

Universidade Federal do Paraná  
Programa de Pós-graduação em Física  
Dissertação de Mestrado

Emanuele Lange

ESPALHAMENTO DE PÓSITRONS POR  
MOLÉCULAS DE METANO, FLUORETOS DE  
METANO E TETRAFLUORETO DE CARBONO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Física.

**Orientador:** *Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez*

**Co-orientador:** *Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega*

Curitiba - PR

2013

---

L274e

Lange, Emanuele

Espalhamento de pósitrons por moléculas de metano, fluoretos de metano e tetrafluoreto de carbono / Emanuele Lange. – Curitiba, 2013. 83f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2013.

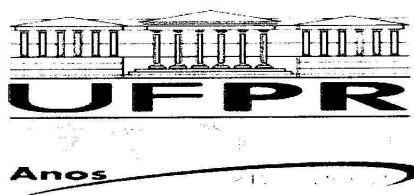
Orientador: Sérgio d'Almeida Sanchez.

Bibliografia: p. 75-82.

1. Espalhamento (Física). 2. Pósitrons. 3. Moléculas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Sanchez, Sérgio d'Almeida. III. Título.

CDD: 539.7214

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)


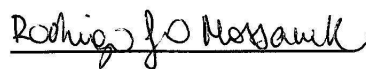

## DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESPALHAMENTO DE PÓSITRONS POR MOLÉCULAS DE METANO, FLUORETO DE METANO E TETRAFLUORETO DE CARBONO.

ALUNA

EMANUELE LANGE

Em sessão pública iniciada às 14 horas do dia 26 de setembro de 2013, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu aprovar a candidata com o conceito global B.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Sérgio d'Almeida Sanchez (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Rodrigo José O. Mossaneck (UFPR)		<u>B</u>
Prof. Dr. Marcio Teixeira do N. Varella (USP)		<u>B</u>

*The scientist does not study nature because it is useful to do so. He studies it because he takes pleasure in it, and he takes pleasure in it because it is beautiful. If nature were not beautiful it would not be worth knowing, and life would not be worth living. I am not speaking, of course, of the beauty which strikes the senses, of the beauty of qualities and appearances. I am far from despising this, but it has nothing to do with science. What I mean is that more intimate beauty which comes from the harmonious order of its parts, and which a pure intelligence can grasp.*

*Henri Poincaré*

# Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Sergio d’Almeida Sanchez e Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, pela oportunidade, confiança, dedicação e paciência, apesar de todos os problemas que surgiram durante o processo. Agradeço do fundo do meu coração a eles, sem os quais esse trabalho não seria possível.

Também aos meus colegas de grupo, Diego Pastega, Alessandra Barbosa, Flávio Matias e Adriana Lopes, por todas as discussões e colaborações que foram fundamentais para a elaboração desse trabalho. Durante esse período, sempre estiveram presentes esclarecendo dúvidas e dando apoio nos bons e maus momentos. Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro, e ao Prof. Carlos de Carvalho pelo suporte computacional.

À minha mãe por todo o apoio durante esse período. Por nunca me deixar dizer a frase “eu não consigo”. Pelos cappuccinos nas madrugadas em claro e por aguentar minhas crises de ansiedade.

À Ana Cristina, minha grande companheira e psicóloga nas pausas do trabalho, e a todos os colegas da pós-graduação, companheiros de RU e de Habbs. Aos amigos que fiz quando ainda era caloura na graduação, e que acabaram se tornando minha segunda família: Maya, Rose, Chines, Dani Canziani, Anita, Edinho, Karol, Feli, meus afilhados Ju e Zé, e Hellen e Dani. Agradeço a todos vocês pelas risadas, pelas conversas, pelo carinho, até mesmo pelas ligações me chamando pra sair, que eu sempre recusava quando estava trabalhando. Obrigada por nunca desistirem de ligar. À Camila, que mesmo sem entender nada do que eu faço, ouviu muitos desabafos. Agradeço à Daisy, que apesar de não estar mais aqui, sempre foi uma grande amiga e um grande exemplo. Ao Hugo, pela motivação esculhambada e pelos momentos Balboa.

O meu mais sincero muito obrigada a todos aqueles que fazem parte da minha vida, e que de alguma forma contribuíram para que esse trabalho fosse possível.

# Resumo

Nessa dissertação apresentamos as seções de choque de espalhamento elástico de pósitrons por moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ), fluoreto de metila ( $\text{CH}_3\text{F}$ ), difluorometano ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), trifluorometano ( $\text{CHF}_3$ ), e tetrafluoreto de carbono ( $\text{CF}_4$ ), para energias até 10 eV, utilizando dois diferentes conjuntos de funções de base na descrição do espalhamento a fim de verificar a sua influência na seção de choque. Os cálculos foram realizados utilizando o método multicanal de Schwinger para cálculo da amplitude de espalhamento de pósitrons por moléculas e, nos casos em que se fazia necessário, foi utilizado o procedimento de *Born closure* para a inclusão dos efeitos de momento de dipolo permanente. Foi feita uma comparação dos resultados obtidos entre os dois conjuntos de função de base para cada uma das moléculas, a fim de determinar a melhor relação entre o tamanho do conjunto de funções de base necessário para uma boa descrição do espalhamento e o custo computacional para sua implementação. Inicialmente, fizemos uma comparação entre as seções de choque de espalhamento de pósitrons por  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$ . Vimos que, em baixas energias, a seção de choque integral do  $\text{CH}_4$  é muito maior que a do  $\text{CF}_4$  devido à presença de um estado virtual. Também observamos que, ainda para baixas energias, na comparação das outras três moléculas que possuem momento de dipolo permanente, o valor absoluto do momento de dipolo é mais relevante para a seção de choque que a geometria ou a quantidade de átomos de flúor na molécula.

# Abstract

In this work we present cross sections for low energy positron elastic scattering by molecules methane ( $\text{CH}_4$ ), fluoromethane ( $\text{CH}_3\text{F}$ ), difluoromethane ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), trifluoromethane ( $\text{CHF}_3$ ), and tetrafluoromethane ( $\text{CF}_4$ ), for energies up to 10 eV, using two different basis set in the description of the collision process. The calculations were performed using the Schwinger multichannel method to calculate the scattering amplitude and, in cases where it was required, the Born closure procedure was used to including the permanent dipole moment effects. We made a comparison of the results obtained between the different basis set for each molecule in order to determine the best choice between the size of the basis set needed for a good description of the scattering process and the computational cost of its implementation. Initially, we made a comparison between the cross sections of positron scattering by  $\text{CH}_4$  and  $\text{CF}_4$ . We have seen that, at low energies, the integral cross section for  $\text{CH}_4$  is much larger than for  $\text{CF}_4$  due the presence of a virtual state. We also observed that, again for low energies, comparing the other three molecules, which permanent dipole moment, the absolute value of dipole moment is more important than the geometry or the amount of fluor atoms in the molecule, when we analyze the integral cross section.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>5</b>
<b>Resumo</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>8</b>
<b>Sumário</b>	<b>9</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>12</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>15</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Aniquilação do Par $e^+ - e^-$ . . . . .	2
1.2 Formação de Positrônio . . . . .	6
1.3 Objetivos do Trabalho . . . . .	7
1.4 Organização do Texto . . . . .	8
<b>2 Teoria Geral de Espalhamento</b>	<b>10</b>
2.1 Aspectos Gerais . . . . .	10
2.1.1 Unidades Atômicas . . . . .	12
2.2 Espalhamento Por Um Potencial . . . . .	12
2.3 Espalhamento Por Uma Molécula . . . . .	15



2.3.1	Descrição do Alvo . . . . .	16
2.3.2	A Hamiltoniana de Espalhamento . . . . .	18
2.3.3	Equação de Lippmann-Schwinger . . . . .	19
<b>3</b>	<b>O Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de <math>e^+</math> por Moléculas</b>	<b>21</b>
3.1	O Método SMC . . . . .	22
3.1.1	Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório . . . . .	26
3.2	Efeitos de Polarização . . . . .	28
3.3	Dificuldades do Espalhamento de Póstrons por Moléculas . . . . .	29
3.4	Born-Closure . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Resultados - <math>\text{CH}_4</math> e <math>\text{CF}_4</math></b>	<b>32</b>
4.1	Introdução . . . . .	32
4.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	33
4.3	Espalhamento de Póstrons por Moléculas de $\text{CH}_4$ . . . . .	34
4.4	Espalhamento de Póstrons por Moléculas de $\text{CF}_4$ . . . . .	38
4.5	Discussões . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Resultados - <math>\text{CH}_3\text{F}</math>, <math>\text{CH}_2\text{F}_2</math> e <math>\text{CHF}_3</math></b>	<b>44</b>
5.1	Introdução . . . . .	44
5.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	45
5.3	Espalhamento de Póstrons por Moléculas de $\text{CH}_3\text{F}$ . . . . .	46
5.4	Espalhamento de Póstrons por Moléculas de $\text{CH}_2\text{F}_2$ . . . . .	50
5.5	Espalhamento de Póstrons por Moléculas de $\text{CHF}_3$ . . . . .	53
5.6	Discussões . . . . .	56
<b>6</b>	<b>Comparação Entre os Resultados e Análise dos Parâmetros de Aniquilação</b>	<b>58</b>

<b>7</b>	<b>Considerações Finais</b>	<b>62</b>
<b>A</b>	<b>Método Hartree-Fock</b>	<b>65</b>
A.1	Determinante de Slater . . . . .	65
A.2	Aproximação Hartree-Fock . . . . .	66
A.3	O Método do Campo Auto Consistente . . . . .	69
<b>B</b>	<b>Funções de Base</b>	<b>71</b>
B.1	Base 1 . . . . .	72
B.2	Base 2 . . . . .	73
B.3	Base de Comparação do Metano . . . . .	74
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>75</b>

# Lista de Figuras

1.1	Aniquilação do par $e^+ - e^-$ no referencial do centro de massa do sistema, através do acoplamento do tipo singleto, onde são emitidos dois fótons em direções contrárias. . . . .	2
1.2	Parâmetro de aniquilação por moléculas de (a) $\text{CH}_4$ e $\text{CF}_4$ , (b) $\text{CH}_3\text{F}$ , (c) $\text{CH}_2\text{F}_2$ e (d) $\text{CHF}_3$ . . . . .	5
2.1	Representação pictórica do processo de colisão, onde uma partícula com momento inicial $\vec{k}_i$ incide sobre o alvo, e é espalhada com momento final $\vec{k}_f$ . . . . .	10
2.2	Sistema de coordenadas no referencial do laboratório, com vetor de onda incidente $\vec{k}_i$ na direção $z$ incide sobre o alvo, e é espalhada com vetor de onda final $\vec{k}_f$ , $\theta$ é o angulo de espalhamento e $r^2 d\Omega$ é o ângulo sólido. . . . .	13
3.1	Sistema de coordenadas representando as rotações de Euler utilizadas na mudança do referencial da molécula para o referencial do laboratório. . . . .	27
3.2	Representação pictórica do modelo clássico de colisão entre uma partícula e uma esfera rígida. . . . .	31
4.1	Estrutura das moléculas de $\text{CH}_4$ e $\text{CF}_4$ , respectivamente. . . . .	32
4.2	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por $\text{CH}_4$ , onde os resultados obtidos nesse trabalho são comparados com resultados teóricos (linha marrom) e experimentais (indicados por x), a linha vertical pontilhada indica a energia de abertura do canal de formação de positrônio. . . . .	34
4.3	Seção de Choque integral do $\text{CH}_4$ separadas por simetrias. A base 1 é representada em violeta e a base 2 em preto. . . . .	36

4.4	Seção de Choque diferencial do CH <sub>4</sub> para 2 eV, 5 eV, 7 eV e 10 eV, onde a base 1 é mostrada em violeta e a base 2 em preto. . . . .	37
4.5	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CF <sub>4</sub> . . . . .	38
4.6	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CF <sub>4</sub> . Imagem retirada do artigo de Nishimura e Gianturco [77]. . . . .	39
4.7	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CF <sub>4</sub> da simetria A <sub>1</sub> . A linha sólida representam os cálculos com cerca de 8200 configurações, e a linha pontilhada os cálculos com cerca de 10500 configurações. . . . .	39
4.8	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CF <sub>4</sub> separada por simetrias. . . . .	40
4.9	Seção de Choque Diferencial para o espalhamento de pósitrons por CF <sub>4</sub> . . . . .	41
4.10	Comparação entre as ICS das moléculas de CF <sub>4</sub> e CH <sub>4</sub> . . . . .	42
5.1	Estrutura das moléculas de CH <sub>3</sub> F, CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , e CHF <sub>3</sub> , respectivamente. . . . .	44
5.2	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CH <sub>3</sub> F nas aproximações S+P e S+P com <i>Born closure</i> , para a base 1 em violeta, e para a base 2 preto. . . . .	46
5.3	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CH <sub>3</sub> F na aproximação S+P separada por simetria, para a Base 1 em Violeta, e para a Base 2 preto. . . . .	47
5.4	Seção de Choque diferencial para a base 1. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de <i>Born closure</i> . . . . .	48
5.5	Seção de Choque diferencial para a base 2. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de <i>Born closure</i> . . . . .	49
5.6	Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> . . . . .	50
5.7	Seção de Choque integral para o CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> da aproximações S+P separa por simetria, para a base 1 em violeta e para a base 2 em preto. . . . .	51
5.8	Seção de Choque de CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> para a base 1. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de <i>Born closure</i> . . . . .	52

5.9	Seção de Choque de $\text{CH}_2\text{F}_2$ para a base 2. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de <i>Born closure</i> . . . . .	52
5.10	Seção de choque integral para a molécula de $\text{CHF}_3$ . . . . .	53
5.11	Seção de Choque integral de $\text{CHF}_3$ por simetria. . . . .	54
5.12	Seção de Choque diferencial de $\text{CHF}_3$ para a base 1. . . . .	55
5.13	Seção de Choque diferencial de $\text{CHF}_3$ para a base 2. . . . .	55
5.14	Seção de Choque Integral das moléculas $\text{CH}_3\text{F}$ , $\text{CH}_2\text{F}_2$ e $\text{CHF}_3$ . . . . .	56
6.1	Seção de Choque Integral das moléculas $\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{F}$ , $\text{CH}_2\text{F}_2$ , $\text{CHF}_3$ e $\text{CF}_4$ . . . . .	58
6.2	Potencial eletrostático devido à distribuição de cargas nas moléculas de $\text{CH}_4$ , $\text{CH}_3\text{F}$ , $\text{CH}_2\text{F}_2$ , $\text{CHF}_3$ e $\text{CF}_4$ , respectivamente. A carga positiva é representada em vermelho e a negativa em azul . . . . .	60

# Lista de Tabelas

1.1	Comparação do número atômico $Z$ com o parâmetro de aniquilação $Z_{eff}$ para diversos sistemas atômicos e moleculares. . . . .	4
1.2	Comparação entre as propriedades do Ps e do átomo de hidrogênio. . . . .	6
4.1	Número de funções de base utilizadas e de configurações nas moléculas de $\text{CH}_4$ e $\text{CF}_4$ para as duas bases utilizadas nesse trabalho. . . . .	33
5.1	Momento de dipolo permanente das moléculas abordadas nesse capítulo. . . . .	45
5.2	Número de configurações e de funções de base utilizadas nas moléculas de $\text{CH}_3\text{F}$ , $\text{CH}_2\text{F}_2$ e $\text{CHF}_3$ para as duas bases utilizadas nesse trabalho. . . . .	45
6.1	Análise de populações de Mulliken para as duas diferentes bases. . . . .	59
6.2	Comparação do parâmetro de aniquilação $Z_{eff}$ com o momento de dipolo permanente e a polarizabilidade. . . . .	61
B.1	Expoente do conjunto de funções de base (DZV++(1d,2p)) . . . . .	72
B.2	Expoente do conjunto de funções de base (DZV++(3d,3p)) . . . . .	73
B.3	Expoente do conjunto de funções de base utilizado em trabalho anterior sobre o metano. . . . .	74

## Introdução

Em 1932 foi detectado pela primeira vez, por Carl Anderson [1], em fotografias de rastros de raios cósmicos, a existência de uma partícula de carga positiva com massa pelo menos 20 vezes menor que a do próton. Tal partícula já havia sido prevista por Dirac em 1928 [2, 3] em um estudo teórico. Em sua interpretação, corresponderia a buracos em um “mar” de elétrons ( $e^-$ ) com energia negativa. Em 1949, uma nova interpretação foi dada por Feynman[4], de que seriam elétrons de energia negativa movendo-se para o passado. Atualmente essa partícula é bem conhecida, trata-se do pósitron ( $e^+$ ), a antipartícula do elétron, onde ambos tem a mesma massa e carga de mesma magnitude, porém com sinais opostos.

Já existem inúmeras aplicações tecnológicas para a interação de pósitrons com a matéria, dentre elas podemos citar o estudo da cristalização em superfícies [5], da caracterização de defeitos em diferentes materiais [6–8] e da transição de fase em materiais amorfos [5].

Outra aplicação importante é a tomografia por emissão de pósitrons (PET, do inglês *positron emission tomography*) [9] que é uma das mais avançadas ferramentas médicas para diagnóstico e acompanhamento de doenças na oncologia e neurologia. A PET usa o processo de aniquilação para analisar os órgãos em funcionamento, enquanto a tomografia usual observa apenas a sua anatomia.

Do ponto de vista científico, a interação entre matéria e antimatéria é de grande interesse, tanto sob o olhar da física quanto da química. Muitos estudos ainda se fazem necessários para alcançarmos um completo entendimento sobre essa interação. O processo de colisão entre pósitrons e moléculas a baixas energias, que é o alvo dessa dissertação, é de fundamental importância para esse entendimento, uma vez que esse processo está entre as mais simples das interações entre matéria e antimatéria.

Vários fenômenos são observados em consequência da interação do pósitron com a matéria. Dentre os mais interessantes estão a aniquilação (criação) de pares  $e^+ - e^-$ , que acompanha a emissão (absorção) de radiação gama, e a formação de estados ligados entre o  $e^+$  e o  $e^-$ , formando um “pseudo-átomo”, chamado *positrônio* (Ps) [10]. Esses dois fenômenos serão tratados em mais detalhes nas próximas seções.

## 1.1 Aniquilação do Par $e^+ - e^-$

A aniquilação ocorre quando uma antipartícula encontra-se na mesma posição que a sua respectiva partícula. Como foi citado anteriormente, esse é um dos fenômenos que pode ser observado nas colisões  $e^+$ -molécula, onde o pósitron incidente aniquila-se com um dos elétrons do alvo [11, 12].

Considerando como referencial o centro de massa do sistema formado pelo par  $e^+ - e^-$ , nota-se a necessidade da criação de pelo menos dois *quanta* de radiação para garantir a conservação do momento linear, da energia, e do spin. Mais especificamente, quando houver um acoplamento do tipo singleto do par  $e^+ - e^-$  teremos a criação de dois fótons com 511 keV cada. Isso ocorre devido a conservação de energia, uma vez que a soma da energia de repouso das partículas  $e^+$  e  $e^-$  resulta em 1022 keV. Esses dois fótons são emitidos em direções opostas (Figura 1.1), de forma que o momento linear é conservado. É possível também a criação de três fótons com diferentes energias, que somadas resultam em 1022 keV, devido a um acoplamento de spin do tipo tripleto do par [13].

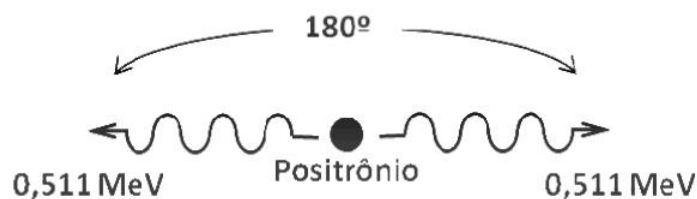


Figura 1.1: Aniquilação do par  $e^+ - e^-$  no referencial do centro de massa do sistema, através do acoplamento do tipo singleto, onde são emitidos dois fótons em direções contrárias.

Para o regime de baixas velocidades ( $v/c \ll 1$ ), a seção de choque ( $\sigma$ ) e a taxa de decaimento ( $\Gamma$ ) em dois fótons são dadas, respectivamente, por [11, 12]:

$$\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 \frac{c}{v}, \quad (1.1)$$

$$\Gamma_{2\gamma}^0 = v\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 c, \quad (1.2)$$



onde  $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-15} \text{m}$  é o raio clássico do elétron e  $v$  é a velocidade relativa do par. É importante ressaltar que as equações para a seção de choque e para a taxa de decaimento são dadas para o fenômeno de aniquilação do positrônio, que é tratado na próxima seção, no entanto são também válidas para a aniquilação do par  $e^+ - e^-$ .

Para o caso de decaimento em 3 fótons, teremos [11, 12]

$$\Gamma_{3\gamma}^0 = \frac{4}{9} \left( \frac{\pi^2 - 9}{\pi} \right) \alpha \Gamma_{2\gamma}^0 \simeq 9 \cdot 10^{-4} \Gamma_{2\gamma}^0. \quad (1.3)$$

Pode-se ver que a taxa de decaimento em três fótons é cerca de três ordens de grandeza menor que o decaimento em dois fótons. Isso permite que a aniquilação com acoplamento do tipo tripleto, em muitos casos, seja negligenciada.

Se considerarmos agora um feixe de pósitrons monoenergético incidindo em um gás com  $n$  moléculas (ou átomos) por unidade de volume, a taxa de aniquilação será então dada por:

$$\Gamma = \pi r_0^2 c n Z_{eff}, \quad (1.4)$$

onde o parâmetro de aniquilação [14] é definido como

$$Z_{eff} = \sum_{j=1}^Z \langle \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_Z, \vec{r}_p) \rangle, \quad (1.5)$$

sendo  $\{\vec{r}_j\}$  as coordenadas eletrônicas, e  $\vec{r}_p$  as do pósitron.  $\Psi$  é a função de onda do espalhamento do pósitron por uma molécula (ou átomo) e o somatório refere-se a probabilidade de encontrar o pósitron e um dos  $Z$  elétrons na mesma posição.

Se desconsiderarmos a interação entre o pósitron incidente e a nuvem eletrônica, obtemos  $Z_{eff} = Z$ , o que leva a interpretar erroneamente esse parâmetro como o número de elétrons que efetivamente contribuíram para a aniquilação. Ou seja, o número de elétrons que estariam diretamente envolvidos com a aniquilação. No entanto essa desconsideração não pode ser realizada, uma vez que tal interação é fundamental no fenômeno de aniquilação. Essa interpretação exigiria que o valor do  $Z_{eff}$  fosse igual ou menor que o número total de elétrons da molécula, ou seja,  $Z_{eff} \leq Z$ . Entretanto, não é isso que de fato acontece. Como podemos observar na Tabela 1.1, onde comparamos o valor de  $Z$  e  $Z_{eff}$ <sup>1</sup> para vários sistemas moleculares, o valor do parâmetro  $Z_{eff}$  é maior que o número de elétrons da molécula para diversos sistemas. Essa diferença pode inclusive ser de várias ordens de grandeza, e depende diretamente da interação entre o pósitron e a nuvem eletrônica da

<sup>1</sup>Os valores do parâmetro  $Z_{eff}$  que constam na Tabela 1.1 foram obtidos experimentalmente à temperatura ambiente, com pósitrons termalizados.

molécula. Na Tabela 1.1 também é possível observar que é bastante difícil especificar um padrão para a magnitude desse parâmetro, seja através do  $Z$ , da família dos átomos que compõe a molécula, ou da classificação da molécula (como alcanos, alquenos e etc.).

Tabela 1.1: Comparação do número atômico  $Z$  com o parâmetro de aniquilação  $Z_{eff}$  para diversos sistemas atômicos e moleculares.

Sistema	Fórmula	$Z$	$Z_{eff}$
Gases Nobres			
Hélio	He	2	3.94 [15, 16]
Neônio	Ne	10	5.99 [15, 16]
Xenônio	Xe	54	401 [14–16]
Moléculas Inorgânicas			
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	2	14,7 [17, 18]
Amônia	NH <sub>3</sub>	10	1300 [16]
Água	H <sub>2</sub> O	10	319 [15, 16]
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	14	29 [17, 18]
Dióxido de Nitrogênio	NO <sub>2</sub>	23	1090 [16]
Alcanos			
Metano	CH <sub>4</sub>	10	142 [15, 16]
			140 [16]
			162 [16]
			222 [14]
			308 [14]
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18	1789 [14, 15]
			660 [16]
			698 [16]
Alcanos Fluorados			
Fluoreto de Metila	CH <sub>3</sub> F	18	1390 [14]
Difluorometano	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	26	799 [14]
Trifluorometano	CHF <sub>3</sub>	34	246,8 [19]
Tetrafluoreto de Carbono	CF <sub>4</sub>	42	54,4 [15, 16, 20]
			73,5 [14]

Diversos fatores influenciam nos efeitos de correlação entre o pósitron e a nuvem eletrônica. A repulsão pelo núcleo da molécula indica que existe uma pequena probabilidade do pósitron incidente de baixa energia penetrar no interior da molécula, de forma que apenas os elétrons mais externos contribuem efetivamente no fenômeno de aniquilação. Isso sugeriria que o  $Z_{eff}$  deve ser menor que  $Z$ . Por outro lado, por ser atrativo, o potencial de longo alcance entre o pósitron incidente e o alvo aumenta a probabilidade de aniquilação, em especial quando existe a presença de um estado virtual, também conhecido como “ressonância de energia zero” (fenômeno esse que é tratado em detalhes na seção 2.2) [21], por exemplo. A atração Coulombiana entre o pósitron e a nuvem eletrônica do alvo também tem um importante papel na densidade de elétrons nas vizinhanças do pósitron, o que também gera um aumento no  $Z_{eff}$  [22].

Mais recentemente, foram feitos estudos do  $Z_{eff}$  em função da energia do pósitron incidente [14, 23–26]. Nesse caso, pode-se ver picos do parâmetro de aniquilação perto de modos vibracionais. Ou seja, um tratamento da dinâmica nuclear também se faz necessário para entender completamente o processo de aniquilação. Na figura 1.2 podemos observar o espectro de aniquilação em função da energia, extraída dos estudos de Gilbert, Barnes, Sullivan e Surko [27], para as moléculas de interesse desse trabalho. Podemos observar a forte dependência do parâmetro de aniquilação perto dos modos vibracionais, indicadas por barras verticais na parte inferior do gráfico. As setas indicam o parâmetro de aniquilação termalizado para cada uma das moléculas.

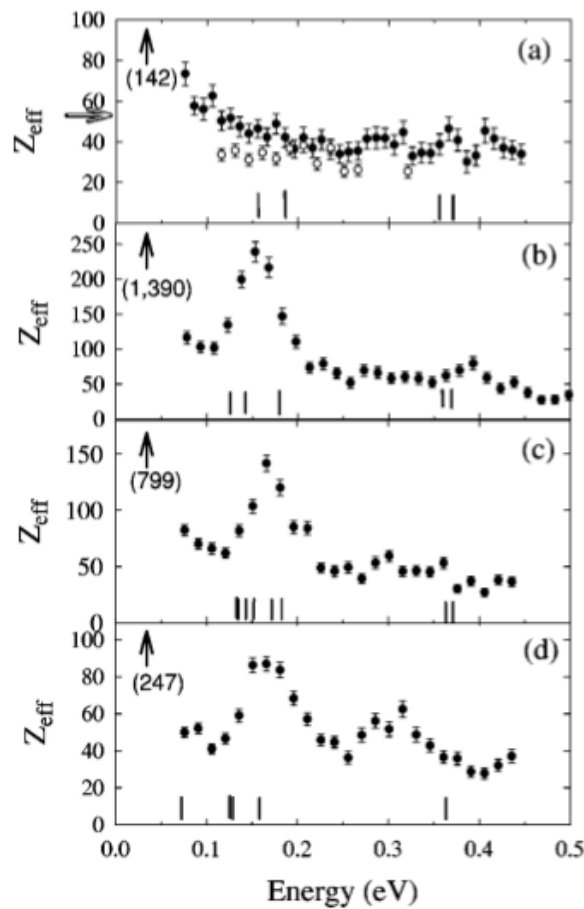


Figura 1.2: Parâmetro de aniquilação por moléculas de (a)  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$ , (b)  $\text{CH}_3\text{F}$ , (c)  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e (d)  $\text{CHF}_3$ .

Esses são apenas alguns dos diversos efeitos da interação entre o pósitron incidente e a nuvem eletrônica que influenciam a magnitude do parâmetro de aniquilação, o que torna a obtenção teórica dessa grandeza uma tarefa muito árdua, com grandes dificuldades de implementação. Nesse trabalho, não calcularemos o valor de  $Z_{eff}$  para as moléculas em foco e também não faremos análise sobre a dinâmica nuclear. Mas iremos mostrar como os cálculos aqui realizadas podem contribuir para o entendimento do processo de aniquilação de pósitrons por moléculas.

## 1.2 Formação de Positrônio

Um interessante fenômeno, possível de ser encontrado no espalhamento de pósitrons por moléculas, é quando o pósitron incidente forma um estado ligado com um dos elétrons do alvo, formando um “pseudo-átomo” com tempo de vida finito chamado *Positrônio* (Ps) [28].

Desprezando as correções relativísticas, o Hamiltoniano do positrônio é semelhante ao do átomo de hidrogênio, variando apenas o valor da massa reduzida que, no caso do Ps, corresponde a metade<sup>2</sup> da massa reduzida do hidrogênio:

$$\mu = \frac{m_{e^-} m_{e^+}}{m_{e^-} + m_{e^+}} = \frac{m}{2}. \quad (1.6)$$

onde  $m_{e^-}$  é a massa do elétron,  $m_{e^+}$  é a massa do pósitron e,  $m = m_{e^-} = m_{e^+}$ . Da mesma forma, o potencial de ionização do positrônio, ou seja, a energia de ligação do positrônio no estado fundamental, é metade do potencial de ionização do átomo de hidrogênio.

Podemos observar as comparações entre algumas propriedades do positrônio e do átomo de hidrogênio na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Comparação entre as propriedades do Ps e do átomo de hidrogênio.

Propriedades	Ps	H
Massa atômica	0,00100 u.m.a.	1,0080 u.m.a.
Massa reduzida	1/2	0,99946
Raio de Bohr	$1,058 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 2a_0$	$0,529 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 1a_0$
Potencial de Ionização	6,803 eV	13,598 eV

Quando o positrônio é formado por um acoplamento do tipo singlete, é chamado *para-positrônio* (p-Ps), e tem um tempo de vida de 0,125ns. Quando é formado por acoplamento

<sup>2</sup>Como a massa do próton é muito maior que a massa do elétron, vemos que a correção da massa efetiva é muito pequena.  $\mu_H = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} = \frac{1836 m_e^2}{1837 m_e} = 0,99946 m_e$ .

do tipo tripleto, seu tempo de vida é de 142ns, e é chamado de *orto-positrônio* (o-Ps). Após esse tempo de vida, o positrônio decai em radiação  $\gamma$  pelo processo de aniquilação [29].

A energia de ligação do positrônio em seu estado fundamental é 6,8 eV [11], que corresponde a metade da energia de ligação do átomo de hidrogênio. O canal de formação de positrônio é aberto, ou seja, torna-se possível a sua formação, num processo de colisão de pósitrons por átomos/moléculas, quando temos o pósitron incidente com energia igual ou superior a

$$E_{Ps} = IP - 6,8\text{eV} \quad (1.7)$$

onde  $IP$  é o potencial de ionização da molécula-alvo, em eV. Além disso, a formação de positrônio pode ocorrer de forma virtual mesmo quando o pósitron incidente possui energias inferiores a  $E_{Ps}$ . Ou seja, a formação de positrônio pode ocorrer com energia “emprestada” do alvo, temporariamente, de forma que o alvo retorne ao seu estado inicial antes do pósitron incidente retornar ao contínuo. Isso pode afetar a magnitude da seção de choque mesmo quando o processo de captura eletrônica não ocorre de fato.

É importante ressaltar que, após a abertura do canal de formação de positrônio, esse fenômeno tem uma magnitude bastante significativa, chegando a 50% da seção de choque total [29, 30]. No entanto, o método multicanal de Schwinger, que é o método que será utilizado nesse trabalho para o cálculo da seção de choque, não é capaz de descrever o canal de formação de positrônio real.

### 1.3 Objetivos do Trabalho

O objetivo desse trabalho é estudar o espalhamento de pósitrons a baixas energias por moléculas de metano ( $\text{CH}_4$ ), fluoreto de metila ( $\text{CH}_3\text{F}$ ), difluorometano ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), trifluorometano ( $\text{CHF}_3$ ) e tetrafluoreto de carbono ( $\text{CF}_4$ ). O metano é abordado em diversos estudos de espalhamento, tanto de pósitrons quanto de elétrons. Isso porque o metano, que é o mais simples dos hidrocarbonetos, demanda relativamente pouco esforço computacional por ser uma molécula pequena. Além de ser bastante conhecido por seu potencial de efeito estufa, cerca de 20 vezes maior que o do  $\text{CO}_2$ , é também o gás de efeito estufa com maior concentração na atmosfera [31]. O metano foi utilizado como base para o estudo do efeito de fluorinação, que consiste em substituições sucessivas de um átomo de hidrogênio por um átomo de flúor na molécula. Pela fluorinação do metano, obtemos os hidrocarbonetos fluorados  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  e finalmente o  $\text{CF}_4$ , que é

uma molécula com geometria semelhante à do metano, porém muito maior, o que torna bastante interessante a comparação entre essas duas moléculas.

Nesse trabalho foram realizados os cálculos da seção de choque elástica para o espalhamento de pósitrons para cada uma das moléculas citadas acima usando dois diferentes conjuntos de bases. O objetivo é comparar a influência do tamanho do conjunto de bases na seção de choque para cada molécula, bem como analisar o efeito de fluorinação da molécula de metano na seção de choque de espalhamento. Através da fluorinação podemos observar como a inclusão sucessiva de um átomo mais pesado influencia a seção de choque para moléculas de geometria semelhante. Essa análise foi dividida em duas partes. A primeira considera as moléculas que não possuem momento de dipolo permanente. A segunda trata das moléculas que possuem momento de dipolo permanente. Nesses dois casos foram analisados os fatores que influenciam na magnitude da seção de choque de espalhamento, como os efeitos de polarização, o tamanho do momento de dipolo permanente (quando ele existe), a polarizabilidade, além da presença ou não de estado virtual.

Os resultados obtidos nesse trabalho foram também comparados com os dados experimentais nos casos em que estes estão disponíveis na literatura, de forma que essa análise da descrição do espalhamento em função do tamanho do conjunto de funções de bases seja mais crítica, e melhor corresponda com a realidade.

## 1.4 Organização do Texto

Nos próximos dois capítulos é feita uma revisão da teoria de espalhamento disponível na literatura, já bem conhecida. No capítulo 2 temos uma explanação geral do espalhamento de pósitrons por moléculas à baixas energias. Abordamos alguns dos possíveis fenômenos para o mesmo tipo de espalhamento, como o mínimo de Ramsauer-Townsend e a formação de estado virtual, que são mostrados através do método das ondas parciais. Tal método é de mais fácil compreensão quanto tratamos do espalhamento por um potencial. Ainda no capítulo 2 discutimos as principais características do espalhamento por uma molécula. É feita a descrição da molécula-alvo e a escolha das funções de base, bem como a descrição do Hamiltoniano de espalhamento. O método Hartree-Fock, utilizado na descrição da molécula-alvo, é apresentado no apêndice A.

No capítulo 3 tratamos do método para cálculo da amplitude de espalhamento utilizado nesse trabalho, o método multicanal de Schwinger para o espalhamento de pósitrons

por moléculas [32, 33]. Ainda no capítulo 3 discutimos os níveis de aproximação que são levados em conta no cálculo de espalhamento, estático e estático + polarização. No primeiro caso a nuvem eletrônica é mantida congelada durante todo o processo de colisão. No segundo, a distorção da nuvem eletrônica devido ao pósitron incidente é levada em consideração através de excitações virtuais simples do alvo. Ainda nesse capítulo descrevemos a inclusão das interações de longo alcance devido ao momento de dipolo elétrico permanente do alvo no método multicanal de Schwinger pelo procedimento de *Born closure*.

No capítulo 4 apresentamos os resultados para as moléculas sem momento de dipolo permanente, o  $\text{CH}_4$  e o  $\text{CF}_4$ . Para essas moléculas apresentamos as seções de choque integral e diferencial para dois diferentes conjunto bases, a fim de analisar o efeito do tamanho dos mesmos na seção de choque. É feita uma comparação entre os resultados obtidos com essas duas bases e os dados experimentais disponíveis na literatura, além de uma comparação explícita entre as duas moléculas.

No capítulo 5 são feitas as mesmas análises de resultados que no capítulo 4, porém para as moléculas com momento de dipolo permanente,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$ .

No capítulo 6 fazemos uma comparação entre os resultados mostrados no capítulo 4 e 5. Assim como uma análise dos fenômenos que influenciam esses resultados, dando destaque ao parâmetro de aniquilação que, apesar de não ter sido calculado nesse trabalho, tem uma relação muito importante com o processo de colisão entre pósitrons em moléculas.

No capítulo 7 são realizadas as conclusões se considerações finais.

Os dois conjuntos de funções de base utilizados nesse trabalho são descritos detalhadamente no apêndice B.

# Teoria Geral de Espalhamento

## 2.1 Aspectos Gerais

Para descrever o processo de espalhamento, vamos considerar uma partícula incidente com energia bem definida e vetor de onda inicial  $\vec{k}_i$  que colide com um alvo fixo no referencial do laboratório, onde a direção de incidência está ao longo do eixo  $z$  ( $\vec{k}_i = k_i \hat{z}$ ), e é espalhada com vetor de onda final  $\vec{k}_f$ . As partículas espalhadas são então medidas por um detector fora da região de influência do potencial do alvo. O detector registra o ângulo no qual as partículas foram espalhadas após a colisão. Uma representação do processo de espalhamento é mostrada na Figura 2.1, retirada de [34].

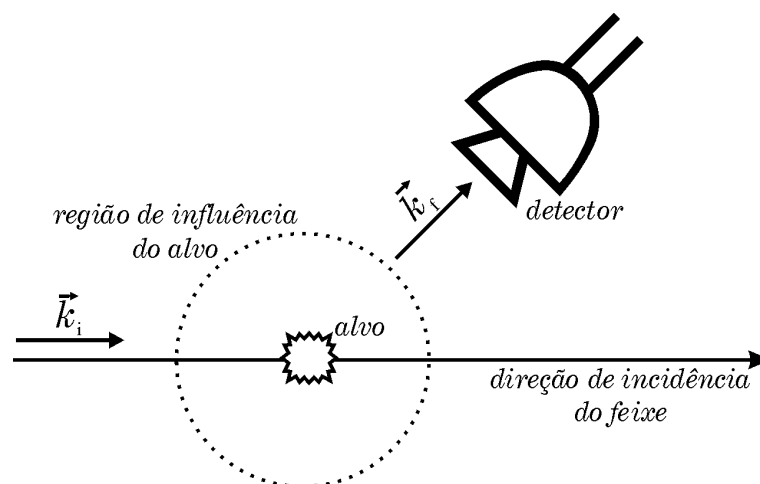


Figura 2.1: Representação pictórica do processo de colisão, onde uma partícula com momento inicial  $k_i$  incide sobre o alvo, e é espalhada com momento final  $k_f$ .

Dentre os vários processos que ocorrem durante a colisão, podemos destacar o espalhamento elástico, que ocorre quando o projétil é espalhado sem que qualquer das caracterís-



ticas do alvo sejam alteradas, ou seja, sem que haja transferência de energia durante a colisão. O espalhamento inelástico ocorre quando há perda de energia cinética do projétil para o alvo. No espalhamento de pósitrons, pode-se ainda observar a aniquilação dos pares  $e^+ - e^-$  e a formação de Positrônio.

Esses processos são denominados *canais de espalhamento*. Os canais de espalhamento podem ser classificados como *canais abertos* ou *fechados*. Canais abertos são aqueles em que o sistema alvo+projétil tem energia suficiente para que o processo ocorra. Ou seja, o processo é permitido pelas leis da conservação de energia, onde parte da energia da partícula incidente pode ou não ser transferida para o alvo, de forma que

$$E = \epsilon_i + \frac{k_i^2}{2} = \epsilon_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (2.1)$$

onde  $E$  é a energia total da colisão,  $\epsilon$  é a energia do alvo e  $k$  é o vetor de onda do projétil, e os índices  $i, f$  indicam os estados inicial e final do sistema partícula-alvo. Em outras palavras, um canal aberto é aquele que efetivamente ocorre, sem nenhuma restrição. Já nos canais fechados, o sistema não possui energia suficiente para que o processo ocorra, de forma que o processo só pode ocorrer *virtualmente*, ou seja, ocorre temporariamente, enquanto a partícula incidente permanece na região de interação, antes de retornar ao contínuo.

Nesse trabalho abordaremos o espalhamento elástico de pósitrons a baixas energias<sup>1</sup> por moléculas. Nas colisões a baixas energias observa-se o *efeito de polarização*, que é a distorção da nuvem eletrônica do alvo devido à sua interação com a partícula incidente. Isso ocorre pois, quando o projétil incide à baixas energias, há tempo suficiente para que a nuvem eletrônica da molécula-alvo possa “sentir” a presença do campo elétrico produzido pelo pósitron incidente, causando a distorção. Quanto menor a energia da partícula incidente, mais significativo é esse efeito.

As análises do fenômeno de espalhamento são expressas quantitativamente em termos da *Seção de Choque*. A seção de choque é a medida de uma área hipotética ao redor do alvo [35] que representa a probabilidade da ocorrência de determinado processo devido à colisão. A seção de choque diferencial (DCS, do inglês *differential cross section*) nos dá a probabilidade de determinado processo (canal de espalhamento) em relação aos ângulos em que a partícula é espalhada. A seção de choque integral (ICS, do inglês *integral cross section*) nos dá a probabilidade de determinado canal de espalhamento em todas as possíveis direções, através da integração da DCS, e ambas dependem da energia da

<sup>1</sup>Considera-se como baixas energias valores de energia até cerca de 50 eV. Porém nesse trabalho foram consideradas energias até 10 eV, pois é onde temos os efeitos de polarização mais acentuados.

partícula incidente.

### 2.1.1 Unidades Atômicas

Os cálculos para seção de choque são expressos em termos de unidades atômicas, onde a constante de Planck, a massa e a carga dos elétrons são iguais a 1.

$$\hbar = m_e = e = 1. \quad (2.2)$$

A unidade atômica de comprimento é o raio de Bohr, dado por  $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2} \equiv 1$  bohr, e a unidade atômica de energia é expressa por  $E_h = \frac{e^2}{a_0} \equiv 1$  hartree. A conversão de unidades é feita através das relações  $1a_0 = 0,529\text{Å}$  e  $1 \text{ hartree} = 27,211 \text{ eV}$ .

## 2.2 Espalhamento Por Um Potencial

Em um problema de espalhamento por um potencial [32, 36], os autoestados estacionários da partícula incidente são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo,

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (2.3)$$

onde  $|\Psi\rangle$  é o autoestado da partícula espalhada, com energia  $E$ , que representa a energia total da colisão.  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano da partícula livre sob ação de um potencial central  $V(\vec{r})$ , que pode ser expresso da forma:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}). \quad (2.4)$$

A solução da equação de Schrödinger, no sistema de coordenadas descrito na Figura 2.2 numa região fora do alcance do potencial (comportamento assintótico), é uma superposição de uma onda plana ( $e^{ikz}$ ) que se propaga ao longo da direção de incidência e de uma onda esférica ( $e^{ikr}/r$ ), modulada pela amplitude de espalhamento  $f$ , que depende dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ , e do módulo do vetor de onda  $k$ , com uma constante de normalização  $N$ ,

$$\Psi(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} N \left[ e^{ikz} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right]. \quad (2.5)$$

Através da amplitude de espalhamento  $f(k, \theta, \phi)$  obtemos a seção de choque diferencial (DCS) [32] em relação ao ângulo sólido  $\Omega$ . O sistema de coordenadas é mostrado na Figura

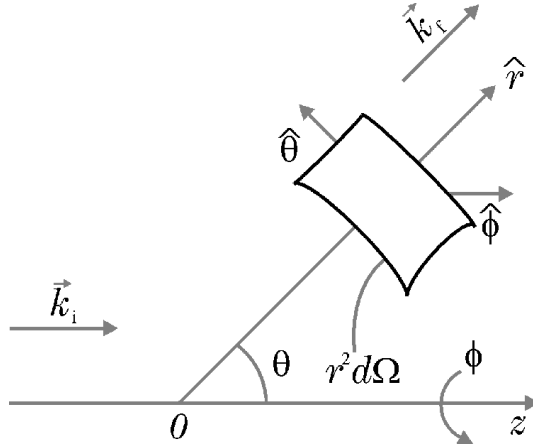


Figura 2.2: Sistema de coordenadas no referencial do laboratório, com vetor de onda incidente  $\vec{k}_i$  na direção  $z$  incide sobre o alvo, e é espalhada com vetor de onda final  $\vec{k}_f$ ,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $r^2 d\Omega$  é o ângulo sólido.

2.2, reproduzida de [34]. Para obtermos a seção de choque integral (ICS) é feita a integral sobre o ângulo sólido, considerando todas as possíveis orientações em que o feixe possa ter sido espalhado,

$$\sigma = \int |f(k, \theta, \phi)|^2 d\Omega . \quad (2.6)$$

Para uma partícula sob ação de um potencial central  $V = V(r)$ , podemos expandir a nossa função de onda de espalhamento  $\Psi$ , solução da equação de Schrödinger, em ondas parciais [32], com uma parte radial  $R_\ell(k, r)$  e uma parte angular, dada pelos harmônicos esféricos  $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ , tal que

$$\Psi(k, \vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} C_{\ell m}(k) R_\ell(k, r) Y_\ell^m(\theta, \phi), \quad (2.7)$$

onde  $\ell$  e  $m$  correspondem aos números quânticos de momento angular e de momento magnético, respectivamente, e  $C_{\ell m}(k)$  são os coeficientes da expansão. Dessa forma, a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U(r) \right] r R_\ell(k, r) = 0, \quad (2.8)$$

onde  $k = (2mE)^{1/2}/\hbar$ , com  $E = p^2/(2m)$ , o termo  $\ell(\ell+1)/r^2$  é a barreira de potencial centrífugo da partícula incidente associado ao momento angular  $\ell$ ,  $U = 2mV/\hbar^2$  é o potencial reduzido do alvo.

Aplicando as condições para que a função de onda de espalhamento tenha o comportamento assintótico dado pela equação 2.5, podemos obter uma equação para a amplitude

de espalhamento expressa em ondas parciais:

$$f(k) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{i\delta_\ell(k)} \sin \delta_\ell(k) P_\ell(\cos \theta), \quad (2.9)$$

onde  $\delta_\ell$  é a autofase [32] e  $P_\ell(\cos \theta)$  são polinômios de Legendre.

O deslocamento de fase, que aparece na equação 2.9 para a amplitude de espalhamento, pode ser calculado através de [32],

$$\tan \delta_\ell(k) = -k \int_0^\infty j_\ell(k, r) U(r) R_\ell(k, r) r^2 dr, \quad (2.10)$$

onde  $U(r)$  é o potencial reduzido,  $j_\ell(k, r)$  é a função esférica de Bessel e  $R_\ell(k, r)$  é a função radial, sendo usada a condição de contorno:

$$R_\ell \xrightarrow{r \rightarrow \infty} j_\ell(k, r) - \tan \delta_\ell(k) n_\ell(kr). \quad (2.11)$$

Obtemos então das equações 2.6 e 2.9 que a seção de choque integral escrita em termos de ondas parciais é dada por:

$$\sigma_{int}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell(k) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_\ell(k) \quad (2.12)$$

onde

$$\sigma_\ell(k) = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell(k), \quad (2.13)$$

é a contribuição de cada onda parcial para a seção de choque integral. A autofase é o deslocamento de fase entre a onda plana  $e^{ikz}$  e a onda esférica  $e^{ikr}/r$ . Além de ser essencial na obtenção da amplitude de espalhamento, o deslocamento de fase carrega as informações da interação entre o alvo e a partícula incidente. Para um potencial repulsivo tem-se que  $\delta_\ell(k) < 0$  e, para um potencial atrativo, tem-se  $\delta_\ell(k) > 0$ . O espalhamento máximo ocorre para  $\sin \delta_\ell(k) = 1$ , correspondendo ao limite da contribuição de cada onda parcial. Se, por outro lado, verificarmos  $\sin \delta_0(k) = 0$  ou  $\sin \delta_0(k) = \pi$  para energias baixas o suficiente, de forma que todas as outras ondas parciais, que não a  $\ell = 0$  sejam negligenciadas, não haverá espalhamento para essa energia. Ou seja, a seção de choque será nula para tal energia, caracterizando um mínimo *Ramsauer-Townsend* quando  $\delta_0(k) = \pi$ .

O mínimo de Ramsauer-Townsend pode também ser observado no espalhamento de pósitrons por moléculas. Na aproximação estática, o potencial de interação será sempre repulsivo, para qualquer energia do pósitron incidente. Isso fica claro se considerarmos a

lei de Gauss, onde a carga líquida sentida pelo pósitron na região de interação do potencial será sempre positiva enquanto a nuvem eletrônica permanecer congelada. Por outro lado, se os efeitos de polarização forem levados em conta, então existirá um potencial atrativo na região assintótica, devido à deformação da nuvem eletrônica do alvo. Como a polarização depende da energia do pósitron incidente, a soma dos potenciais de curto e longo alcance poderá passar de atrativo para baixas energias para repulsivo com o aumento da energia, fazendo a autofase da onda  $s$  ( $\ell = 0$ ) vá a zero para uma determinada energia, quando houver a inversão de sinal do potencial, causando o mínimo. Quando temos o mínimo de Ramsauer-Townsend a seção de choque vai a zero. Ou seja, a partícula incidente não é espalhada.

Quando a autofase da onda  $s$  assume o valor  $\delta_0 = \pi/2$ , para energias muito baixas ( $k \rightarrow 0$ ) de forma que apenas  $\ell = 0$  contribui na seção de choque<sup>2</sup>, vemos que matematicamente a  $\tan \delta_0(k \rightarrow 0)$  vai a infinito, bem como o comprimento de espalhamento, dado por

$$\alpha = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k} \tan \delta_0(k). \quad (2.14)$$

Isso caracteriza a existência de um *estado virtual*. O estado virtual é também conhecido como “ressonância de energia zero” ou estado “quase ligado”. Nesse caso, o potencial é quase forte o suficiente para suportar um estado ligado na onda  $s$ , o que faz com que a seção de choque vá a infinito. Isso pode ser observado com bastante clareza quando olhando a seção de choque (equação 2.13) para  $\ell = 0$  e  $\delta_0 = \pi/2$ :

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \left( \frac{\pi}{2} \right) \xrightarrow{k \rightarrow 0} \infty \quad (2.15)$$

Salientamos que no caso de um espalhamento por uma molécula, o que é observado na prática, quando temos  $\delta_0 \simeq \pi/2$  para energias muito próximas de zero, é que temos o comprimento de espalhamento  $\alpha$  com grandes valores negativos.

## 2.3 Espalhamento Por Uma Molécula

Após termos visto o método das ondas parciais, que nos permitiu identificar fenômenos como o mínimo de Ramsauer-Townsend e a formação de estados virtuais, vamos tratar agora do espalhamento de pósitrons por uma molécula, que é efetivamente o objetivo desse trabalho.

---

<sup>2</sup>A contribuição das ondas parciais na seção de choque é discutida em detalhes utilizando o modelo clássico da colisão entre uma partícula e uma esfera rígida na seção 3.4.

### 2.3.1 Descrição do Alvo

O primeiro passo no tratamento do espalhamento é a descrição da molécula-alvo isoladamente. O objetivo é obter a solução da equação de Schrödinger para o problema de muitos elétrons:

$$\mathcal{H}_e|\psi\rangle = \mathcal{E}_0|\psi\rangle, \quad (2.16)$$

onde  $\mathcal{E}_0$  é o autovalor do Hamiltoniano eletrônico  $\mathcal{H}_e$ , e  $|\psi\rangle$  seu autoestado.

Para tanto, a molécula alvo é descrita como um problema de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, no qual utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera o desacoplamento entre a parte eletrônica e a parte nuclear da molécula, de forma que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos<sup>3</sup> [37]. O Hamiltoniano do alvo tem a forma:

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.17)$$

onde o primeiro termo refere-se à energia cinética dos elétrons, o segundo termo refere-se à interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos, e o terceiro termo refere-se à repulsão entre elétrons. O termo de energia cinética dos núcleos é desconsiderado na aproximação de núcleos fixos, bem como o termo de interação entre os núcleos, que é uma constante nessa mesma aproximação.

Para a maioria dos casos, obter a solução numérica exata do problema de autovalor para o sistema de muitos elétrons é inviável computacionalmente. Utilizamos então o *Método de Hartree-Fock* [38–40], que é um método variacional para obter a função de onda do estado eletrônico fundamental da molécula. O método Hartree-Fock, cujo formalismo é descrito no apêndice A, utiliza um único determinante de Slater para descrever a função de onda eletrônica  $\psi$  que, considerando um alvo de camada fechada, pode ser escrito como

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N/2} (-1)^{p_i} \mathcal{P}_i \{ \chi_1(\vec{r}_1, \omega_1), \chi_2(\vec{r}_2, \omega_2), \dots, \chi_N(\vec{r}_N, \omega_N) \}, \quad (2.18)$$

onde  $\mathcal{P}_i$  é o operador que gera a  $i$ -ésima permutação dos índices  $\vec{r}$  e  $p_i$ , que pode ser escrito na forma de um determinante. O determinante de Slater é dado em termos dos spin-orbitais  $\chi_i(\vec{r}, \omega)$ , onde  $\vec{r}$  é o vetor posição e  $\omega$  é o spin. O spin-orbital é a função de

<sup>3</sup>Analisando os tempos típicos de rotação e vibração da molécula, que são respectivamente da ordem de  $10^{-12}$  e  $10^{-14}$  [33], vemos que são significativamente maiores que os tempos típicos de colisões de pósitrons à baixas energias, que são da ordem de  $10^{-16}$ . O que justifica a utilização da aproximação de núcleos fixos.

onda que descreve cada elétron da molécula, dado por

$$\chi(\vec{r}, \omega) = \varphi(\vec{r})\alpha(\omega) \text{ ou } \chi(\vec{r}, \omega) = \varphi(\vec{r})\beta(\omega) \quad (2.19)$$

onde  $\varphi$  é função unicamente das coordenadas espaciais de um elétron, chamadas orbitais moleculares,  $\alpha$  representa o spin up e  $\beta$  o spin down.

Os orbitais moleculares são descritos através de um conjunto de funções de base  $\{\phi_\mu\}$ , que é a expansão dos orbitais moleculares em termos de um conjunto composto por  $k$  orbitais atômicos:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_\mu. \quad (2.20)$$

As funções de base mais utilizadas, por permitir o cálculo das integrais primitivas (equações A.12, A.15, A.16 e A.19) de forma fechada [41, 42], são as funções tipo gaussianas-cartesianas, definidas como:

$$\phi(x, y, z) = N_{\ell mn} (x - x_0)^\ell (y - y_0)^m (z - z_0)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (2.21)$$

onde  $N_{\ell mn}$  é a constante de normalização,  $\vec{r} = (x, y, z)$  é a posição espacial,  $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$  é a posição onde a função está centrada,  $\alpha$  é o expoente da gaussiana e  $\ell$ ,  $m$  e  $n$  são números inteiros. As funções gaussianas podem ser classificadas da seguinte forma:

- $\ell + m + n = 0 \Rightarrow$  função tipo  $s$ ;
- $\ell + m + n = 1 \Rightarrow$  função tipo  $p$ ;
- $\ell + m + n = 2 \Rightarrow$  função tipo  $d$ ;
- $\ell + m + n = 3 \Rightarrow$  função tipo  $f$ ;

e assim por diante.

É muito importante que o conjunto de funções de base seja escolhido cuidadosamente. Um conjunto completo de funções de base deve possuir um número infinito de funções, o que obviamente tornaria o cálculo algébrico impossível. Por se tratar de um método variacional, quanto mais termos houver no conjunto de funções de base (equação 2.20), menor será o valor da energia eletrônica  $\mathcal{E}_0$  encontrada através do método Hartree-Fock, até um limite ser alcançado, chamado limite de Hartree-Fock. Na prática, qualquer conjunto finito de funções de base nos fornecerá uma energia acima do limite de Hartree-Fock, o que torna qualquer solução uma aproximação. Um conjunto de bases muito pequeno

exige pouco custo computacional, porém pode fornecer uma descrição pouco precisa para algumas moléculas, principalmente moléculas grandes. No entanto, um conjunto de bases muito grande, apesar de nos dar uma boa descrição do alvo, exige um alto custo computacional, podendo em certos casos até tornar-se inviável, principalmente para os cálculos do espalhamento, que serão descritos mais adiante. Na escolha do conjunto de funções de base é necessário estabelecer um balanço entre precisão e custo computacional, de forma que essa escolha possa fornecer uma boa descrição da molécula, porém sem exigir um custo computacional desnecessário. Em resumo, queremos um conjunto de funções de base que forneça uma boa descrição do espalhamento. Essa escolha depende de diversos fatores, desde o tamanho da molécula até detalhes do espalhamento, que serão apontados posteriormente.

Se adicionarmos à energia eletrônica, a energia de repulsão entre os núcleos da molécula, teremos a energia total da molécula,

$$\mathcal{E}_{total} = \mathcal{E}_0 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}, \quad (2.22)$$

essa quantidade é particularmente importante no cálculo da otimização da geometria<sup>4</sup> uma vez que a otimização se dá quando  $\mathcal{E}_{total}$  é minimizada.

### 2.3.2 A Hamiltoniana de Espalhamento

Uma vez descrita a molécula-alvo, passamos agora ao problema de descrever o espalhamento de uma partícula incidente ( $e^+$ ) ao longo da direção  $\vec{k}_i$ , por uma molécula com  $N$  elétrons e  $M$  núcleos à baixas energias [32–34, 40, 44–49]. A Hamiltoniana completa do sistema terá a forma:

$$\mathcal{H} = T_{N+1} + \mathcal{H}_e + V = \mathcal{H}_0 + V \quad (2.23)$$

onde  $\mathcal{H}_e$  é o Hamiltoniano do alvo, dado pela equação 2.17, e  $T_{N+1}$  é o operador de energia cinética da partícula incidente. A soma desses dois operadores é chamada de  $\mathcal{H}_0$ , que é o Hamiltoniano sem interação.  $V$  é a soma do potencial de interação da partícula incidente com o núcleo da molécula-alvo e do potencial de interação da partícula incidente com os elétrons da molécula-alvo, dados por:

$$T_{N+1} = -\frac{1}{2} \nabla_{N+1}^2 \quad (2.24)$$

<sup>4</sup>Nesse trabalho não foi realizada a otimização da geometria das moléculas. Foram utilizadas geometrias experimentais retiradas de [43].



e

$$V = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{R}_A|} - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_j|}, \quad (2.25)$$

onde  $\vec{r}_{N+1}$  são as coordenadas da partícula incidente,  $\vec{r}_j$  são as coordenadas eletrônicas do alvo e,  $\vec{R}_A$  são as coordenadas nucleares. A intenção é obter a função de onda de espalhamento. Ou seja, os autoestados da equação de Schrödinger:

$$\mathcal{H}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(1, \dots, N+1)\rangle = E|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(1, \dots, N+1)\rangle. \quad (2.26)$$

A função de onda de espalhamento, para  $r_{N+1}$  muito grande, ou seja, fora da região de influência do alvo, deve satisfazer o comportamento assintótico:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(1, \dots, N+1)\rangle \xrightarrow{r_{N+1} \rightarrow \infty} |S_{\vec{k}_i}(1, \dots, N+1)\rangle + \sum_f^{\text{abertos}} f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \frac{e^{ik_f r_{N+1}}}{r_{N+1}} |\psi_f(1, \dots, N)\rangle \quad (2.27)$$

onde  $S_{\vec{k}_i}$  é a solução do problema sem interação, associada ao Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$ ,  $\psi_i$  são os autoestados de  $\mathcal{H}_e$ , e  $f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  é a amplitude de espalhamento que modula a onda esférica. O somatório dá-se sobre todos os canais abertos.

### 2.3.3 Equação de Lippmann-Schwinger

A equação de Schrödinger (equação 2.26), pode ser expressa na forma<sup>5</sup>

$$(E - \mathcal{H}_0)|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.28)$$

a fim de isolar o operador  $V$ , que é a interação entre a partícula incidente e o alvo, a direita da igualdade. Isso nos permite obter a função de onda a partir da solução geral do problema sem interação (equação homogênea associada a  $S_{\vec{k}_i}$ ) somada a uma solução particular obtida através do método da função de Green. A solução geral é então dada por:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i, f}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i, f}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.29)$$

que é chamada *equação de Lippmann-Schwinger*, onde  $G_0^{(\pm)}$  é a função de Green que carrega as condições de contorno do problema, e é dada por:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - \mathcal{H}_0 \pm i\epsilon}. \quad (2.30)$$

<sup>5</sup>Por uma questão de simplificação, usaremos a partir da agora essa notação, que deixa implícito que o autoestado de  $\mathcal{H}$ ,  $|\Psi_{\vec{k}_i, f}\rangle$ , é função de  $(1, \dots, N+1)$ .

O índice ( $\pm$ ) refere-se às condições de contorno. O sinal (+) representa uma onda chamada de *outgoing*, onde temos a incidência de uma onda plana e uma onda esférica divergente, enquanto para o sinal (−) representa uma onda chamada *incoming*, com a incidência de uma onda esférica convergente e uma onda plana espalhada. A condição (−), apesar de não possuir significado físico, é matematicamente correta, e pode ser útil em termos de cálculo.

Pode-se ainda representar a função de Green no espaço dos autoestados do operador  $\mathcal{H}_0$ . Como  $\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_e + T_{N+1}$ , podemos escrever:

$$1_{\mathcal{H}_0} = 1_{\mathcal{H}_e} \otimes 1_{T_{N+1}} = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}\rangle \langle \psi_{\alpha}| \otimes \int d^3k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}| = \sum_{\alpha} \int d^3k |\psi_{\alpha}, \vec{k}\rangle \langle \vec{k}, \psi_{\alpha}|, \quad (2.31)$$

onde o símbolo do somatório sobreposto à integral representa a soma sobre todos os estados discretos e uma integração sobre os estados do contínuo do alvo.

Reescrevemos então a função de Green (equação 2.30) como:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\alpha} \int d^3k \frac{|\psi_{\alpha}, \vec{k}\rangle \langle \vec{k}, \psi_{\alpha}|}{\frac{k_{\alpha}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.32)$$

Portanto, resolver a equação de Lippmann-Schwinger (2.29) é equivalente a resolver a equação de Schrödinger (2.28) para o problema de espalhamento, impondo a condição de contorno dada pela equação (2.27). Resolver o problema de espalhamento consiste em obter a amplitude de espalhamento  $f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ , que nos fornece a seção de choque de espalhamento. Um dos métodos utilizados para obter  $f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  é o método multicanal de Schwinger, que é descrito no capítulo seguinte.

## O Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de $e^+$ por Moléculas

O Método Multicanal de Schwinger (SMC, do inglês *Schwinger Multichannel Method*) [32–34, 44–46, 50] é um método variacional para a amplitude de espalhamento que foi concebido ao longo dos anos 80 [36, 51–53] originalmente para o espalhamento de elétrons. O método foi posteriormente adaptado para o espalhamento de pósitrons [54, 55], e os resultados obtidos para diversos alvos até então foram relativamente bem sucedidos [56–59].

Os principais aspectos do método SMC são:

1. O tratamento do problema é *ab initio*<sup>1</sup>.
2. Possibilita o acoplamento multicanal.
3. É aplicável a moléculas de geometria arbitrária.
4. A condição assintótica de espalhamento é incorporada através da função de Green.

---

<sup>1</sup>“*Ab initio*” é uma expressão que vem do latim e significa “desde o princípio”. Por cálculo *ab initio* entende-se os processos de modelagem teórica que não exigem dados experimentais.

### 3.1 O Método SMC

O SMC baseia-se no princípio variacional de Schwinger [60], que é um método variacional para a amplitude de espalhamento. Partindo da equação de Lippmann-Schwinger (2.29) que, multiplicada por  $V$  pela esquerda nos dá:

$$V|\Psi_{i,f}^{(\pm)}\rangle = V|S_{i,f}\rangle + VG_0^{(\pm)}V|\Psi_{i,f}^{(\pm)}\rangle, \quad (3.1)$$

que pode ser escrita como

$$A^{(\pm)}|\Psi_{i,f}^{(\pm)}\rangle = V|S_{i,f}\rangle \quad (3.2)$$

com

$$A^{(\pm)} \equiv V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (3.3)$$

Há duas definições formais para a amplitude de espalhamento [32, 61] para uma partícula incidente com vetor de onda  $\vec{k}_i$  e espalhada com vetor de onda  $\vec{k}_f$ , que são obtidas a partir da condição assintótica dada pela equação 2.5, baseadas nas duas possíveis condições de contorno (+ e -):

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi}\langle S_f|V|\Psi_i^{(+)}\rangle, \quad (3.4)$$

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi_f^{(-)}|V|S_i\rangle. \quad (3.5)$$

Substituindo a equação 3.2 em 3.5 obtemos ainda:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi}\langle \Psi_f^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle. \quad (3.6)$$

Como as equações 3.4, 3.5 e 3.6 referem-se todas à amplitude de espalhamento, se somarmos as duas primeiras e subtrairmos a terceira, estaremos ainda obtendo a amplitude de espalhamento, através do funcional:

$$[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_f|V|\Psi_i^{(+)}\rangle + \langle \Psi_f^{(-)}|V|S_i\rangle - \langle \Psi_f^{(-)}|A^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle \right]. \quad (3.7)$$

Essa expressão, que é bilinear em  $|\Psi_i^{(+)}\rangle$  e  $\langle \Psi_f^{(-)}|$ , é a *forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger*, e fornecerá uma representação correta para a amplitude de espalhamento, se essas duas funções de onda forem exatas. Para isso verificamos a condição de estabilidade, ou seja, se o funcional é variacionalmente estável para a amplitude de

espalhamento. Logo, vamos tomar variações infinitesimais sobre as funções de onda:

$$\Psi_i^{(+)} \rightarrow \Psi_i^{(+)} + \delta\Psi_i^{(+)}, \quad (3.8)$$

$$\Psi_f^{(-)} \rightarrow \Psi_f^{(-)} + \delta\Psi_f^{(-)}. \quad (3.9)$$

Substituindo 3.8 na forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger (equação 3.7), teremos o acréscimo de um termo referente às variações infinitesimais na equação original, dado por:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle S_f | V | \delta\Psi_i^{(+)} \rangle - \langle \Psi_f^{(-)} | A^{(+)} | \delta\Psi_i^{(+)} \rangle \right] = 0, \quad (3.10)$$

onde igualamos a variação de primeira ordem da amplitude de espalhamento a zero, de forma a garantir a condição de estabilidade, o que nos dá

$$\langle S_f | V = \langle \Psi_f^{(-)} | A^{(+)}. \quad (3.11)$$

Tomando o seu complexo dual temos

$$V | S_f \rangle = A^{(+)\dagger} | \psi_f^{(-)} \rangle. \quad (3.12)$$

Fazendo o mesmo para 3.9, temos:

$$\delta[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \langle \delta\Psi_f^{(-)} | V | S_i \rangle - \langle \delta\Psi_f^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_i^{(+)} \rangle \right] = 0, \quad (3.13)$$

obtemos

$$V | S_i \rangle = A^{(+)} | \Psi_i^{(+)} \rangle. \quad (3.14)$$

Se compararmos as equações 3.2 e 3.14 vemos que no segundo caso, que representa uma função de onda *outgoing*, a condição de estabilidade é imediatamente satisfeita. No primeiro caso, que representa uma função de onda *incoming*, vemos através da comparação entre as equações 3.2 e 3.12 que a condição será satisfeita se tivermos

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (3.15)$$

A função de Green (equação 2.32) está presente no operador  $A^{(\pm)}$ . Consequentemente esse operador carrega as condições de contorno do problema. No entanto, sua implemen-

tação computacional não é possível<sup>2</sup> [54, 55], uma vez que contém todos os canais do alvo, inclusive os infinitos estados do contínuo. Para resolver esse problema de implementação, projeta-se a função de Green sobre os canais abertos do alvo, por meio do operador  $P$ , de forma que a função de Green só precise ser calculada nos canais energeticamente acessíveis.

$$P \equiv \sum_{\alpha}^{\text{abertos}} |\psi_{\alpha}\rangle\langle\psi_{\alpha}|. \quad (3.16)$$

A equação 3.30 fica então:

$$A^{(\pm)} = VP - VG_P^{(\pm)}V, \quad (3.17)$$

onde  $G_P^{(\pm)}$  é a função de Green projetada sobre os canais abertos do alvo, dada por

$$G_P^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_{\alpha}^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\psi_{\alpha}, \vec{k}\rangle\langle\vec{k}, \psi_{\alpha}|}{\frac{k_{\alpha}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (3.18)$$

Porém isso faz com que a condição  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$  deixe de ser respeitada, pois  $[V, P] \neq 0$ . A forma de contornar esse problema é recuperando a informação física que perdemos ao utilizar o operador de projeção, utilizando um projetor sobre os canais fechados de espalhamento, que definimos como:

$$Q \equiv 1 - P. \quad (3.19)$$

Podemos reescrever a equação de Schrödinger na forma:

$$(E - \mathcal{H})[P + Q]|\Psi_i^{(+)}\rangle = \hat{H}[P + Q]|\Psi_i^{(+)}\rangle = 0, \quad (3.20)$$

onde  $P + Q = 1$  e  $\hat{H} = E - \mathcal{H}$ .

Se projetarmos agora a equação de Lippmann-Schwinger (equação 2.29) sobre os canais abertos,

$$P|\Psi_i^{(+)}\rangle = |S_i\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_i^{(+)}\rangle, \quad (3.21)$$

e multiplicarmos por  $\hat{H}$  pela esquerda, temos:

$$\hat{H}P|\Psi_i^{(+)}\rangle = \hat{H}[|S_i\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_i^{(+)}\rangle]. \quad (3.22)$$

---

<sup>2</sup>A impossibilidade de implementação deve-se ao fato de que o cálculo numérico dos infinitos estados do contínuo ser impossível.

Projetando agora a equação de Lippmann-Schwinger sobre os canais fechados, e em seguida multiplicando por  $\hat{H}$  pela esquerda, lembrando que  $(P + Q)=1$ , temos

$$\hat{H}Q|\Psi_i^{(+)}\rangle = (P + Q)\hat{H}Q|\Psi_i^{(+)}\rangle = P\hat{H}Q|\Psi_i^{(+)}\rangle + Q\hat{H}Q|\Psi_i^{(+)}\rangle. \quad (3.23)$$

Substituindo  $\hat{H} = E - \mathcal{H} = E - \mathcal{H}_0 - V$  na equação acima, e usando que  $P^2 = P$ , e  $[P, E - \mathcal{H}_0] = 0$ , encontramos

$$\hat{H}Q|\Psi_i^{(+)}\rangle = -PV|\Psi_i^{(+)}\rangle + PVP|\Psi_i^{(+)}\rangle + Q\hat{H}Q|\Psi_i^{(+)}\rangle. \quad (3.24)$$

Somando a equação encontrada para os canais fechados (equação 3.24) e abertos (equação 3.21), pode-se obter a equação de Lippmann-Schwinger modificada, que resgata a informação que perdemos ao projetá-la somente sobre os canais abertos do alvo:

$$A^{(+)}|\Psi_i^{(+)}\rangle = V|S_i\rangle, \quad (3.25)$$

sendo

$$A^{(+)} = PVP + Q\hat{H}Q - VG_P^{(+)}V, \quad (3.26)$$

onde é satisfeita a condição

$$A^{(+)\dagger} = A^{(-)}. \quad (3.27)$$

Uma vez definida a expressão para o operador  $A^{(\pm)}$  que satisfaz a condição 3.27, e que seja computacionalmente implementável, a função de onda de espalhamento pode ser expandida em uma base de funções tentativa (configurações) do tipo:

$$|\Psi_{\vec{k}_\alpha}^{(\pm)}\rangle = \sum_{\mu} a_{\mu}^{\pm}(\vec{k}_\alpha)|\chi_{\mu}\rangle, \quad (3.28)$$

onde as configurações  $|\chi_{\mu}\rangle$  são dadas pelo produto de um autoestado do alvo e um orbital de espalhamento do pósitron. O espaço de configurações será descrito em mais detalhes na seção 3.2.

A determinação variacional dos coeficientes  $a_{\mu,\nu}^{(\pm)}(\vec{k}_\alpha)$  leva à expressão final do método para a amplitude de espalhamento. Esses coeficientes podem ser obtidos quando impomos que a amplitude de espalhamento seja estacionária em primeira ordem:

$$\frac{\partial f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}{\partial a_{\mu}^{(+)}} = \frac{\partial f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)}{\partial a_{\nu}^{(-)}} = 0, \quad (3.29)$$

que fornece:

$$a_{\mu}^{(+)} = \sum_{\nu} (d^{-1})_{\mu,\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_i \rangle \quad (3.30)$$

e

$$a_{\nu}^{(-)} = \sum_{\mu} (d^{-1})_{\mu,\nu} \langle S_f | V | \chi_{\mu} \rangle. \quad (3.31)$$

Substituindo a expansão 3.28, onde são utilizados os coeficientes dados por 3.30 e 3.31, na equação 3.7, que é o funcional para a amplitude de espalhamento, finalmente obtemos a expressão de trabalho para a amplitude de espalhamento no referencial da molécula:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu,\nu} \langle S_f | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_i \rangle, \quad (3.32)$$

onde

$$d_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | A^{(+)} | \chi_{\nu} \rangle. \quad (3.33)$$

Podemos observar que a função de onda de espalhamento  $\Psi$  é sempre multiplicada pelo potencial de curto alcance  $V$  ou por  $Q = 1 - P$ , de forma que é necessário descrever o problema apenas na região de interação. Esse fato permite que usemos funções de quadrado integrável, como é o caso das funções Gaussianas Cartesianas.

### 3.1.1 Mudança do Referencial da Molécula para o Referencial do Laboratório

Até o momento, toda a descrição da amplitude de espalhamento foi realizada no referencial da molécula (*body frame*), o que nos permite a utilização da simetria da molécula para facilitar o cálculo. No entanto, para que os resultados calculados possam ser comparados com os obtidos experimentalmente é necessário fazer a mudança para o referencial do laboratório.

Escrevemos então a amplitude de espalhamento da equação 3.29, que está no referencial da molécula, como

$$f^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{\mu,\nu} \langle S_f | V | \chi_{\mu} \rangle (d^{-1})_{\mu\nu} \langle \chi_{\nu} | V | S_i \rangle = \langle \hat{k}_f | f(k_f, k_i) | \hat{k}_i \rangle, \quad (3.34)$$

onde podemos reescrever a amplitude de espalhamento em termos dos vetores  $\hat{k}_i$  e  $\hat{k}_f$ , pois a solução do problema sem interação  $S_{i,f}$  é uma onda plana.

Definimos um sistema de coordenadas  $(x, y, z)$  no referencial da molécula e um sis-



tema de coordenadas  $(x', y', z')$  no referencial do laboratório, rotacionado em relação ao referencial da molécula. Fazendo então a expansão da equação 3.34 em ondas parciais usando os harmônicos esféricos,

$$f^{SMC}(\vec{k}_f) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} f_{\ell m}(k_f, \vec{k}_i) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f), \quad (3.35)$$

com

$$Y_{\ell}^m(\hat{k}_f) = \langle \hat{k}_f | \ell, m \rangle, \quad (3.36)$$

e os coeficientes de expansão  $f_{\ell m}$  dados por

$$f_{\ell m} = \int d\hat{k}_f Y_{\ell}^{m*}(\hat{k}_f) f^{SMC}(\vec{k}_i, \vec{k}_f). \quad (3.37)$$

Os ângulos de Euler usados na rotação são  $\alpha = \phi_i$ ,  $\beta = \theta_i$  e  $\gamma = 0$ , como mostrado na Figura 3.1, retirada de [48]. A rotação é realizada utilizando as matrizes de rotação de Wigner [62], nas quais os harmônicos esféricos rotacionados tem a forma

$$Y_{\ell}^{m'}(\hat{k}'_f) = \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} D_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell}^m(\hat{k}_f). \quad (3.38)$$

Assim, a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório será dada por:

$$f^{LAB}(\vec{k}'_f, \vec{k}_i) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{m=+\ell} \sum_{m'=-\ell}^{m'=+\ell} f_{\ell,m}(k_f, \vec{k}_i) D_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{\ell}^{m'}(\hat{k}_f). \quad (3.39)$$

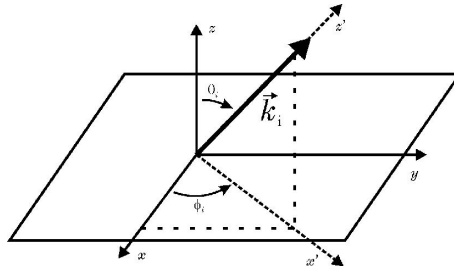


Figura 3.1: Sistema de coordenadas representando as rotações de Euler utilizadas na mudança do referencial da molécula para o referencial do laboratório.

Devemos considerar que, em um gás, as moléculas encontram-se orientadas de forma aleatória em relação ao referencial do laboratório [63], ou seja, em relação à direção do feixe de partículas incidentes. De forma equivalente, podemos considerar a molécula fixa enquanto a direção do feixe de partículas incidentes orienta-se aleatoriamente. Todas as

possíveis orientações da molécula são levadas em conta fazendo-se uma média sobre todas as possíveis direções de incidência  $\hat{k}_i$ .

A seção de choque diferencial no referencial do laboratório é então dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi, k_i, k_f) = \frac{1}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^{LAB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2, \quad (3.40)$$

onde  $f^{LAB}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  é a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório.

## 3.2 Efeitos de Polarização

No espalhamento elástico pode-se utilizar dois diferentes níveis de aproximação:

(i) Aproximação Estática (S), onde considera-se a nuvem eletrônica do alvo congelada em seu estado fundamental durante o processo de colisão. Nesse tipo de aproximação, em que considera-se apenas o potencial estático, não fornece uma descrição satisfatória para o espalhamento de pósitrons. Isso acontece porque o potencial estático no espalhamento de pósitrons por moléculas é repulsivo, o que não corresponde com a realidade. O espaço de configurações é construído da forma:

$$|\chi_{0i}\rangle = |\psi_0\rangle \otimes |\phi_i\rangle, \quad (3.41)$$

onde  $|\psi_0\rangle$  é o estado fundamental do alvo, e  $|\phi_i\rangle$  um orbital de espalhamento do pósitron.

(ii) Aproximação Estática + Polarização (SP), onde são incluídos os efeitos de deformação da nuvem eletrônica do alvo devido à interação com o pósitron incidente. Nesse caso, o potencial gerado pelos efeitos de polarização é atrativo, e somado ao potencial estático, espera-se resultar em um potencial atrativo. O espaço de configurações é nesse caso construído da forma:

$$|\chi_{im}^j\rangle = |\psi_j^m\rangle \otimes |\phi_i\rangle, \quad (3.42)$$

Os estados  $|\psi_j^m\rangle$ , são gerados através de excitações virtuais<sup>3</sup> simples do alvo, onde um elétron do alvo é retirado de um orbital ocupado  $j$ , chamado orbital buraco, e passa a ocupar um orbital vazio  $m$ , chamado orbital partícula. Quando consideramos essas excitações, a partícula incidente passa a interagir com esses estados excitados do alvo, além do seu estado fundamental. Existem diferentes formas de representar os orbitais de partícula de espalhamento. Nesse trabalho foram utilizados os *orbitais virtuais melhorados* (IVO, do inglês *Improved Virtual Orbitals*).

<sup>3</sup>Essas excitações são ditas virtuais por serem energeticamente inacessíveis.

Os IVOs [64] são orbitais obtidos num campo de  $(N-1)$  elétrons, sendo  $N$  o número de elétrons do alvo, de onde é geralmente retirado o elétron do orbital de maior energia. Esse novo conjunto de orbitais de  $(N-1)$  elétrons do alvo representa uma boa aproximação para a descrição dos estados excitados da molécula.

### 3.3 Dificuldades do Espalhamento de Pósitrons por Moléculas

Como já foi dito anteriormente, a interação referente ao potencial de polarização proveniente da deformação da nuvem eletrônica do alvo na presença do pósitron incidente, é atrativa. Por outro lado, o potencial estático, que considera a nuvem eletrônica do alvo congelada, é repulsivo. O fato dos potenciais estático e de polarização possuírem sinais contrários gera uma dificuldade numérica para descrevermos o potencial resultante da interação  $e^+$ -molécula. Sabemos que o potencial resultante nas colisões deve ser atrativo, de forma que a inclusão dos efeitos de polarização deve ser precisa o suficiente para que o problema real seja bem descrito.

Como o potencial resultante se trata da diferença entre as magnitudes dos potenciais estático e de polarização, qualquer imprecisão na descrição dos efeitos de polarização tem um grande impacto no potencial resultante da interação e, conseqüentemente na descrição final do processo de colisão.

Essa dificuldade fica mais clara quando comparamos o espalhamento de  $e^+$  com o de  $e^-$ . No caso das colisões  $e^-$ -molécula, ambos os potenciais de curto e longo alcance são atrativos. O potencial resultante da colisão é uma soma de dois potenciais atrativos. No caso de pósitrons, quaisquer problemas numéricos tornariam-se percentualmente muito mais significativos nas seções de choque de espalhamento por pósitrons do que por elétrons.

### 3.4 Born-Closure

A expressão de trabalho para amplitude de espalhamento (equação 3.32) é expandida em uma base de funções de quadrado integrável. Devido a isso, o método SMC possui limitações quanto a descrição de interações de longo alcance. Nos casos em que as moléculas possuem momento de dipolo permanente, que é uma interação de longo alcance, torna-se necessário levar em consideração os efeitos desse tipo de interação. O procedimento utilizado para contornar essa limitação é o *Born closure* [65]. Nesse procedimento, a informação física contida nas ondas parciais com  $\ell$  menores é recuperada utilizando a amplitude de espalhamento do potencial do dipolo obtida pela primeira aproximação de Born [32] para completar a amplitude de espalhamento obtida pelo método SMC.

A amplitude de espalhamento para o potencial de um momento de dipolo permanente  $\vec{D}$  é dada pela primeira aproximação de Born como:

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D} \cdot (\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}. \quad (3.43)$$

Essa amplitude de espalhamento é então expandida em harmônicos esféricos, bem como a amplitude de espalhamento obtida pelo método SMC, e a nova amplitude de espalhamento considera então os dois casos. A expressão final para a amplitude de espalhamento passa a ser:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{SMC}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \left[ f_{\ell m}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) - f_{\ell m}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f) \right] Y_{\ell m}(\hat{k}_f). \quad (3.44)$$

onde  $f_{\ell m}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f)$  são os coeficientes da amplitude de espalhamento obtidos pela primeira aproximação de Born expandida em harmônicos esféricos,  $f_{\ell m}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f)$  são os coeficientes da amplitude de espalhamento obtidos pelo método SMC, também expandida em harmônicos esféricos, e o valor  $\ell_{SMC}$  define até que número de ondas parciais consideradas do método SMC, acima do qual o SMC não fornece um bom tratamento. Através dessa equação, temos a inclusão da amplitude de espalhamento obtidas pela primeira aproximação de Born  $f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  para as ondas parciais maiores no primeiro termo, no segundo termo temos a inclusão das ondas parciais menores, calculada pelo método SMC. A diferença no segundo termo representa a exclusão das ondas parciais que já foram consideradas no primeiro. O  $\ell$  para cada valor de energia é escolhido manualmente, de forma que as seções de choque diferenciais obtidas pelo método SMC e pela primeira aproximação de Born sejam semelhantes para altos ângulos, onde o efeito do dipolo é menos significativo.

Os efeitos do momento de dipolo se manifestam como um aumento considerável na magnitude da seção de choque diferencial em baixos ângulos, onde temos a contribuição de  $\ell$ s maiores. A contribuição das ondas parciais para cada valor de  $\ell$  fica mais clara através do modelo clássico para o parâmetro de impacto.

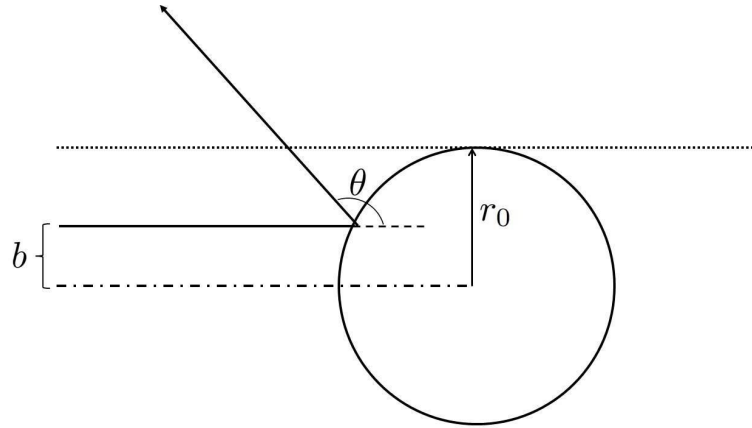


Figura 3.2: Representação pictórica do modelo clássico de colisão entre uma partícula e uma esfera rígida.

Vamos considerar uma esfera rígida de raio  $r_0$ . Uma partícula incide sobre essa esfera, como mostrada na Figura 3.2, retirada de [66], paralelamente a um eixo que passa pelo centro de massa, a uma distância  $b$  do mesmo. Essa distância  $b$  é conhecida como parâmetro de impacto. Como o módulo do momento angular é dado por  $L = rp \sin \alpha$ , usando uma trigonometria simples temos que o parâmetro de impacto pode ser obtido como a razão entre o módulo do momento angular  $L$  e o módulo do momento linear  $p$  da partícula, como mostrado na equação 3.45,

$$b = \frac{L}{p} \quad (3.45)$$

Se considerarmos agora o modelo quântico, temos que

$$b = \frac{\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar}{\hbar k} \simeq \frac{\ell}{k}. \quad (3.46)$$

Esse parâmetro  $b$  também pode ser pensado no alcance do potencial. Quanto maior for o alcance, maior será o momento angular  $\ell$  necessário para descrever corretamente o processo de espalhamento. Além disso, uma partícula com alto  $\ell$ , que não seria espalhada se o potencial tivesse curto alcance, vai ser espalhada a baixos ângulos, aumentando o valor da seção de choque diferencial nessa faixa angular. Esse efeito é muito maior, quanto menor for o  $k$ . Por isso o dipolo tem maior efeito em baixas energias.

## Resultados - CH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>

### 4.1 Introdução

O *Metano* (CH<sub>4</sub>) é uma molécula bastante explorada no estudo de espalhamento de pósitrons, tanto em trabalhos teóricos [56, 67–71] quanto experimentais [72–76]. Esse interesse deve-se ao fato de que o CH<sub>4</sub> é uma molécula pequena ( $Z = 10$ ), bastante simétrica e que não possui momento de dipolo permanente, o que facilita muito a sua abordagem em ambos os aspectos teóricos e experimentais. Isso faz com que o metano seja muitas vezes utilizado como parâmetro de comparação para outras moléculas e também para os métodos de espalhamento, como por exemplo em [77]. Entretanto, a maioria das medidas experimentais para o espalhamento de pósitrons por moléculas de metano são relativamente antigas, o que faz com que essas medidas estejam sujeitas às limitações experimentais da época. Também é importante ressaltar que existem poucos dados experimentais disponíveis para energias inferiores a 1 eV, regiões onde os efeitos de polarização da nuvem eletrônica do alvo são ainda mais significativos no espalhamento.

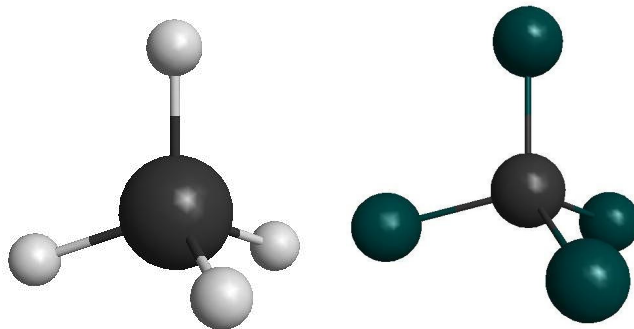


Figura 4.1: Estrutura das moléculas de CH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub>, respectivamente.

O *Tetrafluorometano*, também conhecido com *Tetrafluoreto de Carbono*, ( $\text{CF}_4$ ) tem a mesma estrutura molecular<sup>1</sup> que o metano, apenas substituindo o flúor no lugar do hidrogênio e, também como o metano, não apresenta momento de dipolo permanente, o que torna bastante interessante a comparação entre as seções de choque de espalhamento dessas duas moléculas. No entanto, o tetrafluorometano é uma molécula maior ( $Z = 42$ ), se comparada ao metano. Existem alguns estudos teóricos [79] e experimentais [80] para o espalhamento de pósitrons por moléculas de  $\text{CF}_4$ . Porém não são tão abundantes como no caso do metano, o que justifica o seu estudo teórico.

Veremos nesse capítulo os cálculos de seção de choque integrais e diferenciais de espalhamento de pósitrons realizados para as moléculas para energias até 10 eV.

## 4.2 Procedimentos Computacionais

Os cálculos foram realizados utilizando as geometrias experimentais das moléculas obtidas em [43]. Para ambas as moléculas fizemos os cálculos de espalhamento com dois diferentes conjuntos de bases (expoentes da equação 2.21), extraídas do pacote GAMESS [81], ambas do grupo *double-zeta valence* (DZV). Um conjunto de bases menor (DZV++ (1d,2p)), que chamaremos de base 1, cujos expoentes são mostrados na Tabela B.1 no apêndice B. E um conjunto de bases maior (DZV++ (3d,3p)), que chamaremos de base 2, cujos expoentes são mostrados na Tabela B.2 no apêndice B. Os cálculos foram realizados na aproximação estático + polarização (S+P), e o número de configurações utilizado em cada um dos casos consta na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Número de funções de base utilizadas e de configurações nas moléculas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$  para as duas bases utilizadas nesse trabalho.

Molécula	Base	Nº de funções de base	Nº de configurações	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
$\text{CH}_4$	Base 1	78	28540	8554	5738	7128	7128
	Base 2	102	30477	8503	6740	7617	7617
$\text{CF}_4$	Base 1	170	30620	8188	7126	7653	7653
	Base 2	230	30680	8210	7136	7667	7667

Ambas as moléculas pertencem ao grupo de simetria  $T_d$ . No entanto, não é possível utilizar esse grupo de simetrias na implementação do método, de forma que os nossos cálculos foram realizados com as moléculas pertencendo grupo de simetria  $C_{2v}$ . Foram usados os orbitais virtuais melhorados (do inglês, *improved virtual orbitals*), para representar os

<sup>1</sup>Todas as imagens de estrutura das moléculas utilizadas nesse trabalho foram geradas através do MacMolPlt [78].

orbitais de partícula e espalhamento, na construção das configurações<sup>2</sup>. Foi estipulada a energia de corte de forma a obter cerca de 8500 configurações na simetria<sup>3</sup> A<sub>1</sub>, e foi utilizada a mesma energia de corte para as demais simetrias. Na Tabela 4.1 vemos o número de configurações e de funções de base para cada um dos cálculos realizados nesse capítulo.

### 4.3 Espalhamento de Póstrons por Moléculas de CH<sub>4</sub>

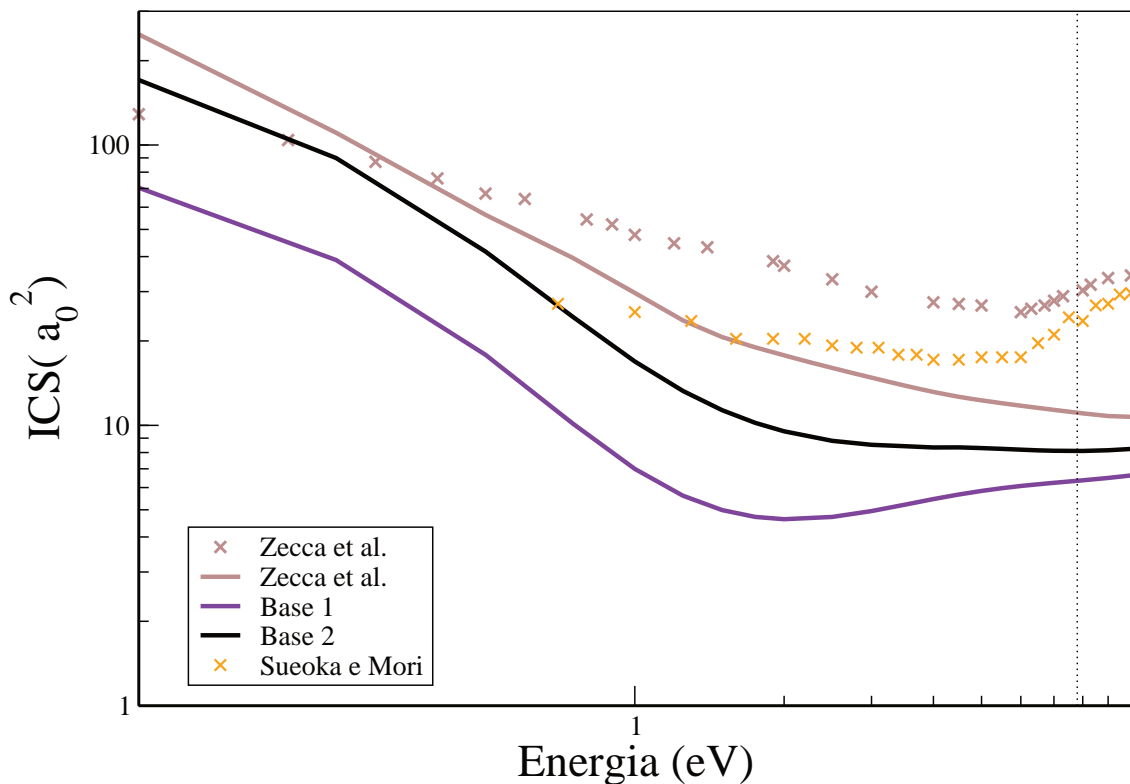


Figura 4.2: Seção de Choque Integral para o espalhamento de póstrons por CH<sub>4</sub>, onde os resultados obtidos nesse trabalho são comparados com resultados teóricos (linha marrom) e experimentais (indicados por x), a linha vertical pontilhada indica a energia de abertura do canal de formação de positrônio.

Os dois conjuntos de funções de base utilizados nos cálculos desse trabalho são menores do que o conjunto utilizado em um trabalho sobre espalhamento de póstrons por metano realizado anteriormente, por Zecca *et al.* [56]. Esse trabalho anterior utilizou 127 funções no conjunto de funções de base cujos expoentes estão explicitados na Tabela B.3, e um total de 32509 configurações para descrever os efeitos de polarização. Isso foi feito para que

<sup>2</sup>Trata-se do espaço de configurações que é construído levando em conta os efeitos de polarização, dada pela equação 3.42.

<sup>3</sup>Utilizamos o termo simetria para designar a representação irredutível do grupo pontual.



fosse possível realizar uma comparação entre as duas bases que utilizamos nesse trabalho, com um conjunto de bases ainda maior, capaz de descrever melhor a molécula de metano. Essa comparação servirá para que, posteriormente, seja feita uma análise mais crítica dos resultados obtidos nesse trabalho para moléculas maiores, cujo uso do conjunto de bases maior seria muito custoso computacionalmente.

Na Figura 4.2 é mostrada a seção de choque integral para o espalhamento de póstrons por moléculas de CH<sub>4</sub>. Vemos que a base 1, em violeta, nos dá uma seção de choque de menor magnitude que a base 2, em preto. Porém, a seção de choque para ambas as bases seguem as mesmas tendências. A diferença na seção de choque integral para essas duas bases fica ainda mais evidente quando observamos a seção de choque integral separada por simetria<sup>4</sup> na Figura 4.3. A base 2, provavelmente por ser maior e ter mais funções difusas, consegue descrever mais precisamente o alvo. No entanto essa melhor descrição pode também dar-se devido à base 2 ter cerca de 2000 configurações a mais do que a base 1 na descrição dos efeitos de polarização do alvo. Conforme os efeitos de polarização vão se tornando menos significativos com o aumento da energia, vemos que os resultados obtidos com as duas bases tendem a convergir. Podemos observar também, um crescimento significativo na seção de choque para energias abaixo de 1 eV, caracterizando a formação de um estado virtual. Se levarmos em conta o estudo realizado por Carvalho *et al.* [82], que relaciona os altos valores do parâmetro de aniquilação, com a existência de um estado virtual, esse fenômeno é de fato esperado para a molécula de metano que, como foi mostrado na Tabela 1.1, possui  $Z_{eff} = 140-308$  [14–16]. Podemos observar na Figura 4.2, mostrado pela linha sólida marrom os dados recentes [56] calculados utilizando uma base ainda maior e mais difusa que as utilizadas nesse trabalho, com 127 funções no conjunto de funções de base, fornecendo assim uma descrição ainda melhor do espalhamento. Podemos observar que as seções de choque obtidas nesse trabalho, dentro das devidas proporções, seguem a mesma tendência da calculada em Zecca *et al.* [56].

Quando comparado aos dados experimentais mais recentes mostrados na Figura 4.2 como “x” em marrom, também retirados de Zecca *et al.* [56], vemos que existe uma concordância relativamente boa para energias inferiores a 0.5 eV. A seção de choque calculada está um pouco abaixo da experimental. Essa diferença fica maior por volta de 6 eV, onde vemos um aumento na seção de choque experimental. Isso coincide com a abertura do canal de formação de positrônio indicada pela linha pontilhada. Em nossos cálculos, obtemos energia de abertura do canal formação de positrônio de  $E_{Ps} = 7,8$

<sup>4</sup>Na implementação do método SMC utilizada nesse trabalho, os cálculos da seção de choque de cada uma das simetrias são realizados separadamente, e são posteriormente somados, a fim de obtermos a seção de choque integral total do espalhamento elástico.

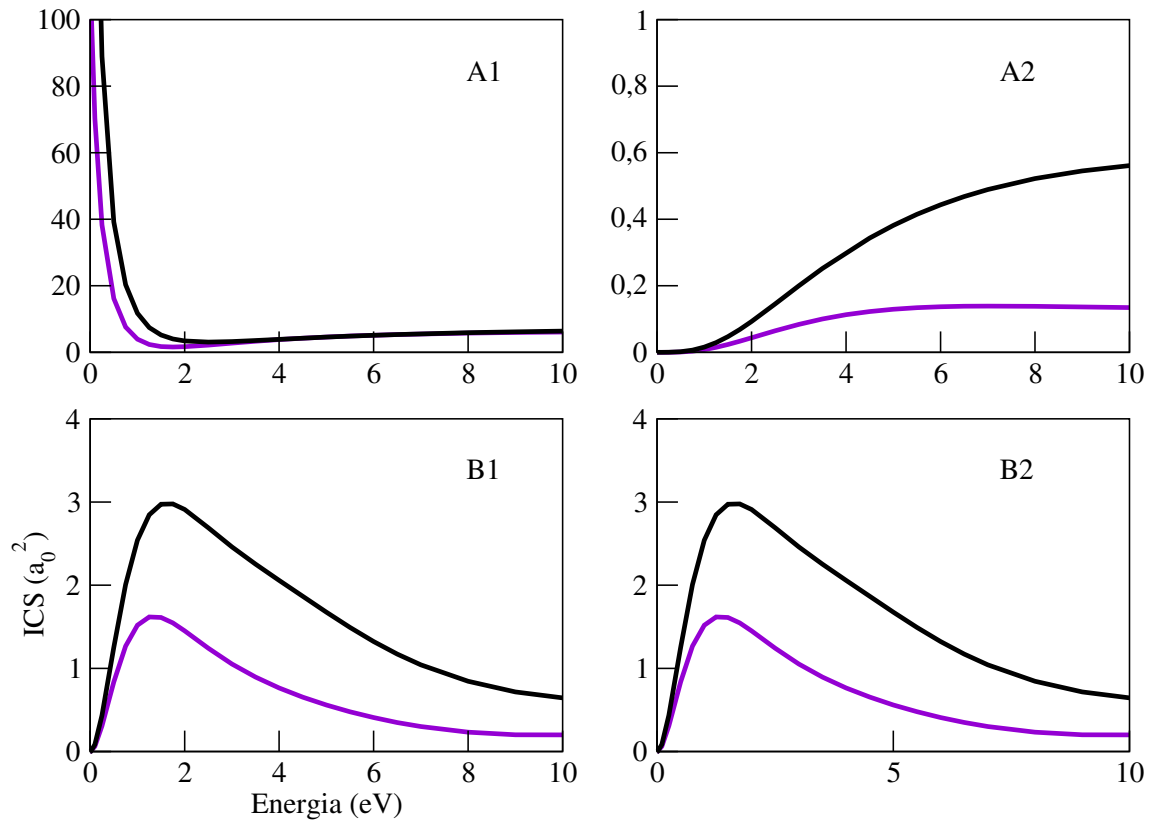


Figura 4.3: Seção de Choque integral do CH<sub>4</sub> separadas por simetrias. A base 1 é representada em violeta e a base 2 em preto.

eV, calculada através da equação 1.7, onde  $IP = 14,6$  eV para ambas as bases, que correspondo à energia do último orbital ocupado da molécula, que é aquele de menor energia. Nas energias abaixo de 0,5 eV, vemos que as seções de choque calculadas para a base 2 e para a base maior de Zecca *et al.* [56] superam a experimental em magnitude. Isso ocorre devido a um problema de discriminação angular, que é a dificuldade experimental de discriminar os póstrons espalhados em ângulos muito pequenos daqueles que não foram espalhados. Como podemos observar na Figura 4.4, que mostra a DCS, pequenos ângulos tem uma importante contribuição na magnitude da seção de choque na região de baixas energias. De forma geral, vemos uma boa concordância entre os dados de [56] e os calculados nesse trabalho. Quando olhamos os medidas de Sueoka e Mori [74] mostradas na Figura 4.2 como “x” em amarelo, vemos que esses dados são subestimados em reação à medida mais recente. Porém, em ambos os casos, seguem a mesma tendência conforme a energia vai aumentando, até a energia de abertura do canal de positrônio, indicada na Figura 4.2 por uma linha pontilhada vertical, a partir do qual os dados experimentais mostram um crescimento devido à esse canal de espalhamento. Nessa figura da seção de choque integral, fica claro que a base 2, maior e mais difusa que a base 1, fornece uma melhor descrição do processo de espalhamento, se comparada com o conjunto de funções

de base utilizado por Zecca *et al.* [56].

Na Figura 4.4 vemos as seções de choque diferenciais para o metano, onde podemos perceber claramente a diferença entre a base 1, em violeta, e a base 2, em preto. O que mais uma vez nos mostra que a base 2 fornece uma melhor descrição do espalhamento especialmente em baixos ângulos.

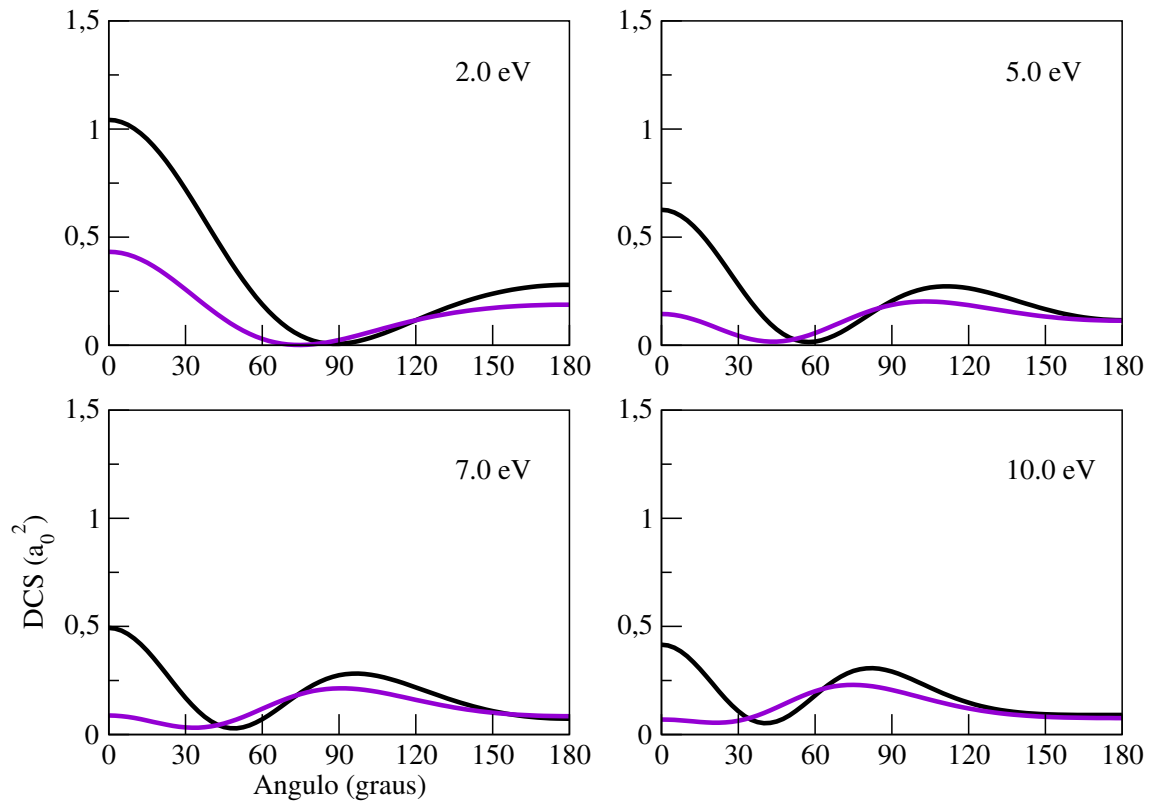


Figura 4.4: Seção de Choque diferencial do CH<sub>4</sub> para 2 eV, 5 eV, 7 eV e 10 eV, onde a base 1 é mostrada em violeta e a base 2 em preto.

## 4.4 Espalhamento de Póstrons por Moléculas de $\text{CF}_4$

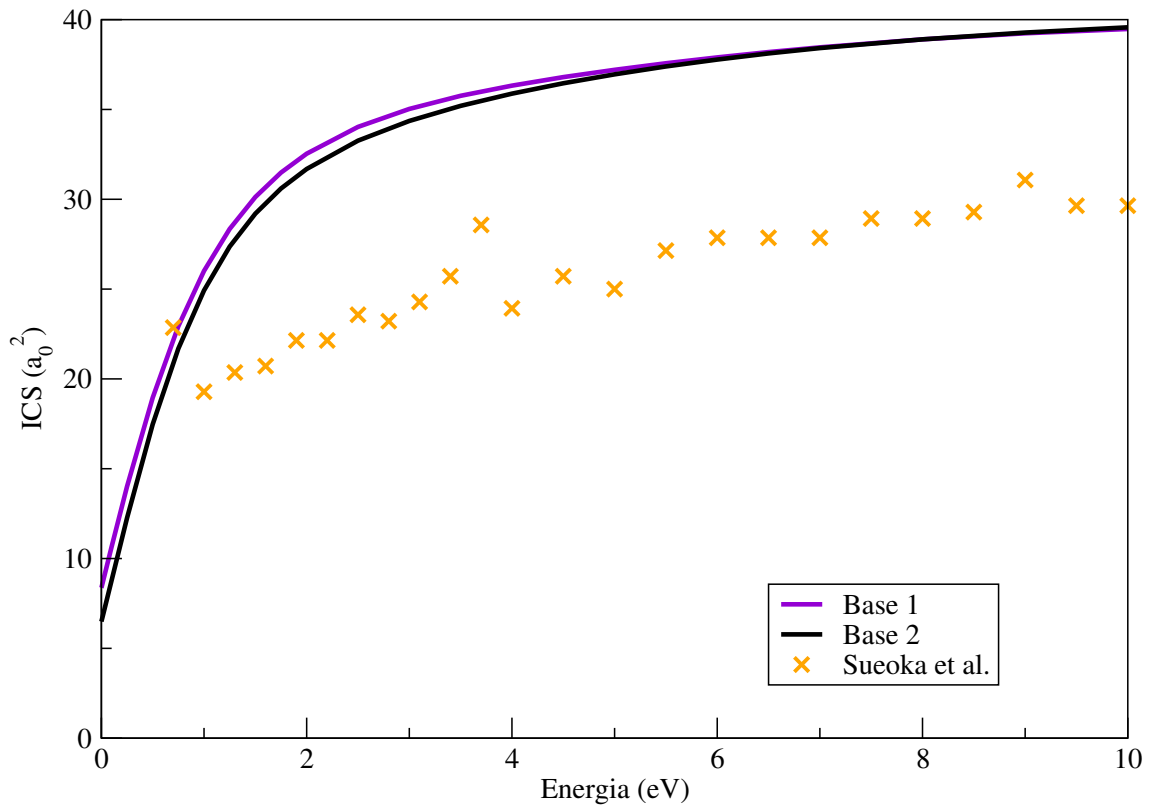


Figura 4.5: Seção de Choque Integral para o espalhamento de póstrons por  $\text{CF}_4$ .

Na Figura 4.5, onde a cor violeta é designada para a base 1, e a preta para a base 2, vemos que a seção de choque integral de espalhamento por moléculas de  $\text{CF}_4$  que foi calculada utilizando a base 2, está abaixo da calculada utilizando a base 1. No entanto, essa diferença na magnitude da ICS para as duas diferentes bases é bastante sutil, sendo que elas convergem completamente a partir de 5 eV. Essa mesma concordância é observada para cada simetria separadamente, na Figura 4.8, e na seção de choque diferencial, na Figura 4.9, onde ambas figuras seguem o mesmo padrão de cores para as duas bases. A primeira vista pode parecer contra-intuitivo que a base 2, maior e mais difusa, esteja abaixo da base 1. No entanto, a grande queda que existe na seção de choque integral para energias próximo de zero, na Figura 4.5, nos leva a crer que existe um mínimo de Ramsauer-Townsend no espalhamento de póstrons por moléculas de tetrafluoreto de carbono, não obtido nesse trabalho provavelmente pelo fato do número de configurações utilizadas para descrever os efeitos de polarização ser insuficiente. Pois sabe-se que com o aumento do número de configurações para descrever os efeitos de polarização, a posição do mínimo desloca-se para energias mais altas. Isso ocorre pois com um maior número de configurações obtém-se uma melhor descrição dos efeitos do potencial de polarização, que

é atrativo e aparece nas energias mais baixas, deslocando assim toda a seção de choque para a direita. Sendo esse o caso, a seção de choque obtida através da base 2, ligeiramente abaixo daquela obtida pela base 1, fornece uma melhor descrição do processo, mesmo que essa diferença não seja muito significativa. Tal queda na seção de choque também pode ser observada na simetria  $A_1$ , da Figura 4.8, simetria essa responsável pelo mínimo de Ramsauer-Townsend na seção de choque integral.

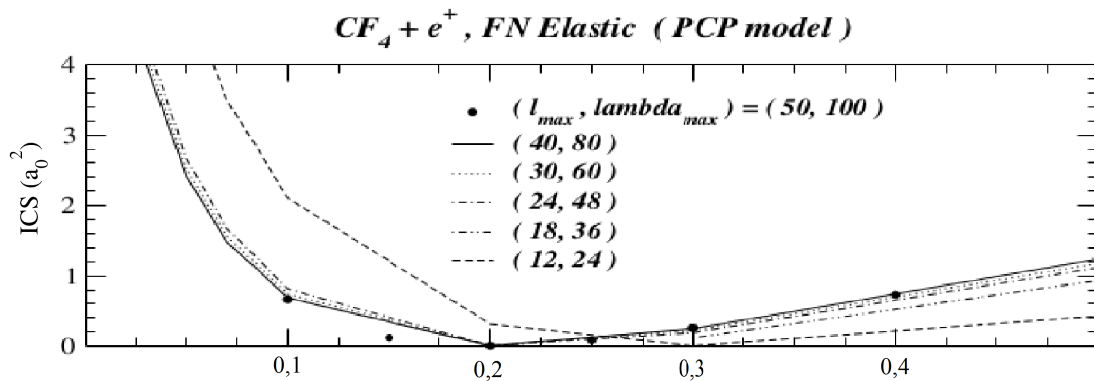


Figura 4.6: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por  $CF_4$ . Imagem retirada do artigo de Nishimura e Gianturco [77].

De fato, no artigo de Nishimura e Gianturco de 2004 [79], da onde foi retirada a Figura 4.6, foi encontrado um mínimo de Ramsauer-Townsend muito bem definido em 0,2 eV de energia. Realizamos os cálculos da seção de choque para a simetria  $A_1$  com cerca de 10500 configurações para cada uma das bases, mostrada na Figura 4.7 pelas linhas sólidas, e ainda sim não foi possível observar o mínimo de Ramsauer-Townsend. No entanto pode-se notar uma que nos valores da seção de choque, aproximando-a mais de zero para as energias mais baixas, o que representa uma melhora na descrição do processo através dos cálculos com um maior número de configurações, quando comparamos com a seção de choque obtida com apenas de 8200 configurações, mostrada pela linha pontilhada.

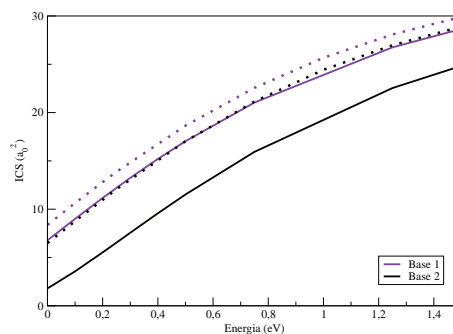


Figura 4.7: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por  $CF_4$  da simetria  $A_1$ . A linha sólida representam os cálculos com cerca de 8200 configurações, e a linha pontilhada os cálculos com cerca de 10500 configurações.

Quando comparamos a seção de choque total obtida experimentalmente por Sueoka *et al.* [80], mostrada por “x” em laranja na Figura 4.5, vemos que a TCS é subestimada. Ao contrário do observado, é de se esperar que a seção de choque total apresente uma maior magnitude do que os dados calculados, já que a seção de choque integral calculada nesse trabalho considera apenas o canal elástico. Porém, se observarmos os dados experimentais do mesmo grupo para a molécula de  $\text{CH}_4$ , mostrados por “x” em laranja na Figura 4.2, vemos que eles também estão subestimados em relação às medidas mais recentes, representados por “x” em marrom nesta mesma Figura. Apesar disso, podemos notar que os dois casos seguem uma certa tendência, apresentando menores valores para as energias mais baixas, e um crescimento seguindo o aumento da energia do pósitron incidente. A energia de abertura do canal de formação de positrônio calculada através da equação 1.7 é de  $E_{Ps} = 9,4$  eV, com o potencial de ionização calculado de  $IP = 16,2$  eV.

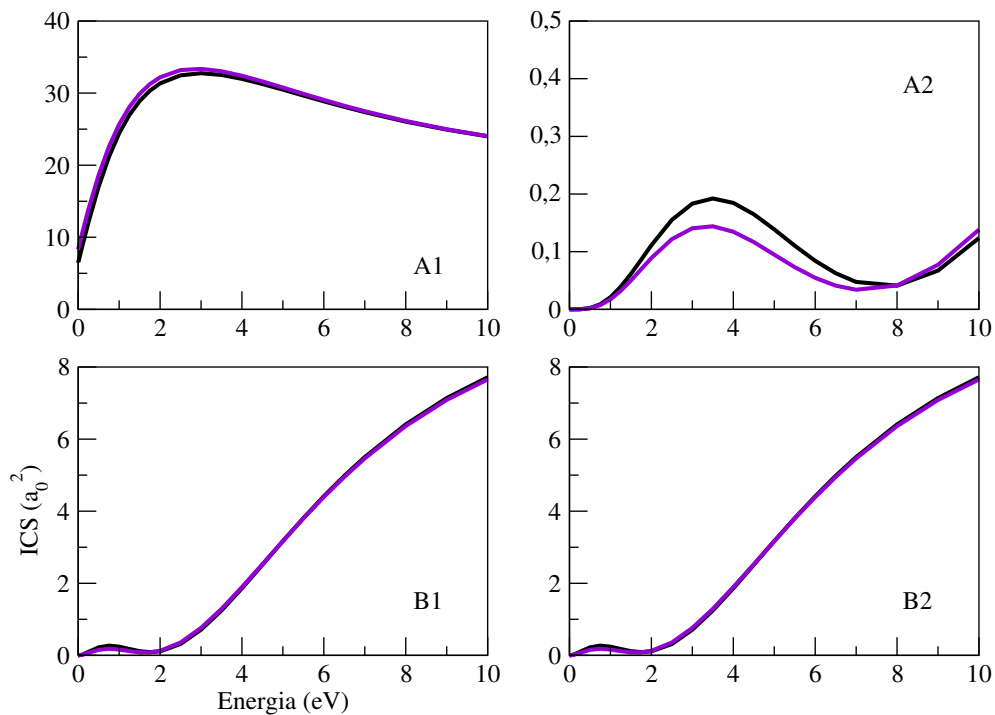


Figura 4.8: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por  $\text{CF}_4$  separada por simetrias.

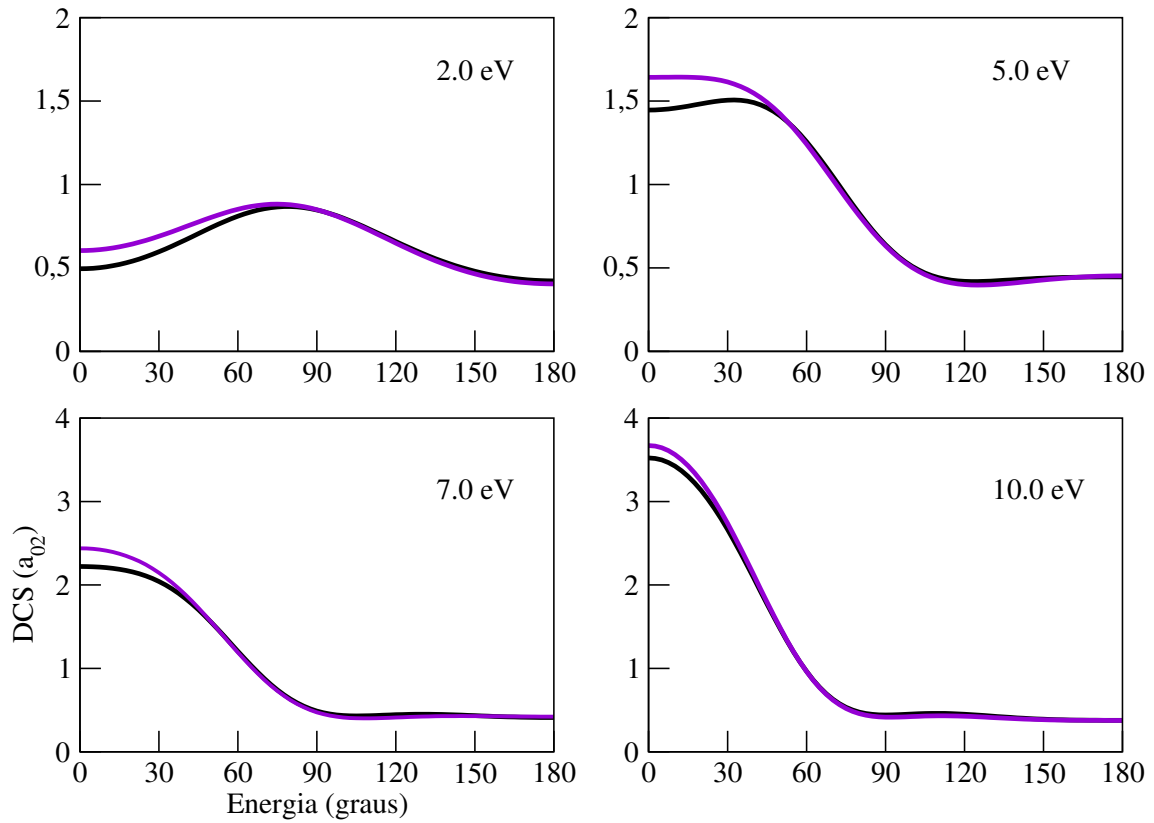


Figura 4.9: Seção de Choque Diferencial para o espalhamento de póstrons por  $\text{CF}_4$ .

Foi realizado um teste de quadratura<sup>5</sup>, onde foi verificado que a integração para as bases estava convergida.

<sup>5</sup>As quadraturas angulares referem-se aos ângulos  $\{(\theta_i, \phi_i), (\theta_f, \phi_f)\}$ , no referencial da molécula. Através dessa quadratura é feita a soma sobre todas as possíveis direções do espalhamento. Pode-se imaginar o hemisfério de uma superfície esférica sendo preenchida pela varredura dessas quadraturas ( $0 \leq \theta \leq \pi$  e  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ ). Isso é realizado para se verificar se a escolha da quadratura não levou a nenhuma divergência de valores.

## 4.5 Discussões

À primeira vista, se esperaria que a seção de choque para o espalhamento para a molécula de  $\text{CF}_4$  fosse semelhante à de  $\text{CH}_4$  em sua forma, devido à semelhança na estrutura molecular dessas duas moléculas, apresentando apenas uma maior magnitude, por ser o flúor um átomo maior que o hidrogênio. No entanto, quando comparamos os dois casos na Figura 4.10 vemos que isso não corresponde à realidade. Enquanto a seção de choque do metano apresenta-se alta para valores mais baixos de energias, devido a existência de um estado virtual, o tetrafluorometano mostra valores baixos. Com o aumento da energia esse papel se inverte. Nessa comparação, são representadas ambas as seções de choque obtidas através do uso da base 2.

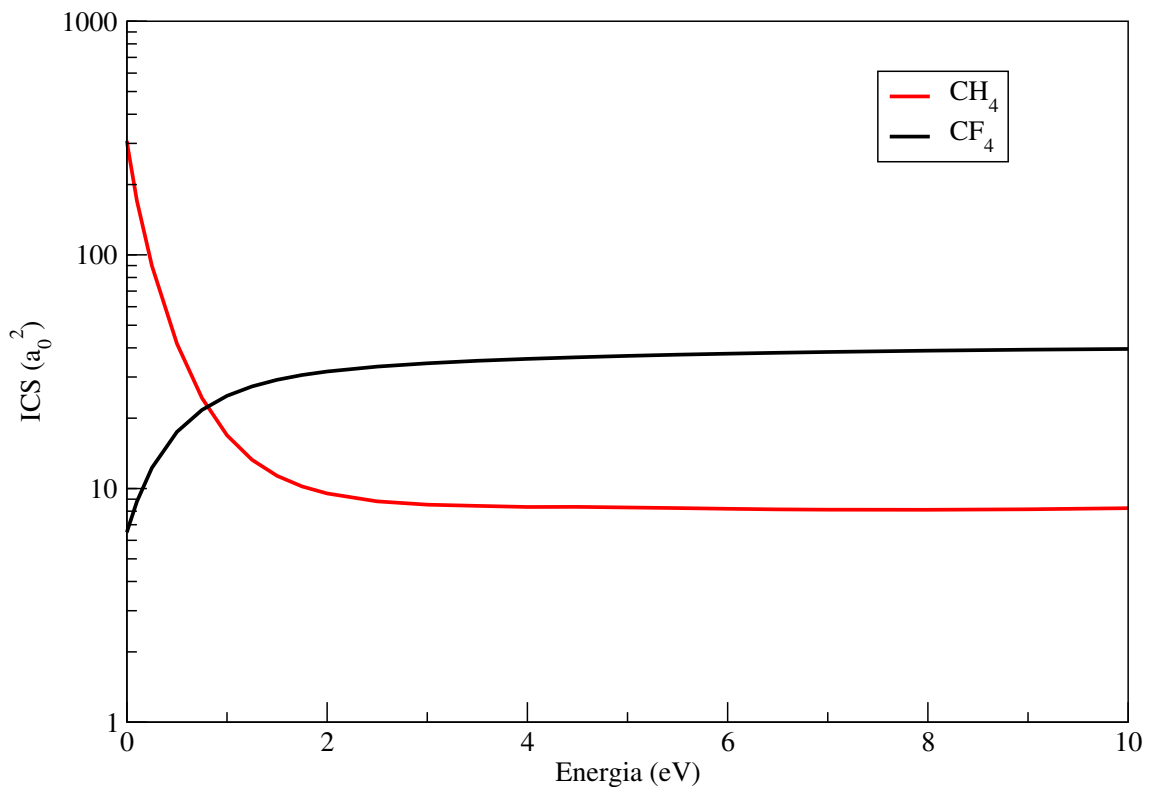


Figura 4.10: Comparação entre as ICS das moléculas de  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$

A diferença observada em baixas energias se deve à presença do estado virtual no metano. Como resultado da equação 2.14, quando temos um estado virtual,  $\delta_0 \rightarrow \pi/2$  e  $\sigma \rightarrow \infty$  para  $E \rightarrow 0$ . Nishimura e Gianturco [79] mencionam em seu estudo teórico a possível existência de um estado virtual na molécula de  $\text{CF}_4$ . No entanto, quando consideramos os valores do parâmetro de aniquilação dessas duas moléculas, mostrados na Tabela 1.1, esse estado virtual do tetrafluoreto de carbono não fica evidente. Como já foi dito anteriormente, a presença do estado virtual faz com que o parâmetro de aniquilação para o metano seja relativamente alto, entre 142 e 308 [14–16]. Contudo, vemos que o



parâmetro de aniquilação do  $\text{CF}_4$  é bem menor, entre 54,4 e 73,5. [14–16, 20]. Apesar disso, é necessário uma melhor investigação do processo. Ao contrário da molécula de metano, o  $\text{CF}_4$  apresenta um mínimo de Ramsauer-Townsend, encontrado por Nishimura e Gianturco [79], o qual não conseguimos observar através dos cálculos realizados nesse trabalho. Todavia, isso é um reflexo do baixo número de configurações usadas em nossos cálculos.

Por isso, apesar de contra-intuitivo, a ICS para o  $\text{CF}_4$  é menor que a ICS para o  $\text{CH}_4$  para as energias mais baixas. Conforme a energia se afasta de zero, a ICS para o  $\text{CF}_4$  fica maior que para o  $\text{CH}_4$ , como esperado, pois o tamanho da molécula sobrepõe-se aos efeitos de polarização.

## Resultados - $\text{CH}_3\text{F}$ , $\text{CH}_2\text{F}_2$ e $\text{CHF}_3$

### 5.1 Introdução

O *Fluorometano*, também conhecido como *Fluoreto de Metila* ( $\text{CH}_3\text{F}$ ), e o *Difluorometano* ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), apesar de serem moléculas relativamente pequenas ( $Z = 18$  e  $Z = 26$ , respectivamente), o que facilita o cálculo, foram pouco exploradas no estudo de espalhamento de pósitrons e não possuem dados teóricos ou experimentais disponíveis na literatura. O *Trifluorometano* ( $\text{CHF}_3$ ) por outro lado, apesar de ser uma molécula um pouco maior ( $Z = 34$ ) e também não possuir estudos teóricos no espalhamento de pósitrons, possui dados experimentais [58]. O estudo dessas três moléculas nos mostra a evolução do efeito de fluorinação, onde os casos extremos foram tratados no capítulo anterior.

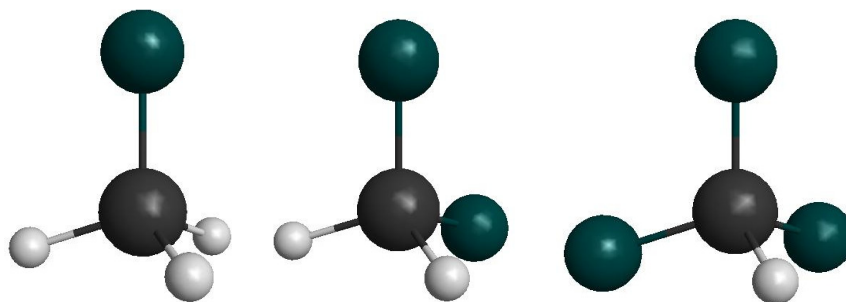


Figura 5.1: Estrutura das moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , e  $\text{CHF}_3$ , respectivamente.

A grande diferença entre essas moléculas e as apresentadas no capítulo anterior é a presença de momento de dipolo permanente, o que afeta a seção de choque de espalhamento, principalmente à baixas energias. Nesse capítulo veremos as seções de choque integral e diferencial para as moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$  com energias de até 10 eV. Bem como no capítulo anterior, será feita uma análise comparativa entre os dois

conjuntos de bases utilizados nos cálculos de cada molécula, bem como uma comparação com os dados experimentais disponíveis para o caso do  $\text{CHF}_3$ , além de uma comparação para as 3 moléculas.

Tabela 5.1: Momento de dipolo permanente das moléculas abordadas nesse capítulo.

Molécula	$D_{exp}$	$D_{base1}$	$D_{base2}$
$\text{CH}_3\text{F}$	1,856 [83]	2,176	2,050
$\text{CH}_2\text{F}_2$	1,978 [83]	2,270	2,170
$\text{CHF}_3$	1,651 [83]	1,704	1,633

## 5.2 Procedimentos Computacionais

Assim como para as moléculas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$  no capítulo anterior, os cálculos para as moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$  foram realizados utilizando as geometrias experimentais das moléculas [43]. Da mesma forma que foi feito anteriormente, para ambas as moléculas fizemos os cálculos de espalhamento com os mesmos conjuntos de base utilizados no capítulo anterior.

Tabela 5.2: Número de configurações e de funções de base utilizadas nas moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$  para as duas bases utilizadas nesse trabalho.

Molécula	Base	Nº de funções base	Nº de configurações	$A_1$ $A'$	$A_2$ $A''$	$B_1$	$B_2$
$\text{CH}_2\text{F}_2$	Base 1	124	31428	8451	7267	7510	8200
	Base 2	166	31470	8467	7274	7518	8211
$\text{CH}_3\text{F}$	Base 1	101	15419	8316	7103	-	-
	Base 2	134	16208	8295	7913	-	-
$\text{CHF}_3$	Base 1	147	15787	8126	7662	-	-
	Base 2	198	15838	8155	7683	-	-

Para as moléculas  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CHF}_3$  foi utilizado o grupo de simetria  $C_s$ , enquanto que para o  $\text{CH}_2\text{F}_2$  foi utilizado o grupo de simetria  $C_{2v}$ . Assim como para as moléculas do capítulo anterior, foram usados os orbitais virtuais melhorados para descrever os efeitos de polarização do alvo. Foi estipulada a energia de corte de forma a obter cerca de 8500 configurações na simetria que tem maior contribuição na seção de choque ( $A'$  no caso de  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CHF}_3$  e  $A_1$  no caso de  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ), e foi utilizada a mesma energia de corte para as demais simetrias, da mesma forma que para as moléculas do capítulo anterior. Na

Tabela 5.2 explicitamos o número de configurações<sup>1</sup> e de funções de base para cada um dos cálculos mostrados nesse capítulo.

Devido à presença de momento dipolo permanente em todas as moléculas desse capítulo, foi também utilizado o procedimento de *Born closure*, a fim de incluir os efeitos do dipolo na seção de choque de espalhamento.

### 5.3 Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de CH<sub>3</sub>F

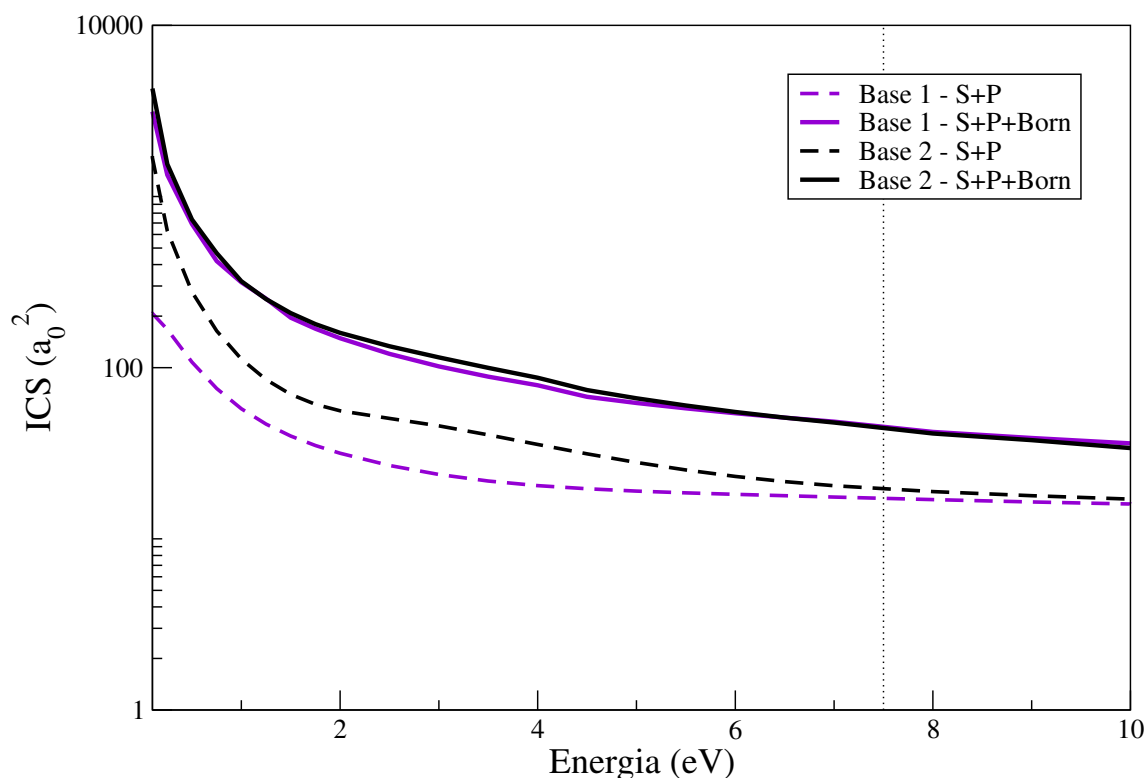


Figura 5.2: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CH<sub>3</sub>F nas aproximações S+P e S+P com *Born closure*, para a base 1 em violeta, e para a base 2 preto.

Na Figura 5.2 vemos a seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons por moléculas de CH<sub>3</sub>F para a base 1 representada em violeta e para a base 2 representada em preto. A linha tracejada representa a aproximação S+P, enquanto a linha sólida conta ainda com a inclusão do procedimento de *Born closure*. A linha vertical pontilhada representa a abertura do canal de formação de positrônio, calculada através da equação

<sup>1</sup>O número de configurações utilizadas nas moléculas de CH<sub>3</sub>F e CHF<sub>3</sub> é cerca da metade do número de configurações das demais moléculas, pois no grupo de simetria  $C_s$  temos apenas duas representações irredutíveis ( $A'$  e  $A''$ ), enquanto no grupo de simetria  $C_{2v}$  temos quatro representações irredutíveis ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  e  $B_2$ ).

1.7 em  $E_{Ps} = 7,5$  eV, com  $IP = 14,3$  para ambas as bases. Na aproximação estática + polarização, vemos que a base 1 não consegue representar o aumento da seção de choque nas energias mais baixas, proveniente dos efeitos do momento de dipolo permanente da molécula, enquanto a base 2 tem um melhor papel nessa representação. Isso pode ser observado também na seção de choque integral separada por simetria, mostrada na Figura 5.3, onde observamos uma diferença bastante significativa na seção de choque à baixíssimas energias na simetria A'.

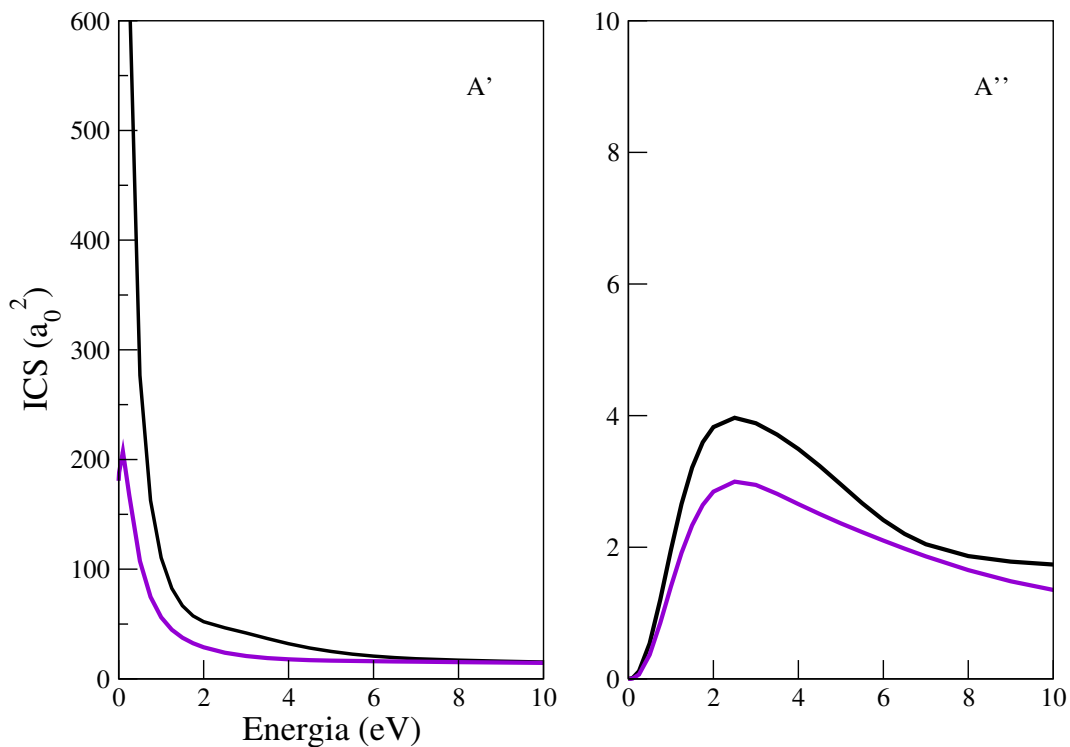


Figura 5.3: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CH<sub>3</sub>F na aproximação S+P separada por simetria, para a Base 1 em Violeta, e para a Base 2 preto.

No entanto, após a utilização do procedimento de *Born closure*, quase não há diferença entre as duas bases utilizadas. Sabe-se [84] que o processo de *Born closure* costuma superestimar a seção de choque. Logo, quando incluímos o efeito do potencial de dipolo por esse método, a pequena diferença que havia entre as ICSs das duas bases passa a ser insignificante, pois o efeito do momento de dipolo predomina. Ainda assim, quando observamos a seção de choque diferencial<sup>2</sup> de espalhamento para algumas energias, vemos que a DCS para ângulos acima de 25° da molécula descrita pela base 2 na Figura 5.5, em preto, apresenta uma concordância muito melhor com a aproximação estática+polarização do que a molécula descrita pela base 1, na Figura 5.4, em violeta. Ou seja, a base 2 é

<sup>2</sup>Na seção de choque diferencial calculada utilizando o procedimento de *Born closure* para o CH<sub>3</sub>F em ambas as bases, foi utilizado  $\ell = 1$  até 0,5 eV,  $\ell = 2$  de 0,75 até 1,25 eV,  $\ell = 3$  de 1,5 até 4 eV,  $\ell = 4$  de 4,5 até 7 eV, e  $\ell = 5$  acima de 7 eV.

capaz de fornecer uma melhor descrição para os valores de  $\ell$  mais altos. Para ângulos menores do que  $25^\circ$  vemos uma subida abrupta da seção de choque calculada utilizando o procedimento *born closure*, devido aos efeitos do momento de dipolo. O momento de dipolo permanente experimental para a molécula de CH<sub>3</sub>F é de 1,858 Debye, enquanto o calculado é de 2,176 Debye para a base 1 e de 2,050 Debye para a base 2.

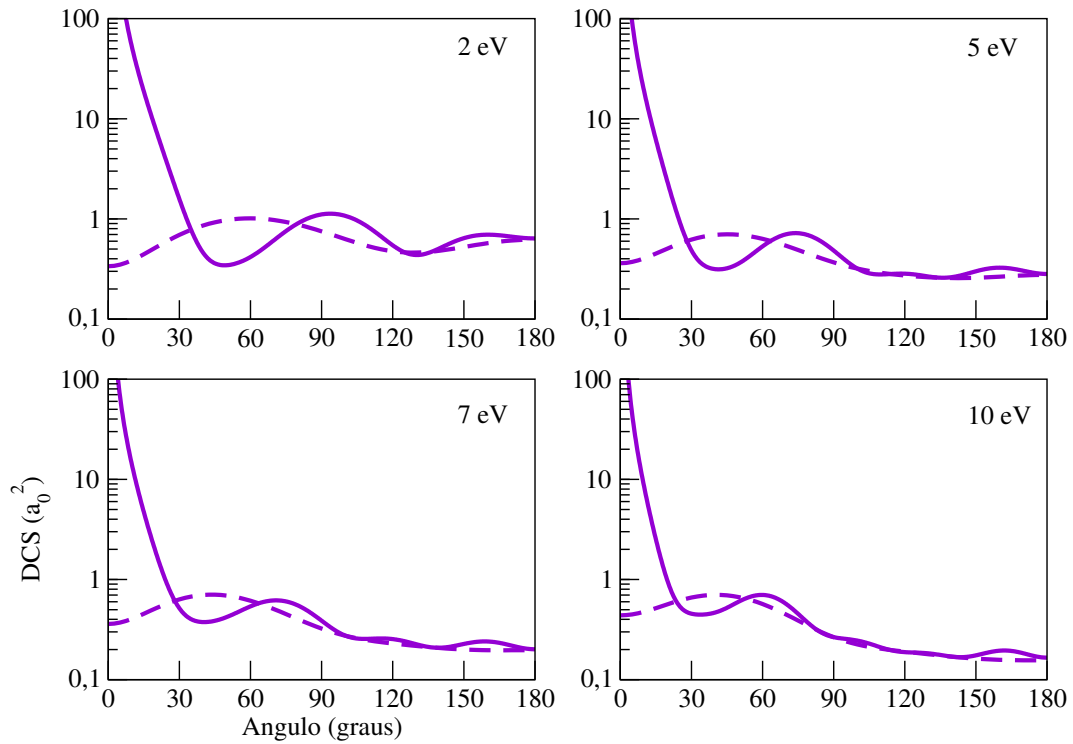


Figura 5.4: Seção de Choque diferencial para a base 1. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de *Born closure*.

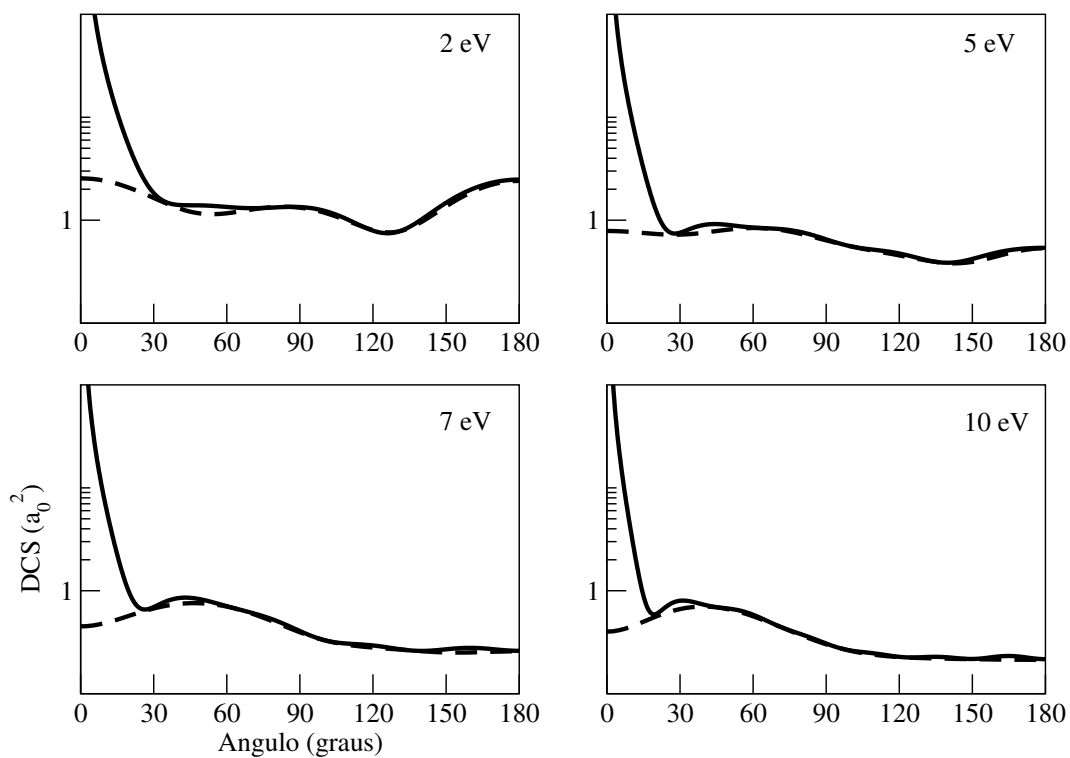


Figura 5.5: Seção de Choque diferencial para a base 2. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de *Born closure*.

## 5.4 Espalhamento de Pósitrons por Moléculas de CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>

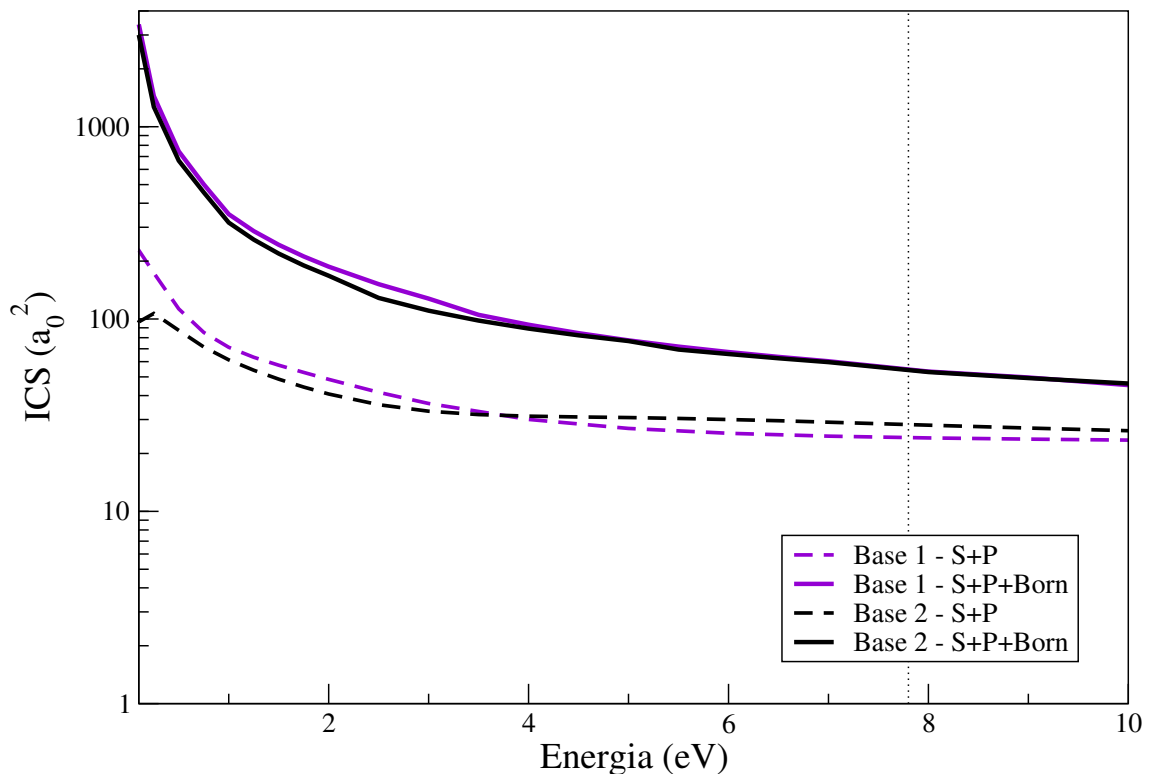


Figura 5.6: Seção de Choque Integral para o espalhamento de pósitrons por CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

A comparação entre as seções de choque da aproximação estática+polarização sem a inclusão dos efeitos de dipolo para as duas bases, na Figura 5.6, nos mostra resultados também não intuitivos. Para essa aproximação, vemos que a ICS para a base 1 apresenta uma maior elevação nas energias mais baixas do que a ICS para base 2. Isso é um indicativo de que, ao contrário do esperado, a base 1, mesmo sendo menor e menos difusa, forneceria uma melhor descrição dos efeitos da interação de longo alcance. Podemos observar essa discrepância entre as duas bases em mais detalhes na seção de choque integral separada por simetria, na Figura 5.7. Entretanto, quando consideramos os efeitos do momento de dipolo permanente, a seção de choque integral para as duas bases são extremamente semelhantes. A linha vertical pontilhada na Figura 5.6 representa a energia de abertura do canal de formação de positrônio,  $E_{Ps} = 7,8$  eV calculada através da equação 1.7, com o potencial de ionização calculado em  $IP = 14,6$  eV para ambas as bases.



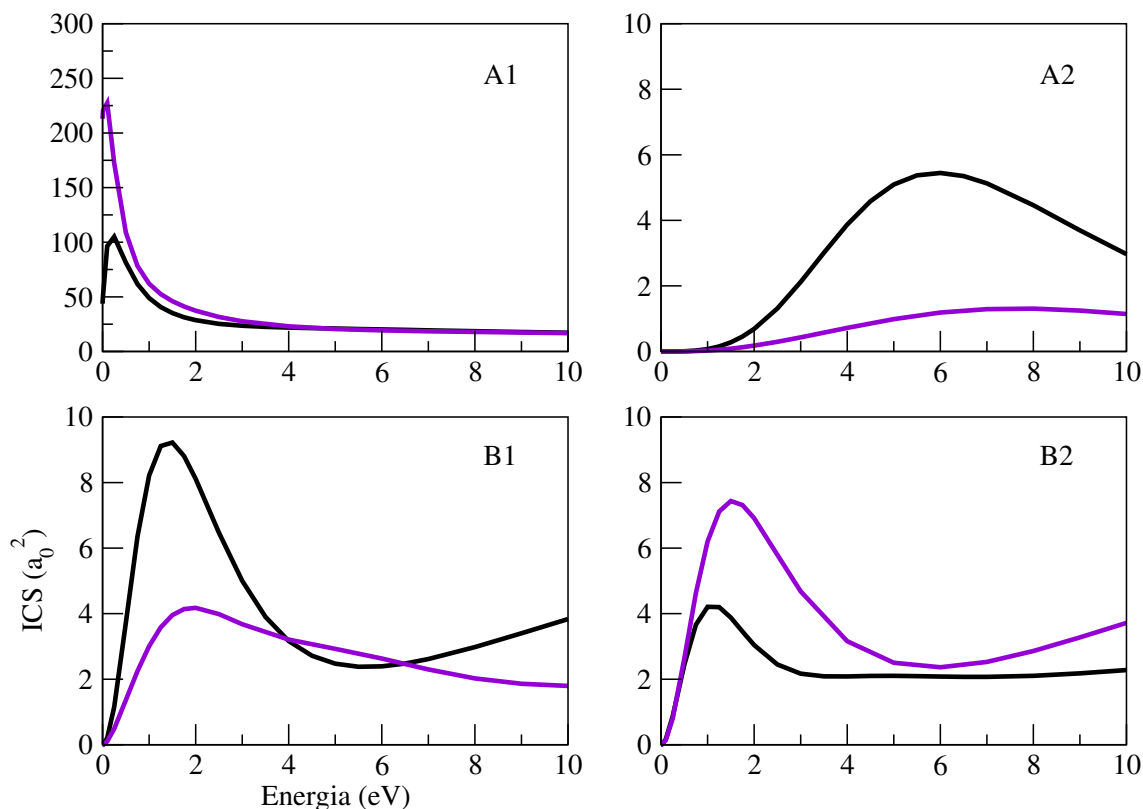


Figura 5.7: Seção de Choque integral para o CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> da aproximações S+P separa por simetria, para a base 1 em violeta e para a base 2 em preto.

Quando olhamos para a seção de choque diferencial<sup>3</sup>, vemos que a concordância entre o cálculo para a aproximação S+P com e sem o procedimento de *born closure*, que leva em conta o momento de dipolo permanente da molécula, é bastante semelhante para a base 1, mostrada na Figura 5.8 em violeta, e para a base 2, mostrada na Figura 5.9 em preto. Podemos notar comparando as seções de choque diferencial para as duas bases que a diferença entre elas não é muito significativa após a utilização do procedimento de *Born closure*. Isso mostra que, nesse caso, a seção de choque pode ser razoavelmente bem descrita utilizando a menor das duas bases, a base 1, que demanda um menor esforço computacional. Possivelmente essa grande semelhança entre as duas seções de choque deve-se ao fato de os valores calculados do momento de dipolo permanente serem bastante próximos para os dois casos, sendo de 2,270 Debye para a base 1 e de 2,170 Debye para a base 2. Esses valores mostram ainda razoável concordância com o momento de dipolo experimental, que é de 1,978 Debye.

<sup>3</sup>Na seção de choque diferencial calculada utilizando o procedimento de *Born closure* para o CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> foi utilizado  $\ell = 1$  até 0,75 eV,  $\ell = 2$  de 1,0 até 2,5 eV,  $\ell = 3$  de 2,75 até 5,0 eV,  $\ell = 4$  de 5,5 até 7,0 eV, e  $\ell = 5$  acima de 7,0 eV para a base 1. E  $\ell = 1$  até 0,75 eV,  $\ell = 2$  de 1,0 até 3,5 eV,  $\ell = 3$  de 4,0 até 7,0 eV,  $\ell = 4$  para 8,0 eV e 9,0 eV até 7 eV, e  $\ell = 5$  para 10 eV para a base 2.

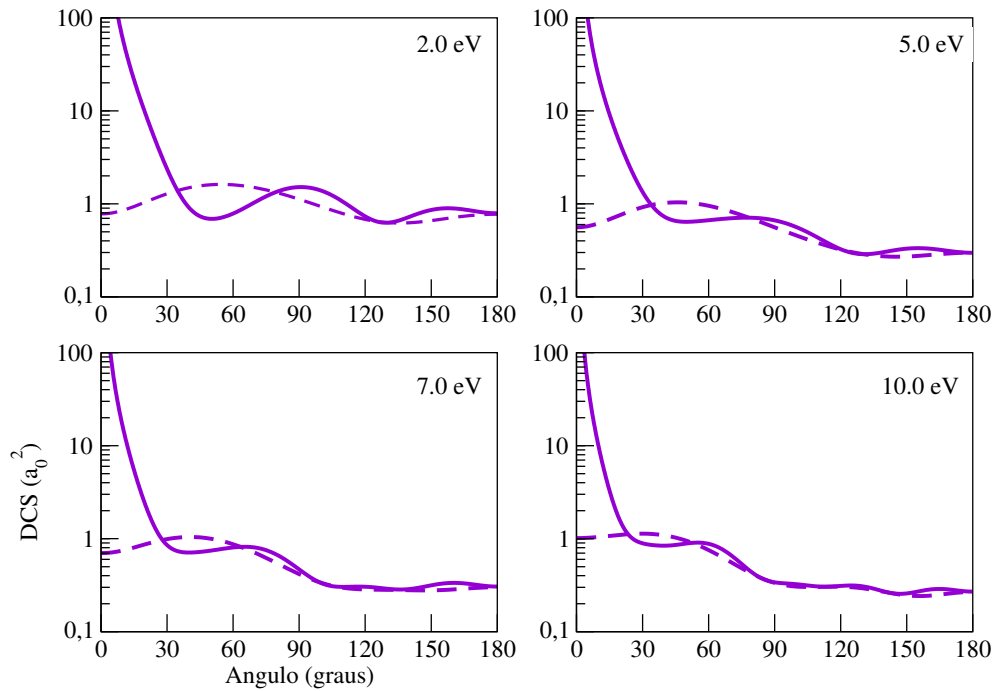


Figura 5.8: Seção de Choque de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  para a base 1. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de *Born closure*.

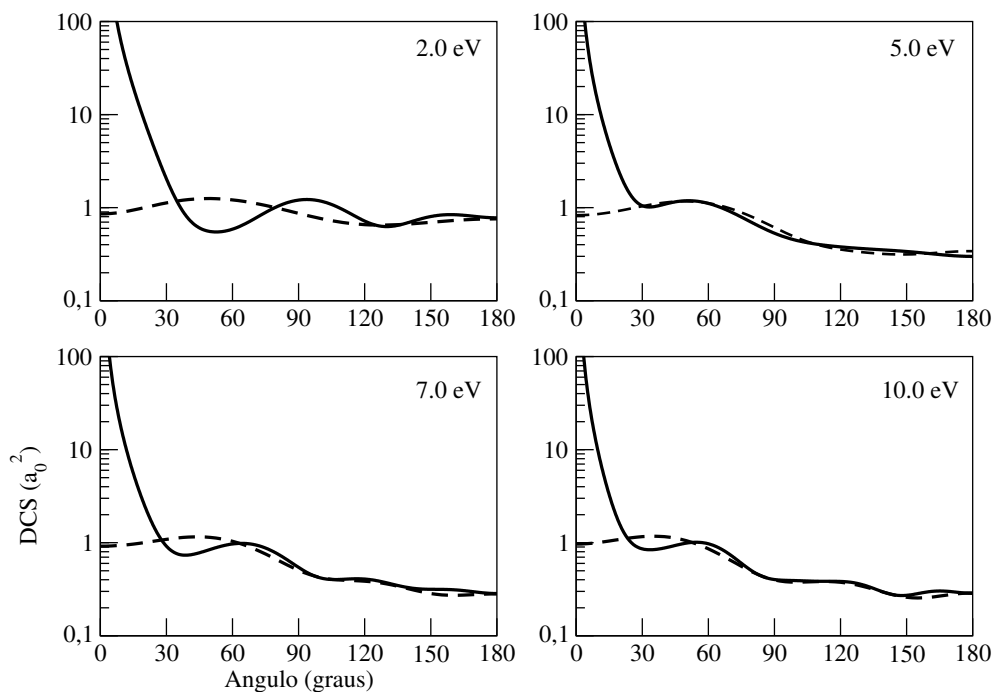


Figura 5.9: Seção de Choque de  $\text{CH}_2\text{F}_2$  para a base 2. A linha tracejada refere-se à aproximação estática + polarização, e a linha sólida à com a inclusão do procedimento de *Born closure*.

## 5.5 Espalhamento de Póstrons por Moléculas de CHF<sub>3</sub>

Na Figura 5.10 temos as seções de choque integrais de espalhamento calculadas para a molécula de CHF<sub>3</sub> nas aproximações estática+polarização, representadas pela linha pontilhada, e estática+polarização com a inclusão do procedimento *Born closure*, representadas pela linha sólida. Os cálculos para a base 1 são apresentados em violeta, e para a base 2 em preto. Vemos que existe uma grande semelhança nos valores obtidos para ambas as bases, mostrando que torna-se desnecessário a utilização de uma base maior para uma boa descrição da seção de choque integral, o que demandaria um maior esforço computacional. Essa semelhança pode ser notada também quando olhamos para as seções de choque integrais separadas por simetria, na Figura 5.11, onde fica claro que o incremento na ICS para a base 2 em relação a base 1 é bastante sutil.

Possivelmente essa grande semelhança entre as duas seções de choque deve-se ao fato de os valores calculados do momento de dipolo permanente serem realmente bastante próximos para os dois casos, sendo de 1,708 Debye para a base 1 e de 1,633 Debye para a base 2. Esses valores mostram ainda uma excelente concordância com o momento de dipolo experimental, que é de 1,651 Debye.

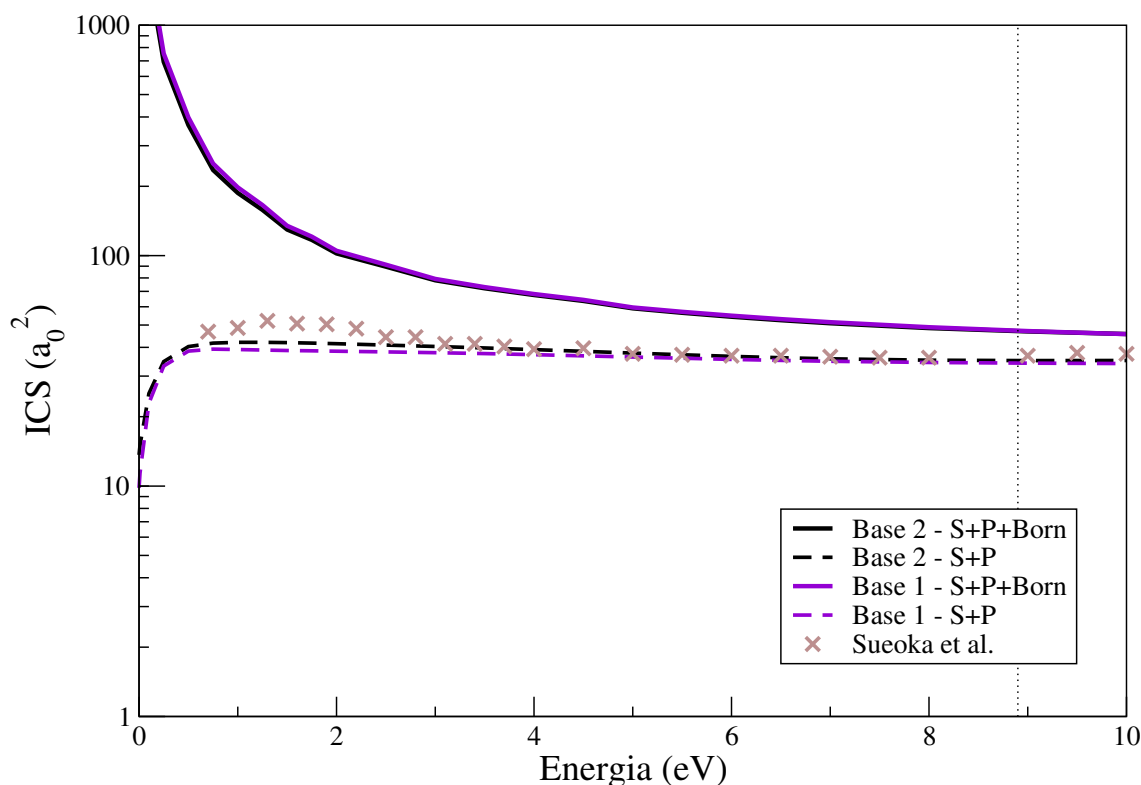


Figura 5.10: Seção de choque integral para a molécula de CHF<sub>3</sub>.

Quando comparamos as seções de choque integrais obtidas nesse trabalho, com a TCS medida por Sueoka *et al.* [58] vemos que, para pequenas energias, existe um aumento bastante sutil na magnitude da seção de choque experimental, ao contrário da subida abrupta que temos na ICS calculada incluindo os efeitos do momento de dipolo. Observamos que, mesmo com o aumento da energia, a TCS permanece subestimada em relação aos cálculos que incluem os efeitos do momento de dipolo permanente. De fato, vemos que os dados experimentais assemelham-se mais às seções de choque que não consideram esses efeitos. Porém, essa aparente concordância não passa de uma coincidência, pois como sabemos, a TCS leva em conta todos os possíveis canais de espalhamento, enquanto nos cálculos desse trabalho considera-se apenas o espalhamento elástico. Entretanto, voltamos a salientar que isso decorre da baixa discriminação angular nas medidas, uma vez que é o mesmo grupo que realizou as medidas que estão subestimadas na seção de choque do metano, na Figura 4.2. A linha vertical pontilhada indica a energia em que é aberto o canal de formação de positrônio, calculada através da equação 1.7 em  $E_{\text{Ps}} = 8,9$  eV, com  $IP = 15,7$  eV para as duas bases.

Na seção de choque diferencial, o cálculo com e sem a inclusão dos efeitos do momento de dipolo permanente, representados pela linha sólida e pontilhada, respectivamente, apresentam uma boa concordância para ambas as bases. Contudo, podemos observar que para a base 1 essa concordância é ainda maior para ângulos maiores.

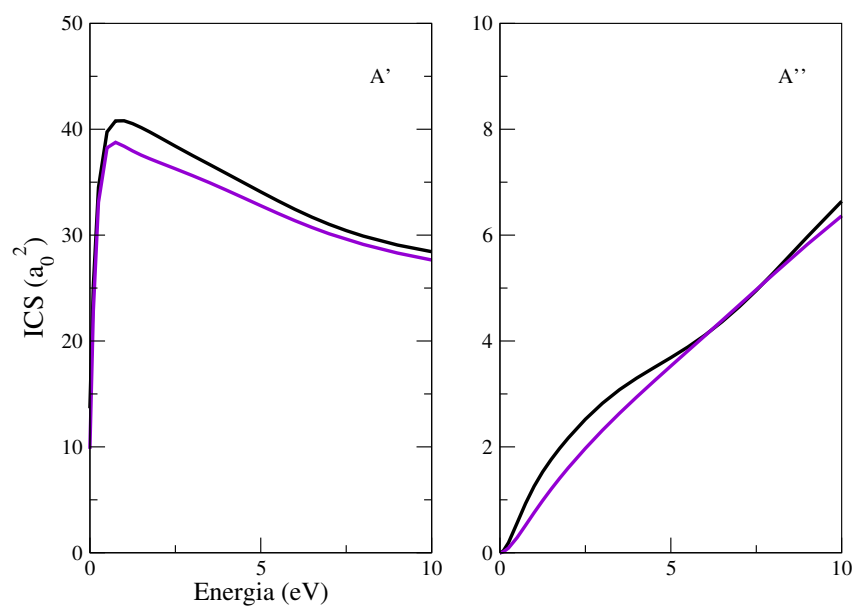
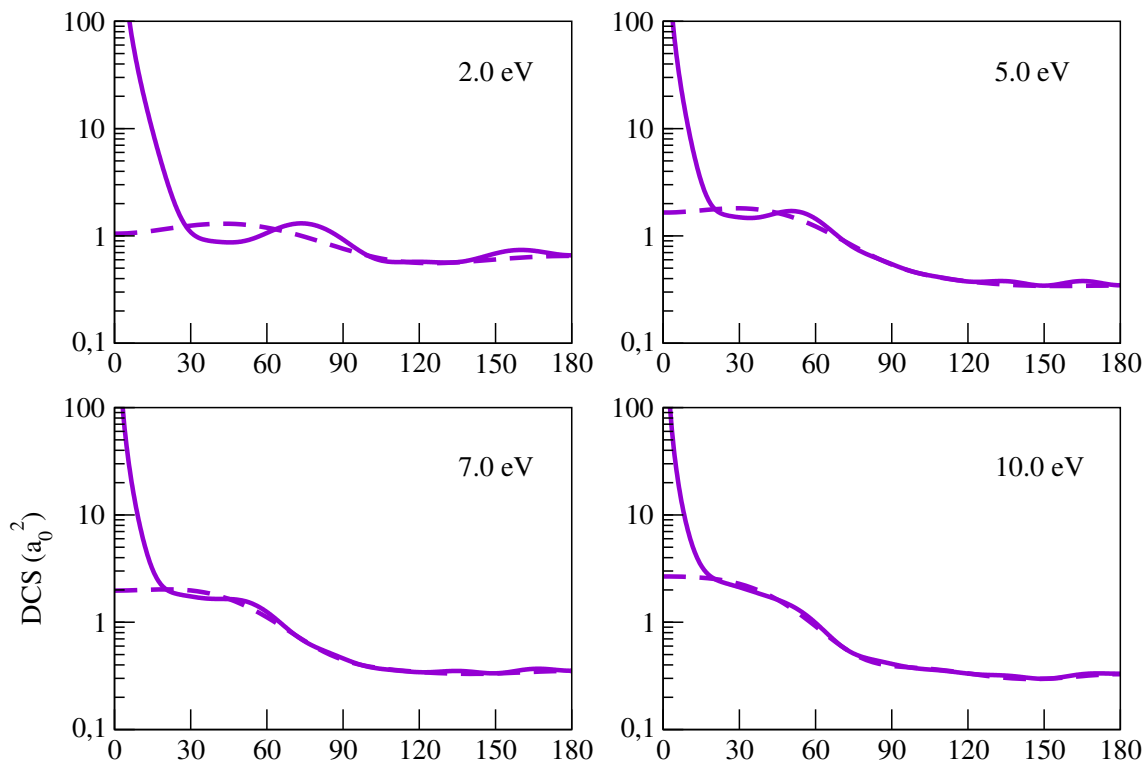
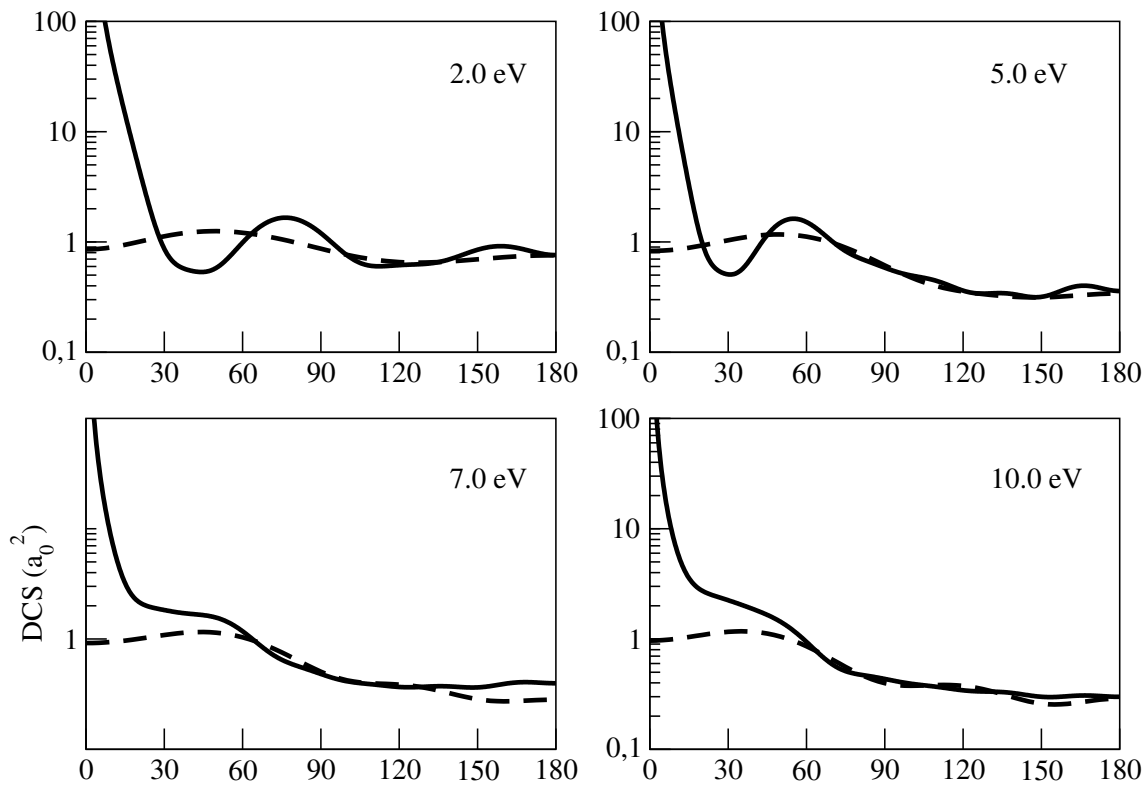


Figura 5.11: Seção de Choque integral de  $\text{CHF}_3$  por simetria.

Figura 5.12: Seção de Choque diferencial de  $\text{CHF}_3$  para a base 1.Figura 5.13: Seção de Choque diferencial de  $\text{CHF}_3$  para a base 2.

## 5.6 Discussões

Quando comparamos as seções de choque integrais com a inclusão dos efeitos do momento de dipolo para as 3 moléculas abordadas nesse capítulo, na Figura<sup>4</sup> 5.14 vemos que as curvas obtidas para as moléculas  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_2\text{F}_2$  são bastante semelhantes para energias até 4 eV. Isso se deve ao fato de essas duas moléculas possuírem momentos de dipolo permanente com valores muito próximos. As seções de choque se afastam sutilmente a partir desse valor de energia, sendo que a curva do  $\text{CH}_2\text{F}_2$  está acima da curva do  $\text{CH}_3\text{F}$ , o que era esperado devido a primeira molécula ser maior que a segunda, e o valor do momento de dipolo ser menor. Já a ICS do  $\text{CHF}_3$  mantém-se abaixo das outras duas até cerca de 6,0 eV, devido ao seu momento dipolo permanente ser o menor dentre as três moléculas. Após essa energia ela ultrapassa o  $\text{CH}_3\text{F}$  e se iguala a  $\text{CH}_2\text{F}_2$  em magnitude. Essa comparação foi feita utilizando apenas os cálculos das moléculas descritas pela base 2, pois o mesmo efeito é observado para a base 1.

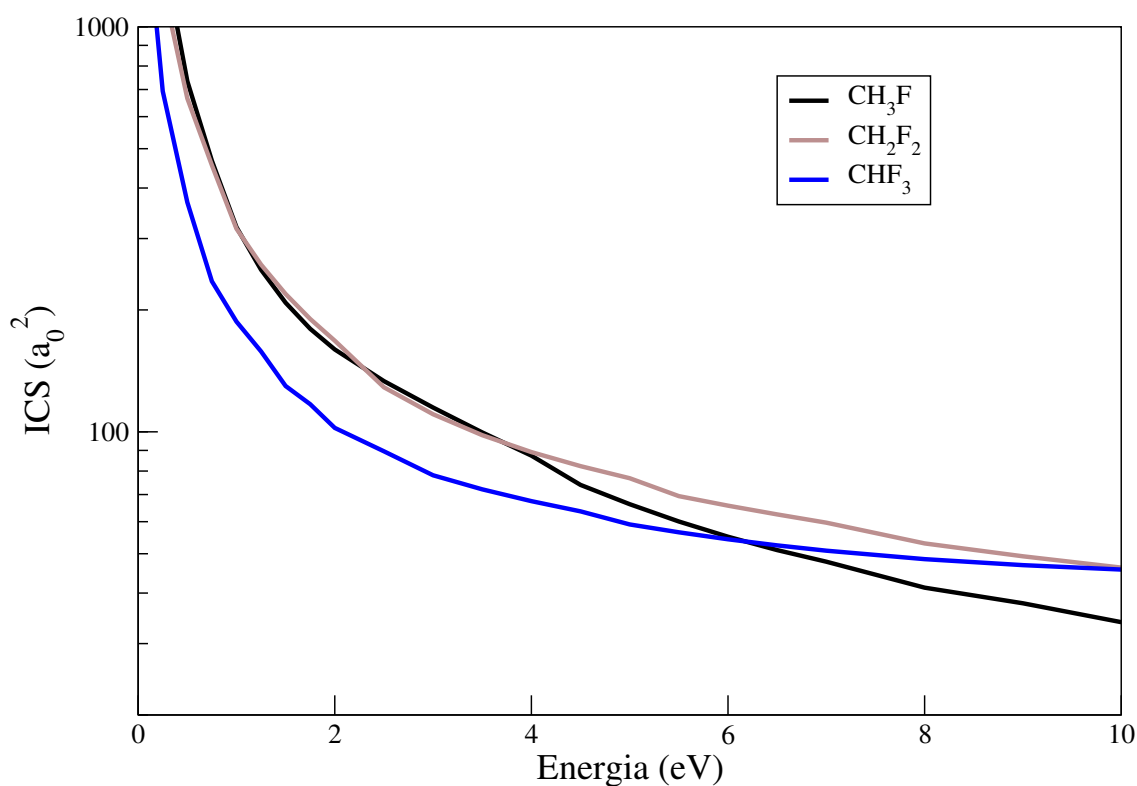


Figura 5.14: Seção de Choque Integral das moléculas  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$ .

<sup>4</sup>Nessa figura utilizamos um padrão de cores diferente do utilizado até então nesse trabalho.

Todas as 3 moléculas que apresentam um momento de dipolo permanente, tem esse valor acima do valor supercrítico de dipolo estático, que é de  $D_{crit} = 1,625D$  [85]. Teoricamente, esses sistemas poderiam suportar um estado ligado por dipolo, o que poderia acarretar também um aumento do parâmetro de aniquilação. Contudo, num estudo recente, viu-se que para ter aumento significativo do  $Z_{eff}$  devido a presença de um dipolo permanente, esse deveria ser maior que  $D_{crit} = 2,7D$  [86]. Vale salientar, contudo, que esses sistemas, em especial o  $\text{CH}_3\text{F}$ , possuem valores muito altos do parâmetro de aniquilação.

## Comparação Entre os Resultados e Análise dos Parâmetros de Aniquilação

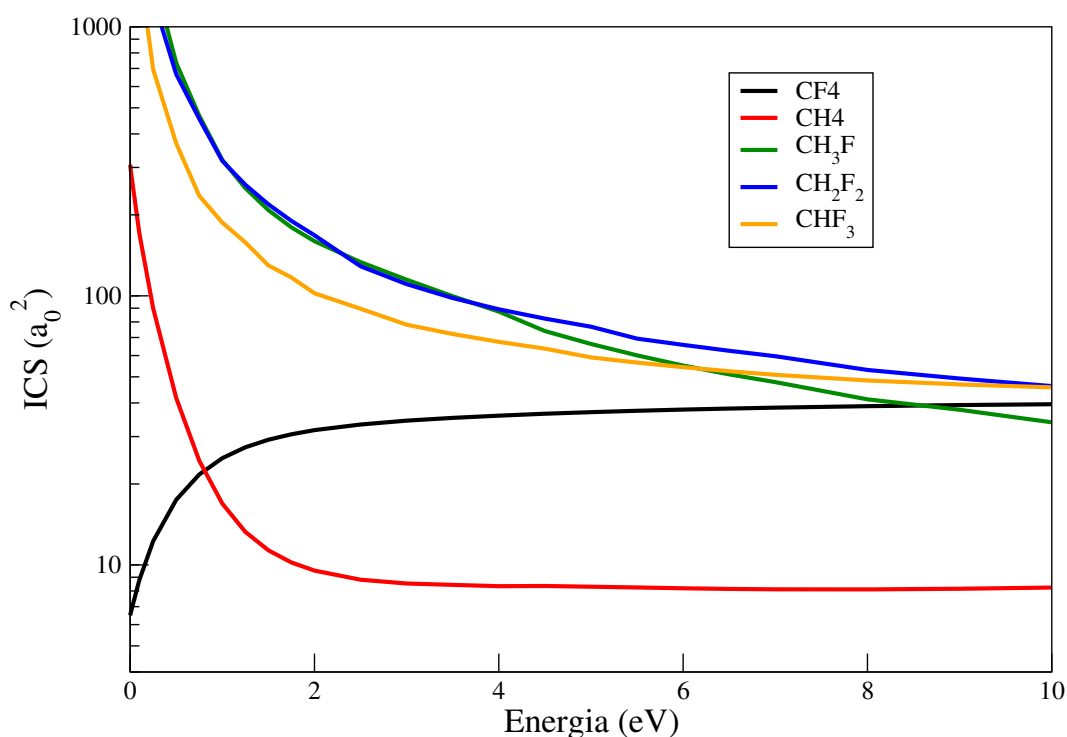


Figura 6.1: Seção de Choque Integral das moléculas CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>F, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub> e CF<sub>4</sub>.

Na Figura 6.1 vemos uma comparação entre as seções de choque integrais de todas as moléculas estudadas nesse trabalho. Fica bastante claro observar que os efeitos do momento de dipolo predominam na magnitude da seção de choque. As três moléculas com efeito de dipolo apresentam ICS acima do CF<sub>4</sub>, mesmo sendo essa última a maior de todas elas. Apenas em cerca de 9 eV a seção de choque do CF<sub>4</sub> se equipara em



magnitude às seções de choque das moléculas com momento de dipolo permanente, pois com o aumento da energia essa interação passa a ser menos importante. A seção de choque do metano, com exceção da região de baixas energias, onde tem-se a formação do estado virtual, está bastante abaixo da ICS de todas as outras moléculas, isso porque além não ter momento de dipolo, é a menor das moléculas estudadas.

À primeira vista, é esperado que uma molécula maior, que possui mais elétrons, tenha um maior parâmetro de aniquilação. No entanto não é isso que é observado, especialmente para as moléculas de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CF}_4$ . Isso pode ser explicado se olharmos as análises de população de Mulliken para o  $\text{CF}_4$ , na Tabela 6.1, que fornece as cargas parciais atômicas estimadas. Para a molécula de metano, vemos que o hidrogênio se torna positivo, e o carbono negativo, no entanto suas cargas não são muito significativas, mesmo para a base 2. Para o  $\text{CH}_3\text{F}$ , o flúor tem carga negativa e o hidrogênio carga positiva para ambas as bases, enquanto o carbono tem uma carga de magnitude muito pequena, positiva para a base 1, e negativa para a base 2. Com o a substituição de mais átomos de hidrogênio por flúor na molécula, vemos que apenas o Flúor fica negativo. Onde no  $\text{CF}_4$  o carbono tem uma carga positiva considerável. Isso fica bastante claro ao olharmos a Figura 6.2, que representa o potencial eletrostático devido à distribuição das cargas no interior de cada uma das cinco moléculas abordadas considerando a base 2 onde esse fenômeno é ainda mais significativo. A carga positiva é mostrada em vermelho, enquanto a negativa é mostrada em azul. A carga positiva do carbono, consideravelmente alta se comparada à do flúor nas moléculas maiores, pode ser responsável pela repulsão do pósitron incidente, inibindo a aniquilação. Vemos então que, ao contrário do esperado, o parâmetro de aniquilação diminui devido ao efeito de fluorinação do metano.

Tabela 6.1: Análise de populações de Mulliken para as duas diferentes bases.

átomo	C	H	F
base 1			
$\text{CH}_4$	-0.280166	0.070042	
$\text{CH}_3\text{F}$	0.052791	0.086932	-0.313586
$\text{CH}_2\text{F}_2$	0.413398	0.087702	-0.294401
$\text{CHF}_3$	0.787978	0.048721	-0.278869
$\text{CF}_4$	1.100127		-0.275032
base 2			
$\text{CH}_4$	-0.641427	0.160357	
$\text{CH}_3\text{F}$	-0.060092	0.18198	-0.485856
$\text{CH}_2\text{F}_2$	0.469589	0.213437	-0.448232
$\text{CHF}_3$	1.181193	0.237186	-0.472814
$\text{CF}_4$	2.089546		-0.522386

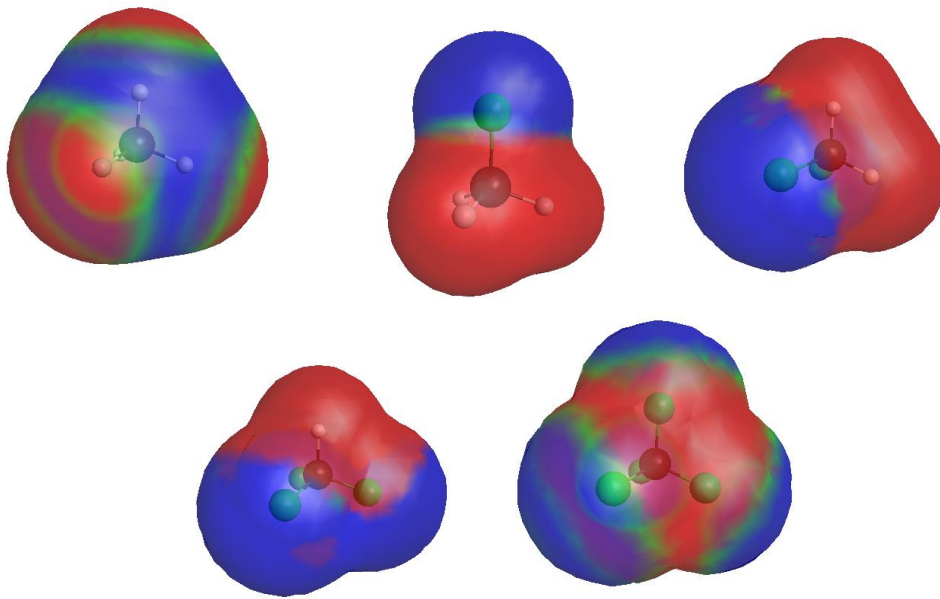


Figura 6.2: Potencial eletrostático devido à distribuição de cargas nas moléculas de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CHF}_3$  e  $\text{CF}_4$ , respectivamente. A carga positiva é representada em vermelho e a negativa em azul

Em [86] é feita uma análise da dependência da energia de ligação do pósitron em moléculas em função das propriedades moleculares, como o momento de dipolo, a polarizabilidade e o número de ligações  $\pi$ . A ideia principal é que o  $Z_{eff}$  aumente consideravelmente sempre que o pósitron incidente se ligar ao alvo. De acordo com os autores, em casos onde não há essa ligação, a razão  $Z_{eff}/Z$  pode variar de 1 a 10 devido apenas à correlação do pósitron incidente com os elétrons do alvo. Logo, eles assumem que se  $Z_{eff}/Z > 10$  há um estado ligado. Uma exceção clara, apontada pelos próprios autores, seria o metano, que tem  $Z_{eff}/Z = 14$  até 30,8, mesmo sem o pósitron ligar com a molécula. Experimentalmente, essa energia de ligação seria obtida analisando o espectro de aniquilação em função da energia e observando a diferença da energia do modo vibracional ( $E_\nu$ ) e a energia onde ocorre o pico da aniquilação ( $E_{res}$ ), tal que:

$$E_b = E_\nu - E_{res} \quad (6.1)$$

Onde  $E_b$  é a energia de ligação do pósitron à molécula. Se esse valor for positivo, significa que o pósitron se liga ao alvo e se for negativo, o pósitron não se liga. Analisando os valores experimentais da energia de ligação e as propriedades moleculares, os autores chegaram numa expressão empírica, dada por:

$$E_b = 12.4(\alpha + 1.6\mu + 2.4N_\pi - 5.6)(meV) \quad (6.2)$$

Onde  $\alpha$  é a polarizabilidade,  $\mu$  é o momento de dipolo e  $N_\pi$  é o número de ligações  $\pi$  da molécula (que no nosso caso é zero para todos os sistemas). Na Tabela 6.2 vemos os valores para a energia de ligação calculados nesse trabalho através da equação 6.

Tabela 6.2: Comparação do parâmetro de aniquilação  $Z_{eff}$  com o momento de dipolo permanente e a polarizabilidade.

Alvo	$Z_{eff}/Z$	$E_b$	$\alpha_{exp}$
CH <sub>4</sub>	14-30.8	-39.06 [86]	2.45[43]
CH <sub>3</sub> F	77	-3 [86]	2.97 [12]
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	31	0.4 [86]	3.20 [43]
CHF <sub>3</sub>	7.3	-4 [86]	3.54 [12]
CF <sub>4</sub>	1.2	-21.8 [86]	3.84 [12]

Vale salientar aqui que os autores afirmam não confiar na fórmula da energia de ligação se o valor calculado em módulo for menor que 15 meV. Tendo isso em consideração, podemos de fato ver a grande exceção que é o metano. Contudo, sabemos da importância do estado virtual no aumento da taxa de aniquilação [82], sendo esse o mecanismo responsável por essa taxa, e não um estado ligado do pósitron com a molécula. O CF<sub>4</sub>, de acordo com esse modelo, também não ligaria o pósitron, sendo esse resultado consistente com o valor experimental medido, já que  $Z_{eff}/Z = 1.2$ . Dentre os outros 3 alvos, todos com momento de dipolo, o pósitron se ligaria apenas no CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Contudo, para esses sistemas, o resultado obtido seria inconclusivo, tendo em vista que os valores obtidos foram menores que 15 meV em módulo. O próprio CH<sub>3</sub>F, cujo resultado foi de -3 meV, é medido experimentalmente como sendo aproximadamente maior que zero. Logo, apesar de notarmos a importância do momento de dipolo ou da polarizabilidade da molécula para estudar o parâmetro de aniquilação, uma simples análise de seções de choque ou de propriedades moleculares é insuficiente para obter um entendimento completo sobre o assunto.

## Considerações Finais

O estudo do espalhamento de pósitrons por moléculas enfrenta algumas dificuldades. A descrição do potencial de interação entre o pósitron e a molécula é uma delas. O fato do potencial estático ser repulsivo enquanto o potencial de polarização é atrativo pode tornar-se um problema na hora de descrever essa interação. Faz-se necessária uma descrição muito mais precisa e detalhada do processo de espalhamento, se comparado, por exemplo, com o espalhamento de elétrons, o que pode acabar se tornando bastante custoso computacionalmente.

Nesse estudo foram apresentadas as seções de choque do espalhamento de pósitrons à baixas energias para as moléculas de metano, fluoreto de metila, difluorometano, trifluorometano e tetrafluoreto de carbono. A descrição dessas moléculas foi feita por meio de dois diferentes conjuntos de funções de base do mesmo tipo, sendo um deles maior e mais difuso que o outro, a fim de identificar qual delas fornece uma melhor descrição do processo de espalhamento à baixas energias. É de grande interesse analisar a relação de conjuntos de funções bases de diferentes tamanhos e a demanda computacional para sua implementação. O objetivo principal desse trabalho é entender melhor como o tamanho do conjunto de funções de bases utilizado na descrição do espalhamento afeta as seções de choque, levando em conta os fenômenos que podem ocorrer durante o processo, como por exemplo a formação de um estado virtual. Os cálculos foram realizados na aproximação de núcleos fixos, pelo método multicanal de Schwinger na aproximação estática mais polarização do alvo, onde a distorção da nuvem eletrônica devido ao pósitron incidente é considerada. Foi utilizado o procedimento para a inclusão dos efeitos do momento de dipolo permanente, nos casos em que se fez necessário.

Para a molécula de metano foi realizada a comparação da seção de choque calculada para os dois conjuntos de funções de bases utilizadas nesse trabalho e para um terceiro

conjunto, maior, disponível na literatura. Também foi feita a comparação com as seções de choque experimentais medidas por dois diferentes grupos de pesquisa. Observou-se uma dependência da magnitude da seção de choque com o tamanho do conjunto de funções de base, nos três casos analisados. Constatamos para o metano, que é uma molécula pequena, sem momento de dipolo permanente e com um parâmetro de aniquilação relativamente alto, que quanto mais difuso é o conjunto de funções de base escolhido, melhor descrito é o processo de espalhamento. Outro fator que pode ser relevante na diferença entre as seções de choque para as duas diferentes bases, é o número de configurações utilizado nos cálculos para cada caso. As seções de choque integrais calculadas nesse estudo estão em razoável acordo em forma com os resultados experimentais contidos na literatura. Elas mostram que a seção de choque calculada segue a mesma tendência da seção de choque experimental, geralmente mantendo-se abaixo dela.

Para o tetrafluoreto de carbono, era esperado encontrarmos seções de choque semelhantes às do metano em sua forma devido às duas moléculas possuírem semelhante geometria e não possuírem momento de dipolo. Porém, esperava-se que, para o  $\text{CF}_4$ , a ICS tivesse maior magnitude, visto que é uma molécula maior que o  $\text{CH}_4$ . Isso é de fato observado acima de 1 eV. Entretanto, para menores valores de energia, os fenômenos derivados dos efeitos de polarização predominam a seção de choque. Na faixa de energia abaixo de 1 eV, vemos claramente a formação de um estado virtual para o metano, e uma queda na seção de choque do  $\text{CF}_4$ . Essa é o indicativo da existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend, que já foi detectado em trabalhos disponíveis na literatura. Porém, nos cálculos realizados nesse trabalho não houve polarização o suficiente para descrever esse fenômeno. Isso também pode ser observado pelo fato de que o cálculo realizado utilizando um maior número de configurações tendeu a zero mais rapidamente.

Observamos para o  $\text{CF}_4$  que as seções de choque integrais não mostram diferença significativa entre si para os dois diferentes conjuntos de funções de base, convergindo completamente conforme a energia aumenta. Contudo, a segunda base converge ligeiramente mais rapidamente para o zero em baixas energias.

As moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$  apresentam momento de dipolo permanente, com todos os valores acima do valor supercrítico do momento de dipolo estável. De forma geral, observamos para essas três moléculas um grande crescimento na seção de choque nas faixas mais baixas de energia, devido aos efeitos do momento de dipolo permanente. A seção de choque integral encontrada para o conjunto de funções de base maior e mais difusa apresentou uma melhor descrição do espalhamento na aproximação estática + polarização do que o conjunto menor, para as energias mais baixas. Porém, a diferença é sutil.

Contudo, quando é utilizado o procedimento para a inclusão dos efeitos do momento de dipolo permanente, vemos que as seções de choque para os dois diferentes conjuntos de funções de base convergem, mostrando que os efeitos de dipolo dominam a seção de choque.

Ao comparar as três moléculas com momento de dipolo permanente, vemos que a seção de choque para o  $\text{CH}_3\text{F}$  e para o  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , cujos valores do momento de dipolo calculados são bastante próximos, são praticamente iguais para as energias mais baixas. Conforme o aumento da energia, a seção de choque do  $\text{CH}_2\text{F}_2$  supera a do  $\text{CH}_3\text{F}$ . Isso porque à energias maiores a interação do momento de dipolo passa a ser cada vez menos significativa, e a seção de choque da maior molécula se sobrepõe. A seção de choque do  $\text{CHF}_3$  encontra-se levemente abaixo das duas citadas anteriormente em baixas energias, isso porque o momento de dipolo permanente é o menor dentre as três moléculas. Com o aumento da energia, sua seção de choque integral se aproxima a do  $\text{CH}_3\text{F}$  e alcança a do  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , devido ao  $\text{CHF}_3$  ser a maior molécula, entre as três.

De forma geral, a fluorinação não traz apenas um efeito de aumento de tamanho para a molécula. A presença de um, dois ou três átomos de flúor faz com que a molécula passe a ter momento de dipolo permanente, aumentando drasticamente sua seção de choque. Além disso, percebemos a relevância de um estado virtual no metano, que faz com que sua ICS seja bem maior que a do  $\text{CF}_4$  em energias mais baixas. Contudo, em todos os casos, vemos que quando aumentamos a energia de colisão, onde os efeitos supracitados se tornam menos significativos, o tamanho da molécula acarreta, de fato, maiores seções de choque.

A substituição de um ou dois átomos de hidrogênio por átomos de flúor resultam em um considerável aumento no parâmetro de aniquilação. No entanto, mais substituições fazem o valor do  $Z_{eff}$  cair em relação à molécula de metano. Isso ocorre devido à distribuição das cargas elétricas no interior das moléculas, o que torna o carbono bastante positivo, tornando o ambiente menos propício à aniquilação do pósitron incidente. Através da equação para a energia de ligação 6 não é possível termos uma ideia precisa se o pósitron forma ou não um estado ligado para as moléculas de  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CF}_4$  e  $\text{CHF}_3$ , por estar abaixo da faixa de energia para a qual a equação é confiável. A partir da mesma equação, vemos que o pósitron não se liga às moléculas de  $\text{CF}_4$  e  $\text{CH}_4$ , sendo as altas taxas de aniquilação do metano atribuídas a existência de um estado virtual.

## Método Hartree-Fock

O Método Hartree-Fock é um método de aproximação utilizado na química quântica, capaz de fornecer uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons. A ideia principal do método é simplificar o problema de muitos elétrons, através da aproximação de Hartree-Fock, de forma a tornar possível sua implementação computacional.

O Método Hartree-Fock utiliza um único determinante de Slater para descrever a função de onda eletrônica, que já carrega o caráter antissimétrico do problema de muitos elétrons, e para tanto utiliza os spin-orbitais. Onde os orbitais moleculares são expandidos em termos de uma base de orbitais atômicos, representados por funções do tipo Gaussianas-Cartesianas, cujos coeficientes são encontrados através do método auto consistente, e constituem o conjunto de funções de base que descreve a molécula.

### A.1 Determinante de Slater

A função de onda  $\chi_i(\vec{r}, \omega)$  para um elétron, que descreve sua distribuição espacial e seu spin, é chamada *spin-orbital*. Para descrever a função de onda de um sistema de  $N$  elétrons utilizamos um produto dos spin-orbitais de cada elétron que obedece ao princípio da exclusão de Pauli chamado *Determinante de Slater* [87], o que nos permite, ao invés de encontrar uma função de onda que depende das coordenadas de  $N$  elétrons, utilizar  $N$  funções spin-orbitais (que refere-se a um único elétron).

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \omega) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{r}_1, \omega_1) & \chi_j(\vec{r}_1, \omega_1) & \cdots & \chi_k(\vec{r}_1, \omega_1) \\ \chi_i(\vec{r}_2, \omega_2) & \chi_j(\vec{r}_2, \omega_2) & \cdots & \chi_k(\vec{r}_2, \omega_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{r}_N, \omega_N) & \chi_j(\vec{r}_N, \omega_N) & \cdots & \chi_k(\vec{r}_N, \omega_N) \end{vmatrix} \quad (\text{A.1})$$

$$\chi(\vec{r}, \omega) = \varphi(\vec{r})\alpha(\omega) \text{ ou } \chi(\vec{r}, \omega) = \varphi(\vec{r})\beta(\omega)$$

onde  $\varphi$  são funções unicamente das coordenadas espaciais de um elétron, chamadas orbitais moleculares,  $\alpha$  representa o spin up e  $\beta$  o spin down.

## A.2 Aproximação Hartree-Fock

A essência da aproximação Hartree-Fock é substituir o problema de muitos elétrons, por um problema mais simples, de um único elétron, onde a repulsão elétron-elétron é tratada como uma repulsão média (aproximação de campo médio). O objetivo é obter a solução da equação de Schrödinger para o problema de muitos elétrons:

$$\mathcal{H}_e|\psi\rangle = \mathcal{E}_0|\psi\rangle. \quad (\text{A.2})$$

onde (2.17) é o Hamiltoniano eletrônico do sistema, dado por:

$$\mathcal{H}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.3})$$

O primeiro termo do Hamiltoniano refere-se à energia cinética dos elétrons, o segundo termo refere-se à interação coulombiana entre os elétrons e os núcleos, e o terceiro termo refere-se à repulsão entre elétrons.

Como consideramos sistemas de camada fechada, a parte dos spins é somada, restando apenas a parte espacial. Isso ocorre porque não há correlação entre o movimento de elétrons de spins opostos [38], que é o caso dos elétrons em um orbital de camada fechada. Apenas o movimento de elétrons de spins paralelos é correlacionado. Teremos então apenas  $N/2$  orbitais moleculares, cada um deles duplamente ocupado, correspondendo a um estado tipo singleto.



O valor esperado da energia eletrônica do estado fundamental é dado por:

$$\mathcal{E}_0 = \langle \psi | \mathcal{H}_e | \psi \rangle, \quad (\text{A.4})$$

Como o método variacional sempre nos fornece uma aproximação superior ao valor exato, a função de onda que mais nos aproxima da solução exata do operador Hamiltoniano é aquela que minimiza o funcional do valor esperado do Hamiltoniano:

$$\mathcal{E}[\varphi] = \sum_a \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a,b} (\langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_a \varphi_b \rangle - \langle \varphi_a \varphi_b | \varphi_b \varphi_a \rangle). \quad (\text{A.5})$$

O critério de minimização é atendido pela equação de Hartree-Fock:

$$\mathcal{F}(i) |\varphi_a(\vec{r}_i)\rangle = \epsilon_a |\varphi_a(\vec{r}_i)\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Onde  $\epsilon_a$  é a energia associada ao orbital  $a$  e  $\mathcal{F}(i)$  é o Hamiltoniano efetivo de um único elétron, chamado *Operador de Fock* e dado por:

$$\mathcal{F}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_{iA}|} + v^{HF}(i), \quad (\text{A.7})$$

sendo os primeiros termos do operador de Fock são as contribuições da energia cinética e da interação com os núcleos, respectivamente; e  $v^{HF}(i)$  é o potencial efetivo sentido pelo  $i$ -ésimo elétrons devidos aos demais, chamado *potencial de Fock* e é dado por:

$$v^{HF}(i) = \sum_j^N [2\mathcal{J}_j(i) - \mathcal{K}_j(i)], \quad (\text{A.8})$$

onde

$$\mathcal{J}_j(\vec{r}_a) \varphi_i(\vec{r}_a) = \left[ \int d\vec{r}_b \varphi_j^*(\vec{r}_b) \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \varphi_j(\vec{r}_b) \right] \varphi_i(\vec{r}_a), \quad (\text{A.9})$$

e

$$\mathcal{K}_j(\vec{r}_a) \varphi_i(\vec{r}_a) = \left[ \int d\vec{r}_b \varphi_j^*(\vec{r}_b) \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{r}_b|} \varphi_i(\vec{r}_b) \right] \varphi_j(\vec{r}_a), \quad (\text{A.10})$$

são respectivamente os operadores de Coulomb e de troca. O operador de Coulomb ( $\mathcal{J}_j$ ) representa a repulsão coulombiana entre dois elétrons e o operador de troca ( $\mathcal{K}_j$ ) surge da natureza antissimétrica do determinante e não tem uma interpretação clássica.

A equação de Hartree-Fock (A.6) é uma equação de autovalor cujos autoestados são os spins-orbitais e os autovalores são as suas respectivas energias. Como o operador de Fock depende dos operadores  $\mathcal{J}_j$  e  $\mathcal{K}_j$ , que por sua vez dependem dos spin-orbitais,

fica claro que o operador de Fock depende de seus autoestados. Esses fatores tornam a solução exata dessas equações integro-diferenciais para moléculas impossível. O problema é resolvido através da expansão de cada orbital molecular em um conjunto de  $k$  funções-base conhecidas [88] do tipo gaussiana:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}. \quad (\text{A.11})$$

Definimos a matriz de overlap entre dois orbitais atômicos (que não precisam ser necessariamente ortogonais):

$$\mathcal{S}_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (\text{A.12})$$

e a matriz de Fock, que é a representação matricial do operador de Fock  $\mathcal{F}(\vec{r}_1)$  com o conjunto de funções de base  $\phi_{\mu}$  e corresponde ao Hamiltoniano efetivo de uma molécula:

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \mathcal{F}(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (\text{A.13})$$

também podendo ser escrita como:

$$F_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc} + G_{\mu\nu}, \quad (\text{A.14})$$

onde  $T_{\mu\nu}$  refere-se à energia cinética de um elétron,  $V_{\mu\nu}^{nuc}$  às interações elétron-núcleo e  $G_{\mu\nu}$  às interações elétron-elétron, dadas por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (\text{A.15})$$

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) \left[ \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_A|} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \quad (\text{A.16})$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (\text{A.17})$$

onde  $P_{\lambda\sigma}$  é a matriz densidade e  $(\mu\nu|\sigma\lambda)$  são as integrais de dois elétrons:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} C_{\lambda i} C_{\sigma i}, \quad (\text{A.18})$$

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \phi_{\nu}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \phi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \phi_{\sigma}(\vec{r}_2). \quad (\text{A.19})$$

Tal expansão converte a equação de Hartree-Fock (A.6) em um conjunto de equações

algébricas que podem ser resolvidas matricialmente, chamadas *Equações de Hartree-Fock-Roothaan* que são dadas por:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \epsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}. \quad (\text{A.20})$$

onde  $C_{\nu i}$  é a matriz dos coeficientes de expansão.

### A.3 O Método do Campo Auto Consistente

Uma vez definido o conjunto de bases, bem como sua geometria e os cargas do átomos que compõe a molécula, o próximo passo para encontrar a função de onda  $|\psi_0\rangle$  para a molécula é preciso encontrar a matriz de Fock para o sistema de camada fechada, que por sua vez depende da matriz dos coeficientes  $C$ , também desconhecida. Para tanto usamos o método computacional do *Campo Auto Consistente* (SCF, do inglês *self consistent field*):

1. São calculadas as integrais para um elétron (equações A.15 e A.16), a integral de interação entre dois elétrons (equação A.19) e a matriz de overlap  $S_{\mu\nu}$ .
2. É feita a diagonalização da matriz de overlap e a normalização do conjunto de bases.
3. É feita a escolha de uma função “teste” para a matriz densidade  $P$ , que servirá como ponto de partida.
4. Calcula-se a matriz  $G$  através da equação (A.17) e da integral  $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ .
5. A matriz de Fock  $F^{(1)}$  é construída a partir da equação (A.14).
6. O problema de autovalor (equação A.20) é resolvido, determinando assim um conjunto de coeficientes  $C^{(1)}$ .
7. Constrói-se uma nova matriz  $P$  pela equação (A.18), usando o novo conjunto de coeficientes.
8. Calcula-se novamente a matriz  $G$  e a matriz de Fock  $F^{(2)}$ .
9. Essa nova matriz de Fock é utilizada para resolver o novo problema de autovalor e determinar um novo conjunto de coeficientes  $C^{(2)}$ .

10. O processo repete-se diversas vezes, até que haja convergência na energia eletrônica do estado fundamental e finalmente obtemos a matriz dos coeficientes  $C$  e os autovalores  $\mathcal{E}_i$  que descrevem os orbitais moleculares.

A energia eletrônica, que é o parâmetro de convergência, é calculada por:

$$\mathcal{E}_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nuc} + F_{\mu\nu}). \quad (\text{A.21})$$

## Funções de Base

O conjunto de funções de base descreve a função de onda através do determinante de Slater, como foi mostrado na seção 2.3.2., onde os orbitais atômicos são representados por funções do tipo Gaussianas-Cartesianas, dadas pela equação 2.21.

$$\phi(x, y, z) = N_{lmn}(x - x_0)^\ell(y - y_0)^m(z - z_0)^n e^{-\alpha|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \quad (\text{B.1})$$

Existem duas categorias de conjuntos de funções de base disponíveis no pacote GAMESS [81] para descrição da molécula. A primeira é o conjunto de bases mínimo (*minimal basis set*), que fornece apenas a descrição dos aspectos mais básicos dos orbitais, utilizando apenas uma função de base para cada componente do momento angular do orbital. A segunda é o conjunto de bases estendido (*extended basis set*), que descrevem os orbitais em maiores detalhes, e geralmente utilizam diversas funções para descrever cada componente do momento angular do orbital.

O conjunto de funções de base DZV (*double zeta valence set*), que foi utilizado nesse trabalho, pertence ao segundo grupo. A base DZV forma orbitais moleculares pela combinação de dois conjuntos de funções para cada orbital atômico de valência [89].

O acréscimo de funções difusas adicionais ao conjunto de funções de base fornece uma versão maior do conjunto de funções de base original. Orbitais difusos ocupam uma maior região no espaço, de forma que podem fornecer uma melhor descrição de interações de longo alcance. O acréscimo de funções difusas no conjunto de funções de base são indicados pelo sinal de +.

## B.1 Base 1

Conjunto de expoente das cartesianas-gaussianas de bases DZV (*double zeta valence basis set*) com 2 funções tipo p e 1 função tipo d, difusa s e difusa sp (DZV++(1d,2p)), gerada pelo GAMESS [81]:

Tabela B.1: Expoente do conjunto de funções de base (DZV++(1d,2p))

Tipo	Expoente do Carbono	Expoente do Flúor	Expoente do Hidrogênio
s	4232.000	9995.000	19.23840
s	634.9000	1506.000	2.898720
s	146.1000	350.3000	0.653472
s	42.50000	104.1000	0.163064
s	14.19000	34.84000	0.036000
s	5.148000	12.22000	
s	1.967000	4.369000	
s	0.496200	1.208000	
s	0.153300	0.363400	
s	0.043800	0.107600	
p	18.16000	44.36000	2.000000
p	3.986000	10.08000	0.500000
p	1.143000	2.996000	
p	0.359400	0.938300	
p	0.114600	0.273300	
p	0.043800	0.107600	
d	0.750000	0.900000	

## B.2 Base 2

Conjunto de função de bases DZV (*double zeta valence basis set*) com 2 funções tipo p e 1 função tipo d, difusa s e difusa sp (DZV++(1d,2p)), gerada pelo GAMESS [81]:

Tabela B.2: Expoente do conjunto de funções de base (DZV++(3d,3p))

Tipo	Expoente do Carbono	Expoente do Flúor	Expoente do Hidrogênio
s	4232.000	9995.000	19.23840
s	634.9000	1506.000	2.898720
s	146.1000	350.3000	0.653472
s	42.50000	104.1000	0.163064
s	14.19000	34.84000	0.036000
s	5.148000	12.22000	
s	1.967000	4.369000	
s	0.496200	1.208000	
s	0.153300	0.363400	
s	0.043800	0.107600	
p	18.16000	44.36000	4.000000
p	3.986000	10.08000	2.000000
p	1.143000	2.996000	0.250000
p	0.359400	0.938300	
p	0.114600	0.273300	
p	0.043800	0.107600	
d	3.000000	3.600000	
d	0.750000	0.900000	
d	0.187500	0.225000	

## B.3 Base de Comparação do Metano

Conjunto de função de bases trabalho sobre espalhamento de pósitrons por metano realizado anteriormente, por Zecca *et al.* [56]:

Tabela B.3: Expoente do conjunto de funções de base utilizado em trabalho anterior sobre o metano.

Tipo	Expoente do Carbono	Expoente do Hidrogênio
s	4232.610	33.64900
s	634.8820	5.058000
s	146.0970	1.147000
s	42.49740	0.321100
s	14.18920	0.101300
s	5.147700	0.036000
s	1.966600	
s	0.496200	
s	0.153300	
s	0.050000	
s	0.020000	
s	0.010000	
s	0.004000	
p	18.15570	2.000000
p	3.986400	0.500000
p	1.142900	0.150000
p	0.359400	0.020000
p	0.114600	
p	0.050000	
p	0.020000	
p	0.000700	
d	1.097000	3.600000
d	0.318000	0.900000
d	0.090000	0.225000



## Referências Bibliográficas

- [1] C. D. Anderson. The Positive Electron. *Physical Review* **43**, 491 (1933).
- [2] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society A* **A117**, 601 (1928).
- [3] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. Part II. *Proceedings of the Royal Society A* **A118**, 351 (1928).
- [4] R. P. Feynman. The Theory of Positrons. *Physical Review* **76**, 749 (1949).
- [5] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn e K. Maier. Crystallization of silica studied by positron annihilation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **217**, 72 (1997).
- [6] S. Tanigawa. Defects in semiconductors observed by positron annihilation. *Hyperfine Interactions* **79**, 575 (1993).
- [7] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, T. Abgarjan e A. Polity. Defects in ZnO thin films grown on ScAlMgO<sub>4</sub> substrates probed by a monoenergetic positron beam. *Applied Physics A*: **66**, 599 (1998).
- [8] H. Häkkinen e A. M. e M. Manninen. Positron States in Dislocations: Shallow and Deep Traps. *Europhysics Letters* **9**, 809 (1989).
- [9] Williams e Wilkins. *Principles and Practice of Positrons Emission Tomography* (Editora Lippincott, 2002).
- [10] M. Deutsch. Evidence for the Formation of Positronium in Gases. *Physical Review* **82**, 455 (1951).

- [11] C. M. Surko, G. F. Gribakin e S. J. Buckman. Low-Energy Positron Interactions With Atoms and Molecules. *Journal of Physics B - Topical Review* **38**, R57 (2005).
- [12] M. T. do Nascimento Varella. The Schwinger multichannel method (SMC) calculations for  $Z_{eff}$  were off by a factor of Z. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **192**, 225 (2002).
- [13] O. Klemperer. On the annihilation radiation of the positron. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **30**, 347 (1934).
- [14] K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G. Greaves e C. M. Surko. Positron annihilation on large molecules. *Physical Review A* **61**, 022719 (2000).
- [15] K. Iwata, R. G. Greaves e C. M. Surko.  $\gamma$ -ray spectra from positron annihilation on atoms and molecules. *Physical Review A* **55**, 3586 (1997).
- [16] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle e C. M. Surko. Measurements of positron-annihilation rates on molecules. *Physical Review A* **51**, 473 (1995).
- [17] S. Tang, M. D. Tinkle, R. G. Greaves e C. M. Surko. Annihilation gamma-ray spectra from positron-molecule interactions. *Physical Review Letters* **68**, 3793 (1992).
- [18] C. M. Surko, R. G. Greaves e Leventhal. Use of traps to study positron annihilation in astrophysically relevant media. *Hyperfine Interaction* **81**, 239 (1993).
- [19] L. D. Barnes. *Energy-resolved positron-molecule annihilation: Vibrational Feshbach resonances and bound states*. Tese de Doutorado, University of California (2005).
- [20] T. J. Murphy e C. M. Surko. Annihilation of positrons on organic molecules. *Physical Review Letters* **67**, 2954 (1991).
- [21] V. Goldanskii e Y. Sayasov. On the resonance annihilation of positrons in collisions with neutral atoms or molecules. *Physics Letters* **13**, 300 (1964).
- [22] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, G. F. Gribakin e W. A. King. Many-body calculations of positron scattering and annihilation from noble-gas atoms. *Journal of Physics B* **29**, 3151 (1996).
- [23] G. F. Gribakin e C. M. R. Lee. Positron Annihilation in Molecules by Capture into Vibrational Feshbach Resonances of Infrared-Active Modes. *Physical Review Letters* **97**, 193201 (2006).

- [24] S. d'Almeida Sanchez e a. M. T. d. N. V. Marco A. P. Lima. Feshbach projection operator approach to positron annihilation. *Physical Review A* **80**, 052710 (2009).
- [25] G. F. Gribakin, J. A. Young e C. M. Surko. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. *Reviews of Modern Physics* **82**, 2557 (2010).
- [26] S. d'Almeida Sanchez, M. A. P. Lima e M. T. do N. Varella. Multimode Vibrational Couplings in Resonant Positron Annihilation. *Physical Review Letters* **107**, 103201 (2011).
- [27] J. P. S. S. J. Gilbert, L. D. Barnes e C. M. Surko. Vibrational-Resonance Enhancement of Positron Annihilation in Molecules. *Physical Review Letters* **88**, 043201 (2002).
- [28] A. C. F. dos Santos. Interação Matéria-Antimatéria e Matéria-Matéria a Energias Intermediárias. *Physicae* **3**, 1 (2003).
- [29] W. E. Kauppila, E. G. Miller, H. F. M. Mohamed, K. Pipinos, T. S. Stein e E. Surdotovich. Investigations of Positronium Formation and Destruction Using  $3\gamma/2\gamma$  Annihilation-Ratio Measurements. *Physical Review Letters* **93**, 113401 (2004).
- [30] W. E. Kauppila e T. S. Stein. *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 26 (D. Bates and B. Bederson).
- [31] P. C. Alvalá. *Observações do metano atmosférico no Brasil*. Tese de Doutorado, IMPE (1995).
- [32] C. J. Joachain. *Quantum Collision Theory* (North-Holland, 1987).
- [33] M. T. do Nascimento Varella. *Densidade de Probabilidade de Aniquilação e Outras Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Pósitrons e Elétrons*. Tese de Doutorado, Unicamp (2001).
- [34] E. Joukoski. *Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas de  $\text{NF}_3$  e  $\text{SnY}_4$  ( $Y = \text{Cl, Br, I}$ )*. Dissertação de Mestrado, UFPR (2002).
- [35] R. Cesareo, editor. *Nuclear Analytical Techniques in Medicine* (Elsevier, 1988).
- [36] M. A. P. Lima e V. Mckoy. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation. *Physical Review A* **38**, 501 (1988).

- [37] T. Schlick. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide* (Springer, 2010).
- [38] A. Szabo e N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, 1996).
- [39] N. H. Morgan e K. Coutinho. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (Editora da Física, 2007).
- [40] F. Kossoski. *Espalhamento Elástico de Elétrons por Isômeros de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NX (X = NH, O, S)*. Tese de Doutorado, UFPR (2012).
- [41] S. F. Boys. Electronic Wave Functions I. A General Method of Calculations for the Stationary States of Any Molecular System. *Proceedings of the Royal Society A* **200**, 542 (1950).
- [42] S. F. Boys. The integral formula for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation. *Proceedings of the Royal Society A* **258**, 402 (1960).
- [43] URL <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [44] S. d'Almeida Sanchez. *O Aprimoramento do Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de Pósitrons por Átomos Moléculas*. Tese de Doutorado, Unicamp (2008).
- [45] E. M. de Oliveira. *Aplicações do Método Multicanal de Schwinger ao Espalhamento de Elétrons e Pósitrons por Moléculas*. Tese de Doutorado, Unicamp (2010).
- [46] A. do Rocio Lopes. *polarização do Alvo Moléculas no Espalhamento de Elétrons*. Tese de Doutorado, Unicamp (2007).
- [47] T. C. de Freitas. *Espalhamento de Elétrons por Moléculas de Relevância Biológica: Fase Gasosa, Microsolvatação e Fase Condensada*. Tese de Doutorado, UFPR (2012).
- [48] A. do Rocio Lopes. *Espalhamento Elástico de Elétrons por Isômeros de C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>*. Dissertação de Mestrado, UFPR (2003).
- [49] T. C. de Freitas. *Espalhamento Elástico de Elétrons por Moléculas de CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O, eSF<sub>4</sub>*. Dissertação de Mestrado, UFPR (2009).

- [50] F. Arretche, R. F. da Costa, S. d'Almeida Sanchez, A. N. N. Hisi, E. M. de Oliveira, M. T. do Nascimento Varella e M. A. P. Lima. Similarities and differences in  $e^\pm$ -molecule scattering: Applications of the Schwinger multichannel method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **247**, 13–19 (2006).
- [51] K. Takatsuka e V. Mckoy. Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A* **24**, 2473 (1981).
- [52] K. Takatsuka e V. Mckoy. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A* **30**, 1734 (1984).
- [53] M. A. P. Lima, L. M. Brescansin, J. R. da Silva, K. Winstead e M. V. Applications of the Schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. *Physical Review A* **41**, 327 (1990).
- [54] J. S. E. Germano e M. A. P. Lima. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. *Physical Review A* **47**, 3976 (1993).
- [55] E. P. da Silva, J. S. E. Germano e M. A. P. Lima.  $Z_{eff}$  according to the Schwinger multichannel method in positron scattering. *Physical Review A* **49**, R1527 (1994).
- [56] A. Zecca, L. Chiari, E. Trainotti, A. Sarkar, S. d'A. Sanchez, M. H. F. Bettega, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima e M. J. Brunger. Positron scattering from methane. *Physical Review A* **85**, 012707 (2012).
- [57] S. d'A. Sanchez, F. Arretche e M. A. P. Lima. Low-energy positron scattering by  $\text{CO}_2$ . *Physical Review A* **77**, 054703 (2008).
- [58] O. Sueoka, H. Takaki, A. Hamada, H. Sato e M. Kimura. Total cross-section of electron and positron collisions with  $\text{CHF}_3$  molecules: a comparative study with  $\text{CH}_4$  and  $\text{CF}_4$ . *Chemical Physics Letters* **288**, 124 (1998).
- [59] M. H. F. Bettega, S. d'A. Sanchez, M. T. do Nascimento Varella, M. A. P. Lima, L. Chiari, A. Zecca, E. Trainotti e M. J. Brunger. Positron scattering with ethene. *Physical Review A* **86**, 022709 (2012).
- [60] B. A. Lippmann e J. Schwinger. Variational Principles for Scattering Processes. *Physical Review* **19**, 3 (1950).
- [61] M. T. do Nascimento Varella. O Método Multicanal de Schwinger Aplicado ao Espalhamento de Elétrons I: Aspectos Formais. *Revista Physicae* **1**, 45 (2000).
- [62] J. J. Sakurai e J. Napolitano. *Mecânica Quântica Moderna, 2ed.* (bookman, 2013).

- [63] M. A. P. Lima, T. L. Gibson, K. Takatsuka e V. McKoy. Multichannel Schwinger variational cross sections for electron-impact excitation of the  $b^3 \sum_u^+$  state in  $H_2$ . *Physical Review A* **30**, 1741 (1984).
- [64] W. J. Hunt e W. A. Goddard. Excited states of  $H_2O$  using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters* **3**, 414 (1969).
- [65] B. I. Schneider e L. A. Collins. Comparative study of low-energy scattering in molecular nitrogen. *Physical Review A* **30**, 95 (1984).
- [66] A. de Souza Barbosa. *Espalhamento de Elétrons por Halopirimidinas e Piridina*. Dissertação de Mestrado, UFPR (2013).
- [67] A. Jain e D. G. Thompson. The scattering of slow positrons by  $CH_4$  and  $NH_3$ . *Journal of Physics B* **16**, 1113 (1983).
- [68] A. Jain. Total (elastic plus inelastic) cross sections for positron-methane (helium) collisions at low, intermediate, and high energies. *Physical Review A* **35**, 4826 (1987).
- [69] F. A. Gianturco, A. Jain e L. C. Pantano. Positron collisions by methane and monosilane molecules below 10 eV. *Physical Review A* **36**, 4637 (1987).
- [70] A. Jain e F. A. a. Gianturco. Low-energy positron collisions with  $CH_4$  and  $SiH_4$  molecules by using new positron polarization potentials. *Journal of Physics B* **24**, 2387 (1991).
- [71] K. L. Baluja e A. Jain. Total (elastic plus inelastic) cross sections for positron-methane (helium) collisions at low, intermediate, and high energies. *Physical Review A* **45**, 7838 (1992).
- [72] M. Charlton, T. C. Griffith, G. R. Heyland e G. L. Wright. Total scattering cross sections for intermediate-energy positrons in the molecular gases  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$ . *Journal of Physics B* **13**, L353 (1980).
- [73] M. Charlton, T. C. Griffith, G. R. Heyland e G. L. Wright. Total scattering cross sections for low-energy positrons in the molecular gases  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$  and  $CH_4$ . *Journal of Physics B* **16**, 323 (1983).
- [74] O. Sueoka e S. Mori. Total cross sections for low and intermediate energy positrons and electrons colliding with  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  and  $C_2H_6$  molecules. *Journal of Physics B* **19**, 4035 (1986).

- [75] K. Floeder, D. Fromme, W. Raith, A. Schwab e G. Sinapius. Total cross section measurements for positron and electron scattering on hydrocarbons between 5 and 400 eV. *Journal of Physics B* **18**, 3347 (1985).
- [76] M. S. Dababneh, Y. F. Hsieh, W. E. Kauppila, C. K. Kawan, S. J. Smith, T. S. Stein e M. N. Uddin. Total-cross-section measurements for positron and electron scattering by O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and SF<sub>6</sub>. *Physical Review A* **38**, 1207 (1988).
- [77] M. Kimura, O. Sueoka, C. Makochehanwa, H. Kawate e M. Kawada. A comparative study of electron and positron scattering from molecules. IV. CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, and CH<sub>3</sub>I molecules. *Journal of Chemical Physics* **115**, 7442 (2001).
- [78] B. M. Bode e M. S. Gordon. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modeling* **16**, 133 (1998).
- [79] T. Nishimura e F. A. Gianturco. The scattering of positrons from CF<sub>4</sub> molecules at ultralow energies. *Journal of Physics B* **37**, 215 (2004).
- [80] O. Sueoka, S. Mori e A. Hamada. Total cross section measurements for positrons and electrons colliding with molecules: I. SiH<sub>4</sub> and CF<sub>4</sub>. *Journal of Physics B* **27**, 1453 (1994).
- [81] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis e J. A. Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *Journal of Computational Chemistry* **14**, 1347 (1993).
- [82] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella e E. P. da Silva. Elastic positron scattering by C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: Differential cross sections and virtual state formation. *Physical Review A* **68**, 062706 (2003).
- [83] D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed.* (Boca Raton, 1997).
- [84] E. M. de Oliveira, M. A. P. Lima, M. H. F. Bettega, S. d'A. Sanchez, R. F. da Costa e M. T. do N. Varella. Low-energy electron collisions with pyrrole. *Journal of Chemical Physics* **132**, 204301 (2010).
- [85] O. H. Crawford. Bound of a charged particle in a dipole field. *Proceedings of the Physical Society* **91**, 279 (1967).

- 
- [86] J. R. Danielson, J. J. Gosselin e C. M. Surko. Dipole Enhancement of Positron Binding to Molecules. *Physical Review Letters* **104**, 2233201 (2010).
- [87] J. C. Slater. The Theory of Complex Spectra. *Physical Review* **34**, 1293 (1929).
- [88] C. C. J. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Review of Modern Physics* **23**, 69 (1951).
- [89] E. V. Lenthe e E. J. Baerends. Optimized Slater-Type Basis Set for the Elements 1-118. *Journal of Computational Chemistry* **24**, 1442 (2003).





Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Exatas  
Departamento de Física

---

## Dissertação de Mestrado

### Autor

*Emanuele Lange*

<manu@fisica.ufpr.br>

<http://lattes.cnpq.br/8867937586567562>

### Título da Dissertação

*“ESPALHAMENTO DE PÓSITRONS POR MOLÉCULAS DE METANO, FLUORETOS DE METANO E TETRAFLUORETO DE CARBONO ”*

### Orientador

*Prof. Dr. Sergio d’Almeida Sanchez*

<ssanchez@fisica.ufpr.br>

<http://lattes.cnpq.br/7584819233121446>

---

**Programa de Pós-graduação em Física**

**Caixa Postal 19044, CEP 81531-980, Curitiba-PR. Brasil**

**Fone/Fax:** +55-41-33613096 +55-41-33613418

**E-mail:** posgrad@fisica.ufpr.br

**URL:** <http://fisica.ufpr.br/posgrad/>

**Defesa Realizada em 26/09/2013 - Membros da Banca**

*Prof. Dr. Sergio d’Almeida Sanchez* (orientador - presidente)

*Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varela*

*Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek*

Template L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X THESIS

THESIS © Copyright 2008-2011. FISUX Group <http://fisica.ufpr.br/fisux/> - <contato@fisux.org>