R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992); D. Feller. E. D. Glendening, D. E. Woon e M. W. Feyereisen, *J. Chem. Phys.* **103**, 3526 (1995).
- [77] M. Mella, D. Bressanini e G. Morosi, *J. Chem. Phys.* **114** ,10579 (2001).
- [78] H. P. Cheng e J. L. Krause, *J. Chem. Phys.* **107**, 8461 (1997).
- [79] D. G. Costello, D. E. Groce, D. F. Herring e J. W. McGowan, *Can. J. Phys.* **50**, 23 (1972).
- [80] C. Ramsauer, *Ann. Phys. (Leipzig)* **64**, 513 (1921).
- [81] J. S. Townsend e V. A. Bailey, *Philos. Mag.* **43**, 593 (1922).
- [82] T. S. Stein e W. E. Kauppila, *Adv. Atom. Mol. Phys.* **18**, 53 (1982).
- [83] P. G. Coleman e J. D. McNutt, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1130 (1979).
- [84] W. E. Kauppila, T. S. Stein, J. H. Smart, M. S. Dababneh, Y. K. Ho, J. P. Downing e V. Pol, *Phys. Rev. A* **24**, 725 (1981).
- [85] K. Floeder, P. Höner, W. Raith, A. Schwab, G. Sinapius e G. Spicher, *Phys. Rev. Lett.* **60** , 2363 (1988).
- [86] G. Gabrielse, N. S. Bowden, P. Oxley, A. Speck, C. H. Storry, J. N. Tan, M. Wesels, D. Grzonka, W. Oelert, G. Schepers, T. Seifzick, J. Walz, H. Pittner, T. W. Hänsch e E. A. Hessels, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 213401 (2002).
-



- [87] G. Gabrielse, N. S. Bowden, P. Oxley, A. Speck, C. H. Storry, J. N. Tan, M. Wessels, D. Grzonka, W. Oelert, G. Schepers, T. Seifick, J. Walz, H. Pittner, T. W. Hänsch e E. A. Hessels, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 233401 (2002).
- [88] G. P. Karwas, D. Pliszka, A. Zecca e R. S. Brusa, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **240**, 666 (2005).
- [89] F. Arretche, R. F. da Costa, S. d'A. Sanchez, A. N. S. Hisi, E. M. de Oliveira, M. T. do N. Varella e M. A. P. Lima, *Nucl. Instrum. Methods B* **247**, 13 (2006).
- [90] H. R. J. Walters, A. A. Kernoghan, M. T. Mcalinden e C. P. Campbell, *PRAMANA, Journal of Physics* **50** 573 (1998).
- [91] C. P. Campbell, M. T. McAlinden, A. A. Kernoghan e H. R. J. Walters, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **143**, 41 (1998).
- [92] B. K. Elza, T. L. Gibson, M. A. Morrinson e B. C. Saha, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys* **22**, 113 (1989).
- [93] F. A. Gianturco, A. Jain e J. A. Rodriguez-Ruiz, *Phys. Rev. A* **48**, 4321 (1993).
- [94] P. G. Burke e W. D. Robb, *Adv. At. Mol. Phys.* **11**, 143 (1975).
- [95] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Editora A Wiley-Interscience Publication, volume 2, capítulo 8 (1977).
- [96] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **70**, 606 (1946).
- [97] E. P. Wigner e L. Eisenbud, *Phys. Rev.* **72**, 29 (1947).
- [98] A. A. Kernoghan, *Positron Scattering by Atomic Hydrogen and the Alkali Metals*, Tese de Doutorado, Centre for Theoretical Atomic, Molecular and Optical Physics, Queen's University of Belfast, Belfast, Irlanda do Norte (1996) e referências citadas.
- [99] P. J. A. Buttle, *Phys. Rev.* **160**,719 (1967).
- [100] L. S. Rodberg e R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Editora Academic Press, New York (1967).
- [101] E. Clementi e C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14**, 177 (1974).
- [102] H. Wu, I. Bray, D. Fursa e A. T. Stelbovics, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.***37**, L1 (2004).
- [103] P. G. Coleman, T. C. Griffith, G. R. Heyland e T. R. Twomey, *App. Phys.* **11**, 321 (1976).
- [104] J. P. Sullivan, C. Makochekanwa, A. Jones, P.Caradonna e S. J. Buckman, *J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.***41**, 081001 (2008).
- [105] J. P. Sullivan, A. Jones, P.Caradonna, C. Makochekanwa, e S. J. Buckman, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266**, 384 (2008).
-

- 
- [106] P. G. Coleman, J. D. McNutt, L. M. Diana e J. R. Burciaga, *Phys. Rev. A* **20**, 145 (1979).
- [107] M. Charlton, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 737 (1985).
- [108] L. Dou, W. E. Kauppila, C. K. Kwan, D. Przybyla e T. S. Stein, *Hyperfine Interactions* **89**, 143 (1994).
- [109] R. P. McEachram, A. G. Ryman e A. D. Stauffer, *J. Phys. B* **11**, 551 (1978).
- [110] H. Nakanishi e D. M. Schrader, *Phys. Rev. A* **34**, 1823 (1986).
- [111] F. W. Byron Jr. e C. J. Joachain, *Phys. Rev. A* **15**, 128 (1977).
- [112] R. P. McEachram, A. G. Ryman e A. D. Stauffer, *J. Phys. B* **12**, 1031 (1979).
- [113] D. M. Schrader, *Phys. Rev. A* **20**, 918 (1979).
- [114] P. G. Coleman, J. D. McNutt, L. M. Diana e J. T. Hutton, *Phys. Rev. A* **22**, 2290 (1980).
- [115] M. W. J. Bromley, M. A. P. Lima e G. Laricchia, *Physica Scripta* **74**, C37 (2006) e referências ai citadas.
- [116] C.C.J.Roothan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
- [117] R. G. Newton, *Scattering Theory of Waves and Particles*, Editora Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [118] C. F. Lebeda e D. M. Schrader, *Phys. Rev.* **178**, 24 (1969).
-