



Universidade Federal do Espírito Santo
Centro de Ciências Exatas - CCE
Departamento de Física - DFIS

Monografia de Final de Curso

**Espalhamento de Póstron por
Átomos e Moléculas: Aplicação ao
Átomo de He e a Molécula de H₂.**

Autor: Ivan Meloti Capucho

Orientador: Prof^a. Dr^a. Denise da Costa Assafrão de Lima

**Vitória
2013**

Ivan Meloti Capucho

Espalhamento de Póstron por Átomos e Moléculas: Aplicação ao Átomo de He e a Molécula de H₂.

Monografia apresentada ao Curso de Física Bacharelado do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise da Costa Assafrão de Lima

**Vitória
2013**

Ivan Meloti Capucho

Espalhamento de Pósitron por Átomos e Moléculas: Aplicação ao Átomo de He e a Molécula de H₂.

Monografia apresentada ao Curso de Física Bacharelado do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Aprovada em 30 de Abril de 2013

COMISSÃO EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise da Costa Assafrão de Lima
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Antônio Canal Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos
Universidade Federal do Espírito Santo

Agradecimentos

À Deus.

À Prof^a Denise pela orientação desta monografia, por ter me aceitado como seu aluno de iniciação científica por dois anos, pelo convívio sempre agradável e por ter me ajudado na minha formação profissional.

Aos meus pais, Deusemar e Margarida, pelo amor e carinho, sempre me apoiando nas minhas decisões e me dando força para continuar nas minhas conquistas. À minha irmã Juliana e ao meu cunhado Juliano pelo incentivo. À minha namorada Jeanne pela compreensão e pelo apoio e carinho. E às minhas tias Guiomar e Chica, por me adotarem como um filho sempre cuidando de mim.

Aos meus amigos da faculdade, Hamilton, Àlefe, Rodrigo, Allyson, Daniel e Carlos Henrique pelos momentos de descontração, pela parceria e pela cooperação nos estudos até o fim do curso. Aos meus amigos da minha cidade natal, Thiago, Pedro, Rafael, Tamiris, Camila, Jardel, Magno e Afonso pelos momentos alegres em alguns finais de semana que essa galera se juntava.

Por fim, agradeço a todos os meus professores que me ajudaram a obter conhecimento para ser um bom profissional.

RESUMO

O espalhamento de pósitron por átomos e moléculas tem chamado a atenção da comunidade científica devido a divergência entre resultados teóricos e experimentais e pela necessidade de se entender a dinâmica de interação de matéria e anti-matéria. Recentemente foi desenvolvida em nosso grupo uma metodologia que inclui a massa nuclear nos cálculos de estrutura eletrônica e todos os efeitos decorrentes da massa finita são incorporados na solução da Hamiltoniana Eletrônica tornando possível o estudo de diferentes propriedades. Esta nova metodologia é chamada de Correção de Massa Nuclear Finita (do inglês, FNMC), e pode ser entendida como uma generalização da Aproximação de Born-Oppenheimer (BO) [35]. Neste trabalho propomos a construção das superfícies de energia potencial para a interação de pósitron com o átomo de He, considerando os estados singleto e tripleto e com a molécula de H₂ para a obtenção das seções de choque de espalhamento elástico e inelástico.

ABSTRACT

The positron scattering by atoms and molecules has attracted the attention of scientific community because of the divergence between theoretical results and experimental and by the need to understand the dynamics of interaction between matter and anti-matter. Recently we developed a methodology that includes nuclear mass in electronic structure calculations and all the effects caused by the finite mass are incorporated in the solution of the Electronic Hamiltonian making it possible to study different properties. This new methodology is called Finite Nuclear Mass Correction (FNMC), and it can be understood as a generalization of the Born-Oppenheimer approximation (BO) [35]. In this work we propose the construction of the potential energy surface for the positron interaction with He atom, considering singlet and triplet states and the molecule H_2 to obtain the cross sections for elastic scattering and inelastic.

Sumário

1	Introdução	1
2	O Pósitron	3
2.1	Evidência Teórica e Experimental	3
2.2	Positrônio (Ps)	5
2.3	Outras Antipartículas	6
2.4	Aplicações	8
2.4.1	PET	8
2.4.2	Astrofísica	10
2.4.3	O pósitron como uma sonda	11
2.4.4	Estados ligados	12
2.4.5	Estados Ressonantes	14
2.4.6	Espalhamento	15
2.4.7	Como Produzir Feixes de Pósitron	16
2.5	Motivação	17
3	Metodologia	19
3.1	Obtendo as Superfícies de Energia Potencial	19
3.2	Espalhamento por um potencial	24
3.3	Aproximação de Born	26
3.3.1	A Primeira Aproximação de Born	28
4	Resultados	30
4.1	Sistema e^+He	30
4.2	Sistema e^+H_2	37
5	Conclusão e Perspectivas	44
A	Hartree-Fock (HF)	50
A.0.1	Aproximação de Hartree	51
A.0.2	Determinantes de Slater	51
A.0.3	Método de Hartree-Fock	52

A.0.4	Método de Hartree-Fock Roothaan	54
B	Interação de Configuração (CI)	57
B.0.5	A Energia de Correção	60
C	Programa para calcular a seção de choque	61

Lista de Figuras

2.1	(a) Estados de energia para um elétron livre segundo a equação de Dirac. (b) Excitar um elétron de um estado de energia negativa até um estado com energia positiva corresponde a produzir um par elétron-pósitron. (c) O salto de um elétron do estado $E > 0$ para o estado $E < 0$ corresponde a aniquilação do par elétron-pósitron. A figura foi adaptada da referência [8].	4
2.2	Fotografia do traço mostrando pela primeira vez a existência do anti-elétron que hoje chamamos de pósitron. A figura foi retirada da referência [2].	5
2.3	Um elétron e um pósitron orbitando em torno de um centro de massa comum. Este composto é conhecido como Positrônio. A figura foi retirada da referência [10].	6
2.4	Esquema que representa a formação do Hidrogênio e do Antihidrogênio. A figura foi retirada da referência [18].	7
2.5	O princípio do método da PET scan. A figura foi retirada da referência [21].	8
2.6	Áreas de decréscimo metabólico em DA. A cor vermelha na figura representa o fluxo sanguíneo e mostra reduções do metabolismo da glicose nas regiões do córtex cerebral e lobo temporal. A figura foi retirada da referência [22].	9
2.7	FDG-PET parte superior. IMP-SPECT parte inferior. A cor vermelha representa o fluxo sanguíneo, a cor amarela mostra uma atividade metabólica mais alta e a cor azul representa baixa atividade metabólica, o círculo é a região occipital. A figura foi retirada da referência [22].	9
2.8	Um mapa do céu de aniquilação elétron-pósitron na linha 511 keV, com a distribuição no céu de LMXBs (<i>low-mass X-ray binaries</i>) rígidos. (a) O mapa de linhas 511 keV. A região contornada com um azul mais intenso é devido a assimetria distinta no fluxo a partir do interior do disco; contornos correspondem aos níveis de intensidade 1×10^{-3} e 10^{-2} fótons $Cm^{-2}s^{-1}$. (b) distribuição no céu das LMXBs rígidas detectado em energias acima de 20 keV com INTEGRAL, mostrando a semelhança com o da linha de aniquilação 511-keV [23]. A figura foi retirada da referência [23].	11

2.9	Diagrama esquemático da armadilha de pósitrons de 21 células, mostrando três bancos de 7 células em um arranjo HCP. A figura modificada da referência [26].	12
2.10	Potencial estático, dada a interação do pósitron com um campo eletrostático. A figura foi modificada da referência [29].	13
2.11	Potencial de polarização, interação adicional atraente entre o pósitron e o átomo. Figura modificada da referência [29].	13
2.12	Ligação do pósitron com um dos elétrons do átomo formando um Ps. A figura foi modificada da referência [29].	13
2.13	O gráfico mostra a seção de choque para o espalhamento de e^+ por H_2 para diferentes valores da energia do e^+ incidente. É nítida a não concordância entre os dados experimentais no limite de baixas energias. A figura foi retirada da referência [38].	16
2.14	Esquema de como se produz um feixe de pósitrons. A figura foi modificada da referência [39].	17
3.1	Esquema representando o espalhamento de partículas por um potencial $V(\vec{r})$	24
4.1	Resultados obtidos neste trabalho da energia potencial para o estado fundamental e primeiros estados excitados do sistema e^+He no estado singleto utilizando a base DZP-2012-Sapporo.	30
4.2	Resultados obtidos neste trabalho da população do estado fundamental e dos dois primeiros estados excitados do sistema e^+He com a base DZP-2012-Sapporo. As curvas de cor azul e preto representam a população dos elétrons sobre o hélio e o pósitron respectivamente.	31
4.3	Resultados obtidos neste trabalho da densidade eletrônica do estado fundamental (cor preto) e os dos dois primeiros estados excitados (primeiro cor azul e segundo cor vermelha) do elétron sobre o pósitron com a base DZP-2012-Sapporo.	32
4.4	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+He , Com energia 5 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [47]	33
4.5	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+He , Com energia 10 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [47].	34
4.6	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+He , Com energia 15 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [47].	34

4.7	Seção de choque integral ou total para o sistema e^+He para o estado fundamental. Nosso trabalho comparado a três resultados experimentais: Kazuaki [48], Karwasz [49] e Detroid group [50] [51].	36
4.8	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental (cor azul) e para o primeiro estado excitado (cor vermelha) do sistema e^+He , com energia 17,8 eV. A figura do lado direito foi ampliada (entre os ângulos 170 e 180 graus) para mostrar que o primeiro estado excitado está acima do estado fundamental.	36
4.9	Resultados obtidos neste trabalho da energia potencial do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação e^+H_2 no estado singleto com a base DZP-2012-Sapporo.	37
4.10	Ampliação da figura (4.9) para mostrar que os estados são desacoplados e que as energias não se cruzam.	38
4.11	Resultados obtidos neste trabalho para a população do estado fundamental e os dos dois primeiros estados excitados do sistema e^+H_2 com a base DZP-2012-Sapporo. As curvas de cor azul e preto representam a população de elétrons sobre o hidrogênio e o pósitron respectivamente.	38
4.12	Resultados obtidos neste trabalho da densidade do estado fundamental (cor preto) e os dos dois primeiros estados excitados (primeiro cor azul e segundo cor vermelha) do elétron sobre pósitron com a base DZP-2012-Sapporo.	39
4.13	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para energia 0,5 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [52]	40
4.14	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para energia 4,5 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho teórico da referência [53]	41
4.15	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para energia 6,9 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho teórico da referência [53]	41
4.16	Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para as energias 15, 20, 25 e 30 eV.	42
4.17	Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com molécula de H_2 no estado fundamental. Comparação com os dados de Arretche, que utiliza a primeira aproximação de Born (do inglês FBA)[54] e com os experimentais Sullivan e colaboradores [55].	43
B.1	Configuração mono-excitada. Figura retirada da referência[41].	58

Lista de Tabelas

4.1	Resultados calculados neste trabalho até o oitavo estado excitado que mostram os canais de espalhamento que podem ocorrer devido a aproximação do pósitron com o átomo de hélio.	32
4.2	Resultados calculados neste trabalho até o terceiro estado excitado que mostram os canais de espalhamento que podem ocorrer devido a aproximação do pósitron com a molécula de H ₂	39

Capítulo 1

Introdução

O pósitron (e^+) é uma partícula com a mesma massa do elétron porém, carregada positivamente. É a chamada antipartícula do elétron e foi prevista por Paul A. M. Dirac em 1928 [1] ao desenvolver a chamada teoria de buracos. Em 1932, Carl D. Anderson através de fotografias de trajetórias de raios cósmicos na presença de um campo magnético [2] observou que havia uma partícula de mesma massa do elétron mas que deveria possuir uma carga contrária devido as deflexões das trajetórias das partículas. Esta foi a primeira evidência experimental da descoberta do pósitron e rendeu a Carl Anderson o prêmio nobel em 1936.

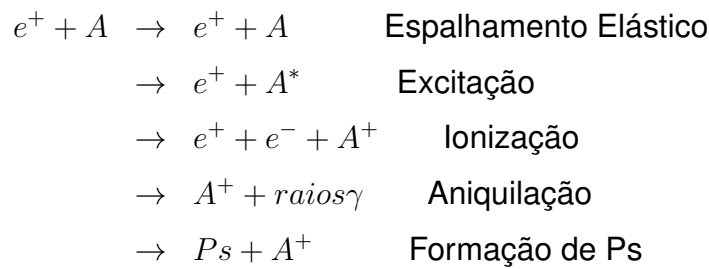
Do ponto de vista experimental, a emissão de pósitron ocorre devido a elevada instabilidade de elementos químicos como o Carbono-11, Nitrogênio-13, Oxigênio-15 e Flúor-18. Esse processo ocorre no que denominamos decaimento beta positivo que pode ocorrer quando a diferença entre a massa atômica do átomo original e a massa atômica do átomo final for maior do que duas vezes a massa do elétron. Quando o núcleo emite um pósitron, um próton do núcleo transforma-se em um nêutron, um pósitron e um neutrino [3].

O pósitron já desempenha papel chave em diversas aplicações científicas e tecnológicas. Podemos citar, por exemplo, a PET (*Positron Emission Tomography*) [4] que é um exame não invasivo, ou seja, não traz riscos ao paciente. Esta nova técnica é eficaz em diagnóstico por imagem e é usada principalmente para diagnosticar o câncer. Em Astrofísica, podemos citar os recentes avanços na descoberta das distribuições de pósitron em nossa Galáxia [5] assim como sua propagação e aniquilação no meio interestelar [6].

Quando estudamos a interação do pósitron com um átomo ou uma molécula os seguintes processos são possíveis de ocorrer: Espalhamento Elástico e Inelástico. No espalhamento elástico há conservação de energia e momento, enquanto no espalhamento inelástico somente a energia não se conserva. Excitação, ionização do alvo, aniquilação e formação de Ps (o par elétron-pósitron) são exemplos de processos inelásticos. Os dois primeiros também ocorrem em colisões de elétrons e íons com

átomos e moléculas, porém a formação de Ps e a aniquilação são exclusivos da interação com e^+ o que torna este projétil ainda mais interessante. Podemos citar ainda a formação de estados ligados de e^+ com átomos e moléculas formando os compostos positrônicos quase-estáveis.

O esquema abaixo mostra os possíveis canais de interação quando um e^+ é espalhado por um átomo ou molécula (A).



O uso de pósitron em trabalhos experimentais era muito limitado pela dificuldade de se criar um feixe intenso o suficiente para realizar os experimentos. Hoje já possuímos o domínio da tecnologia envolvendo e^+ e matéria, mas muitas questões fundamentais ainda permanecem, como a divergência entre teoria e experimento no estudo do espalhamento de e^+ por alvos simples. É o caso da molécula de H_2 e o átomo de He [7]. Se tratamos de moléculas diatômicas heteronucleares, por exemplo, na molécula de HD em que conservamos o número de partículas mas introduzimos uma assimetria na massa nuclear pela substituição de um Hidrogênio por um Deutério, as divergências entre teoria e experimento se tornam ainda maiores.

O objetivo desta monografia é obter as curvas de energia potencial para os sistemas e^+He e e^+H_2 e em seguida, obter as seções de choques para tais sistemas. Este trabalho foi dividido em quatro capítulos. O capítulo 2, trata de uma descrição sobre o pósitron, quando foi descoberto, sobre a formação do positrônio e suas diversas aplicações. No capítulo 3, iremos aplicar uma nova metodologia pós Born-Oppenheimer (BO) e baseada na Aproximação Adiabática para estudar os processos de interação de e^+ com o átomo de He e com pequenas moléculas como a molécula de H_2 para a obtenção dos potenciais de interação [35]. Ainda neste capítulo descrevemos a metodologia sobre o espalhamento por um potencial. No capítulo 4, apresentaremos os resultados obtidos das seções de choques, curvas potenciais e os canais de espalhamento. E por último, descreveremos as conclusões, discussões e perspectivas desta monografia.

Capítulo 2

O Pósitron

2.1 Evidência Teórica e Experimental

Pósitron (também conhecido como a antipartícula do elétron) possui as mesmas propriedades do elétron exceto por uma diferença, sua carga é positiva. A primeira evidência teórica foi dada por Paul A. M. Dirac em 1928 ao criar a denominada Teoria de Buracos. Dirac propôs a seguinte equação:

$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\psi - mc^2\psi = 0$$

onde $\mu = t, x, y, z$ e $\psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}$

Para partículas livres ele obteve dois tipos de solução:

$$\psi_A(t) = \exp(-i\frac{mc^2}{\hbar}t)\psi_A(0); E = mc^2$$

$$\psi_B(t) = \exp(-i\frac{mc^2}{\hbar}t)\psi_B(0); E = -mc^2$$

Uma característica da equação de Dirac é que, por exemplo, para um elétron livre ela previa estados de energia maiores e menores do que a energia de repouso $\pm m_e c^2$. A interpretação de Dirac afirmava que todos os estados com energias menores do que zero estavam preenchidos com elétrons que por alguma razão não eram observados. Então, entrava em vigor o princípio de exclusão de Pauli (que proibia a transição para um estado que já estivesse ocupado).

Suponha que um elétron esteja no estado de energia negativa e absorva um fóton com energia maior do que $2m_e c^2$, ele se excita e passa para o estado positivo. Dessa forma aparece um buraco no estado de energia negativa; este atua como uma carga

positiva tornando-se agora observável. Neste caso, o buraco no estado de energia negativa é o pósitron, e o resultado disso é a criação de um par elétron-pósitron.

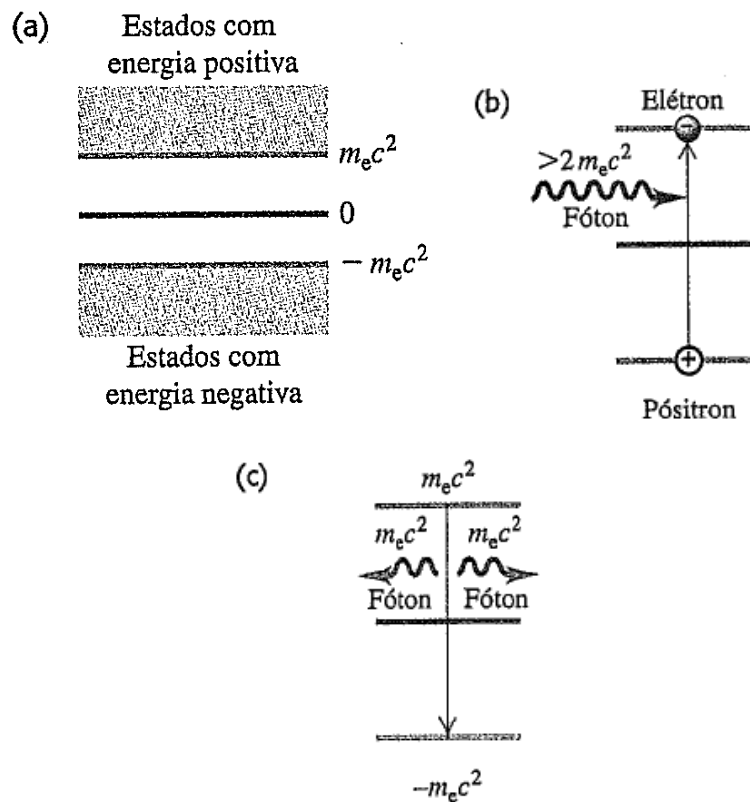


Figura 2.1: (a) Estados de energia para um elétron livre segundo a equação de Dirac. (b) Excitar um elétron de um estado de energia negativa até um estado com energia positiva corresponde a produzir um par elétron-pósitron. (c) O salto de um elétron do estado $E > 0$ para o estado $E < 0$ corresponde a aniquilação do par elétron-pósitron. A figura foi adaptada da referência [8].

Agora, quando o elétron está no estado de energia positiva e salta para o buraco o par elétron-pósitron aniquila e emite um fóton. Portanto, a teoria de Dirac conclui que tal como os fótons, os elétrons podem ser criados e destruídos, assim como para todas as partículas fundamentais [8].

A evidência experimental de existir o pósitron foi apresentada por Carl D. Anderson em 1932, durante uma análise das faixas deixadas por raios cósmicos em uma câmara de nuvens (câmara com interior saturado de vapor d'água, usado para deixar visível os traços deixados por partículas carregadas [9]). Esta câmara de nuvens está imersa em um campo magnético perpendicular ao plano da fotografia, figura (2.2). A partícula passa por uma placa fina de chumbo (de aproximadamente 6 mm) que está imersa na câmara de nuvens.

Em seu trabalho publicado em 1933, Anderson escreveu: “Até esta data, a partir de um grupo de 1300 fotografias de raios cósmicos, apenas 15 destas mostram partículas positivas penetrando na placa de chumbo, das quais nenhuma pode ser atribuída

à uma partícula com uma massa tão grande como a de um próton, assim estabelecendo a existência de uma partícula positiva de carga unitária e de massa pequena comparada a de um próton...” [2]

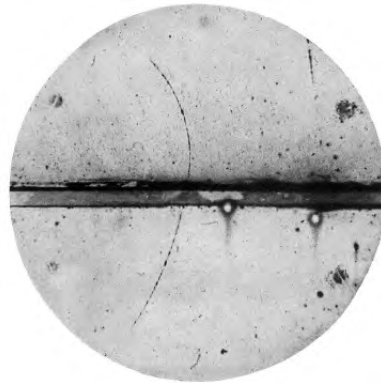


Figura 2.2: Fotografia do traço mostrando pela primeira vez a existência do anti-elétron que hoje chamamos de pósitron. A figura foi retirada da referência [2]

Quando Anderson analisava as faixas das trajetórias dos elétrons ele percebia que as elas eram curvas e em direções opostas. A curvatura do traço na parte de cima da placa era maior do que a de baixo, isto mostra que a velocidade na parte de baixo era maior do que na parte superior da placa de chumbo, olhar a figura 2.2. Portanto, a partícula deve se mover de baixo para cima caso contrário, ela não teria energia suficiente para atravessar a placa. A partir da curvatura e da espessura da faixa, Anderson foi capaz de mostrar que a massa da partícula era aproximadamente a do elétron, e de acordo com a direção do campo magnético e da velocidade ele foi capaz de mostrar que a carga era positiva. Assim, ele denominou esta partícula de pósitron.

2.2 Positrônio (Ps)

O Positrônio (Ps) é um composto instável formado por um elétron juntamente com a sua anti-partícula. As primeiras evidências de estado ligado de elétron-pósitron foram feitas por A. E. Ruark [11] em 1945:

“Em 1937 eu percebi a idéia de que um átomo instável composto de um pósitron e um elétron podia existir em quantidades suficientes para a detecção espectroscópica. O espectro de positrônio teria linhas em comprimentos de onda duas vezes maiores do que as linhas de hidrogênio...”

Se compararmos os níveis de energia entre esses dois compostos, temos que a massa do positrônio é menor, no que resulta que as frequências associadas com as linhas espectrais são duas vezes maiores do que as do átomo de hidrogênio. A descoberta experimental do Ps ocorreu em 1951 por Deutsch [12].

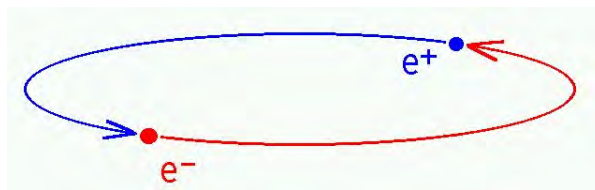
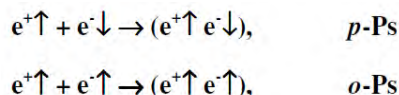


Figura 2.3: Um elétron e um pósitron orbitando em torno de um centro de massa comum. Este composto é conhecido como Positrônio. A figura foi retirada da referência [10].

O positrônio pode ser formado em dois estados. O primeiro é quando os spins envolvidos são antiparalelos, ou seja, estão no estado singleto. Este é denominado para-Positrônio (p-Ps). O segundo é quando os spins são paralelos e estão no estado tripleto, sendo chamado de orto-Positrônio (o-Ps). O esquema abaixo mostra o processo de formação do p-Ps e o-Ps.



A probabilidade de ocorrer o-Ps é três vezes maior do que o p-Ps, pois o o-Ps possui três possíveis números quânticos magnéticos ($m = -1, 0, 1$), enquanto que o p-Ps possui só ($m=0$). O estado tripleto no vácuo tem um tempo de meia vida de 142 ns, enquanto que no estado singleto temos um tempo de vida média de 0.125 ns. A aniquilação irá produzir um ou mais raios gama. Dependendo da configuração (singleto ou tripleto) os canais de aniquilação podem produzir dois ou três raios gama, respectivamente [13].

2.3 Outras Antipartículas

Através da mecânica quântica relativística de Dirac, temos que, para cada partícula deve existir uma antipartícula correspondente, com carga oposta, spin e massas idênticas às suas respectivas partículas, assim como outros atributos quânticos como momento magnético, número leptônico e número bariônico. A produção de antimatéria ocorre naturalmente e em laboratório. Na natureza, antipartículas são produzidas normalmente. Dois exemplos de antipartículas muito importantes são os antiprótons (\bar{p}) e os antinêutrons (\bar{n}). O antipróton foi descoberto em 1955, quando pares próton-antipróton ($p\bar{p}$) foram criados no laboratório de Bevatron na Universidade da Califórnia. Um ano após a descoberta do (\bar{p}), Bruce Cork encontrou o antinêutron [14].

Antiprótons são produzidos pelo bombardeamento de um alvo espesso por um feixe de prótons de alta energia (26 GeV no caso do CERN). O próton colide com o

núcleo e pares de próton-antipróton são produzidos [15]. Então utiliza-se o desacelerador de antiprótons que é capaz de capturar antiprótons, sendo possível o estudo das suas propriedades [16].

O CERN tem desenvolvido pesquisas com antiprótons que mostram que eles são mais eficientes na destruição de células cancerígenas do que os prótons. Quando os feixes de antipróton entram em contato com as células os antiprótons podem aniquilar e liberar energia adicional eliminando as células cancerígenas [17].

Em 1995, o CERN anunciou a criação de nove átomos de anti-hidrogênio. Para fazer um antihidrogênio, é preciso fornecer pósitrons e antiprótons que estão se movendo lentamente sendo possível combinar estas partículas sem se aniquilar. Em 2010, 38 átomos de anti-hidrogênio foram armazenados por um quinto de segundo, utilizando o desacelerador de antiprótons [18]. O sucesso da experiência com o desacelerador tem estimulado o CERN a desenvolver uma nova fonte de antipróton com previsão de estar pronta em 2017.



Figura 2.4: Esquema que representa a formação do Hidrogênio e do Antihidrogênio. A figura foi retirada da referência [18].

Por que estudar antihidrogênio? Em 2011, o ALPHA (*Antihydrogen Laser Physics Apparatus*) começou suas primeiras medições espectroscópicas do antihidrogênio usando um laser para excitar os átomos. Segundo Jeffrey Hangst (cientista do CERN) [19]:

“O hidrogênio é o elemento mais abundante no Universo e nós entendemos sua estrutura extremamente bem. Agora poderemos finalmente começar a persuadir o antihidrogênio e contar suas verdades. Serão eles diferentes? Agora podemos dizer com confiança que o tempo dirá.”

Outra experiência do CERN está sendo em testar se o efeito da gravidade sobre o antihidrogênio é o mesmo sobre o hidrogênio, o que pode resultar em uma visão diferente sobre as teorias que descrevem as forças fundamentais do universo [18].

2.4 Aplicações

2.4.1 PET

A Tomografia por Emissão de Póstrons (PET) é um exame por imagem que ajuda a mostrar como os tecidos do corpo estão funcionando. Ela ajuda a diagnosticar o câncer e descobre em que grau está este câncer. O procedimento consiste em uma aplicação de uma injeção com uma pequena quantidade de flúor 18 (também conhecido como FDG-18 ou Fluordesoxiglicose) na corrente sanguínea do paciente. Regiões em que a glicose é metabolizada em excesso mostram alterações nos tecidos que utilizam a glicose como sua principal fonte de energia, por exemplo, o cérebro ou músculo cardíaco. Este diagnóstico é muito seguro, ou seja, a quantidade de radiação que é injetada é muito pequena e decai rapidamente, não trazendo efeitos colaterais [20]. A figura (2.5), mostra um esquema do funcionamento da PET scan: Os núcleos radioativos como carbono-11 (ou fluor-18) (1), decaem por emissão de neutrino e de póstrons (2), o qual aniquila com o elétron produzindo duas emissões de raios gama de 511 KeV cada (3). Em um PET, o paciente é rodeado por um anel de detectores fixos (4), que detectam os raios γ produzidos pela aniquilação do par elétron-póstron. Assim, uma imagem tridimensional de processos funcionais no corpo pode ser construída [21].

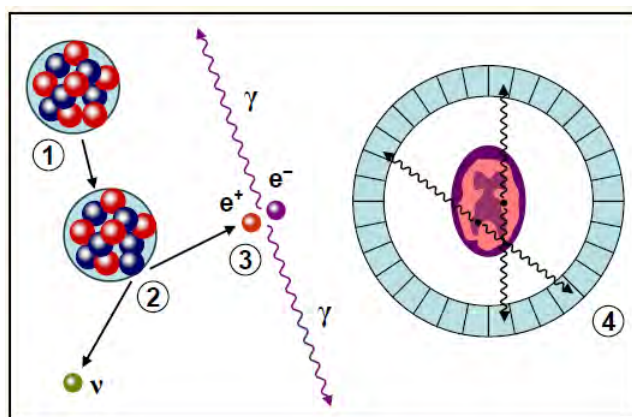


Figura 2.5: O princípio do método da PET scan. A figura foi retirada da referência [21].

O FDG-18 é muito utilizado para diagnóstico em oncologia e também um instrumento útil para o diagnóstico clínico de demência. Como o número de expectativa de vida está aumentando, o número de pessoas com demência especialmente o número de pessoas com demência degenerativa, incluindo a Doença de Alzheimer (DA) também irá aumentar. Portanto, um primeiro diagnóstico da demência é necessário, a PET pode ser utilizada como uma ferramenta de diagnóstico para essas doenças neurodegenerativas.

A PET mede a perfusão cerebral, ou seja, descreve a passagem de sangue através da rede vascular cerebral, e permite estimar, não invasivamente, algumas características das funções da circulação sanguínea, tais como Volume de Sangue Cerebral (CBV) e Fluxo de Sangue Cerebral (CBF) para o diagnóstico de DA. À medida que o estado de demência progride a área mostrando metabolismo reduz ou espalha a perfusão nos córtices frontais, figura (2.6).

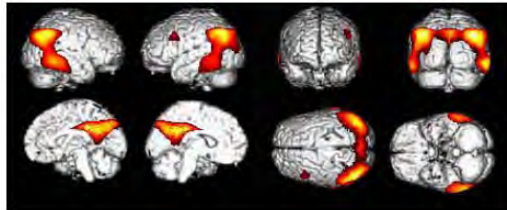


Figura 2.6: Áreas de decréscimo metabólico em DA. A cor vermelha na figura representa o fluxo sanguíneo e mostra reduções do metabolismo da glicose nas regiões do córtex cerebral e lobo temporal. A figura foi retirada da referência [22].

Na figura (2.7), foi feito um exame em uma mulher de 68 anos que possuía Demência de Corpos de Lewy (DCL), por dois métodos diferentes: PET e emissão de um único fóton de tomografia computadorizada (do inglês SPECT). As imagens mostram a diminuição do fluxo de sangue em todo o cérebro excluindo a área sensório-motor primário, gânglios da base e o tálamo. A PET mostra diminuição na região occipital (A lesão na região occipital tem como consequências a longo prazo diminuição da visão e epilepsia). No entanto, a imagem SPECT não demonstra claramente uma diminuição no fluxo sanguíneo na região occipital [22]. Portanto, a PET é um diagnóstico mais refinado e preciso.

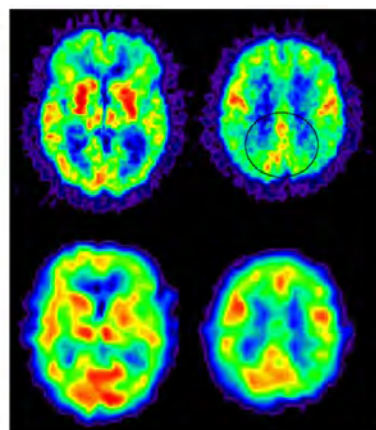


Figura 2.7: FDG-PET parte superior. IMP-SPECT parte inferior. A cor vermelha representa o fluxo sanguíneo, a cor amarela mostra uma atividade metabólica mais alta e a cor azul representa baixa atividade metabólica, o círculo é a região occipital. A figura foi retirada da referência [22].

2.4.2 Astrofísica

A distribuição assimétrica de pósitron em uma galáxia em forma de disco tem sido revelado por raios γ . Raios gama com 511 KeV tem sido a assinatura da aniquilação do par elétron-pósitron. Esta radiação é conhecida há 30 anos por vir da direção central da galáxia, mas a origem do pósitron tem sido um mistério.

Vem ocorrendo assimetrias distintas na linha 511 KeV, que ocorre no interior do disco galáctico. Esta assimetria se assemelha a uma assimetria na distribuição binários de baixa massa em raio X (é um sistema que consiste de duas estrelas com pequenas massas que orbitam em um centro de massa comum e são muito luminosas em raios X) com forte emissão de fótons maior que 20 KeV indicam que podem ser a origem dominante do pósitron. Embora, existisse a suspeita de que o par elétron-pósitron em um plasma poderia existir em binários de raio X, não era evidente que o pósitron poderia escapar, perder energia e aniquilar-se com os elétrons em meio interestelar e assim, provocar a emissão de uma linha estreita de 511 KeV. Cerca de 10^{41} pósitrons escapam por segundo em uma galáxia elíptica [23].

Usando mais de quatro anos de dados do espectrômetro de imagem (SPI) no satélite INTEGRAL, obteve-se novos resultados sobre a origem de pósitrons na galáxia. O fluxo na região brilhante do bojo da galáxia de 511 KeV, tem sido medido em cerca de 1×10^{-3} fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Além de detectar emissões de linha estreita de 511 KeV no interior da galáxia em forma de disco, observa-se uma assimetria diferente e surpreendente em sua distribuição. Esta assimetria é revelada no mapa do céu, figura (2.8) [23].

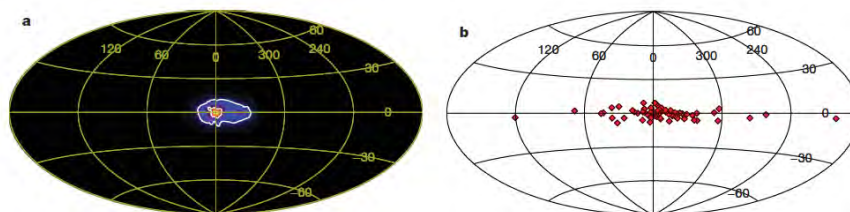


Figura 2.8: Um mapa do céu de aniquilação elétron-pósitron na linha 511 keV, com a distribuição no céu de LMXBs (*low-mass X-ray binaries*) rígidos. (a) O mapa de linhas 511 keV. A região contornada com um azul mais intenso é devido a assimetria distinta no fluxo a partir do interior do disco; contornos correspondem aos níveis de intensidade 1×10^{-3} e 10^{-2} fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. (b) distribuição no céu das LMXBs rígidas detectado em energias acima de 20 keV com INTEGRAL, mostrando a semelhança com o da linha de aniquilação 511-keV [23]. A figura foi retirada da referência [23].

2.4.3 O pósitron como uma sonda

No final dos anos 60 foi descoberto o aprisionamento do pósitron em um defeito em uma rede cristalina. Com base na teoria, o experimento de espectroscopia de pósitron em metais com defeitos foi desenvolvida em 1970. Em 1980, o interesse estava em estudar os semicondutores, onde o defeito atômico é eletricamente ativo em consequência afeta as propriedades óticas e elétricas. Hoje, são determinadas entalpias nas vacâncias em metais e ligas ajudando na observação experimental [24].

Por causa de sua carga positiva, os pósitrons são fortemente repelidos pelos íons positivos do núcleo no átomo. Átomos grandes com cavidades no volume possuem vacâncias atrativas que aprisionam o pósitron. O resultado do aprisionamento é poder medir as cargas devido a aniquilação do pósitron. A principal vantagem na espectroscopia do pósitron é que possui sensibilidade específica para defeitos nas vacâncias fazendo a identificação de tal defeito [24]. O equipamento PAS (*Positron Annihilation Spectroscopy*) é utilizado para investigar defeitos em pequenos volumes. Além disso, com o comprimento de difusão do pósitron nos metais consegue-se comparar o tamanho de grãos ultra finos [25].

Novas técnicas para acumular e armazenar grandes quantidades de pósitrons estão sendo desenvolvidas. Experimentos em armadilhas de multicélulas com o equipamento Penning-Malmberg tem obtido bons resultados [26]. Conseguiram acumular e armazenar em uma rede HCP (*Hexagonal Close-Packed*) mais de 5×10^{11} pósitrons em uma pilha de 21 células, figura (2.9). As aplicações destas armadilhas são, por exemplo, pulsos de pósitrons incluindo possíveis produções de positrônio no condensado de Bose-Einstein e aos estudos de plasmas de pósitrons [26].

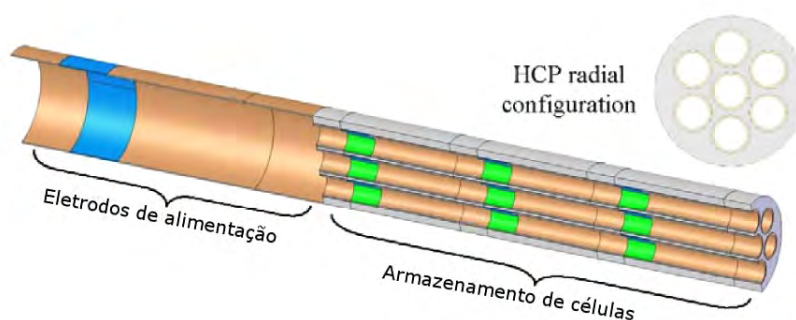


Figura 2.9: Diagrama esquemático da armadilha de pósitrons de 21 células, mostrando três bancos de 7 células em um arranjo HCP. A figura modificada da referência [26].

2.4.4 Estados ligados

Uma questão que foi respondida cerca de 60 anos atrás, era se um pósitron poderia formar estados ligados. A primeira evidência de que pósitrons poderiam se ligar a sistemas com mais de um elétron foi conhecida por volta de 1946 por Wheeler que fez um cálculo variacional mostrando que o positrônio Ps-íon negativo é eletronicamente estável, ele então desconfiou que poderiam existir dois átomos de Ps que poderiam se combinar e formar uma molécula dipositrônio [27]. Hoje, uma questão que se discute é que para estados eletrônicos excitados não há resultados conclusivos da formação de estado ligados.

Quando um pósitron interage com um campo eletrostático de qualquer átomo neutro, temos que, essa interação é repulsiva. Então, a primeira impressão é que seria impossível pósitrons se ligarem a átomos.

Entretanto, não se pode esquecer da polarização do átomo. Quando o pósitron interage com o átomo ele irá causar uma redistribuição da nuvem eletrônica, onde os elétrons do átomo migram para o lado mais próximo dos pósitrons. Esta "polarização" do átomo leva a uma interação adicional atraente entre o pósitron e o átomo, logo temos o potencial de polarização, veja a figura (2.11). Além disso, é possível a ligação do pósitron com um dos elétrons atômicos formando, assim, um positrônio (Ps) perto do átomo ionizado [28].

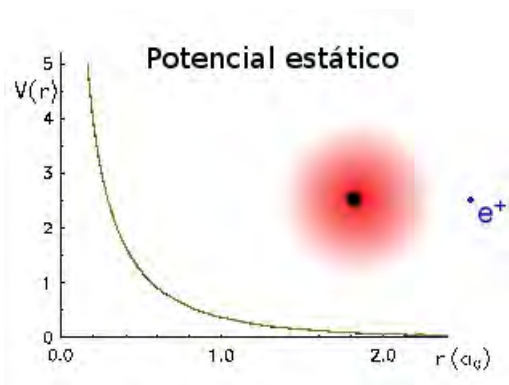


Figura 2.10: Potencial estático, dada a interação do pósitron com um campo eletrostático. A figura foi modificada da referência [29].

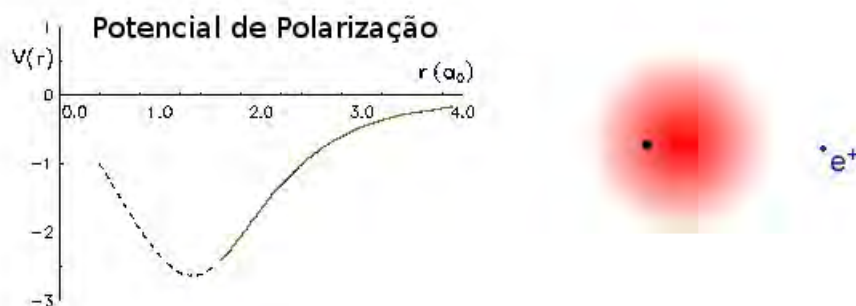


Figura 2.11: Potencial de polarização, interação adicional atraente entre o pósitron e o átomo. Figura modificada da referência [29].

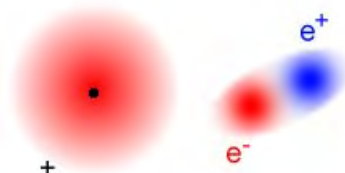


Figura 2.12: Ligação do pósitron com um dos elétrons do átomo formando um Ps. A figura foi modificada da referência [29].

Para ocorrer um estado ligado do pósitron com o elétron o potencial de ionização do átomo deve ser menor do que a energia de ligação do Ps (6,80 eV). Agora, quando o

potencial de ionização for maior que 6,80 eV a ligação só ocorrerá se a energia total do estado fundamental do sistema e^+A , for menor que a energia do estado fundamental do átomo neutro, onde A pode ser qualquer átomo [29], veja a figura (2.12).

2.4.5 Estados Ressonantes

A existência de possíveis estados ressonantes entre átomos e pósitrons tem sido estudada em diversos alvos. Recentemente, picos estreitos de aniquilação de pósitrons foram observados em alguns hidrocarbonetos mais pesados [30], indicando processos de ressonância.

Processos ressonantes são aqueles obtidos quando um íon em um estado transiente é formado durante o processo de colisão. Em uma ressonância do tipo (núcleo excitado ou Feshbach) o projétil é aprisionado em um potencial. No caso do espalhamento de pósitrons, nunca foi encontrada uma ressonância que pudesse levar à dissociação molecular.

Entretanto, um fenômeno já detectado é a presença de estados virtuais. Estes são estados quase ligados que se formam quando a energia é próxima de zero. Por exemplo, quando o pósitron incide em um alvo com energia perto da energia de formação do positrônio, ele pode formar um positrônio virtual temporário. O positrônio virtual ocorre quando o pósitron não abandona a região de interação deixando o alvo em um estado parcialmente ionizado. Devido a falta de energia o pósitron tem que “devolver” o elétron para o átomo antes de sair da região de interação do potencial [31].

O problema no estudo da interação de pósitrons com a matéria é que surgem outras complicações como a aniquilação e a formação de positrônio. Estudos sobre a aniquilação apontam o importante papel desempenhado pela VFR (*vibrational Feshbach resonances*). Entre os fenômenos interessantes provenientes da interação do pósitron com a matéria podemos citar o processo de aniquilação (criação) de pares e^+e^- , com posterior emissão (absorção) da radiação gama. A taxa de aniquilação numa colisão é proporcional ao chamado parâmetro de aniquilação (Z_{eff}) do alvo. Quando desprezamos os efeitos de correlação elétrons-pósitrons, temos que $Z_{eff} = Z$, o número de elétrons do alvo [32]. Pensava-se que apenas um número efetivo de elétrons do alvo participariam do processo de aniquilação, entretanto, perceberam que para moléculas grandes como butanos a razão $Z_{eff}/Z \sim 600$ [33]. Portanto, tem-se encontrado grandes valores de Z_{eff} observados em grandes moléculas poliatômicas (por exemplo, alcanos) que se devem à captura de pósitron na VFR.

Podemos definir Z_{eff} como o produto médio das densidades de probabilidade do elétron e do pósitron,

$$Z_{eff} = \sum_{n=1}^Z \int |\psi_n(\vec{r})|^2 |\phi_k(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (2.1)$$

Onde $\psi_n(\vec{r})$ é o orbital de aniquilação do elétron e $\phi_k(\vec{r})$ é a função de onda incidente do pósitron [33].

2.4.6 Espalhamento

O estudo das colisões de e^+ com a matéria começou por volta dos anos 70. As interações entre pósitron-átomo ou pósitron-molécula são muito importantes na área da física atômica e ciência de superfície, tendo como aplicação tecnológica a espectrometria de massa. Quando tratamos sobre espalhamento de pósitron por alvos relativamente simples, existem divergências entre os experimentais, como é o caso do átomo de He e da molécula de H_2 , figura (2.13).

Importantes resultados tem sido obtidos quando são efetuadas colisões de pósitron e elétrons em biomoléculas como: 3-hidroxi-tetra-hidrofurano, metanol, ácido fórmico e etanol [34]. Independente do fato do projétil incidente ser um elétron ou um pósitron, o efeito de momento de dipolo e polarizabilidade do dipolo molecular aparece no processo de espalhamento. Isso não quer dizer que o processo de espalhamento seja idêntico para os elétrons e pósitrons [34].

Algumas semelhanças e diferenças podem ser descritas. Na interação estática, associado ao potencial Coulombiano do átomo, temos atração quando tratamos de elétrons e repulsão para pósitrons. Entretanto, na interação de polarização que é devido ao deslocamento da nuvem eletrônica do átomo causado pela passagem de um projétil, temos atração para ambos os casos. Assim, os efeitos das interações estáticas e de polarização se somam no espalhamento por e^- e tendem a se cancelar no espalhamento por e^+ [35].

Além disso, os efeitos de troca só ocorrem para o espalhamento por e^- , devido à indistinguibilidade entre os elétrons do alvo e o do próprio projétil. Devido a isso, as seções de choque total para o espalhamento por e^+ em baixas energias são menores, pois a medida que a energia do projétil incidente aumenta, as interações de troca e de polarização serão pequenas prevalecendo a interação estática, que é aproximadamente a mesma para e^- e e^+ , sendo assim, a diferença na seção de choque total para ambos se torna menor [35].

Espalhamento elástico e inelástico de pósitrons por átomos e moléculas são estudados experimentalmente em uma nova região de energias de pósitrons, usando uma nova técnica envolvendo um feixe magnético frio de pósitrons. Seções de choque diferencial são medidas e apresentados para Ar e Kr com energias de 0,4 a 2,0 eV concordando bem com as previsões teóricas. Experimentos de espalhamento deste tipo tem sido utilizados em feixes eletrostáticos, tendo como alvo um jato de gás altamente compacto que é utilizado para localizar regiões de dispersão, definindo precisamente o ângulo de espalhamento [36].

Idéias estão surgindo no trabalho com pósitrons, por exemplo, experiências já tem determinado que pósitrons se ligam a moléculas de hidrocarbonetos com mais de dois ou três carbonos. Embora este fenômeno seja entendido em algum nível um tratamento teórico *ab initio* ainda está faltando [37]. Hoje, já está estabelecido de acordo com algumas metodologias que teoricamente pósitrons podem se ligar a um número de átomos ou moléculas, mas está sendo investigado ainda experimentalmente. Novos métodos seriam bem vindos no desenvolvimento de feixes de pósitron e positrônio em baixas energias, pois a técnica convencional cria um feixe de Ps por troca de carga em uma célula de gás, tendo uma baixa eficiência [37].

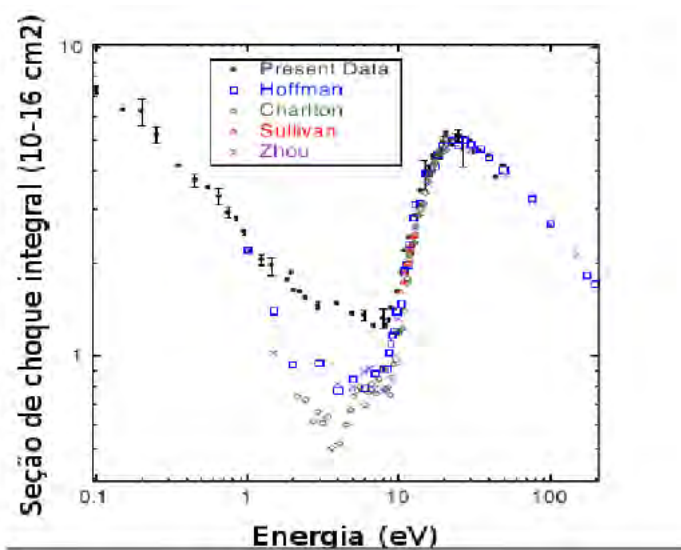


Figura 2.13: O gráfico mostra a seção de choque para o espalhamento de e^+ por H_2 para diferentes valores da energia do e^+ incidente. É nítida a não concordância entre os dados experimentais no limite de baixas energias. A figura foi retirada da referência [38].

2.4.7 Como Produzir Feixes de Pósitron

Todas as aplicações descritas anteriormente sobre o pósitron, exceto astrofísica, necessita da aplicação de um feixe de pósitron, mas como produzir feixes de pósitrons? As fontes típicas de pósitrons são os radioisótopos, tais como ^{22}Na e ^{58}Co .

Pósitrons podem também ser produzidos quando elétrons de alta energia atingem um alvo, por exemplo de tungstênio. Em ambos os casos, o pósitron tem um espectro de energia de até 1MeV. Utilizando moderadores de tungstênio pode-se reduzir energias em alguns elétron volts. As fontes de pósitrons são muito mais fracas do que as fontes de elétrons e isto é um grande obstáculo para estudar experimentalmente a interação do pósitron com a matéria.

Em um canhão de pósitrons, após a passagem pelo moderador o pósitron entra em uma região de campo magnético onde é espalhado por um ângulo θ , ver figura (2.14). O movimento da partícula dentro do campo magnético é helicoidal e a energia cinética total do pósitron é dada por $E = E_{//} + E_{\perp}$. Onde $E_{//}$ é a energia cinética ao longo do campo magnético, e E_{\perp} é a energia cinética do movimento circular perpendicular ao campo magnético. Depois o pósitron passa por um colimador que refina o feixe e em seguida a partícula é acelerada por uma diferença de potencial. No final, pósitrons podem ser detectados por raios gama que são emitidos quando são aniquilados com os elétrons. Se o e^{-} e o e^{+} estão no estado $S=0$ (singleto) eles emitem dois raio gama (511KeV), se estão em $S=1$ (triplete) emitem 3 raios gama de 511KeV.

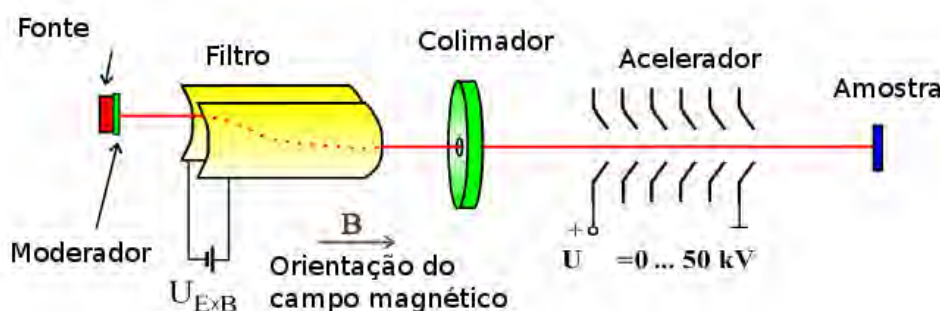


Figura 2.14: Esquema de como se produz um feixe de pósitrons. A figura foi modificada da referência [39].

2.5 Motivação

Um dos principais problemas enfrentados pelos teóricos é a dificuldade no tratamento de sistemas com um número grande de partículas. A busca por novas metodologias que tornem possível o estudo da interação de e^{+} com moléculas maiores se torna bastante atraente.

Uma nova metodologia, baseada na Aproximação Adiabática, uma generalização da Aproximação de Born-Oppenheimer (BO), foi implementada [35]. Nesta abordagem a massa nuclear é mantida nos cálculos de estrutura eletrônica e todos os efeitos decorrentes da massa finita são incorporados na solução da Hamiltoniana Eletrônica

tornando possível o estudo de diferentes propriedades. A grande contribuição dessa metodologia no estudo dos complexos positrônicos está na possibilidade de tratar o e^+ como um núcleo leve. Nesta metodologia usaremos o potencial obtido na Aproximação Adiabática na equação de espalhamento de pósitron por alvo de He e H_2 e iremos comparar com os dados experimentais disponíveis na literatura.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Obtendo as Superfícies de Energia Potencial

Seguimos a metodologia descrita em três referências, dos livros “Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular” [40], “Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos” [41] e na tese de D. Assafrão [35]. Em nossa metodologia propomos o uso de uma aproximação adiabática pós-BO para o estudo das propriedades estruturais e espectroscópicas das moléculas. Para apresentar o método, considere a equação de Schrödinger independente do tempo para uma molécula diatômica composta por n elétrons,

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

em que H é o operador Hamiltoniano, $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda total do sistema, $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_n)$ e $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_n)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Vamos usar letras maiúsculas para indexar os núcleos e minúsculas para os elétrons. Em unidades atômicas, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \\ &= T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}, \end{aligned}$$

Nesta expressão, T_N representa a energia cinética dos núcleos A e B de massas M_A e M_B , respectivamente; T_e representa a energia cinética dos elétrons, V_{Ne} é o operador referente à atração elétron-núcleo em que Z_A e Z_B se referem ao número atômico dos núcleos A e B, respectivamente; V_{ee} corresponde ao termo do potencial de repulsão elétron-elétron e V_{NN} é o operador de energia potencial repulsivo núcleo-

núcleo. O nosso Hamiltoniano total pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = H_{ele} + T_N, \quad (3.2)$$

em que

$$H_{ele} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN}. \quad (3.3)$$

é o Hamiltoniano eletrônico que inclui somente coordenadas eletrônicas mais a repulsão nuclear.

A função de onda total $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ pode ser escrita em termos das funções eletrônicas $\phi_l(\vec{r}, \vec{R})$, da forma

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_l \chi_l(\vec{R}) \phi_l(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.4)$$

em que os coeficientes de expansão são as funções nucleares $\chi_l(\vec{R})$. Um fato a observar é que a função de estado eletrônica depende parametricamente das coordenadas nucleares R .

Escolhendo um referencial em que a origem das coordenadas eletrônicas está no centro de massa dos núcleos, então, usando as coordenadas relativas entre os dois núcleos:

$$\vec{r} = \vec{R}_A - \vec{R}_B \quad (3.5)$$

E as coordenadas do centro de massa,

$$\vec{R} = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B}, \quad (3.6)$$

o Hamiltoniano pode ser escrito nas coordenadas do centro de massa da forma

$$H_{CM} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j}{2M} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V. \quad (3.7)$$

Nesta expressão, $M = M_A + M_B$ é a massa total e $\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ é a massa reduzida dos núcleos. ∇_R^2 é o operador Laplaciano nas coordenadas nucleares e $V = V_{Ne} + V_{ee} + \frac{Z_A Z_B}{R}$ envolve os termos de atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo. O segundo termo da equação (3.7) que mistura os operadores eletrônicos e a massa nuclear total é conhecido como termo de polarização de massa.

Substituindo as expressões (3.4) e (3.7) na equação (3.1), temos que,

$$\frac{-1}{2\mu_{AB}} \sum_l \left\{ \nabla_R^2 \chi_l \phi_l - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j \chi_l \phi_l}{2M} - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i \chi_l \phi_l}{2} + V \chi_l \phi_l \right\} = E \sum_l \chi_l \phi_l \quad (3.8)$$

usando a propriedade,

$$\nabla_R^2 \chi \phi = \phi \nabla_R^2 \chi + \chi \nabla_R^2 \phi + 2 \vec{\nabla}_R \phi \cdot \vec{\nabla}_R \chi \quad (3.9)$$

chegamos em,

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

Multiplicando à esquerda por ϕ_k^* e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, chegamos na definição de produto interno, então:

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

Nesta expressão $A_{kl} = \langle \phi_k | A | \phi_l \rangle$ e usamos a ortogonalidade das funções de onda eletrônicas, $\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl}$.

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

E agora, vamos separar os termos diagonais para o lado esquerdo e não diagonais para o lado direito,

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = \sum_{l \neq k} \left\{ \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl} \cdot \vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - H_{kl} \right\} \chi_l, \quad (3.10)$$

Para termos uma solução de (3.10) vamos usar uma aproximação em que os estados eletrônicos são desacoplados o que significa considerar um unico termo na função de onda total, ou seja, fazendo $k = l$ teremos

$$\Psi = \Psi_{ad} = \chi_k \phi_k, \quad (3.11)$$

Dessa forma o lado direito da (3.10) é automaticamente igual a zero. Podemos mostrar ainda que o segundo termo do lado esquerdo desta equação é zero. Tomando as ϕ_k como funções reais, temos que

$$(\vec{\nabla}_R)_{kk} = \langle \phi_k | \vec{\nabla}_R | \phi_k \rangle = \vec{\nabla}_R \langle \phi_k | \phi_k \rangle = \vec{\nabla}_R 1 = 0$$

pois,

$$\langle \phi_k | \phi_k \rangle = 1$$

portanto, a equação (3.10) se reduz a

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + H_{kk} - E \right\} \chi_k = 0, \quad (3.12)$$

em que

$$H_{kk} = -\frac{(\nabla_R^2)_{kk}}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j} \frac{(\vec{\nabla}_i \cdot \vec{\nabla}_j)_{kk}}{2M} - \frac{(\sum_i \nabla_i^2)_{kk}}{2} + V_{kk}. \quad (3.13)$$

Percebam que a equação 3.12 é a nossa equação de Schrödinger para uma partícula de massa μ_{AB} se movendo no potencial $U_k(\mathbf{R}) = H_{kk}$. Podemos identificar, portanto, a $U_k(\mathbf{R})$ como as Superfícies de Energia Potencial (SEP) para o movimento dos núcleos.

Agora considerando a forma da equação (3.2) vemos que a equação (3.13) poderá ser escrita como $H_{kk} = (T_N)_{kk} + (H_{ele})_{kk}$ e nos resta uma boa escolha do Hamiltoniano eletrônico. A escolha mais usual é a chamada Aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) ou aproximação de núcleos fixos. Nesta aproximação, os dois primeiros termos do Hamiltoniano H_{kk} são negligenciados uma vez que a ABO considera que os núcleos se movem muito lentamente em relação ao movimento dos elétrons, ou seja, considera que os núcleos possuem massa infinita. Embora, seja uma metodologia bastante usada na literatura ela falha em tratar algumas propriedades eletrônicas que levam em conta as diferenças entre as massas nucleares.

Em nosso método, consideramos todos os termos do Hamiltoniano H_{kk} e as massas nucleares são usadas ainda no cálculo eletrônico. Assumindo que podemos considerar que o momento linear de cada átomo se conserva isoladamente [42], podemos escrever o Hamiltoniano eletrônico da forma

$$H_{el} = \sum_A^M \left\{ -\sum_i^n P_A \frac{\nabla_i^2}{2M_A} P_A \right\} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V, \quad (3.14)$$

em que M_A representa a massa dos núcleos, incluindo o e^+ e $P_A = |\phi_A\rangle\langle\phi_A|$ é o projetor sobre o espaço das funções de onda ϕ_A centradas no núcleo A. Este operador considera que em átomos distintos os termos de correção serão nulos. Os

dois últimos termos equivalem ao Hamiltoniano BO. A conclusão é que agora as SEPs serão corrigidas pelo termo que leva em conta as massas nucleares. Assim, usando o princípio variacional obtemos as energias e autofunções eletrônicas da forma:

$$E_{el}(R) = \frac{\langle \phi_A | H_{el} | \phi_A \rangle}{\langle \phi_A | \phi_A \rangle}, \quad (3.15)$$

Para esse procedimento usamos primeiro o método de Hartree-Fock (HF) e em seguida o de Interação de Configuração (CI), olhar os apêndices A e B. As SEPs, para cada estado, serão escritas como

$$U(R) = E_{el}(R) + V_N(R), \quad (3.16)$$

em que V_N se refere à repulsão nuclear. Nesse método, tanto as SEPs como as funções de onda eletrônicas terão efeitos de correção de massa finita.

Uma vez obtida a SEP, nos resta resolver a equação nuclear escrita como

$$\left\{ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} + U_k(R) - E \right\} \chi_k = 0. \quad (3.17)$$

Esta equação pode ser resolvida para obter os níveis vibracionais e, a partir destes, os estados ligados ($E < 0$) ou pode ser resolvida para estados de espalhamento ($E > 0$).

Este modelo é denominado FNMC (*Finite Nuclear Mass Correction*) e pode ser aplicado em métodos de cálculo molecular que utilizam a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO). Um exemplo é o método de Hartree-Fock (HF) que fornece uma solução variacional para o problema eletrônico. A essência da aproximação de HF é substituir o problema complicado com muitos elétrons por vários problemas de um elétron em que a repulsão elétron-elétron é tratada de uma forma média. Podemos, também, aplicar este modelo em métodos que incluem correlação eletrônica. Dentre estes métodos podemos citar o Método de Interação de Configuração (CISD) que usa uma combinação linear de determinantes de Slater [42] para obter os estados excitados da função eletrônica molecular.

Vamos usar a metodologia descrita acima para obter os potenciais $U_k(R)$ para o estado fundamental e alguns estados excitados para o sistema $e^+\text{He}$ e $e^+\text{H}_2$. O objetivo é usar as $U_k(R)$ encontradas na solução da equação (3.17) para estados de espalhamento.

3.2 Espalhamento por um potencial

Seguimos a metodologia descrita no livro do Cohen [43]. Considere uma partícula (por exemplo, o pósitron) como sendo um projétil que será espalhado por um alvo que pode ser um átomo ou uma molécula. Em geral, dizemos que o efeito do alvo sobre o movimento do projétil pode ser representado por um potencial $V(\vec{r})$ na equação de Schrödinger dada por:

$$H\Psi(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar}{2\mu}\nabla_r^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (3.18)$$

$V(\vec{r}) \equiv U(\vec{r})$ e $\psi \equiv \chi_k$ para um dado estado. Em que E é a energia cinética da partícula incidente antes de entrar na região que o potencial se faz presente, μ é a massa reduzida e r é a coordenada relativa. Se considerarmos o caso em que a massa do projétil é infinitamente mais leve que a massa do alvo, o centro de massa permanece estacionário na posição do alvo e em todo processo de espalhamento. Iremos estudar somente espalhamento elástico.

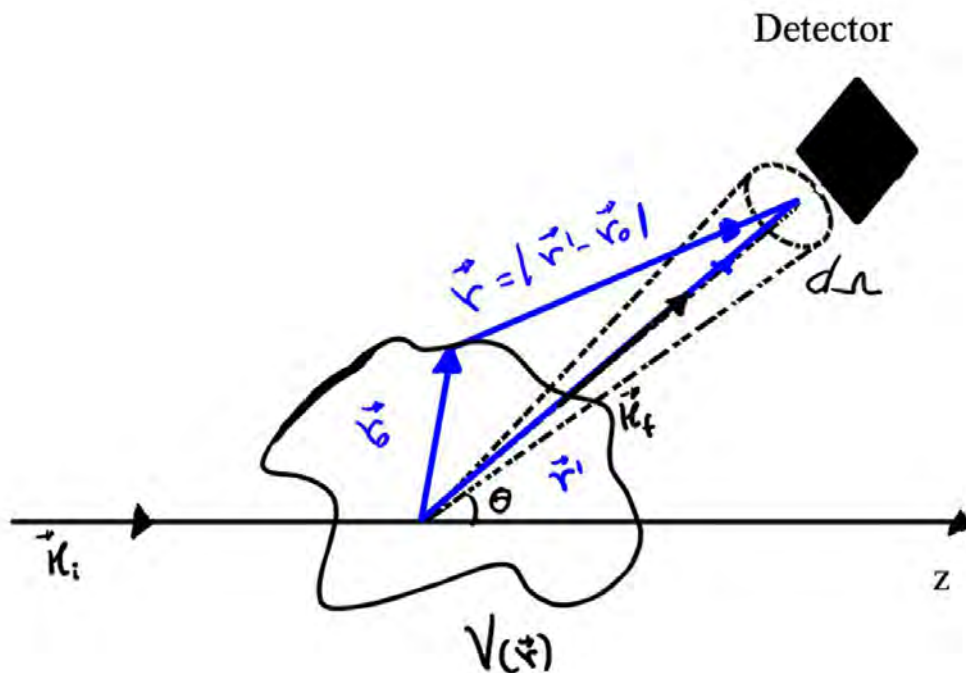


Figura 3.1: Esquema representando o espalhamento de partículas por um potencial $V(\vec{r})$.

A figura 3.1 mostra o esquema representativo do espalhamento por um potencial: Um feixe de partículas que incide paralelamente ao eixo z sobre uma região de potencial $V(\vec{r})$. Fora da região do potencial um detector mede o número de partículas espalhadas por unidade de tempo dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ definido pelos ângulos θ e ϕ .

Podemos tratar a partícula incidente por uma onda plana que se move na direção z e é espalhada pelo potencial $V(\vec{r})$. Como resultado, a solução assintótica da equação (3.18) terá a forma

$$\Psi(r, \theta) \rightarrow A\left\{e^{ikz} + f(\theta, \phi)\frac{e^{ikr}}{r}\right\}, \quad (3.19)$$

em que o número de onda k está relacionado à energia das partículas incidentes da forma

$$k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}. \quad (3.20)$$

O problema está em determinar a amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$ que nos dará a informação acerca da seção de choque de espalhamento e pode ser entendida se estudarmos 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 $\Psi(\vec{r})$ pode ser escrita como:

$$\vec{J}(\vec{r}) = \frac{1}{\mu} \text{Re}[\Psi^*(\vec{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi(\vec{r})], \quad (3.21)$$

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

$$|\vec{J}_i| = \frac{\hbar k}{\mu}, \quad (3.22)$$

A onda espalhada em (3.19) é expressa em coordenadas esféricas e a densidade de corrente espalhada na região assintótica será:

$$(J_{esp})_r = \frac{\hbar k}{\mu r^2} |f(\theta, \phi)|^2. \quad (3.23)$$

Agora considere o fluxo incidente F_i como o número de partículas do feixe incidente que atravessa uma superfície perpendicular ao eixo z , por unidade de tempo. Pela (3.22),

$$F_i = C|\vec{J}_i| = C\frac{\hbar k}{\mu}, \quad (3.24)$$

O detector é localizado em uma região distante do centro espalhador em uma direção definida pelos ângulos θ e ϕ , como na figura (3.1), 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,

$$dn = \sigma(\theta, \phi)F_i d\Omega. \quad (3.25)$$

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 (3.23),

$$\begin{aligned} dn &= C \vec{J}_{esp} \cdot d\vec{s}, \\ &= C (J_{esp})_r r^2 d\Omega, \\ &= C \frac{\hbar k}{\mu} |f(\theta, \phi)|^2 d\Omega. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Assim, igualando (3.26) e (3.25) e substituindo (3.24) concluímos que

$$\sigma(\theta, \phi) = |f(\theta, \phi)|^2. \quad (3.27)$$

A (3.27) é conhecida como a seção de choque diferencial e é obtida simplesmente tomando o módulo 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 (3.27) em todo o ângulo sólido.

Tudo o que precisamos é resolver a equação de espalhamento (3.18) para o potencial construído na seção anterior e obter a amplitude de espalhamento $f(\theta, \phi)$. Para isto podemos escolher diferentes métodos já bastante utilizados. A escolha do método passa pela definição do nosso sistema. Vamos aplicar esta metodologia ao estudo do espalhamento de e^+ por átomo de He e pela molécula de H_2 . Para resolver a equação (3.18) escolhemos o método da aproximação de Born.

3.3 Aproximação de Born

Seguimos a metodologia descrita no livro do David.J Griffiths [44]. A equação de Schrödinger independente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (3.28)$$

pode ser escrita como

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = Q \quad (3.29)$$

em que,

$$k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar} \quad \text{e} \quad Q = \frac{2\mu}{\hbar^2} V\psi \quad (3.30)$$

Olhando para a equação (3.29), percebemos que é uma equação de Helmholtz não homogênea, e que para conseguirmos solução utilizamos à chamada função de

Green ($G(\vec{r})$). Fazendo uso desta ferramenta matemática, podemos encontrar uma função $G(\vec{r})$ que resolva a equação de Helmholtz

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}) = \delta^3(\vec{r}). \quad (3.31)$$

Então, chamamos ψ em função $G(\vec{r})$ como:

$$\psi(\vec{r}) = \int G(\vec{r} - \vec{r}_0)Q(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0. \quad (3.32)$$

Onde \vec{r}_0 é o vetor na região de interação e \vec{r} é o vetor até o detector. Quando aplicamos $\psi(\vec{r})$ na equação (3.29) temos:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}) = \int [(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r} - \vec{r}_0)]Q(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0 = \int \delta^3(\vec{r} - \vec{r}_0)Q(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0. \quad (3.33)$$

Agora, para resolver a equação (3.29) para $G(\vec{r})$, utilizamos a transformada de Fourier,

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}g(\vec{s})d^3\vec{s}. \quad (3.34)$$

então,

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int [(\nabla^2 + k^2)e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}]g(\vec{s})d^3\vec{s}. \quad (3.35)$$

Onde

$$\nabla^2 e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} = -s^2 e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}, \quad (3.36)$$

e lembrando que,

$$\delta^3(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}d^3\vec{s}, \quad (3.37)$$

Assim, a equação (3.31) fica:

$$\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int (-s^2 + k^2)e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}g(\vec{s})d^3\vec{s} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}}d^3\vec{s}. \quad (3.38)$$

Logo

$$g(\vec{s}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}(k^2 - s^2)} \quad (3.39)$$

substituindo esse último resultado em (3.34) temos,

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{s}\cdot\vec{r}} \frac{1}{(k^2 - s^2)} d^3\vec{s}. \quad (3.40)$$

mudando as coordenadas para esféricas e resolvendo as integrais em θ e ϕ teremos:

$$G(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^2 r} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{sen}(sr)s}{(k^2 - s^2)} ds. \quad (3.41)$$

e sabendo que o resultado dessa integral é:

$$G(\vec{r}) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r} \quad (3.42)$$

E essa é a função de Green para a equação de Helmholtz. Se somarmos a solução da equação homogênea mais a particular temos a solução geral. Assim, retornando a equação (3.32), a solução geral para a equação de Schrödinger é:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}_0|}}{r-\vec{r}_0} V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0 \quad (3.43)$$

A equação(3.43) é a forma integral da equação de Schrödinger e ψ_0 satisfaz a equação de Schrödinger homogênea (para uma partícula livre). No nosso caso, ela é representada pela onda plana e^{ikz} .

3.3.1 A Primeira Aproximação de Born

Suponha que $V(\vec{r}_0)$ esteja na região $\vec{r}_0 = 0$, tal que $V(\vec{r}_0) \rightarrow 0$ se $\vec{r} \rightarrow \infty$.

A função de onda de espalhamento pode ser aproximada por

$$\psi(\vec{r}) \cong Ae^{ikz} - \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \frac{e^{ikr}}{r} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0} V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0, \quad (3.44)$$

Onde A é a constante de normalização. Comparando esta expressão com a equação (3.19), podemos escrever a amplitude de espalhamento da forma

$$f(\theta, \phi) = -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2 A} \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_0} V(\vec{r}_0)\psi(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0. \quad (3.45)$$

Agora, faremos a Primeira Aproximação de Born. Suponha que a onda plana incidente não seja alterada pelo potencial, então:

$$\psi(\vec{r}_0) \approx \psi_0(\vec{r}_0) = Ae^{ik_i z_0} = Ae^{i\vec{k}_f \cdot \vec{r}_0}, \quad (3.46)$$

em que

$$\vec{k}_f \equiv k_i \hat{z}, \quad (3.47)$$

assim,

$$f(\theta, \phi) \cong -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i(\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_0} V(\vec{r}_0)d^3\vec{r}_0. \quad (3.48)$$

em que \vec{k}_i aponta na direção do feixe incidente e \vec{k}_f aponta para o detector.

Para um potencial esfericamente simétrico, a Aproximação de Born fica um pouco mais simples. Definindo

$$\kappa \equiv \vec{k}_i - \vec{k}_f, \quad (3.49)$$

tal que

$$(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_0 = \kappa r_0 \cos\theta_0, \quad (3.50)$$

teremos

$$f(\theta) \cong -\frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\kappa r_0 \cos\theta_0} V(r_0) r_0^2 \sin\theta_0 dr_0 d\theta_0 d\phi_0. \quad (3.51)$$

Então, resolvendo a dependência angular e descartando o subscrito em r , teremos

$$f(\theta) \cong -\frac{2\mu}{\hbar^2 \kappa} \int_0^\infty r V(r) \sin(\kappa r) dr. \quad (3.52)$$

A dependência angular de f é mantida em κ ;

$$\kappa = 2k \sin(\theta/2). \quad (3.53)$$

Em nosso trabalho, vamos aproximar o potencial obtido para os sistemas $e^+\text{He}$ e $e^+\text{H}_2$ por um potencial esfericamente simétrico e usá-lo na solução da equação (3.52). Uma vez obtida a amplitude de espalhamento $f(\theta)$ podemos usar a equação (3.27) e obter a seção de choque diferencial para estes sistemas.

Capítulo 4

Resultados

4.1 Sistema e^+He

A figura 4.1 mostra as Curvas de Energia Potencial (CEP) para o estado fundamental e os primeiros estados excitados para o sistema e^+He . Percebemos que o estado fundamental é isolado dos outros estados excitados de modo a ser predominante na expansão da função de onda total do sistema. Para a construção do potencial adiabático e a obtenção das propriedades eletrônicas usamos o método de Configuração de Interação com excitação simples e dupla (CISD) e utilizamos a função de base DZP-2012-Sapporo [45], que descreve adequadamente a energia de dissociação.

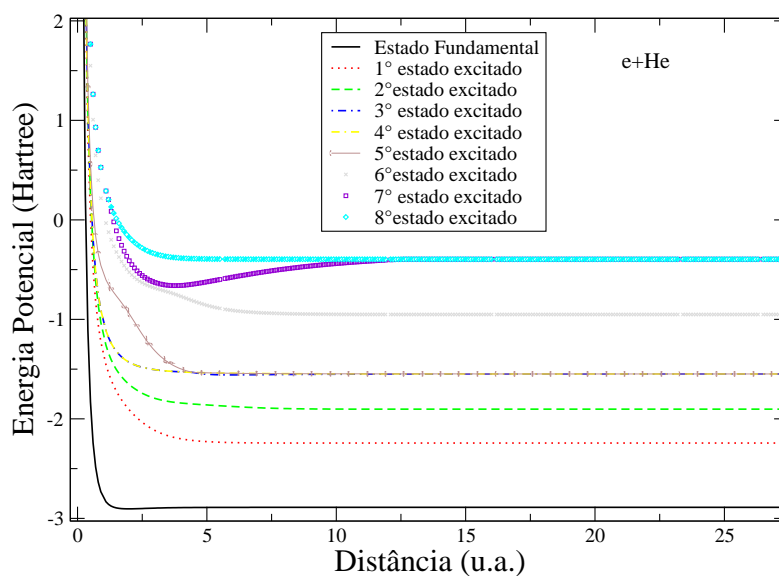


Figura 4.1: Resultados obtidos neste trabalho da energia potencial para o estado fundamental e primeiros estados excitados do sistema e^+He no estado singleto utilizando a base DZP-2012-Sapporo.

Vemos que na figura (4.2), para o estado fundamental o pósitron não tem energia suficiente para arrancar um elétron do hélio. Temos que, na distância por volta de 2,5 u.a. o e^+ tem um máximo, e temos um efeito de “arraste” da nuvem eletrônica que começa a ser percebido na população atômica. Após esta distância a população do pósitron começa a decrescer deixando a população eletrônica do hélio estável. Então quando olhamos para a figura (4.3), vemos que a densidade eletrônica sobre o pósitron vai a zero como deveria ser. Agora para o primeiro e segundo estados excitados, o pósitron tem energia suficiente para arrancar um elétron do Hélio e formar um Ps. Além disso, a figura (4.2) mostra claramente que a população atômica sobre o e^+ tende a 1, indicando a formação de um par e^+e^- (Ps). Portanto, quando analisamos a densidade do elétron sobre o pósitron para esses estados vemos que não são zeros, aumentando a distância, cerca de 30 unidades atômicas (u.a.) os valores convergem para 0,033594 (u.a) e 0,070365 (u.a.) respectivamente. Estes valores podem ser comparados com boa aproximação ao valor obtido exatamente via solução da equação de Dirac [46].

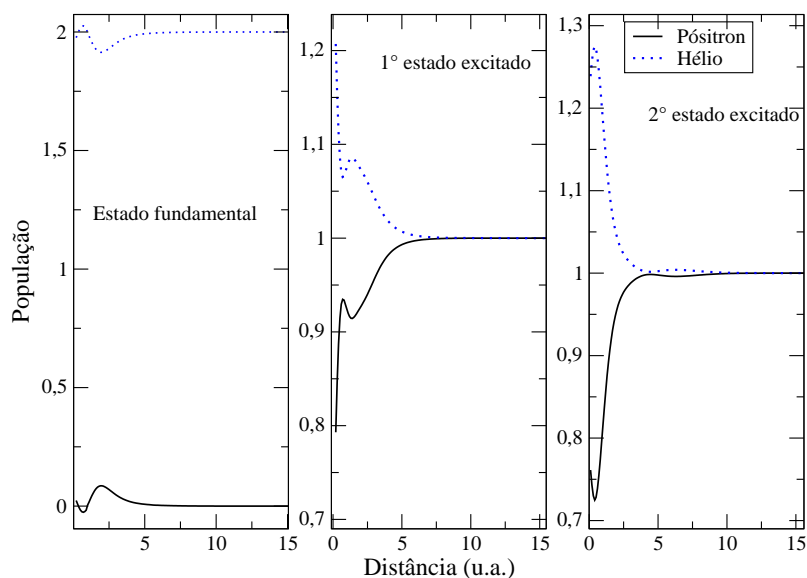


Figura 4.2: Resultados obtidos neste trabalho da população do estado fundamental e dos dois primeiros estados excitados do sistema e^+He com a base DZP-2012-Sapporo. As curvas de cor azul e preto representam a população dos elétrons sobre o hélio e o pósitron respectivamente.

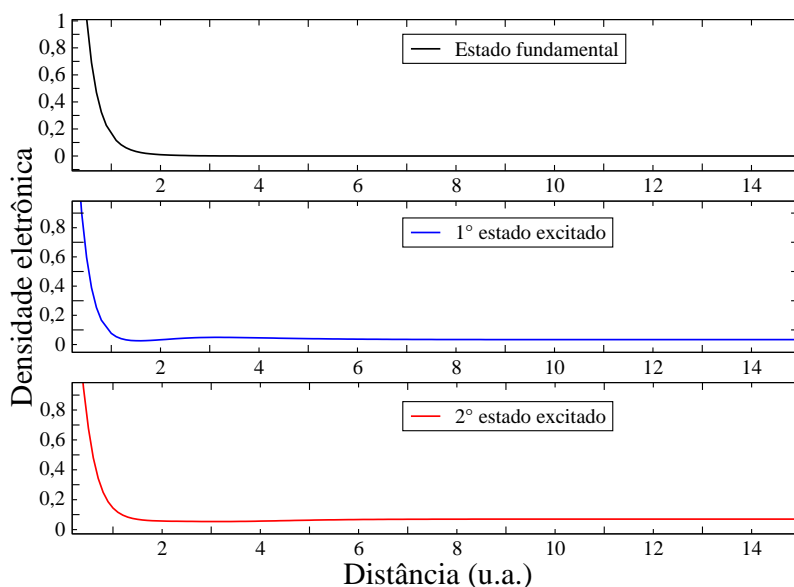


Figura 4.3: Resultados obtidos neste trabalho da densidade eletrônica do estado fundamental (cor preto) e os dos dois primeiros estados excitados (primeiro cor azul e segundo cor vermelha) do elétron sobre o pósitron com a base DZP-2012-Sapporo.

A tabela (4.1), mostra o tipo de canal de espalhamento (elástico ou inelástico) disponível devido a interação do pósitron com o átomo de Hélio e como fica a disposição dos elétrons nos orbitais neste novo sistema formado.

Tabela 4.1: Resultados calculados neste trabalho até o oitavo estado excitado que mostram os canais de espalhamento que podem ocorrer devido a aproximação do pósitron com o átomo de hélio.

	Energia de dissociação	Canal de Espalhamento
Estado Fundamental	-2,88921584	$\text{He}(1s^2) + e^+$
1° Estado Excitado	-2,242992218	$\text{He}^+(1s) + \text{Ps}(1s)$
2° Estado Excitado	-1,902499186	$\text{He}^+(1s2p) + \text{Ps}(2s)$
3° Estado Excitado	-1,548822331	$\text{He}^+(1s2p) + \text{Ps}(3p)$
4° Estado Excitado	-1,548657727	$\text{He}^+(1s2p) + \text{Ps}(3p)$
5° Estado Excitado	-1,548657727	$\text{He}^+(1s2p) + \text{Ps}(3p)$
6° Estado Excitado	-0,95101699	$\text{He}^+(2s^2) + \text{Ps}(1s)$
7° Estado Excitado	-0,395579458	$\text{He}^+(2s2p) + \text{Ps}(3p)$
8° Estado Excitado	-0,395551894	$\text{He}^+(1s3s) + \text{Ps}(3p)$

Em nosso trabalho vamos nos preocupar apenas com o canal elástico, ou seja, utilizamos só a curva de energia potencial no estado fundamental. Para o cálculo

da seção de choque utilizamos o programa descrito no apêndice C, que descreve a primeira aproximação de Born. Calculamos a seção de choque utilizando o potencial da figura (4.1), no seu estado fundamental e comparamos o nosso resultado com o experimental [47].

A figura (4.4), mostra a seção de choque diferencial para a energia do pósitron incidente de 5 eV. Vemos que para baixa energia a nossa aproximação não é bem descrita, essa discrepância se deve principalmente ao fato de que o potencial foi aproximado por um potencial esférico e negligencia qualquer efeito de polarização que pode ser importante em baixas energias (abaixo de 5 eV).

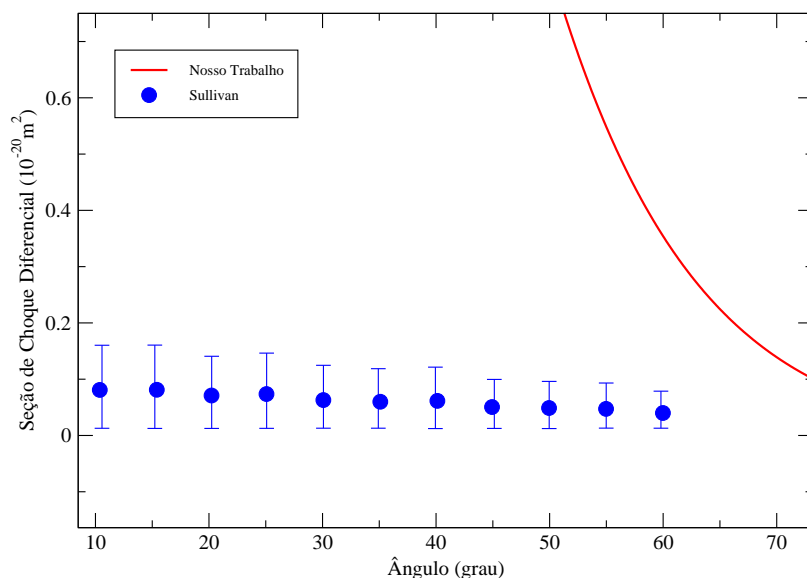


Figura 4.4: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema $e^+ \text{He}$, Com energia 5 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [47]

Na figura (4.5), o pósitron incide com energia de 10 eV e percebemos que a seção de choque diferencial para ângulos acima de 35 graus está dentro da expectativa. Quando aumentamos a energia para 15 eV ocorre uma melhor concordância da seção de choque diferencial com o experimento, observe a figura (4.6), veja que a partir do ângulo de 25° ocorre uma coerência com o experimento. Como tratamos o sistema esfericamente simétrico, estes dois últimos resultados são bem satisfatórios uma vez que na realidade não é bem assim que a natureza se comporta.

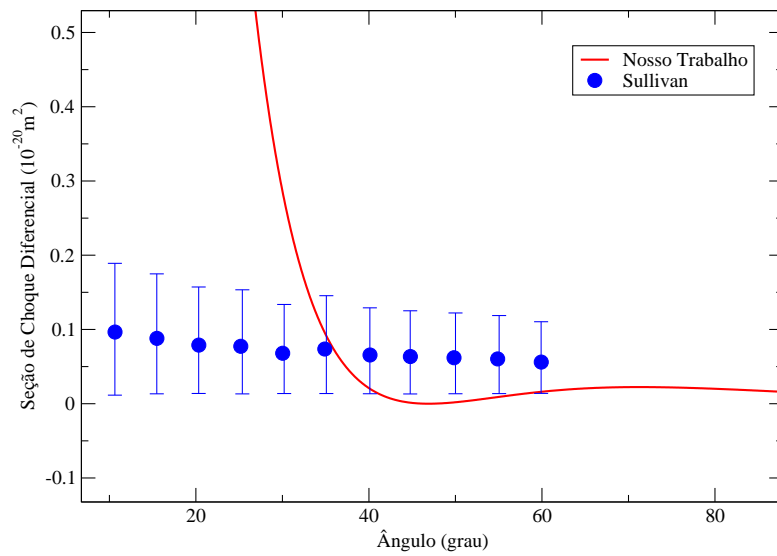


Figura 4.5: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+He , Com energia 10 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [47].

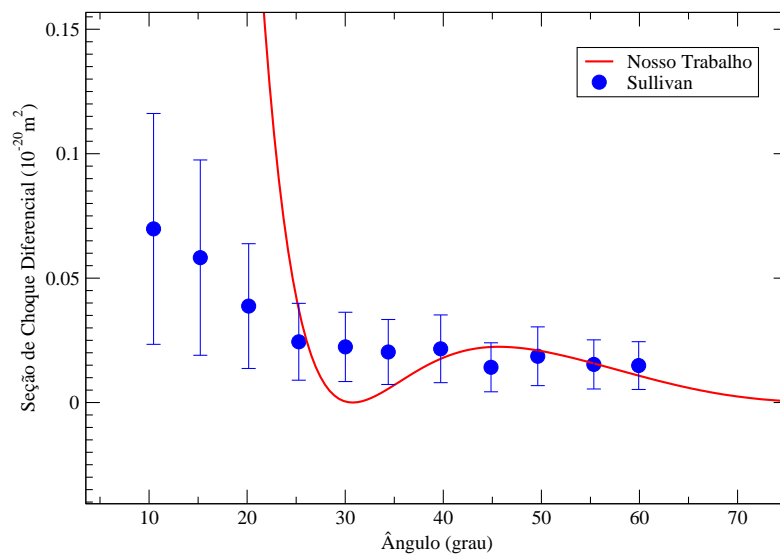


Figura 4.6: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+He , Com energia 15 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [47].

Para calcular a seção de choque integral do sistema pósitron-Hélio com energia 10

eV, começamos a resolver a nossa integral à partir do $\theta = 35^\circ$, pois de acordo com a figura (4.5) há concordância com o experimento acima deste ângulo. Fizemos o mesmo para a energia 15 eV, mas agora começamos o nosso cálculo à partir do $\theta = 25^\circ$ por estar de acordo com os pontos experimentais, figura (4.6). Os resultados podem ser vistos na figura (4.7) sendo $1,85 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ e $0,95 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ para 10 e 15 eV respectivamente. Quando observamos a seção de choque diferencial vemos que para baixos ângulos não temos uma convergência do resultado. Isto se deve ao fato de não termos uma descrição para o potencial em pequenas distâncias, ou seja, quando o pósitron atinge o alvo. Logo, isto influencia no resultado da nossa seção de choque diferencial. Por isso começamos a calcular a seção de choque integral a partir dos ângulos ditos acima.

Agora, para a energia incidente de 17,8 eV, começamos o nosso cálculo à partir do $\theta = 15^\circ$, como não temos resultados experimentais para comparar, olhamos para a seção de choque diferencial na figura (4.8) (curva azul) e inferimos que para que a nossa seção de choque integral não ter tanta propagação de erro deveríamos começar nossa integral à partir do $\theta = 15^\circ$, veja a figura (4.7).

Esta energia de 17,8 eV é a energia de formação do positrônio, para saber se o nosso potencial do primeiro estado excitado está descrevendo a formação de Ps como tínhamos previsto na tabela (4.1). Fizemos a seção de choque integral para o estado fundamental e primeiro excitado e obtemos $1,34 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ e $1,46 \cdot 10^{-20} \text{m}^2$ respectivamente. Portanto, como a seção de choque integral para o primeiro estado excitado é maior que a do estado fundamental temos indicação de formação de Ps.

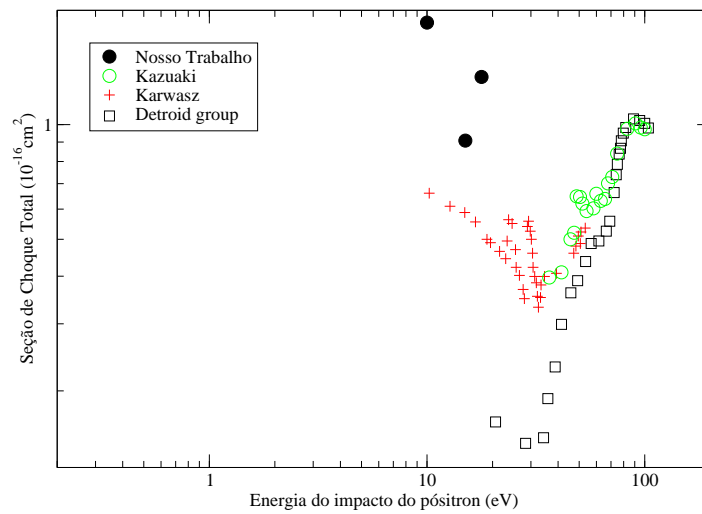


Figura 4.7: Seção de choque integral ou total para o sistema e^+He para o estado fundamental. Nosso trabalho comparado a três resultados experimentais: Kazuaki [48], Karwasz [49] e Detroid group [50] [51].

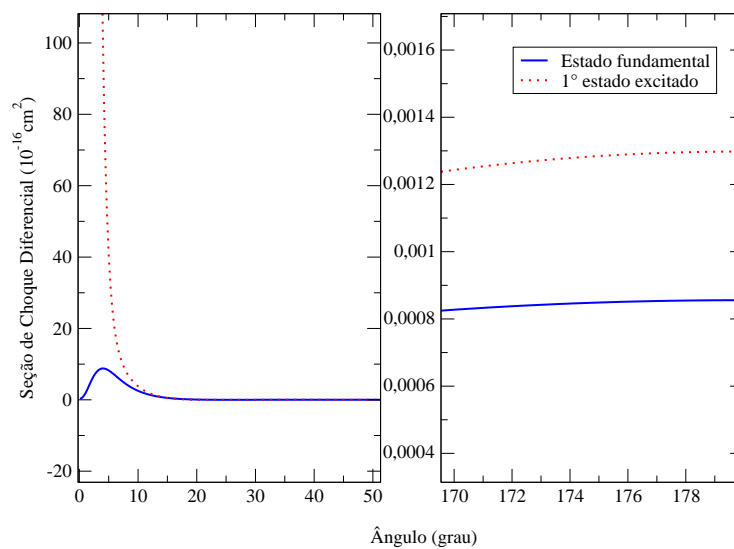


Figura 4.8: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental (cor azul) e para o primeiro estado excitado (cor vermelha) do sistema e^+He , com energia 17,8 eV. A figura do lado direito foi ampliada (entre os ângulos 170 e 180 graus) para mostrar que o primeiro estado excitado está acima do estado fundamental.

4.2 Sistema e^+H_2

A figura (4.9) mostra as curvas de energia potencial para o sistema e^+H_2 no estado fundamental e primeiros estados excitados. Quando calculamos a energia potencial da interação do e^+H_2 , em um primeiro momento parece ocorrer um cruzamento entre as curvas de cor verde e vermelha. Porém os dois estados eletrônicos envolvidos possuem simetrias diferentes e por isso não podem se cruzar [40]. Como tratamos os estados do sistema desacoplado (sem cruzamento) na imagem ampliada da figura(4.10) vemos um ponto de cruzamento evitado entre os estados.

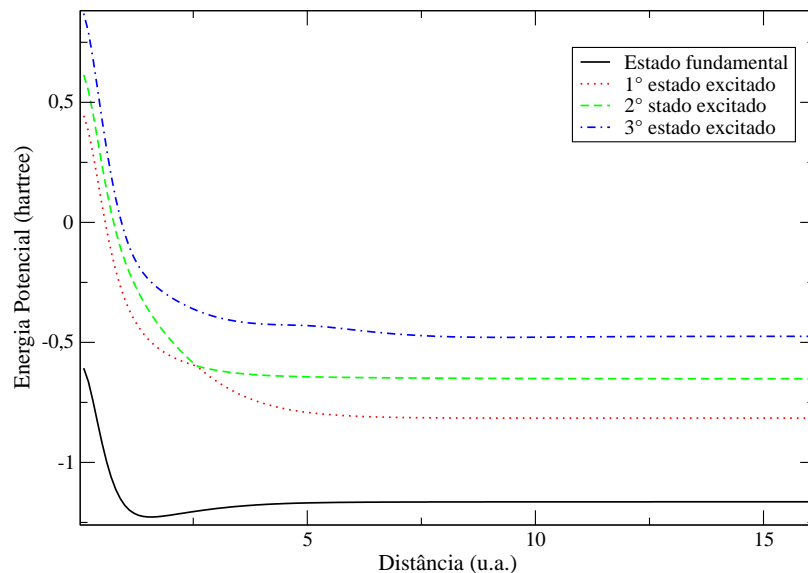


Figura 4.9: Resultados obtidos neste trabalho da energia potencial do estado fundamental e primeiros estados excitados para a interação e^+H_2 no estado singlete com a base DZP-2012-Sapporo.

Quando analisamos as figuras da população e densidade eletrônica para o sistema e^+H_2 , temos que, no estado fundamental e no primeiro estado excitado, o pósitron não tem energia suficiente para arrancar um elétron da molécula de H_2 . Neste caso, também temos o efeito de “arraste” da nuvem eletrônica que é percebido pela população atômica. Analisando a figura (4.12), percebemos que a probabilidade de encontrar o elétron sobre o pósitron diminui até convergir a zero, para o estado fundamental e primeiro estado excitado. Já no segundo estado excitado, o pósitron consegue formar um Ps, figura (4.11). Portanto, quando analisamos a densidade de pósitrons para o segundo estado vemos que a densidade de elétrons sobre o pósitron converge para 0,033593.

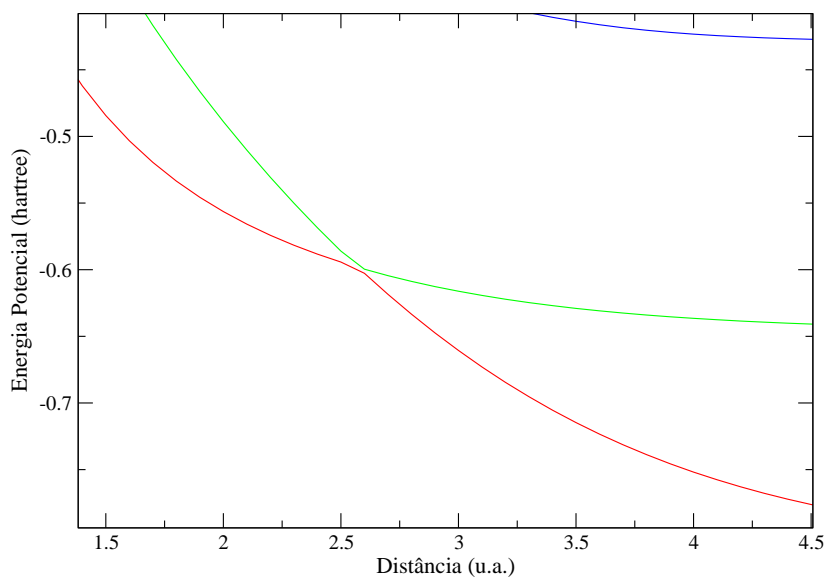


Figura 4.10: Ampliação da figura (4.9) para mostrar que os estados são desacoplados e que as energias não se cruzam.

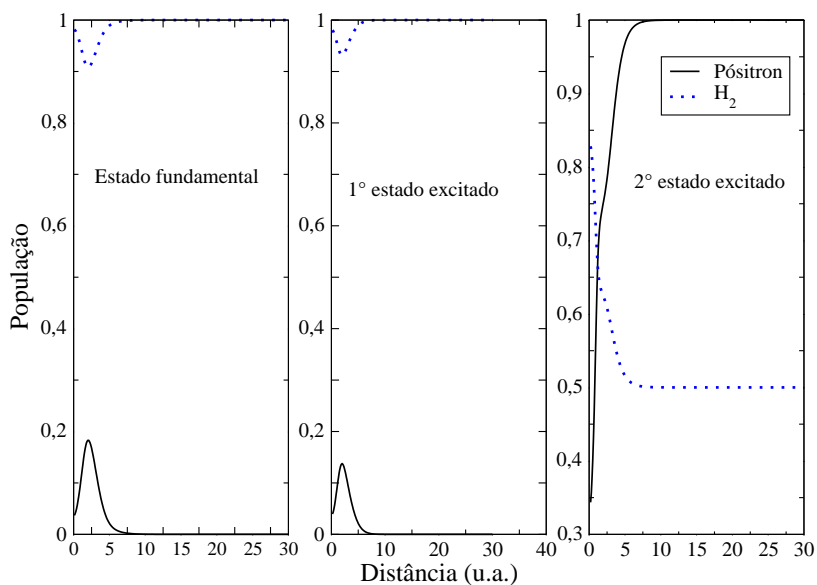


Figura 4.11: Resultados obtidos neste trabalho para a população do estado fundamental e os dos dois primeiros estados excitados do sistema e^+H_2 com a base DZP-2012-Sapporo. As curvas de cor azul e preto representam a população de elétrons sobre o hidrogênio e o pósitron respectivamente.

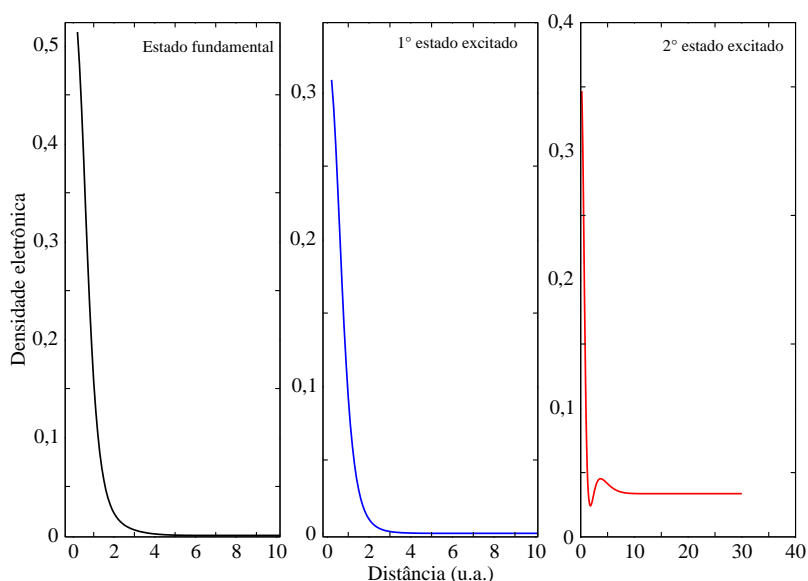


Figura 4.12: Resultados obtidos neste trabalho da densidade do estado fundamental (cor preto) e os dos dois primeiros estados excitados (primeiro cor azul e segundo cor vermelha) do elétron sobre pósitron com a base DZP-2012-Sapporo.

A tabela (4.2), mostra os canais de espalhamento que podem ocorrer devido a interação do pósitron com a molécula de H_2 e o rearranjo dos elétrons nos orbitais.

Tabela 4.2: Resultados calculados neste trabalho até o terceiro estado excitado que mostram os canais de espalhamento que podem ocorrer devido a aproximação do pósitron com a molécula de H_2 .

	Energia de dissociação	Canal de Espalhamento
Estado Fundamental	-1,164093337	$H_2(1s^2) + e^+$
1° Estado Excitado	-0,815350035	$H_2^*(1s) + e^+$
2° Estado Excitado	-0,651876890	$H_2^+(1s2p) + Ps(1s)$
3° Estado Excitado	-0,474857009	$H_2^+(1s2p) + Ps(2s)$

Apesar da molécula de H_2 ser muito pequena possuindo apenas dois elétrons na nuvem eletrônica, este sistema considerado simples torna-se mais difícil de se tratar. Aproximamos este sistema por um potencial esfericamente simétrico e calculamos as seções de choque diferencial e integral. Como podemos observar na figura (4.13) para baixas energias ocorre uma discrepância entre nossos resultados e os dados experimentais. Isso se deve ao fato já mencionado no sistema anterior de que o potencial foi

aproximado por um potencial esférico e negligencia qualquer efeito de polarização que pode ser importante em pequenas energias. Conforme a energia incidente aumenta observa-se que para ângulos maiores temos uma boa descrição, veja as figuras (4.14) e (4.15), em comparação com os dados experimentais.

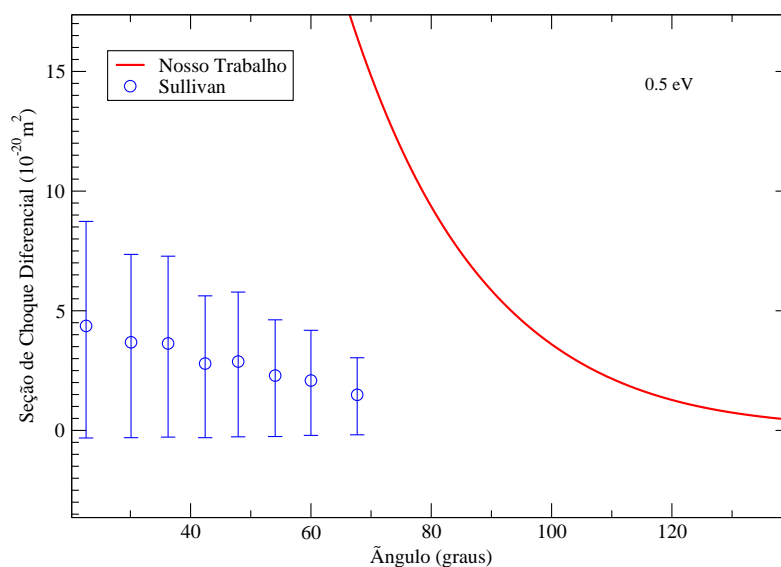


Figura 4.13: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para energia 0,5 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho experimental da referência [52]

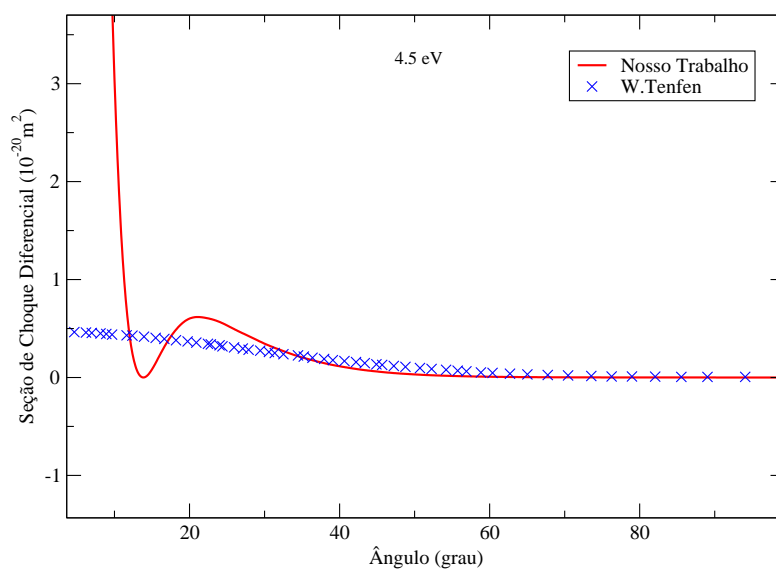


Figura 4.14: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para energia 4,5 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho teórico da referência [53]

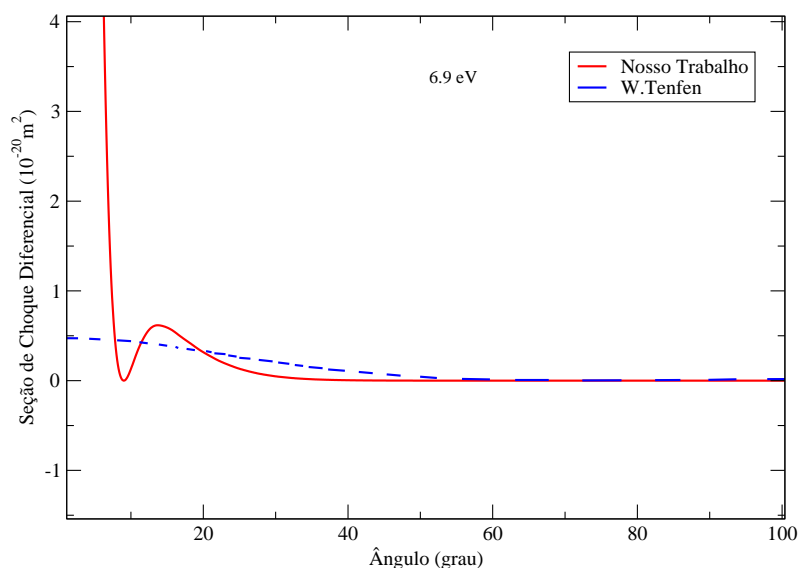


Figura 4.15: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para energia 6,9 eV. Comparamos o nosso resultado com o trabalho teórico da referência [53]

Para calcular a seção de choque integral do sistema e^+H_2 com energias incidentes de 15 e 20 eV, nós observamos as seções de choque diferencial para cada energia e percebemos que estas não são bem descritas em baixos ângulos, então começamos a resolver a nossa integral a partir do $\theta = 4,5^\circ, 1,2^\circ$, para que não ocorra muita propagação de erro na seção de choque integral. Já para 25 e 30 eV calculamos a seção de choque diferencial e percebemos que a seção de choque integral se comportou bem, indicando que a seção de choque diferencial está correta, veja a figura (4.16). Na figura (4.17) comparamos o nosso resultado com a referência [54] que também utiliza a primeira aproximação de Born e com o experimental [55], veja que os nossos pontos estão em bom acordo com os resultados já reportados.

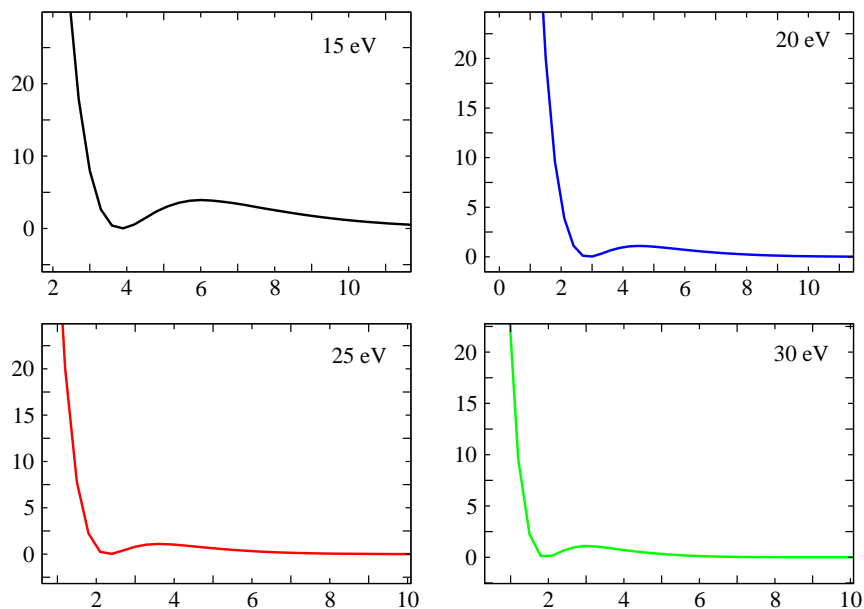


Figura 4.16: Seção de choque diferencial calculado neste trabalho para o estado fundamental do sistema e^+H_2 , para as energias 15, 20, 25 e 30 eV.

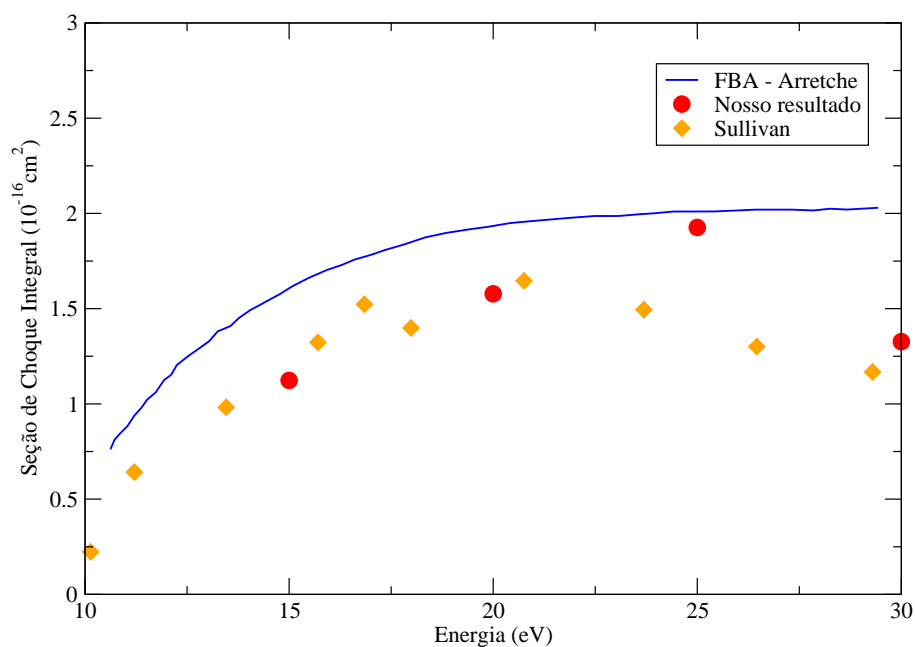


Figura 4.17: Seção de choque integral para a colisão de pósitrons com molécula de H_2 no estado fundamental. Comparação com os dados de Arretche, que utiliza a primeira aproximação de Born (do inglês FBA)[54] e com os experimentais Sullivan e colaboradores [55].

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Nesta monografia aplicamos um estudo sobre e^+ interagindo com o átomo de He e a molécula de H_2 . Em nossa metodologia, o pósitron é tratado como um núcleo leve e conseguimos estudar o seu movimento separadamente aos dos elétrons. As informações sobre os estados eletrônicos são obtidos dada a construção das curvas de Energia Potencial. Utilizando a aproximação adiabática conseguimos discretizar os estados deixando as energias potenciais de cada estado desacopladas. Através das nossas funções de onda, conseguimos estudar propriedades como densidade eletrônica, população e a partir do potencial encontrado estudamos as seções de choque dos sistemas.

Além disso, mostramos duas tabelas que tratam de quais canais de espalhamento são abertos e com que energia esses sistemas dissociam. Para os estados analisamos como são distribuídos os elétrons nos seus respectivos orbitais, podendo ou não formar positrônio. Na nossa seção de choque fizemos os cálculos somente com o canal elástico, utilizando apenas o estado fundamental.

Apresentamos os resultados para o cálculo da seção de choque de espalhamento elástico diferencial do e^+ por Hélio. Sendo que para energia igual a 5 eV não há uma boa descrição para a seção de choque diferencial, mas quando aumentamos a nossa energia para 10 e 15 eV há uma concordância de resultados para ângulos maiores. Além disso, quando incidimos o pósitron com uma energia de 17,8 eV, vimos através do cálculo da seção de choque integral que deve ocorrer formação de Ps. Recentemente, descobrimos que o nosso potencial precisa de uma correção na parte que trata o termo de polarização e de repulsão. Baseado em [56] temos que, o FNMC fornece potenciais que precisam ser melhorados adicionando termos apropriados a energia de curto e longo alcance. Assim, uma melhora na seção de choque ocorrerá, já que, para este cálculo dependemos explicitamente do potencial analisado.

Notamos que no caso dos alvos moleculares como o H_2 a concordância entre as curvas não é totalmente exata, mas se visualizarmos os diferentes resultados disponíveis na literatura, verificamos que cada autor obtêm resultados que estão deslocados

tanto em magnitude quanto no formato da curva. Percebemos isso, quando olhamos a seção de choque integral para este sistema.

Quanto as perspectivas futuras, a idéia é corrigir o potencial utilizado como descrito em [56] e realizar novos cálculos para a seção de choque e obter melhor coerência com os resultados experimentais.

Referências Bibliográficas

- [1] P. A. M. Dirac, **Proc. Camb. Phil. Soc**, v, 26. p.361. 1930.
- [2] C. D. Anderson, **Phys. Rev**, v.43, p.491. 1933.
- [3] Universidade Federal de Santa Catarina. Disponível em: <http://www.ced.ufsc.br/men5155/trabalhos/A2005_outros/34_gamagrafia/tipos_de_radiacao> Acessado em: 31 de outubro de 2012.
- [4] 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; B. Jeremic. **Radiotherapy and oncology**, v.91, p.85. 2009.
- [5] 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**, v.451, p.159. 2008.
- [6] J. C. Higdon; R. E. Lingenfelter; R. E. Rothschild. **Astrophysical Journal**, v.698 p.350. 2009
- [7] A. Zecca; L. Chiari; A. Sarkar; K. L. Nixon; M. J. Brunger. **Phys. Rev. A**, v.80, 032702. 2009.
- [8] Sears; Zemansky; Young; Freedman. **Física 4: Ótica e Física Moderna**. 12 Edição. Pearson. 2008.
- [9] Câmara de Wilson. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/C_C3_A2mara_de_Wilson>. Acessado em: 19 de Fevereiro de 2013
- [10] The nature of positronium (Ps). Disponível em: <<http://www.cs.cdu.edu.au/homepages/jmitroy/workdesk/positronium.htm>>. Acessado em: 25 de Fevereiro de 2013.
- [11] A. E. Ruark. **Phys. Rev**, v.278. p.68. 1945.
- [12] M. Deutsch. **Phys. Rev**, v.83. p.866. 1951.

- [13] C. Oliveira **Estudo Da Interação Pósitron-Matéria Em Sólidos Supramoleculares Orgânicos e Sistemas Aromáticos Substituídos.172.Tese de Doutorado.**UFMG
- [14] Antinêutron. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Antin%C3%AAutron>>. Acessado em: 18 de Abril
- [15] A. C . F. Santos.**Interação Matéria-Antimatéria e Matéria-Matéria a Energias Intermediárias.** Revista Physicae v.3. 2002.
- [16] The Antiproton Decelerator. Disponível em: <<http://www.exploratorium.edu/origins/cern/tools>>. Acessado em: 26 de Fevereiro de 2013.
- [17] Antiprotons: **the magic bullet medicalphysicswebreview.**spring 2008
- [18] Antimatter A review of its role in the universe and its applications. Disponível em: <www.iop.org>. Acessado em: 6 de Março de 2013
- [19] Inovação Tecnológica. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?id=020175120307>>. Acessado em: 6 de Março de 2013
- [20] Cancer Reserarch UK. Disponível em: <<http://www.cancerresearchuk.org/cancer-help/about-cancer/tests/pet-scan>>. Acessado em: 20 de Fevereiro de 2013
- [21] The physics of atomic and molecular interactions Antimatter. Disponível em: <<http://ami.iop.org>>. Acessado em: 2 de Abril de 2013
- [22] **Annals of Nuclear Medicine**, v.16, n.8, p.515-525. 2002.
- [23] **NATURE**, v.451, 10 January 2008.
- [24] C. CORBEL et al **Positron spectroscopy of defects in metals and semiconductors. In: Positron spectroscopy of solids.** International School of Physics Enrico Fermi, Course CXXV (ed. by DUPASQUIER, A. and MILLS, A.P.Jr.): Amsterdam, IOS Press,p. 491. 1995.
- [25] Roznov pod Radhostem, Czech Republic, EU. p.20-22, v.10. 2009.
- [26] J. R. Danielson, T. R. Weber, and C. M. Surko. Next Generation Trap for Positron Storage. Department of Physics, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093.
- [27] J. A. Wheeler. nn. NY Acad. Sci.v.68, p.278, 1946.
- [28] Positronic Atoms. The binding of positrons to atoms. Disponível em: <<http://www.cs.cdu.edu.au/homepages/jmitroy/workdesk/exotic.htm>>. Acessado em: 2 de Abril de 2013
-

- [29] J. Mitroy; M. W. J. Bromley; G. G. Ryzhikh. **Phys. B: At.Mol.Opt.Phys.** v.35, R81. 2002.
- [30] J.P. Sullivan, S.J. Gilbert, J.P. Marler, R.G. Greaves, S.J. Buckman, C.M. Surko, **Phys. Rev. A**, v.66, 042708. 2002.
- [31] S. Sanchez. **O Aprimoramento do Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de Póstrons por Átomos/Moléculas**. Disponível em: <<http://webbif.ifi.unicamp.br/tesesOnline/teses/IF191.pdf>>. Acessado em: 19 de Abril de 2013
- [32] Espalhamento de Póstrons e Elétrons Por Moléculas. Disponível em: <<http://fisica.ufpr.br/ssanchez/areasdeatuacao.htm>>. Acessado em: 8 de Março de 2013
- [33] **Rev. Mod. Phys**, v. 82, n.3, 2010.
- [34] **Journal of Physics: Conference Series**, v.194, 012034. 2009.
- [35] Assafrão. Denise. **Aplicações do modelo molecular no estudo de complexos de póstron: taxa de aniquilação, relaxação molecular e espalhamento**. Tese de Doutorado.UFMG.2005.
- [36] **Rev. Mod. Phys**, v.82, n.25, 1999.
- [37] Progress, Challenges and Perspectives in Positron Physics: Report on the XIIth International Positron Workshop. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/1402-4896/70/1/N01>>. Acessado em: 27 de Março de 2013.
- [38] A.Zecca; L. Chiari; A. Sarkar; K. L. Nixon; M. J. Brunger. **Phys. Rev. A**, v.80, 032702. 2009.
- [39] Positron Beam Application to Materials Science and Intense Accelerator or Reactor based Positron Beam Facilities in Germany. Disponível em: <<http://positron.physik.uni-halle.de/talks/KEK2002.pdf>>. Acessado em: 1 de Abril de 2013
- [40] N.H. Morgon; K. Coutinho. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**: São Paulo: Editora Livraria da Física. p.539, 2007.
- [41] J. D. Vianna; A. Fazzio; S. Canuto. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**. São Paulo: Editora Livraria da Física.p.401. 2004.
- [42] A.Szabo et al. Modern Quantum Chemistery: **Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. New York: McGraw-Hill, p.1-107. 1989.
-

- [43] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. Quantum Mechanics. Quantum Mechanics. [S.l.]: Wiley. v.2. 1997.
- [44] Griffiths, D.J., **Mecânica Quântica**: São Paulo. Pearson. v.2, p.910-920.
- [45] Segmented Gaussian Basis Set. Disponível em: <<http://setani.sci.hokudai.ac.jp/sapporo/Welcome.do>>. Acessado em: 24 de Janeiro de 2013
- [46] Griffiths.D. **Introduction To Elementary Particles**: Wiloy-VCH, 2004.
- [47] J.P. Sullivan et al. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**, v.266, p.384-387, 2008.
- [48] Measurements of the total cross sections for positron scattering from He using an electrostatic high-brightness slow positron beam apparatus. **Journal of Physics: Conference Series** v.262, 012042. 2011.
- [49] Karwasz et al. *Acta Physica Polomoca A*, v.107, p.666. 2005.
- [50] Stein et al. **Phys. Rev. A**, v.17, p.15. 1978.
- [51] Kauppila et al. **Phys. Rev. A**, v.24, p.2. 1981.
- [52] Low energy positron scattering and annihilation studies using a high resolution trap-based beam. J.P. Sullivan et al. / *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, v.192, p.3-16. 2002.
- [53] Low-energy elastic positron cross sections for H₂ and N₂ using an ab initio target polarization. **Phys Res A**, v.86, 042706. 2012.
- [54] F. Arretche and M. A. P. Lima. **Phys. Rev. A**, v.74, 042713. 2006.
- [55] J. P. Sullivan, J. P. Marler, S. J. Gilbert, S. J. Buckman and C. M. Surko. **Phys. Rev. Lett**, v.87, 073201. 2001.
- [56] Assafrão. Denise; Poveda. Luis; Dutra. Adriana; Mohallem. José. Model potential approach to positron elastic scattering from noble gases. **phys. Rev. A**, v.84, 022713. 2013.
-

Apêndice A

Hartree-Fock (HF)

A equação de Schrödinger eletrônica é dada por:

$$H\Phi = E\Phi \quad (\text{A.1})$$

Onde H é o operador hamiltoniano eletrônico total:

$$H = h + H_2 + H_3 \quad (\text{A.2})$$

h é o hamiltoniano que consiste na atração elétron-núcleo. Então h pode ser escrito da seguinte forma:

$$h(\mu) = \sum_{\mu}^N -\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r^{\mu A}} \quad (\text{A.3})$$

H_2 é responsável pela repulsão eletrônica:

$$H_2 = \sum_{\mu}^N \sum_{\nu > \mu}^N \frac{1}{r^{\mu\nu}} \quad (\text{A.4})$$

e H_3 é responsável pela repulsão nuclear.

$$H_3 = \sum_A \sum_{B > A} \frac{Z_A Z_B}{R^{AB}} \quad (\text{A.5})$$

$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$ é a função de estado total para N elétrons e E é a energia eletrônica total.

A.0.1 Aproximação de Hartree

As funções eletrônicas na aproximação de Hartree podem ser escritas como os produtos das funções de onda de cada partícula:

$$\Phi = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\psi_3(\vec{r}_3)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{A.6})$$

Onde $\psi_i(\vec{r}_i)$ (é cada estado eletrônico) pode ser escrito como:

$$\psi_i(q^\mu) = \varphi_i(q^\mu)\xi(S^\mu) = \varphi_i(\mu)\xi(\mu) = \varphi_i^\mu\xi^\mu \quad (\text{A.7})$$

Onde $\varphi_i(q^\mu)$ é o Orbital Molecular (O.M), e $q^\mu = x^\mu, y^\mu, z^\mu$ são as coordenadas generalizadas do elétron μ e i indica o estado eletrônico. O spin-orbital molecular (S.O.M) é definido por:

$$\xi(S^\mu) = \alpha(\mu) \uparrow, \beta(\mu) \downarrow \quad (\text{A.8})$$

Onde $\alpha(\mu)$ e $\beta(\mu)$ representam spin up e spin down, respectivamente. O operador $h(i)$ pode ser definido para atuar apenas sobre os elétrons i e o problema pode ser reescrito como um sistema de N funções eletrônicas.

$$H\Phi_i(\vec{r}_i) = \epsilon_i\Phi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{A.9})$$

A.0.2 Determinantes de Slater

O princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions exige que a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons seja antissimétrica quando ocorre uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. Uma troca de dois elétrons em dois spin-orbital pode ser escrita como:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \quad (\text{A.10})$$

permutando 1 com 2, temos que,

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(2)\psi_2(1) - \psi_1(1)\psi_2(2)] = -\Phi$$

Então, podemos escrever na forma de matriz:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) \end{bmatrix}$$

A troca de dois elétrons é igual à troca de duas linhas do determinante no que resulta em uma mudança de sinal, de forma generalizada temos:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \cdots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \cdots & \psi_N(N) \end{bmatrix}$$

A.0.3 Método de Hartree-Fock

As equações de Hartree-Fock são determinadas através do método variacional. A energia E_0 do estado fundamental do átomo de N elétrons é determinada através do funcional, sendo Φ normalizado.

$$E \leq \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (\text{A.11})$$

Para resolvermos um sistema de camadas fechadas partimos da seguinte equação:

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (\text{A.12})$$

Onde $\hat{H} = h(\mu) + H_2$. O funcional a ser estudado é :

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau = 2 \sum_i h_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{A.13})$$

Onde,

$$h_i = \int \varphi_i^{*\mu} h(\mu) \varphi_i^\mu d\vartheta^\mu \quad (\text{A.14})$$

onde J_{ij} e K_{ij} são as chamadas integrais de troca e que possuem as seguintes formas:

$$J_{ij} = \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \quad (\text{A.15})$$

$$K_{ij} = \int \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \varphi_j^\mu \varphi_i^\nu \frac{1}{r^{\mu\nu}} d\vartheta^{\mu\nu} \quad (\text{A.16})$$

Quando cada orbital molecular sofrer uma quantidade infinitesimal $\delta\varphi_i$ a variação na energia será:

$$\delta E = 2 \sum_i \delta h_i + \sum_{ij} (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) \quad (\text{A.17})$$

Efetuada a soma sobre i ou j nas integrais de troca vemos que possuem o mesmo resultado. Usando os operadores $h(\mu)$, J_i e K_i , podemos escrever:

$$\delta E = 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i^*) \{h(\mu) + \sum_j (2J_j - K_j)\} \varphi_i d\vartheta + 2 \sum_i \int (\delta\varphi_i) \{h^*(\mu) + \sum_j (2J_j^* - K_j^*)\} \varphi_i^* d\vartheta \quad (\text{A.18})$$

Os O.M são ortogonais, então temos uma restrição:

$$\int (\delta\varphi_i^*)\delta\varphi_j d\vartheta + \int (\delta\varphi_j)\delta\varphi_i^* d\vartheta = 0 \quad (\text{A.19})$$

Para que E seja um extremo, $\delta E = 0$. Essa condição é determinada usando o método dos multiplicadores de lagrange. Multiplica-se a equação (A.19) por $-2\epsilon_{ji}$ e adiciona-se δE para obter $\delta E'$. Usando a hermiticidade podemos escrever a seguinte equação:

$$-2 \sum_{ij} \epsilon_{ji} \int (\delta\varphi_i^*)\delta\varphi_j d\vartheta - 2 \sum_{ij} \epsilon_{ij} \int (\delta\varphi_i)\delta\varphi_j^* d\vartheta = 0 \quad (\text{A.20})$$

Substituindo a equação (A.20) na eq. (A.18) e usando a condição $\delta E' = 0$ teremos duas equações:

$$\{h(\mu) + \sum_j (2J_j - K_j)\}\varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \quad (\text{A.21})$$

$$\{h^*(\mu) + \sum_j (2J_j^* - K_j^*)\}\varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \epsilon_{ji} \quad (\text{A.22})$$

Fazendo (A.22) - (A.21) temos que,

$$\sum_j \varphi_j (\epsilon_{ji} - \epsilon_{ij}^*) = 0; \quad \epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}^* \quad (\text{A.23})$$

Logo a matriz $\bar{\epsilon} = [\epsilon_{ij}]$ é hermitiana. Definimos agora o operador de interação eletrônica total G e o operador Fock F dado por:

$$F = h + G \quad (\text{A.24})$$

onde

$$G = \sum_i (2J_i - K_i) \quad (\text{A.25})$$

Usando a (A.24), as equações para as melhores condições dos O.M. são escritas como:

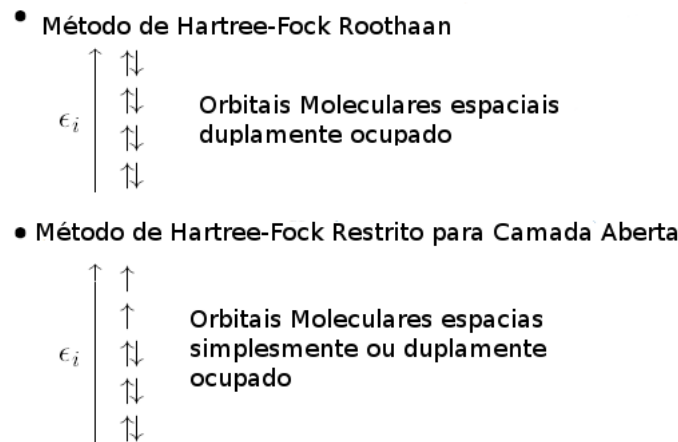
$$F\varphi_i = \sum_j \varphi_j \epsilon_{ji} \quad (\text{A.26})$$

Fazendo uma transformação unitária em ϵ para que a matriz seja diagonal com elementos reais. Podemos concluir que os orbitais moleculares satisfazem a equação:

$$F\varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (\text{A.27})$$

Com todos os seus autovalores reais e autofunções pertencentes a diferentes autovalores mutuamente ortogonais.

Existem diferentes métodos de Hartree-Fock, a figura abaixo mostra dois desses métodos.



A.0.4 Método de Hartree-Fock Roothaan

Agora, a teoria dos orbitais moleculares são escritos como combinação linear de orbitais atômicos.

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \tag{A.28}$$

Onde χ_p representa o p-ésimo orbital atômico e φ_i significa o i-ésimo orbital molecular.

$$\int \chi_p^* \chi_p d\vartheta = 1. \tag{A.29}$$

O objetivo é encontrar um conjunto de coeficientes C_{pi} para que o funcional de energia eletrônica alcance um mínimo. Seja M um operador de uma partícula,

$$M_{pq} = \int \chi_p^* M \chi_q d\vartheta \tag{A.30}$$

e utilizando a equação(A.19) e a equação (A.28), teremos:

$$h_i = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qi} h_{pq} \tag{A.31}$$

onde,

$$h_{pq} = \int \chi_p^* h \chi_q d\vartheta \tag{A.32}$$

Olhando para as equações (A.15) e (A.16), conseguimos escrever as integrais de troca da seguinte forma:

$$J_{ij} = \sum_{pqrs} C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} < pr | qs > \tag{A.33}$$

$$K_{ij} = \sum_{pqrs} C_{pi}^* C_{rj}^* C_{qi} C_{sj} \langle pr|sq \rangle \quad (\text{A.34})$$

onde

$$\langle pr|qs \rangle = \int \chi_p^{*\mu} \chi_r^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \chi_q^\mu \chi_s^\nu d\vartheta^{\mu\nu}. \quad (\text{A.35})$$

Como os φ'_i 's formam um conjunto ortonormal, obtemos:

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\vartheta = \sum_{pq} C_{pi}^* C_{qj} \int \chi_p^* \chi_q d\vartheta = C_i^\dagger S C_j = \delta_{ij} \quad (\text{A.36})$$

onde S é a matriz de sobreposição (lembrando que C e M também estão sendo tratados como matrizes), cujos os elementos são dados por:

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\vartheta \quad (\text{A.37})$$

Utilizando o mesmo processo anterior de fazer variação infinitesimal na energia (δE), chegaremos a

$$\delta E = 2 \sum_i (\delta C_i^\dagger) \{h + \sum_j (2J_j - K_j)\} C_i + 2 \sum_i (C_i^\dagger) \{h + \sum_j (2J_j - K_j)\} \delta C_i \quad (\text{A.38})$$

Portanto o operador Fock na base matricial dos O.M's é conhecido como operador de Hartree-Fock Roothaan (HFR):

$$F = h + \sum_j (2J_j - K_j) \quad (\text{A.39})$$

Agora, utilizando a equação (A.27), temos que:

$$F \sum_p C_{ip} \chi_p = \epsilon_i \sum_p C_{ip} \chi_p \quad (\text{A.40})$$

$$\int \chi_p F \sum_p C_{ip} \chi_p d\tau = \epsilon_i \int \chi_p \sum_p C_{ip} \chi_p d\tau \quad (\text{A.41})$$

$$\sum_p C_{ip} \int \chi_p F \chi_q d\tau = \epsilon_i \sum_p C_{ip} \int \chi_p \chi_q d\tau \quad (\text{A.42})$$

$$\sum_p C_{ip} F_{pq} = \epsilon_i \sum_p C_{ip} S_{pq} \quad (\text{A.43})$$

$$FC = SC\epsilon \quad (\text{A.44})$$

Onde os autovalores são reais e os autovetores pertencentes a autovalores distintos.

Os elementos da matriz F_{pq} podem ser escritos da seguinte forma:

$$F_{pq} = h_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} [\langle pr|qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr|sq \rangle] \quad (\text{A.45})$$

onde $P = [P_{rs}]$ é a matriz população:

$$P_{rs} = 2 \sum_i C_{ri}^* C_{si} \quad (\text{A.46})$$

e a energia é obtida fazendo:

$$E = \frac{1}{2} \text{tr}[P(H + F)] \quad (\text{A.47})$$

Apêndice B

Interação de Configuração (CI)

Na energia obtida pelo método de HF existe um erro que é o erro de correlação. Para o caso de um único determinante a energia de HF é uma ótima aproximação. Mas, com este método as interações eletrônicas perdem detalhes e são tratadas por uma interação média autoconsistente. Assim, a energia de correlação é denida como:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (\text{B.1})$$

Portanto, quando se usa Hartree-Fock, estamos utilizando a seguinte função de estado (único determinante).

$$|\Phi\rangle = |\psi_1^{(1)}, \psi_2^{(2)}, \dots, \psi_N^{(N)}, \dots\rangle \quad (\text{B.2})$$

Onde os spin-orbitais $\psi_i^{(i)}$ são determinados pelo princípio variacional e são soluções das equações de HF. Para um determinado estado, um subconjunto destes spin-orbitais estarão ocupados enquanto o restante estará desocupado. Agora, utilizando os determinantes como base do espaço de Hilbert, temos que, se N for o número de elétrons do sistema e $2K > N$ o número de spin-orbitais, o número de elementos distintos nessa base é:

$$\frac{2K!}{N!(2K-N)!} = \binom{2K}{N} \quad (\text{B.3})$$

Os determinantes desta base são formados considerando como referência o estado fundamental de HF e as excitações possíveis. Um determinante é dito mono-excitado, $|\Phi_a^r\rangle$, quando um elétron, então ocupando o spin-orbital ψ_a no estado fundamental é promovido para um spin-orbital ψ_r , então desocupado.

De forma análoga, em um determinante é duplamente excitado, $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ dois elétrons antes ocupando os spin-orbitais ψ_a e ψ_b são levados aos spin-orbitais ψ_r e ψ_s , respectivamente.

O método CI constrói o autoestado $|\psi\rangle$ de H como uma combinação linear dos

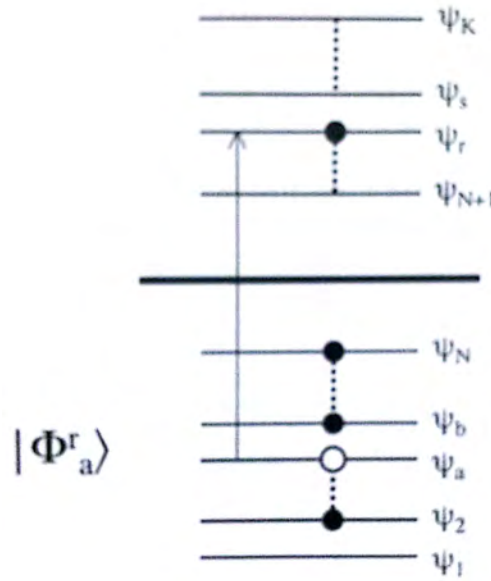


Figura B.1: Configuração mono-excitada. Figura retirada da referência[41].

determinantes de Slater.

$$|\psi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r|\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}|\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst}|\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (\text{B.4})$$

Onde os C's são os parâmetros a serem determinados usando o método variacional sendo o primeiro estado ($|\Phi_0\rangle$) o de HF. Temos que, $|\psi\rangle$ é constituído de forma que tenha simetria eletrônica e de spin corretas. Assim, (B.4) é construída por funções de estado configuracionais (CSF's) e seu número pode ser estimado incluindo a simetria de spin. De forma simbólica, podemos escrever (B.4) como:

$$|\psi\rangle = C_0|\Phi_0\rangle + C_S|S\rangle + C_D|D\rangle + C_T|T\rangle + \dots \quad (\text{B.5})$$

onde $|S\rangle$ significa um conjunto de CSF's que contém os termos de excitações simples, $|D\rangle$ os termos de excitações duplos e assim por diante.

Considere o funcional,

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{B.6})$$

com a condição de normalização

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{B.7})$$

Para encontrar os pontos extremos do funcional de energia, fazemos uso dos multipli-

cadores de Lagrange λ e definimos um novo funcional.

$$E' = E - \lambda(\langle \psi | \psi \rangle - 1) \quad (\text{B.8})$$

Utilizando a condição de se obter um extremo, temos

$$\delta E' = 0. \quad (\text{B.9})$$

Agora, de forma geral supomos que $|\Phi_{a\dots}^{r\dots}\rangle$ sejam normalizadas mas não ortogonais, ou seja,

$$\langle \Phi_{a\dots}^{r\dots} | \Phi_{a\dots}^{r\dots} \rangle = 1 \quad (\text{B.10})$$

$$\langle \Phi_{a\dots}^{r\dots} | \Phi_{b\dots}^{s\dots} \rangle = S_{ab\dots}^{rs\dots} \quad (\text{B.11})$$

temos,

$$|\psi\rangle = \bar{\Phi} \bar{C}, \quad \langle \psi| = \bar{C}^\dagger \bar{\Phi}^\dagger \quad (\text{B.12})$$

onde \bar{C}^\dagger e $\bar{\Phi}$ são matrizes

$$\bar{\Phi} \equiv [|\Phi_0\rangle, |\Phi_a^r\rangle, \dots] \quad (\text{B.13})$$

$$\bar{C}^\dagger \equiv [C_0, C_a^r, \dots]. \quad (\text{B.14})$$

Segue que

$$\langle \psi | H | \psi \rangle = \bar{C}^\dagger \bar{\Phi}^\dagger H \bar{\Phi} \bar{C} \quad (\text{B.15})$$

onde H é a matriz de elementos

$$H_{ab\dots}^{rs\dots} = \langle \Phi_{a\dots}^{r\dots} | H | \Phi_{b\dots}^{s\dots} \rangle. \quad (\text{B.16})$$

Utilizando a condição de normalização,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 = \bar{C}^\dagger \bar{\Phi}^\dagger \bar{\Phi} \bar{C} = \bar{C}^\dagger \bar{S} \bar{C} \quad (\text{B.17})$$

tendo \bar{S} como a matriz dos elementos de (B.11). A condição para termos um extremo do funcional de energia é a equação secular

$$H \bar{C} = \lambda \bar{S} \bar{C} \quad (\text{B.18})$$

multiplicando (B.18) à esquerda por \bar{C}^\dagger e utilizando (B.15) e (B.17) temos,

$$\lambda = \bar{C}^\dagger H \bar{C} = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{B.19})$$

onde λ é o valor médio de H no estado descrito por $|\psi\rangle$.

B.0.5 A Energia de Correlção

Considere a função de estado CI (B.4), onde vale a normalização intermediária

$$\langle \Phi_0 | \psi \rangle = 1. \quad (\text{B.20})$$

e a equação de Schrödinger

$$H|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle \quad (\text{B.21})$$

onde E_0 é a energia exata para a base de spin-orbitais. Projetando (B.21) no estado $|\Phi_0\rangle$ temos,

$$\langle \Phi_0 | H | \psi \rangle = \langle \Phi_0 | H \{ |\Phi_0\rangle + \sum_{a,b} C_{ab}^{rs} |\Phi_a^r\rangle + \dots \} \rangle \quad (\text{B.22})$$

ou

$$\langle \Phi_0 | H | \psi \rangle = E_{HF} + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{ab}^{rs} \langle ab | rs \rangle + \dots \quad (\text{B.23})$$

onde foram usados os elementos de matriz

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = E_{HF} \quad (\text{B.24})$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_a^r \rangle = 0 \quad (\text{B.25})$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ab}^{rs} \rangle = \langle \psi_a \psi_b | \psi_r \psi_s \rangle \equiv \langle ab | rs \rangle \quad (\text{B.26})$$

$$\langle \Phi_0 | H | \Phi_{ab\dots}^{rs\dots} \rangle = 0 \quad (\text{B.27})$$

pois H contém no máximo operadores de duas partículas. Usando (B.21) em (B.23) e utilizando (B.20) temos,

$$E_0 - E_{HF} = E_{corr} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{ab}^{rs} \langle \Phi_{ab}^{rs} \rangle. \quad (\text{B.28})$$

Apêndice C

Programa para calcular a seção de choque

Neste apêndice são mostradas as linhas de comando do programa criado para simular a primeira aproximação de Born.

```
hbar = 13.605683607;      (hbar=  $\hbar^2/2m$  em eV * (bohr)2)
```

```
a2bohr = 0.529177249;    (raio de Bohr em Angstrom)
```

```
a2bohr2 = a2bohr*a2bohr;
```

```
K = 5.0 (Energia incidente em eV)
```

```
ri = 1.0;   rf = 20.0; (Intervalo das distâncias em (u.a.))
```

```
 $\theta_i$  = 1.0;    $\theta_f$  = 180.0; (Intervalo dos ângulos em graus)
```

```
n = 300;    (Passo para a distância)
```

```
m = 1800;   (Passo para o ângulo)
```

```
a = ( $\theta_f - \theta_i$ )/m;    (Espaçamento do ângulo)
```

```
b = (rf - ri)/n;    (Espaçamento da distância)
```

```
(Potencial do sistema que se estuda)
```

```
V = Import["/potencial.dat", "Table"];
```

```
For[ j = 0, j <= m, j++,
```

$$\theta_j = \theta_i + (a^*j);$$

$$w_j = \text{Sin}[\theta_j * (\text{Pi}/360.0)];$$

```
];
```

```
For[ j = 1, j <= m, j++,
```

$$\kappa_j = (2^*k^*w_j);$$

```
For[ l = 1, l <= n, l++,
```

$$r_l = r_i + (b^*l);$$

$$M_{l,j} = \text{Sin}[(r_l * \kappa_j)];$$

$$\beta_j = \sum_{l=1}^n (V[[l, 2]]^* M_{l,j} * r_l);$$

$$z_j = -(1/\text{hbar})^*(\beta_j/\kappa_j);$$

```
];
```

(Seção de choque diferencial)

$$f_j = z_j * z_j^* a^2 \text{bohr}^2;$$

```
table = Table[{θj, fj}, {j, m}];
```

(Seção de choque integral)

$$\sigma = 2 * \text{Pi} * \sum_{j=1}^n (f_j * a * \text{Sin}[(\theta_j * \text{Pi})/180]);$$

```
];
```

```
table1 = Table[{\theta_j, \sigma}, {j, m}];  
  
];
```

Os elementos *table* nas linhas do programa são as grades numéricas que fornecem o *output*. Os comandos abaixo são utilizados para plotar os gráficos referidos e exportar suas respectivas grades numéricas para um arquivo *.dat*.

```
ListPlot[table, PlotJoined -> True]
```

```
ListPlot[table1, PlotJoined -> True]
```

```
Export["secao-de-choque-diferencial.dat", table, "Table"];
```

```
Export["secao-de-choque-integral.dat", table1, "Table"];
```