UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



2023

RAFAEL DE OLIVEIRA LIMA

ESPALHAMENTO ELÁSTICO E ELETRONICAMENTE INELÁSTICO DE PÓSITRONS POR MOLÉCULAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Física.

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

CURITIBA 2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP) UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Lima, Rafael de Oliveira Espalhamento elástico e eletronicamente inelástico de pósitrons por moléculas / Rafael de Oliveira Lima. – Curitiba, 2023. 1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientador: Sergio d'Almeida Sanchez

 Espalhamento (Física). 2. Espalhamento elástico. 3. Seção de choque (Física nuclear). 4. Excitação eletrônica. I. Universidade Federal do Paraná.
 II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Sanchez, Sergio d'Almeida. IV. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO SETOR DE CIENCIAS EXATAS UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **RAFAEL DE OLIVEIRA LIMA** intitulada: **Espalhamento Elástico e Eletronicamente Inelástico de Pósitrons por Moléculas**, sob orientação do Prof. Dr. SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 07 de Fevereiro de 2023.

Assinatura Eletrônica 13/02/2023 09:46:26.0 SERGIO D'ALMEIDA SANCHEZ Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica 14/02/2023 17:46:39.0 MÁRCIO TEIXEIRA DO NASCIMENTO VARELLA Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO) Assinatura Eletrônica 08/02/2023 08:36:59.0 ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica 08/02/2023 04:55:25.0 PAULO MANUEL ASSIS LOUREIRO LIMÃO-VIEIRA Avaliador Externo (UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA)

Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://www.prppg.utpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp e insira o codigo 254529

AGRADECIMENTOS

• A Deus

- Ao meu orientador, Professor Dr. Sergio d'Almeida Sanchez, por quem tenho muita admiração e respeito. Em 2018 arriscou a me orientar no doutorado, mesmo vindo de uma área de pesquisa totalmente diferente. Agradeço por toda a paciência e por todo o conhecimento transmitido.
- A minha "coorientadora", Dra. Giseli Maria Moreira, uma cientista brilhante e um grande exemplo de seriedade e ética. Agradeço por toda sua dedicação (mesmo sem vínculo oficial) e paciência em me passar todo o conhecimento necessário para o desenvolvimento deste trabalho.
- Aos meus pais, Marilsa (*in memorian*) e Sebastião. Desde pequeno me ensinaram a colocar o estudo acima de tudo. Foram inúmeros momentos difíceis que passamos juntos, mas vocês nunca saíram do meu lado e sempre me apoiaram em todas as minhas decisões. Por diversas vezes o desespero tomou conta e a vontade de desistir foi imensa, mas vocês sempre estavam lá para me ajudar a colocar a cabeça no lugar. Jamais teria chegado até aqui sem o apoio de vocês. Mãe, você foi uma pessoa incrível e batalhadora. Mesmo com todas as dificuldades da vida, nunca abriu mão dos seus objetivos. Como sempre cuidou tanto de mim em vida, tenho certeza que lá do outro lado não é diferente. Pai, tenho muito orgulho de ser seu filho e espero algum dia ser um excelente profissional como você foi
- A toda minha família. Em particular, cito carinhosamente a minha tia Sandra, minha segunda mãe. Agradeço por estar ao meu lado em todos os momentos difíceis que passei.
- A toda minha família. Em particular, cito carinhosamente a minha tia Sandra, minha segunda mãe. Agradeço por estar ao meu lado em todos os momentos difíceis que passei.
- Ao Professor Dr. Carlos de Carvalho pelo seu suporte computacional, por sempre manter a Hoggar em pleno funcionamento.
- Aos membros da banca da pré-defesa, Professores Dr. Márcio Henrique Franco Bettega, Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek e Dr. Cristiano Francisco Woellner.
- Aos membros da banca da defesa, Professores Dr. Marcio Teixeira do Nascimento Varella e Dr. Paulo Limão-Vieira, e Professora Dra. Alessandra de Souza Barbosa.
- O Grupo de Física Atômica e Molecular (GFAM), em especial à Professora Alessandra e ao Professor Márcio por toda a contribuição em meu trabalho. Agradeço

também aos meus outros colegas de grupo: Murilo, Pedro, Francisco e Luiz (Vitorino), em especial à minha vizinha de sala, Leticia.

- À Lais Ponciano Andrade, por ser essa pessoa incrível e tão especial na minha vida. Obrigado por sempre acreditar em mim e sempre me manter em pé. Além disto, agradeço pelo trabalho excepcional na construção de algumas das figuras presentes nesta tese.
- Aos meus colegas da UFPR, em especial ao meu colega de graduação e pós-graduação Eduardo Scafi.
- À CAPES pelos 4 anos de bolsa.
- A todos os funcionários da UFPR que desempenham trabalho essencial para o funcionamento da universidade, em especial ao secretário da Pós-Graduação Leandro.
- Por fim, à UFPR pela oportunidade.

"Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido." –Marie Curie

RESUMO

Neste trabalho são apresentados resultados para seções de choque do espalhamento elástico e eletronicamente inelástico de pósitrons por moléculas. Em todos os cálculos foi empregado o método multicanal de Schwinger (SMC), na aproximação de núcleos fixos. Para descrever a interação do pósitron incidente com o alvo molecular, foi utilizada a aproximação estático mais polarização. Inicialmente, são apresentadas as seções de choque diferencial e integral, calculadas para o espalhamento elástico de pósitrons pelas moléculas de acetona (C_3H_6O) e 1,1-difluoroetileno $(C_2H_2Cl_2)$. O procedimento Born-closure foi utilizado para levar em conta os efeitos de longo alcance devido ao dipolo elétrico permanente das moléculas alvo. Quanto aos resultados para o tetracloro (C_2Cl_4) , os cálculos foram realizados utilizando diversos esquemas de polarização, buscando uma descrição mais acurada dos efeitos da interação pósitron-molécula em baixas energias. Alguns fenômenos interessantes foram observados, o aparecimento do mínimo de Ramsauer-Townsend e a formação de um estado ligado. No caso dos cálculos realizados para a molécula de trans-1,2-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$), não foi obtido diferença significativa na descrição dos efeitos de polarização nos testes realizados, dentro dos critérios de avaliação que foram adotados. Para o estudo que engloba os efeitos da excitação eletrônica do alvo molecular, as seções de choque elástica e eletronicamente inelástica foram obtidas conforme a estratégia CIS (do inglês - configuration interaction with single excitations). Na aproximação utilizada neste trabalho, os estados excitados são descritos utilizando o método de interação de configurações com excitações simples do alvo, com um espaço de configurações truncado. Logo, os estados eletrônicos considerados nos cálculos de espalhamento são descritos utilizando uma base mínima de orbitais, buscando a melhor descrição possível e com baixo custo computacional. Neste contexto, o primeiro sistema estudado no âmbito da excitação eletrônica foi o hidrogênio molecular (H_2) , o qual mostrou um bom acordo com os dados experimentais e teóricos para seção de choque elástica e inelástica. Nós também estudamos os efeitos da excitação eletrônica nas seções de choque da molécula de etileno (C_2H_4) . Infelizmente, ainda não há dados disponíveis na literatura para comparação.

Palavras chave: espalhamento; seção de choque; excitação eletrônica.

ABSTRACT

In this work, the results of elastic and electronically inelastic cross sections for positron scattering by molecules are presented. In all calculations, the Schwinger multichannel method (SMC) was employed at the fixed nuclei approximation. In order to describe the interactions between the incident positron and the molecular target, we employed the static plus polarization approximation. Initially, the differential and integral elastic cross sections calculated for positrons scattering by acetone (C_3H_6O) and 1,1-diffuoroethylene $(C_2H_2F_2)$ molecules are presented. The Born-closures procedure was used to taken into account the long-range effects due to the electric dipole moment. For the tetrachlorethylene (C_2Cl_4) , the results are shown at several schemes of polarization, seeking a better description of the effects in the low-energy positron-molecule interactions. Some interesting phenomena were observed, such as Ramsauer-Towsend minimum and bound state formation. In the case of calculations carried out for trans-1,2-dichloroethylene ($C_2H_2Cl_2$), significant differences in the description of the polarization effect were not obtained. For the study including electronic excitations of the molecular target, the elastic and electronically inelastic cross sections were obtained employing the CIS (configuration interaction with single excitations) strategy. In the approximation used in this work, the excited states are described using the configuration interaction method with single excitations of the target, with a truncated configuration space. Thus, the electronic states considered in the sccatering calculations are described using a minimal orbital basis, seeking for the best description with less expensive computational cost. The first system studied was the molecular hydrogen (H_2) , and a good agreement with experimental data for elastic and inelastic cross sections was observed. We also study the effects of electronic excitations on cross sections for ethylene molecule (C_2H_4) . Unfortunately, there are no data for comparison.

Keywords: scattering. cross section. electronic excitation.

LISTA DE FIGURAS

1.1	O radionuclídeo emissor de pósitrons decai e emite pósitrons, os quais per-	
	correm distância finita até ser termalizado e ligar com um dos elétrons do	
	meio. Quando este processo ocorre, há a formação do átomo de positrô-	
	nio, o qual se aniquila e emite radiação na faixa dos raios-gamma (imagem	
	retirada da referência [7]). \ldots	2
1.2	Estrutura geométrica da acetona (gerada utilizando o MacMolPl t $[15]).$	4
1.3	Estrutura geométrica do 1,1-difluoro etileno (gerada utilizando o MacMol-	
	Plt [15])	5
1.4	Estrutura geométrica das moléculas de C_2Cl_4 (a) e $C_2H_2Cl_2$ (b) (geradas	
	utilizando o MacMolPlt [15])	6
1.5	Estrutura geométrica das moléculas de C_2H_4 (a) e H_2 (b) (geradas utili-	
	zando o MacMolPlt [15])	7
2.1	Representação de um processo de colisão	10
2.2	Representação das coordenadas usadas na equação (2.11)	13
2.3	Representação da condição assintótica dada pela equação (2.11). Onda	
	plana incidente $(e^{i\vec{k}_i})$ e ondas esféricas saindo da região do alvo $(f(k, \theta, \phi)\frac{e^{ikr}}{r})$.	14
2.4	Representação pictórica dos efeitos de polarização devido à interação pósitron-	
	molécula.	24
2.5	Comportamento da autofase da onda $s.$ A curva 1 está associada a um	
	potencial que não suporta um estado ligado e a curva 2 está associada a um	
	potencial que suporta um estado ligado (imagem retirada da referência [63]).	26
2.6	Representação pictórica do comprimento de espalhamento para dois poten-	
	ciais atrativos. Na figura (a) o potencial é capaz de produzir a formação	
	de um estado virtual e na figura (b) o potencial é capaz de produzir a	
	formação de um estado ligado (imagem retirada da referência [63]). \ldots .	26
2.7	Representação pictórica da função de onda Full-CI	29
2.8	Representação pictórica da função de onda CIS	30
3.1	Estrutura geométrica da acetona (gerada utilizando o MacMolPlt [15])	32

3.2	Seção de choque integral (ICS) para o espalhamento de pósitrons pela mo-	
	lécula de acetona, calculada na aproximação SP (linha tracejada preta).	
	Decomposição por simetria da SMC-ICS-SP de acordo com o grupo de si-	
	metria C_{2v} . Adicionalmente, ICS com correções devido ao dipolo elétrico,	
	SMC-ICS-SP+Born (linha verde claro cheia). A flecha vertical indica a	
	energia de abertura do canal do positrônio ($\mathbf{E}_{Ps}),$ estimada em 2,91 eV	34
3.3	Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula	
	de acetona na aproximação SP (linha preta tracejada) e na aproximação	
	SP+Born (linha verde claro cheia). Os resultados teóricos são comparados	
	com os dados por Hamada <i>et al.</i> [17] (círculos magenta), Kimura <i>et al.</i> [16]	
	(diamantes laranja), e Zecca <i>et al.</i> [17] (triângulo verde para direita). A fle-	
	cha vertical indica o limiar de abertura do canal de formação do positrônio	
	(\mathbf{E}_{Ps}) , que está estimado em 2,91 eV	35
3.4	Seção de choque diferencial (DCS) para o espalhamento elástico de pósi-	
	trons pela molécula de acetona em energias de 0,1 até 10 eV, calculada na	
	aproximação SMC + Born	37
3.5	Estrutura geométrica do 1,1-difluoro etileno (gerada utilizando o MacMol-	
	Plt [15])	38
3.6	Seção de choque integral (ICS-SMC) para o espalhamento elástico de pósi-	
	trons pela molécula de 1,1-Difluoro etileno, obtida na aproximação SP (li-	
	nha tracejada verde escuro). Decomposição por simetria conforme o grupo	
	pontual do alvo molecular. Complementarmente, ICS incluindo correções	
	devido ao dipolo elétrico permanente, ICS-SMC+Born (linha cheia verde	
	claro). A flecha vertical indica a energia de formação do positrônio, esti-	
	mada em 3,49 eV	40
3.7	Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula	
	de 1,1-Difluoro etileno. Os círculos azuis são os dados experimentais re-	
	portados por Makochekanwa e colaboradores [16]. A linha tracejada verde	
	escuro e a linha cheia verde claro são os resultados obtido empregando o	
	método SMC com e sem a inclusão do Born-closure, respectivamente. O	
	limiar de formação do positrônio está indicado pela flecha vertical (E_{Ps}) .	
	Com finalidade de comparação, também foram incluídos os dados expe-	
	rimentais para TCS (diamante magenta) medidos por Sue oka e Mori $\left[89\right]$	
	para o etileno. Resultados para ICS (linha marrom traço-ponto-ponto) cal-	
	culados com o método SMC e medidas experimentais para TCS (triângulo	
	ciano para cima), ambos para a molécula de C_2H_4 , reportados por Bettega	
	e colaboradores [24]. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	42

3.8	DCS para a molécula de 1,1-Difluroetileno para energias de 0,1 até 10	
	Também são mostradas as DCS de resultados prévios disponíveis na lite-	
	ratura para a molécula de etileno [24].	44
3.9	Estrutura geométrica das moléculas de C_2Cl_4 (a) e $C_2H_2Cl_2$ (b) (geradas	
	utilizando o MacMolPlt [15]).	45
3.10	Estrutura geométrica da molécula de tetracloroetileno com 4 (a). 8 (b) e	10
0.10	12 (c) centros extras (nomeados como G)	46
3.11	Componente A _a da seção de choque integral para o espalhamento de pósi-	10
0.11	trons pela molécula de C_2Cl_4 , obtidas empregando todos os esquemas de	
	polarização.	49
3.12	Seção de choque da onda-s (painel inferior) e autofase correspondente (pai-	
	nel superior) obtidas empregando todos os esquemas de polarização	50
3.13	Seção de choque integral elástica para a colisão de pósitrons com a molé-	
	cula de tetracloroetileno. SP-1 (linha preta ponto-traço), SP-2 (linha sólida	
	vermelha) e DIFF-1 (linha marrom pontilhada). Com finalidade de com-	
	paração, também foram incluídos dados experimentais (diamante ciano) e	
	teóricos (linha marrom traço-ponto-ponto) para o etileno [24]. As flechas	
	verticais indicam os limiares de formação do positrônio para as moléculas	
	de C_2Cl_4 e C_2H_4 [24]	53
3.14	Decomposição por simetria da ICS elástica para o espalhamento de pósi-	
	trons pela molécula de C_2Cl_4	54
3.15	DCSs para o espalhamento de pósitrons pela molécula de tetracloroetileno	
	em energias de 0,1, 0,5, 0,7, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 eV, calculadas empregando os	
	esquemas de polarização SP-1, SP-2 e DIFF-1. Também são exibidas as	
	DCSs disponíveis na literatura para a molécula de C_2H_4 [24]	55
3.16	Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula	
	de trans-1,2-dicloro etileno, empregando o esquema de polarização SP-2 (li-	
	nha preta traço-ponto). Com finalidade de comparação, também foram	
	incluídos dados experimentais (diamante ciano) e teóricos (linha marrom	
	traço-ponto-ponto) para o etileno [24]. As flechas verticais indicam os limi-	
	ares de formação do positrônio para as moléculas de $C_2H_2Cl_2$ e C_2H_4 [24].	
		57
3.17	Seção de choque da onda-s e a respectiva autofase para o espalhamento de	
	pósitrons por trans-1,2-dicloroetileno utilizando o esquema de polarização	
	SP-2	58
4.1	Estrutura geométrica das moléculas de H_2 (a) e C_2H_4 (b) (geradas utili-	
	zando o MacMolPlt [15])	61

4.2	Seção de choque integral elástica para o espalhamento de pósitron por hi- drogênio molecular, para energias de impacto de até 50 eV. Os resultados	
	foram obtidos com 5 níveis de acoplamento: 1ch (linha cheja preta) 2ch (li-	
	nha ponto-traco azul) 3ch (linha traco-traco verde) 4ch (linha traco-traco	
	roxa) e 5ch (linha traço-ponto rosa) Adicionalmente foram incluídos dados	
	experimentais (diamantes ciano) [38] Os resultados também foram com-	
	parados aos dados teóricos da literatura obtidos com o método CCC [105] e	
	parados aos dados teoricos da interatura obtidos com o metodo CCC [105] e	
	dos capais físicos	65
13	Seção do choque diferencial eléstica para energias do 12.8, 13.3, 17.5 o 40.0	05
4.0	Seção de choque diferencial elastica para energias de $12,8, 13,5, 17,5 \in 49,0$	66
4 4	ev, calculada nos cinco invers de acopiamento considerados	00
4.4	Representação pictorica da analogia do fluxo de agua com o fluxo de pro-	07
4 5	Dablidade	07
4.5	Seção de choque de excitação eletronica para o estado $B^*\Sigma_u^+$ no espalha-	
	mento de positron por hidrogenio molecular, para energias de impacto de	
	ate 50 eV. Os resultados foram obtidos com 4 niveis de acoplamento: 2ch (li-	
	nha ponto-traço azul), 3ch (linha traço-traço verde), 4ch (linha traço-traço	
	roxa) e 5ch (linha traço-ponto rosa). Os resultados foram comparados aos	
	dados experimentais para o espalhamento de pósitrons pela molécula de	
	hidrogênio (diamantes ciano) [36], dados teóricos calculados com o método	
	CCC [62] e com dados teóricos calculados com o método SMC [60].As fle-	
	chas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica	69
4.6	Seção de choque de excitação eletrônica para o estado $\mathbf{B}^1 \Sigma^+_u$ no espalha-	
	mento de pósitron por hidrogênio molecular, obtidas empregando o método	
	CIS (linha ponto traço-traço rosa), para energias de impacto de até 50 eV.	
	Os resultados foram comparados aos dados experimentais para o espalha-	
	mento de pósitrons pela molécula de hidrogênio (diamantes ciano) [36],	
	dados teóricos calculados com o método CCC [62] e com dados teóricos	
	calculados com o método SMC [60]. Adicionalmente, com fins de compa-	
	ração, também foram adicionados os dados obtidos empregando o método	
	IVO (linha pontilhada verde).	70
4.7	Seção de choque diferencia de excitação eletrônica para o estado $\mathbf{B}^1\Sigma^+_u$ em	
	energias de 12,8, 17,5, 30 e 45,0 eV, calculadas nos quatro níveis de acopla-	
	mento considerados. Também foram adicionados os resultados experimen-	
	tais para o espalhamento de elétrons por moléculas medidos por Wrkich e	
	colaboradores [108], e dados teóricos obtidos com o método CCC [62]. \ldots	71

 molécula de C₂H₄, para energias de impacto de até 30 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch (linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais para TCS (diamantes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV. 4.9 Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C₂H₄, para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço laranja). 	
 ram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch (linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais para TCS (diamantes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV	
 nha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais para TCS (diamantes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV. 4.9 Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C₂H₄, para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24]. 	
 roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais para TCS (diamantes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV	
 Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais para TCS (diamantes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV. 4.9 Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C₂H₄, para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24]. 	
 tes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV	
 Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV. 4.9 Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C₂H₄, para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24]. 	
 excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV	
positrônio, estimada em 3,70 eV	
4.9 Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C_2H_4 , para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24].	77
molécula de C_2H_4 , para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados fo- ram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (li- nha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24].	
ram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (li- nha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24].	
nha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24].	
roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24]	
Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24].	
colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24]	
	78
4.10 ICS de excitação eletrônica para o estado $1^{1}B_{3u}$, em energias de impacto de	
até 30 eV. Os resultados foram obtidos com 9 níveis de acoplamento: 2ch	
(linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-	
traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha cheia laranja).	
As flechas verticais indicam os limi ares de excitação eletrônica	79
4.11 Seção de choque diferencial de excitação eletrônica para o estado 1^1B_{3u} , em	
energias 7,5, 10, 18 e 26 eV. Os resultados foram obtidos com 9 níveis de	
acoplamento: 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde),	
6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha	
cheia laranja)	80
B.1. Representação dos ângulos usados na mudando de referencial. O vetor	
associado a direção de incidência \vec{k} é colocado na direção z' que é no	
referencial do laboratório	98
B 2 Dependência angular do quadrado dos polinômios de Legendre	01
B.3 Espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0 , para uma partícula	
incidindo com parâmetro de impacto b e ângulo de espalhamento θ 1	02

LISTA DE TABELAS

3.1	Valores l_{SMC} utilizados no procedimento Born-closure	33
3.2	Valores l_{SMC} utilizados no procedimento Born-closure	39
3.3	Esquema de polarização (Esquema), número de centros extras (CE), nú-	
	mero de orbitais de partícula (NOPs) e o número de configurações utiliza-	
	das por simetria em cada esquema de polarização. O número de orbitais de	
	espalhamento é igual ao número de NOPs mais o número de orbitais ocu-	
	pados. Também é apresentado o número total de funções de configuração	
	de estado utilizadas nos esquemas de polarização SP-1, SP-2 e DIFF-1	48
3.4	Comprimento de espalhamento, SL (em unidades de a_0), SL _{MERT} (em uni-	
	dades de a_0), mínimo de Ramsauer-Townsend (RT) e energia do estado	
	ligado, ε_0 (μeV), para cada esquema de polarização	52
3.5	Tabela com os detalhes dos testes iniciais realizados para a simetria A_g :	
	Esquema, número de orbitais de partícula (NOPs), número de configurações	
	e valor obtido para o comprimento de espalhamento SL (em unidades de a_0).	56
11	Empontos dos funções do conjunto hase de Consciences Contecionas nova es	
4.1	Expoentes das funções do conjunto base de Gaussianas-Cartesianas para os	
	(CM)	62
19	Contribuição do cada par huraco partícula (om %) na descrição dos dois	02
4.4	estados excitados considerados nos cálculos de espalhamento	63
43	Resultados para as energias de excitação vertical (eV) obtidas com os cál-	00
1.0	culos FSCL CIS e IVO para os dois estados considerados. Os resultados	
	calculados foram comparados aos dados experimentais [60] e teóricos [62]	
	reportados na literatura.	63
4.4	Estratégia de acoplamento multicanal utilizada para a realização dos cál-	
	culos de excitação eletrônica da molécula de hidrogênio	64
4.5	Expoentes e coeficientes das funções do conjunto base para os átomos de	
	carbono (C)	73
4.6	Expoentes e coeficientes das funções do conjunto base para os átomos de	
	hidrogênio (H).	74
4.7	Contribuição de cada par buraco-partícula (em %) na descrição dos nove	
	estados excitados considerados nos cálculos de espalhamento	75

4.8 Resultados para as energias de excitação vertical (eV) obtidas com os cálculos FSCI e CIS para os dois estados considerados. Os resultados calculados foram comparados aos dados experimentais reportados por Wiberg *et al.* [109] 76

SUMÁRIO

1	INT	FRODUÇÃO	1
	1.1	Organização do texto	8
2	Teo	oria de espalhamento	9
	2.1	O problema de Espalhamento	9
	2.2	Espalhamento por um potencial	12
		2.2.1 Princípio Variacional de Schwinger	15
	2.3	Método Multicanal de Schwinger (SMC)	19
		2.3.1 Aproximação estático-polarização	23
	2.4	Estado virtual, estado Ligado e mínimo de Ramsauer-Townsend $\ .\ .\ .$.	25
	2.5	Acoplamento multicanal	27
		2.5.1 Full-Single CI	29
		2.5.2 Pares buraco-partícula	30
3	\mathbf{Esp}	oalhamento Elástico: Moléculas Polares e Estado Ligado em Molé-	
	cula	as Apolares	31
	3.1	Espalhamento Elástico de Pósitrons pela Molécula de Acetona	31
	3.2	Espalhamento Elástico de Pósitrons pela Molécula de 1,1-Difluoro etileno $% \mathcal{T}_{\mathrm{r}}$.	37
	3.3	Espalhamento Elásticos de Pósitrons pelas Moléculas de Tetracloroetileno	
		e Trans-1,2-Dicloroetileno	44
		3.3.1 Tetracloroetileno	45
		3.3.2 trans-1,2-dicloroetileno \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	55
	3.4	Conclusões	58
4	Esp	palhamento multicanal	60
	4.1	Espalhamento Multicanal de Pósitrons pelas Moléculas de Hidrogênio e	
		Etileno	60
		4.1.1 Hidrogênio Molecular	61
		4.1.2 Etileno	72
		4.1.3 Conclusões	80

5 Conclusão

REFERÊNCIAS

A	Descrição do Alvo Molecular					
в	Con	nplementação Teoria	97			
	B.1	Referencial do Laboratório	97			
	B.2	Ondas Parciais	99			
	B.3	Potencial do Dipolo	101			
	B.4	Orbitais Virtuais Melhorados (IVO's)	104			
	B.5	Orbitais Virtuais Modificados (MVO's) \hdots	104			
С	Pub	licações Científicas	106			

83

Capítulo 1 INTRODUÇÃO

A existência do pósitron (e^+) foi inicialmente proposta por Paul Dirac no ano de 1928 [1], buscando uma interpretação para as soluções da equação de onda relativística da mecânica quântica. Dirac encontrou estados que descreviam partículas com energia positiva e partículas com energia negativa. Os estados associado às energias positivas correspondem aos elétrons observados em laboratórios. Nos dias de hoje, sabe-se que as partículas com energias negativas são antipartículas do elétron, o pósitron. Na prática, o pósitron tem a mesma massa, mesmo spin e mesmo valor da carga (em módulo) que a sua respectiva partícula, mas com diferença no sinal da carga (o elétron possui carga negativa e o pósitron possui carga positiva). Entretanto, apenas no ano de 1932 o pósitron foi detectado experimentalmente por Carl Anderson [2].

Desde então, o pósitron tem sido objeto de grande interesse no meio científico e tecnológico, o que se deve a grande gama de aplicações provenientes desta que é a antimatéria mais abundante na natureza. Algumas das aplicações desta importante antipartícula encontram-se no estudo das propriedades e defeitos estruturais em materiais [3], por meio da espectroscopia por aniquilação de pósitrons. Neste processo, o pósitron é emitido de uma fonte radioativa, termalizado por colisões inelásticas, e então difundido até se aniquilar com um elétron do meio. De forma adicional, o pósitron é atraído, devido à sua carga positiva, pelo potencial atrativo negativo resultante nos defeitos da estrutura.

Esta antipartícula também apresenta grande importância no meio interestelar [4], em que as características do espectro de aniquilação emitido (por exemplo, o formato das linhas de emissão) trazem informações em relação às propriedades (temperatura, fração de ionização, abundâncias, etc) do meio interestelar. Outra importante aplicação do pósitron vem da área industrial, onde por meio da combinação de simulações Monte Carlo e seções de choque é possível obter informações sobre plasmas de baixa temperatura, tais como fração de ionização e temperatura dos elétrons [5], as quais são de suma importância na produção de materiais semicondutores.

Além destas, há uma grande variedade de aplicações do pósitron em outros campos. Podemos citar o meio biológico, mais especificamente na medicina nuclear, principalmente na oncologia e na neurologia, por exemplo, no tratamento de câncer [6] e revolucionando a área de diagnósticos por imagem por meio da tomografia por emissão de pósitrons (PET - do inglês positron emission tomography) [7]. Neste processo, um radiofármaco é injetado na corrente sanguínea do paciente. Este, após decair, libera um pósitron do núcleo (figura 1.1). O pósitron percorre certa distância até ser termalizado por meio de diversas interações com o meio (ionização, excitação, etc), até se ligar com um dos elétrons do meio, formando um pseudo átomo de positrônio (Ps). A imagem formada na aplicação do PET é gerada por meio da detecção dos raios-gama, os quais são originados por meio da aniquilação do Ps. O tecido maligno apresenta, geralmente, grande aumento no metabolismo da glicose em comparação ao tecido saudável. Esta característica ajuda a distinguir o tecido maligno do tecido benigno, pois ao receber o radionuclídeo Fluorodeoxyglucose (FDG - do inglês *fludeoxyglucose*), análogo à glicose, uma grande quantidade de FDG será observada nos tecidos que apresentam grande metabolismo ativo. Portanto, estes tecidos malignos têm maior concentração de glicose que os tecidos saudáveis e, consequentemente, recebem maior dosagem de pósitrons, resultando na formação de uma grande quantidade de raios-gamma nessa região.



Figura 1.1: O radionuclídeo emissor de pósitrons decai e emite pósitrons, os quais percorrem distância finita até ser termalizado e ligar com um dos elétrons do meio. Quando este processo ocorre, há a formação do átomo de positrônio, o qual se aniquila e emite radiação na faixa dos raios-gamma (imagem retirada da referência [7]).

É importante notar que muitas das aplicações do pósitron surgem devido à aniquilação, processo no qual um par pósitron-elétron, ao se encontrar, resulta na produção de dois fótons. Neste processo, geralmente, o pósitron se aniquila com um elétron que se encontra ligado à molécula [8]. Logo, a compreensão das interações mais fundamentais do pósitron com a matéria forma um pilar importante na modelagem das aplicações desta antimatéria. Além da aniquilação, outros processos interessantes podem ser observados no espalhamento de pósitrons de baixa energia por moléculas. Quando o pósitron se aproxima de um alvo molecular, devido ao potencial atrativo pósitron-elétron, a nuvem eletrônica que se encontra ao redor do núcleo é deformada, gerando assim um dipolo induzido. Logo, o potencial ao qual o pósitron está exposto é composto pela soma de um potencial repulsivo, que está associado à interação com a nuvem eletrônica congelada e os núcleos da molécula, e um potencial atrativo devido à polarização da nuvem eletrônica.

Outro fenômeno importante na interação do pósitron com o alvo molecular durante o processo de colisão é a formação do positrônio (Ps), o qual consiste em um pseudo átomo formado pelo pósitron e um dos elétrons do sistema molecular. Pode-se estimar a energia em que a formação do positrônio é acessível ao pósitron relacionando a primeira energia de ionização da molécula (E_i) e a energia do estado fundamental do positrônio (6,8 eV)¹. A energia de abertura do canal de formação do positrônio pode ser estimada utilizando a equação:

$$E_{Ps} = E_i - 6, 8 \text{ eV}.$$
 (1.1)

No entanto, vale ressaltar que o pósitron pode se aniquilar dentro do alcance da nuvem eletrônica mesmo em energias menores que E_{Ps} [8]. Apesar de todas estas importantes aplicações, estudos do espalhamento de pósitrons por moléculas ainda são escassos na literatura, como apontado por Brunger e colaboradores [9].

Recentemente, o interesse no desenvolvimento de códigos para simulação de Monte Carlo buscando estimar o dano induzido devido à radiação em meios biológicos vem crescendo rapidamente. Como exemplo, tem-se o código de simulação conhecido como LEPTS (do inglês - *Low Energy Particle Track Simulation*), o qual é utilizado para simular o traço de partículas de baixa energia [10]. Alguns destes códigos dependem das seções de choque diferencial e integral (elástica, excitação eletrônica, vibracional, rotacional, etc.) como parâmetros de entrada. Entretanto, para obter modelos mais realísticos, é necessário incluir as interações da partícula até a sua termalização final no meio. Logo, uma descrição detalhada das interações entre o alvo e a partícula incidente é necessária.

Na primeira parte desta tese de doutorado, o interesse está centrado no estudo teórico do espalhamento elástico de pósitrons por moléculas. As seções de choque integral (*Integral Cross Section* - ICS) e diferencial (*Differential Cross Section* - DCS) foram obtidas utilizando o método multicanal de Schwinger (*Schwinger Multichannel Method* - SMC) implementado para o espalhamento de pósitron [11], na aproximação de Born-Oppenheimer. Os efeitos de deformação da nuvem eletrônica devido à aproximação do projétil com carga elétrica são levados em conta de forma *ab initio* por meio de excitações

¹O Hamiltoniano que descreve o positrônio é semelhante ao do átomo de hidrogênio, com a diferença que para o átomo de positrônio é utilizada a massa reduzida pósitron-elétron. Por conta disto, a energia do estado fundamental do Ps é igual à 6,8 eV.

virtuais simples do alvo.

Inicialmente, houve interesse pelo estudo do espalhamento de pósitrons de baixa energia pela molécula de acetona (C_3H_6O) (figura 1.2), o que se deve principalmente a sua relevância biológica como biomarcador de pessoas com diabetes [12]. No entanto, apesar desta importante aplicação da molécula de acetona, existem apenas alguns resultados experimentais disponíveis na literatura de colisões com pósitrons [13, 14]. Portanto, o estudo teórico do espalhamento de pósitrons por esta importante molécula representa uma contribuição na área científica, especificamente porque há conflito entre os dados experimentais disponíveis na literatura até o presente momento.



Figura 1.2: Estrutura geométrica da acetona (gerada utilizando o MacMolPlt [15]).

Em virtude do cenário discutido acima, também houve interesse por realizar estudo teórico da colisão de pósitrons com moléculas de interesse tecnológico, principalmente uma que tem grande potencial em aplicações industriais, como, por exemplo, o 1,1-difluoroetileno ($C_2H_2F_2$) (figura 1.3). Até onde se sabe, há apenas um único estudo experimental relacionado à colisão de pósitrons com a molécula de $C_2H_2F_2$ disponível na literatura [16]. Logo, o presente estudo é uma contribuição teórica para obter base de dados que podem ser usados na modelagem das interações e aplicações desta molécula.



Figura 1.3: Estrutura geométrica do 1,1-difluoroetileno (gerada utilizando o MacMol-Plt [15]).

Há ainda complicações adicionais no espalhamento de pósitrons por moléculas. Como indicado por Gribakin e colaboradores [8], a interação eletrostática entre o pósitron do contínuo e o alvo molecular é composta pela soma de um potencial dominado pela repulsão nuclear e por um potencial atrativo devido à polarização da nuvem eletrônica. Uma vez que estes potenciais podem ter intensidades equivalentes, erros podem surgir durante a sua construção. No caso de moléculas não polares², a correlação pósitron-elétron pode levar a uma forte atração e assim gerar a formação de um estado ligado ou estado virtual, o que pode aumentar drasticamente a probabilidade de aniquilação. Portanto, para obter um estado ligado é necessário incluir estes efeitos de forma correta, uma vez que este fenômeno não pode ser observado em uma aproximação com a nuvem eletrônica estática. Contudo, a inclusão dos efeitos de polarização é um dos principais desafios quando feita de forma *ab initio* (como é feito no método SMC), o que está associado a dificuldade na descrição dos efeitos de correlação de entre o projétil e o alvo molecular [17].

Em estudos recentes foi observado a formação de um estado ligado do pósitron com as moléculas de aleno [18], pirazina [19] e benzeno [20], e a formação de um estado ligado possui papel importante no entendimento do processo de aniquilação ressonante [8]. Instigados pelas motivações descritas acima, foi escolhido fazer um estudo sistemático da inclusão dos efeitos de polarização nos cálculos do espalhamento de pósitrons pelas moléculas de tetracloroetileno (C_2Cl_4) e trans-1,2-dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$), cujas estruturas estão na figura 1.4. Estas duas moléculas foram escolhidas para este estudo devido à ausência de dipolo elétrico permanente e da disponibilidade de dados experimentais na literatura que indicam a formação de um estado ligado pósitron-molécula [21]. Além de serem bons protótipos para testes de inclusão de polarização, as moléculas de C_2Cl_4 e

 $^{^2 \}mathrm{Também}$ pode haver a formação de um estado ligado pósitrons-molécula na interação com moléculas polares.

 $C_2H_2Cl_2$ possuem importantes aplicações industriais [22, 23], como solvente para materiais orgânicos e em lavagem a seco. Uma vez que não há nenhum trabalho teórico ou experimental disponível na literatura para seções de choque, os resultados no presente trabalho são ainda comparados com os dados teóricos e experimentais obtidos por Bettega e colaboradores [24] para o etileno (C_2H_4).



Figura 1.4: Estrutura geométrica das moléculas de C_2Cl_4 (a) e $C_2H_2Cl_2$ (b) (geradas utilizando o MacMolPlt [15]).

Além do estudo do espalhamento elástico de pósitrons por moléculas, há também interesse no estudo teórico das interações inelásticas no processo de espalhamento. Isto se dá principalmente ao avanço na construção de novos aparatos experimentais que apresentam alta resolução de energia ($\Delta E \sim 25 \text{ meV}$) [25]. Estes experimentos utilizando feixes de pósitrons monocromáticos e de baixa energia permitem a realização de medidas para obter seções de choque de excitação eletrônica ou vibracional com boa acurácia. Além disso, experimentos mais precisos permitem aplicações do pósitron em diversas áreas, como, por exemplo, no estudo de materiais e física atômica [26]. Adicionalmente, há possibilidade de estender nossos cálculos buscando investigar com mais detalhes os aspectos relacionados ao processo de colisão e, assim, obter melhor entendimento acerca dos aspectos físicos relacionados.

Encorajados pela motivação descrita acima e visando contribuir com o meio científico, esta tese de doutorado também está centrada no estudo dos processos inelásticos presentes no espalhamento de pósitron por moléculas. De forma mais específica, o objetivo principal é investigar a influência da inclusão da excitação eletrônica devido ao impacto de pósitrons.

Portanto, tendo obtido o conhecimento sobre o espalhamento elástico de pósitrons por moléculas na primeira parte deste trabalho, o objetivo a seguir é estudar o espalhamento multicanal de pósitrons por moléculas. Contudo, uma pequena parcela das publicações relacionadas ao estudo do espalhamento inelástico de pósitrons por moléculas, teóricos e experimentais, estão disponíveis na literatura. Do ponto de vista experimental, foram encontrados alguns resultados para os seguintes alvos atômicos e moleculares: H, He, N, Ne, Ar H₂, N₂, CO, CO₂, O₂ e C₄H₈O, C₄H₄N₂ [25,27–38]. Em relação aos resultados teóricos disponíveis na literatura, foram reportados cálculos utilizando os métodos IAM-SCAR+I para o N₂ e O₂ [39] e *close-coupling* para H e H₂ [40–42]. Cálculos para He, H e H₂ utilizando os métodos *Distorted-wave* e aproximação de fase aleatória da função de Green de muitos corpos também foram reportados [43–51]. Resultados teóricos também foram obtidos para o átomo de H empregando a aproximação dependente do tempo de Hyllerass [52]. Estudos para o átomo de H foram conduzidos utilizando o método da matriz-R [53]. Por fim, estudos realizados por meio da aplicação do método multicanal de Schwinger foram relatados para H₂O, H₂, CO e N₂ [54–60].

É interessante notar que alguns dos trabalhos teóricos publicados recentemente (2019 e 2020) ainda estão alinhados ao estudo dos efeitos da excitação eletrônica nas seções de choque no espalhamento de pósitons pelo átomo de hidrogênio e pelo hidrogênio molecular [61, 62]. Portanto, ainda há esforços buscando uma melhor descrição teórica destes que são os sistemas atômicos e moleculares mais simples existentes na natureza, o que nos indica que está é uma área em que ainda tem muito a ser feito. Tendo isto em mente, este trabalho também visa propor uma nova metodologia, procurando uma melhor descrição teórica dos estados do alvo molecular, assim como do próprio processo de espalhamento de pósitrons.

Neste trabalho optou-se estudar os efeitos da excitação eletrônica no espalhamento de pósitrons pelas moléculas de etileno (figura 1.5 (a)) e hidrogênio (figura 1.5 (b)), as quais foram escolhidas principalmente devido à ausência de dipolo elétrico permanente e seu tamanho reduzido.



Figura 1.5: Estrutura geométrica das moléculas de C_2H_4 (a) e H_2 (b) (geradas utilizando o MacMolPlt [15]).

Os efeitos do acoplamento multicanal nos cálculos de espalhamento foram incluídos utilizando a estratégia CIS (do inglês - *configuration interaction with single excitations*). Nesta aproximação, os estados eletronicamente excitados são descritos por um conjunto mínimo de orbitais ocupados e desocupados para cada estado excitado, e não por um único conjunto orbital ocupado-orbital desocupado para cada estado utilizando o método

IVO, a qual é a forma mais utilizada atualmente no método SMC.

1.1 Organização do texto

No capítulo 2 é feita uma abordagem à fundamentação teórica utilizada na obtenção dos resultados desta tese. No capítulo 3 serão mostrados os resultados para o espalhamento elásticos de pósitrons por moléculas. No capítulo 4 serão tratados os resultados obtidos para o espalhamento eletronicamente inelástico de pósitrons por moléculas. No capítulo 5 serão discutidas as principais conclusões obtidas até esta etapa do trabalho. No apêndice A é discutido a descrição do alvo utilizando o método de Hartree-Fock-Roothaan. No apêndice B é apresentada complementação do capítulo 2. E, por fim, no apêndice C se encontram as publicações científicas decorrentes desta tese.

Capítulo 2

Teoria de espalhamento

Neste capítulo é apresentada uma abordagem ao problema do espalhamento de pósitrons por moléculas. Nesta perspectiva, é inicialmente abordado o problema de espalhamento de uma forma geral, as dificuldades envolvidas para o caso de baixas energias e também é feita uma introdução à teoria quântica do espalhamento. Estes tópicos são abordados de forma concisa, com referências importantes. Para uma visão mais profunda, constam livros-texto, como no caso de [63]. O método utilizado nesta tese para a descrição do processo de espalhamento será discutido com maior riqueza de detalhes na sua respectiva seção.

2.1 O problema de Espalhamento

O processo de espalhamento constitui-se basicamente na interação de um feixe de partículas (pósitrons) incidentes com um determinado alvo como, por exemplo, um gás. As moléculas do gás atuam como centros espalhadores. Após a interação, as partículas são espalhadas e coletadas por um detector localizado fora do alcance do potencial de interação, e este contabiliza partículas espalhadas por um ângulo sólido $d\Omega$. Com base nas condições iniciais (energia do pósitron incidente e estado inicial do alvo molecular), busca-se descrever o processo e tipo de cada resultado possível durante a colisão. Nesta tese é abordado o problema do espalhamento elástico e eletronicamente inelástico de pósitrons por alvos moleculares.

No estudo teórico do espalhamento de pósitrons por moléculas, o problema é simplificado para o espalhamento de um único projétil por um alvo molecular. Esta aproximação é válida devido às condições experimentais em quais as medidas são realizadas. O alvo consiste em uma amostra que se encontra no estado gasoso e que contém grande quantidade de moléculas, as quais atuam como centros espalhadores. Esta amostra possui baixa densidade, de forma que os efeitos de espalhamento múltiplo podem ser desconsiderados. Os efeitos de interferência entre as funções de onda espalhadas pelos centros espalhadores podem ser desconsiderados, uma vez que a distância entre os alvos moleculares é grande quando comparada ao comprimento de de Broglie da partícula incidente.

Para ilustrar o processo de espalhamento, considera-se inicialmente uma partícula com vetor de onda \vec{k}_i que colide com um alvo, onde o eixo z foi colocado na direção de incidência, que corresponde ao referencial do laboratório, sendo espalhada com um vetor de onda \vec{k}_f . As partículas espalhadas são capturadas por um detector situado a uma distância macroscópica do potencial. A figura 2.1 representa um esquema do processo de espalhamento.



Figura 2.1: Representação de um processo de colisão.

Para o processo de colisão de pósitrons (e^+) com um átomo ou molécula, existem várias possibilidades para o estado final do sistema. Dentre os fenômenos possíveis, o pósitron pode ser espalhado e o alvo permanecer no seu estado inicial, ou seja, não há nenhuma transferência de energia (E). Este corresponde a um espalhamento puramente elástico:

$$e^+(E_0) + M \to e^+(E_0) + M,$$
 (2.1)

onde M corresponde ao alvo em questão. Após a colisão, o pósitron pode ainda deixar o alvo em um estado excitado:

$$e^+(E_0) + M \to e^+(E_0 - \delta E) + M^*,$$
 (2.2)

que pode ser um estado eletronicamente excitado, no qual há perda de energia do projétil para o alvo. Para o caso de moléculas, ainda pode-se ter estados rotacionalmente e vibracionalmente excitados. Dependendo da energia de incidência do pósitron, também pode haver ionização pela formação do positrônio:

$$e^+ + M \to M^+ + Ps \tag{2.3}$$

e por meio da aniquilação:

$$e^+ + M \to M^+ + 2\gamma, \tag{2.4}$$

onde Ps representa o positrônio e γ um fóton. Ou ainda, um elétron pode ser ejetado:

$$e^+ + M \to M^+ + e^+ + e^-.$$
 (2.5)

Outro processo possível é a dissociação,

$$e^+ + (MN) \to e^+ + M + N.$$
 (2.6)

Para estes possíveis processos dá-se o nome de canais de espalhamento, os quais podem ser classificados como abertos ou fechados. Os canais abertos são aqueles energeticamente acessíveis ao sistema (alvo + pósitron incidente), ou seja, são para os quais há energia suficiente para que o processo ocorra. Um canal é dito aberto quando o processo é permitido pelas leis de conservação de energia:

$$E = \epsilon_i + \frac{\kappa_i^2}{2} = \epsilon_f + \frac{\kappa_f^2}{2}, \qquad (2.7)$$

onde E é a energia total da colisão, em unidade atômicas¹, ϵ corresponde à energia do alvo, κ representa a energia da partícula incidente e os índices i e f estão associados aos estados inicial e final. Um canal dito fechado é aquele cujo processo viola a equação (2.7). Entretanto, isto não significa que este processo não possa acontecer durante a colisão, pois pode ocorrer virtualmente. Neste caso, o processo ocorre mesmo violando a equação (2.7).

O processo de espalhamento é caracterizado pela grandeza denominada seção de choque (diferencial, integral, etc.). A interação do pósitron com a molécula durante o processo de colisão é dependente da energia da partícula incidente, do tipo do processo que está sendo considerado e do ângulo de espalhamento.

O espalhamento de uma partícula por um alvo (que pode ser uma molécula) é descrito pelo seguinte Hamiltoniano:

$$H = T_{N+1} + H_{alvo} + V_{int}, (2.8)$$

onde $T_{N+1} = -\frac{1}{2} \bigtriangledown_{N+1}^2$ corresponde ao operador energia cinética da partícula incidente, H_{alvo} é o operador Hamiltoniano que descreve o alvo e V_{int} corresponde ao potencial de interação da partícula incidente com o alvo.

O problema é resolvido encontrando-se os autoestados do Hamiltoniano da equação

¹Ao considerar o sistema de unidades atômicas, tem-se que $e = m_e = \hbar = 4\pi\varepsilon_0 = 1$. Ao passar para este sistema de unidades, a unidade de comprimento é raio de Bohr $a_0 = 0,52918 \times 10^{-10}$ m, e a unidade de energia é dada em hatree (1 hartree= 27,211eV). Estas unidades serão usadas no restante desta tese.

(2.8). No entanto, para que isso possa ser feito, é necessário que os autoestados do Hamiltoniano H_{alvo} que descreve o alvo sejam conhecidos. Como neste trabalho o interesse é o estudo de alvos moleculares, se faz necessário conhecer a função de onda que descreve o alvo de interesse. Isto é feito por meio do método de Hartree-Fock-Roothan, que consiste em um método variacional para a energia eletrônica e está descrito no apêndice A.

Na seção 2.2 é apresentada a descrição do processo de espalhamento de uma partícula por um potencial. Na seção 2.3 é feita a descrição teórica de uma generalização para o processo de espalhamento de partículas por moléculas e também será discutido o método multicanal de Schwinger. Por fim, no final deste capítulo, será apresentada uma descrição de alguns fenômenos presentes no espalhamento de pósitrons de baixa energia por moléculas e do método utilizado para a inclusão dos estados eletronicamente excitados nos cálculos de espalhamento.

2.2 Espalhamento por um potencial

Para o problema do espalhamento de uma partícula sem spin, não-relativística e de massa m por um potencial V real, os autoestados estacionários podem ser obtidos por meio da equação de Schrödinger independente do tempo:

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \qquad (2.9)$$

onde E é a energia total da colisão e $|\Psi\rangle$ é o autoestado da partícula espalhada. Explicitando o operador H, a equação de Schrödinger pode ser escrita, em unidade atômicas, como:

$$\left[-\frac{\nabla_{\vec{r}}^2}{2} + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \qquad (2.10)$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial espalhador.

Para o caso de um potencial espalhador $V(\vec{r})$ que tende a zero mais rápido que $\frac{1}{r}$ quando $r \to \infty$, ou seja, de curto alcance, a função de onda de espalhamento deve satisfazer a condição assintótica:

$$\Psi_{\vec{k_i}}(\vec{r}) \xrightarrow[r \to \infty]{} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\vec{k_i}\cdot\vec{r}} + f(k,\theta,\phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right].$$
(2.11)

Nesta equação $f(k, \theta, \phi)$ é a amplitude de espalhamento e as coordenadas $\theta \in \phi$ estão apresentadas na figura 2.2.



Figura 2.2: Representação das coordenadas usadas na equação (2.11).

Analisando a equação (2.11) é possível notar que o comportamento da função de onda de espalhamento é a sobreposição de uma onda plana incidente $\vec{k_i}$ e uma onda esférica saindo da região do alvo, modulada pela amplitude de espalhamento $f(k, \theta, \phi)$. Nos cálculos de espalhamento, a quantidade mais importante é a amplitude de espalhamento, pois a partir dela pode-se obter a seção de choque diferencial elástica, escrita como:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(k,\theta,\phi) = |f(k,\theta,\phi)|^2, \qquad (2.12)$$

e é definida como sendo o número de partículas espalhadas, por unidade de tempo e por unidade de fluxo incidente, dentro de um ângulo sólido, $d\Omega$. Integrando a equação (2.12) em relação aos ângulos $\theta \in \phi$ obtém-se a seção de choque integral:

$$\sigma(k) = \int \frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} \mathrm{d}\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |f(k,\theta,\phi)|^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi.$$
(2.13)

Duas soluções da equação (2.10) são dadas por (a solução (+) deve satisfazer a condição dada na equação (2.11)):

$$\Psi_{\vec{k_i}}^{(\pm)}(\vec{r}) = S(\vec{k_i}, \vec{r}) + \int G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \Psi_{\vec{k_i}}^{(\pm)}(\vec{r}') d\vec{r}', \qquad (2.14)$$

onde $S(\vec{k_i}, \vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} e^{i\vec{k_i}\cdot\vec{r}}$ é uma onda plana, e corresponde à solução da equação homogênea. Sendo $\Psi_{\vec{k_i}}^{(\pm)}$ a solução do problema com interação e $G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$ e a função de Green da partícula livre, a qual carrega a condição assintótica do problema. Após algumas manipulações algébricas, $G_0^{(\pm)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$ pode ser reescrita como:

$$G_0^{(\pm)}(k,\vec{r},\vec{r}\,') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r}\,\,'|}}{|\vec{r}-\vec{r}\,\,'|}.$$
(2.15)

A equação (2.14) é conhecida como equação de Lippmann-Schwinger do espalhamento por um potencial. Esta equação engloba a equação (2.10) e a condição assintótica da equação (2.11), que agora está contida na função de Green $G_0^{(+)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$, a qual descreve uma onda plana chegando na região ao alvo e a uma onda esférica espalhada divergindo da região do alvo. A função de Green $G_0^{(-)}(k, \vec{r}, \vec{r}')$ gera uma segunda condição assintótica que descreve ondas esféricas entrando na região do alvo. A figura 2.3 apresenta uma representação pictórica da condição assintótica dada pela equação (2.11).



Figura 2.3: Representação da condição assintótica dada pela equação (2.11). Onda plana incidente $(e^{i\vec{k}_i})$ e ondas esféricas saindo da região do alvo $(f(k,\theta,\phi)\frac{e^{ikr}}{r})$.

Substituindo a equação (2.15) na equação (2.14) (considerando inicialmente a condição (+)) e fazendo $r \to \infty$, obtém-se:

$$\Psi_{\vec{k_i}}^{(\pm)}(\vec{r}) = \frac{e^{i\vec{k_i}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} + 2\left(-\frac{1}{4\pi}\right)\int \frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r'}|}}{|\vec{r}-\vec{r'}|}V(\vec{r}\,')\Psi_{\vec{k_i}}^{(\pm)}(\vec{r}\,')d\vec{r}\,',\tag{2.16}$$

onde $\vec{k_i}$ é o vetor de onda incidente, \vec{r} é o ponto onde a medida é feita e $\vec{r'}$ é um vetor dentro da região do potencial, onde a integração é feita. Como comentado anteriormente, estamos interessados no estudo do espalhamento por potenciais de curto alcance, o que corresponde à $|\vec{r}| >> |\vec{r'}|$. Nesta aproximação, temos

$$\left|\vec{r} - \vec{r}'\right| \xrightarrow[\vec{r} \to \infty]{} r - \hat{r} \cdot \vec{r}'$$
(2.17)

Aplicando esta relação à função de Green, podemos reescrever

$$\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \xrightarrow[\vec{r}\to\infty]{} \frac{e^{ikr}e^{-ik\hat{r}\cdot\vec{r}'}}{r} \left(1+\frac{\hat{r}\cdot\vec{r}'}{r}+\dots\right).$$
(2.18)

Considerando apenas o primeiro termo da expansão, podemos escrever neste limite (considerando inicialmente apenas a condição (+)):

$$\Psi_{\vec{k_i}}^{(+)}(\vec{r}) \xrightarrow[\vec{r} \to \infty]{} \frac{e^{i\vec{k_i}\cdot\vec{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^{ikr}}{r}\right) \int e^{-i\vec{k_f}\cdot\vec{r'}} V(\vec{r'}) \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)}(\vec{r'}) d\vec{r'}.$$
 (2.19)

Comparando as equações (2.19) e (2.11) e após algumas manipulações algébricas, podemos obter uma expressão para a amplitude de espalhamento, dada por:

$$f(k,\theta,\phi) = -(2\pi)^2 \langle S_{\vec{k_f}} | V | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle.$$
(2.20)

A expressão para a condição (-) pode ser obtida repetindo o processo na equação (2.14), escrita como

$$f(k,\theta,\phi) = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k}\vec{i}}^{(-)} | V | S_{\vec{k}\vec{i}} \rangle.$$
(2.21)

Nota-se que as equações (2.20) e (2.21) representam a mesma quantidade. No entanto, elas possuem significados diferentes. A equação (2.20) representa a realidade física do problema e está associada a uma onda plana incidente e mais uma onda esférica emergindo do alvo, e a equação (2.21) está associada a uma onda convergindo no alvo.

Além das suas expressões para $f(k, \theta, \phi)$ obtidas acima, ainda é possível derivar uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento. Reescrevendo a equação de Lippmann-Schwinger multiplicada pelo potencial e escolhendo apenas a condição (+), tem-se:

$$V |S_{\vec{k}i}\rangle = A^{(+)} |\Psi_{k_i}^{(+)}\rangle.$$
(2.22)

Combinando as equações (2.21) e (2.22), obtém-se:

$$f(k,\theta,\phi) = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | [V - VG_0^{(+)}V] | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle , \qquad (2.23)$$

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

2.2.1 Princípio Variacional de Schwinger

Combinando as equações (2.20), (2.21) e (2.23) obtém-se um funcional [f] para a amplitude de espalhamento. Este é conhecido como forma bilinear do Princípio Variacional de Schwinger [64], dada por:

$$[f] = -(2\pi)^2 \left[\langle S_{\vec{k_f}} | V | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | V | S_{\vec{k_i}} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle \right].$$
(2.24)

A equação acima de fato representa a amplitude de espalhamento, e se as funções de onda

 $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ e $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ forem exatas, a amplitude de espalhamento também será. Fazendo variações arbitrárias no bra $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}|$ e no ket $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e impondo que $\delta[f] = 0$, obtém-se:

$$\delta[f] = \langle \delta \Psi_{\vec{k}\vec{f}}^{(-)} | V | S_{\vec{k}\vec{i}} \rangle - \langle \delta \Psi_{\vec{k}\vec{f}}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}\vec{i}}^{(+)} \rangle = \langle \delta \Psi_{\vec{k}\vec{f}}^{(-)} | \left[V | S_{\vec{k}\vec{i}} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}\vec{i}}^{(+)} \rangle \right], \quad (2.25)$$

е

$$\delta[f] = \langle S_{\vec{k_f}} | V | \delta \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | A^{(+)} | \delta \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle = \left[\langle S_{k_f} | V - \langle \Psi_{\vec{k_i}}^{(-)} | A^{(+)} \right] | \delta \Psi_{k_i}^{(+)} \rangle.$$
(2.26)

Das equações (2.25) e (2.26), tem-se que para o funcional [f] seja estacionário é necessário que:

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \qquad (2.27)$$

е

$$\langle S_{\vec{k_f}} | V = \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | A^{(+)}.$$
(2.28)

Tomando o conjugado Hermitiano da equação (2.28), tem-se que:

$$V |S_{\vec{k}_i}\rangle = \left[A^{(+)}\right]^{\dagger} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}\rangle.$$
(2.29)

A equação (2.29) será satisfeita somente se:

$$\left[A^{(+)}\right]^{\dagger} = A^{(-)}, \qquad (2.30)$$

onde $A^{(-)} = V - V G_0^{(-)} V$. Desta forma, a estabilidade variacional é garantida e o Princípio Variacional de Schwinger pode ser aplicado.

Considerando bras e kets escritos como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \to A \,|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle \tag{2.31}$$

е

$$\langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | \to B^* \langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} |, \qquad (2.32)$$

onde $A \in B^*$ são parâmetros variacionais. Combinando as equações (2.24), (2.31) e (2.32), e aplicando a condição para o funcional ser estacionário

$$\frac{\partial[f]}{\partial A} = 0 \tag{2.33}$$

е

$$\frac{\partial[f]}{\partial B^*} = 0 \tag{2.34}$$

obtemos:

$$[f] = -(2\pi)^2 \frac{\langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | V | S_{\vec{k_i}} \rangle \langle S_{\vec{k_f}} | V | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle}{\langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | V | \Psi_{\vec{k_i}}^{(+)} \rangle}.$$
(2.35)

A equação (2.35) é conhecida como forma fracionária da amplitude de espalhamento. É importante notar que a função de onda de espalhamento está multiplicada pelo potencial V (o qual é de curto alcance). Como consequência, é necessário descrever esta função adequadamente somente onde o potencial é relevante. Além disto, as condições de contorno são carregadas pela função G_0 .

As funções $|\Psi_{\vec{k_i}}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)}|$ podem ser expandidas em termos de uma base de funções conhecidas $\{|\chi_m\rangle\}$:

$$|\Psi_{k_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k_i}) |\chi_m\rangle, \qquad (2.36)$$

е

$$\langle \Psi_{\vec{k_f}}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)*}(\vec{k_f}) \langle \chi_n |,$$
 (2.37)

onde os coeficientes $a_m^{(+)}(\vec{k_i}) \in a_n^{(-)*}(\vec{k_f})$ correspondem aos parâmetros variacionais. Substituindo as duas expressões acima na equação (2.24) e aplicando a condição para que a amplitude de espalhamento seja estacionária, derivando com respeito aos parâmetros variacionais e igualando a zero, obtém-se:

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k_i})} = -(2\pi)^2 \left[\langle S_{\vec{k_f}} | V | \chi_m \rangle - \sum_n \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\vec{k_f})^* (V - V G_0^{(+)} V) \chi_m \rangle \right] = 0 \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial[f]}{\partial a_n^{(-)^*}(\vec{k_f})} = -(2\pi)^2 \left[\langle \chi_n | V | S_{\vec{k_i}} \rangle - \sum_m \langle \chi_n | a_m^{(+)}(\vec{k_f}) (V - V G_0^{(+)} V | \chi_m \rangle \right] = 0.$$
(2.39)

Portanto, os coeficientes $a_m^{(+)}(\vec{k_i}) \in a_n^{(-)*}(\vec{k_f})$ são escritos como:

$$a_m^{(+)}(\vec{k}_i) = \sum_n \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \, (d^{-1})_{mn}, \qquad (2.40)$$

е

$$a_n^{(-)*}(\vec{k_f}) = \sum_m \langle S_{\vec{k_f}} | V | \chi_m \rangle \, (d^{-1})_{mn}.$$
(2.41)

Substituindo as equações (2.40) e (2.41) na equação (2.24), é possível obter uma expressão para a amplitude de espalhamento

$$f = -(2\pi)^2 \sum_{m,n} \left\langle S_{\vec{k_f}} | V | \chi_m \right\rangle (d^{-1})_{mn} \left\langle \chi_n | V | S_{\vec{k_i}} \right\rangle, \qquad (2.42)$$

a qual é obtida por meio do Princípio Variacional de Schwinger. Os elementos da matriz d_{mn} são dados por:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle . \tag{2.43}$$

A principal vantagem do Princípio variacional de Schwinger é o fato de que as condições de contorno do problema já estarem inclusas na função de Green. Nota-se também que as funções $\{\chi_m\}$ sempre aparecem multiplicadas pelo potencial V e, se este for de curto alcance, pode-se utilizar funções que descrevam o problema de espalhamento somente na região da influência do alvo como, por exemplo, funções de quadrado integrável (L^2) .
2.3 Método Multicanal de Schwinger (SMC)

Para o caso do espalhamento de um pósitron por um alvo molecular, na aproximação de núcleos fixos, temos o seguinte Hamiltoniano:

$$H_{N+1} = H_N + T_{N+1} + V = H_0 + V, (2.44)$$

onde $T_{N+1} = -\frac{1}{2}\nabla_{N+1}^2$ corresponde ao operador energia cinética do pósitron no contínuo e V é o potencial de interação entre o alvo molecular e a partícula incidente, dado, em unidades atômicas, por:

$$V = \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_A|} - \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{|\vec{r}_{N+1} - \vec{r}_i|},$$
(2.45)

em que o primeiro termo descreve a repulsão pósitron-núcleos e o segundo termo descreve a atração entre o pósitron e os elétrons da molécula. O termo H_N na equação (2.44) é o Hamiltoniano eletrônico da molécula neutra, que pode ser escrito em unidades atômicas como:

$$H_N = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}.$$
 (2.46)

Na equação acima, o primeiro termo descreve a energia cinética dos elétrons do alvo molecular, o segundo termo está associado à atração elétron-núcleo e o último termo corresponde à interação de repulsão elétron-elétron, r_{jA} é a distância que o elétron j se encontra do núcleo A, Z_A é o número atômico do núcleo A e r_{ij} é a distância que o elétron i se encontra do elétron j.

É possível notar que e a equação (2.44) é parecida com a equação (2.10), pois diferem apenas pelo Hamiltoniano molecular H_N . Anteriormente foi feita análise para o caso do espalhamento por um potencial, agora o alvo passa a ter estrutura interna. Portanto, pode-se generalizar as equações obtidas na Seção 2.2. O objetivo consiste em encontrar a função de onda de espalhamento que é a solução da equação de Schrödinger associada ao Hamiltoniano da equação (2.44), e que também deve satisfazer a seguinte condição de contorno no limite $r_{N+1} \to \infty$:

$$\Psi_{\vec{k}_{i}}(\vec{r}_{1},...,\vec{r}_{N},\vec{r}_{N+1}) \xrightarrow{r_{N+1}\to\infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{2}{3}}} \left[\Phi_{i}(\vec{r}_{1},...,\vec{r}_{N}) \otimes e^{i\vec{k}_{i}\cdot\vec{r}_{N+1}} \right] + \frac{1}{(2\pi)^{\frac{2}{3}}} \sum_{f} f(\vec{k}_{i},\vec{k}_{f}) \left[\Phi_{f}(\vec{r}_{1},...,\vec{r}_{N}) \otimes \frac{e^{ik_{f}r_{N+1}}}{r_{N+1}} \right], \qquad (2.47)$$

em que Φ agora é um autoestado do alvo, \vec{k} é o momento linear do pósitron no contínuo e os índices *i* e *f* indicam os estados inicial e final, respectivamente, do sistema pósitron-

molécula. Na equação acima, o primeiro termo do lado direito é a solução do problema sem interação e o segundo termo carrega a informação da interação da partícula com o alvo molecular. É importante notar que os estados finais possíveis são aqueles que satisfazem a conservação de energia, dada na equação (2.7).

Na parte inicial deste trabalho, o interesse é apenas no caso do espalhamento elástico, processo qual não há transferência de energia do pósitron incidente para o alvo molecular. Logo, o estado final da molécula é Φ_i e momento linear deve satisfazer $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$.

Na notação de Dirac, a equação de Lippmann-Schwinger para o espalhamento de pósitrons por alvos moleculares pode ser escrita como:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}\rangle, \qquad (2.48)$$

em que G_0^{\pm} é dado por:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\varepsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}.$$
(2.49)

Utilizando $H_0 = H_N + T_{N+1}$, a equação 2.49 pode ser reescrita no espaço dos autoestados do operador H_0 , dado que este é escrito como o produto direto dos espaços expandidos pelos autoestados do alvo

$$1_{n} = \sum_{n} |\Phi_{n}\rangle \langle \Phi_{n}|, \qquad (2.50)$$

e do elétron no contínuo (base de ondas planas)

$$1_{\vec{k}} = \int d^3k \left| \vec{k} \right\rangle \left\langle \vec{k} \right|. \tag{2.51}$$

Portanto, a função de Green na base considerada é escrita como

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{E - E_n - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon},$$
(2.52)

em que o símbolo:

$$\sum_{n} (2.53)$$

representa uma soma sobre os estados discretos e a integral sobre os estados do contínuo do alvo, e a integral em \vec{k} é feita na base das ondas planas. Substituindo a energia total $E = E_n + \frac{k_n^2}{2}$, obtêm-se:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_n \int d^3k \frac{|\Phi_n \vec{k}\rangle \langle \Phi_n \vec{k}|}{\frac{k_n^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}.$$
(2.54)

A equação (2.54) inclui os estados do contínuo do alvo, isto consiste em um dos

problemas na implementação do método SMC, pois implica na possibilidade de infinitos estados, tornando os cálculos computacionalmente inviáveis. Este problema é contornado introduzindo o operador de projeção sob os canais abertos² P e, assim, a função de Green será calculada apenas neste canais. O operador P é dado pela equação:

$$P = \sum_{l}^{abertos} |\Phi_l(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})\rangle \langle \Phi_l(\vec{r_1}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_N})|, \qquad (2.55)$$

em que Φ_l são os autoestados de H_N (Hamiltoniano molecular). Este operador é definido pelos estados abertos durante a colisão³. É importante salientar que a escolha dos estados que serão incluídos nos cálculos é feita conforme o problema a ser tratado.

Projetando a equação (2.48) no espaço definido pelo operador P

$$P |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\vec{k}_i}\rangle + G_p^{(+)}V |_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \qquad (2.56)$$

as contribuições dos autoestados do contínuo podem ser retiradas. A função de Green projetada é dada por:

$$G_P^{(\pm)} = PG_o^{(\pm)} = \sum_{l}^{abertos} \int d^3k \frac{|\Phi_l \vec{k}\rangle \langle \Phi_l \vec{k}|}{\frac{k_l^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}.$$
 (2.57)

Multiplicando a equação (2.56) por V e após algumas manipulações, temos:

$$V|S_{\vec{k}_i}\rangle = A^{(+)}|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle,$$
 (2.58)

onde o $A^{(+)}$ é dado por: $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$. Tendo em vista que VP não é sempre hermitiano, a estabilidade variacional não é mais garantida, pois $[A^{(+)}]^{\dagger} \neq A^{(-)}$. Este problema pode ser contornado definindo um espaço complementar à P, dado pelo projetor (1 - aP), em que a é um parâmetro arbitrário. Logo, a função de onda decomposta em uma soma que inclui a projeção nos canais abertos mais a projeção no espaço de canais fechados pode der reescrita com:

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = aP |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle.$$
(2.59)

É importante destacar que esta equação ainda satisfaz $(E - H) |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = 0$. Combinando as equações (2.56) e (2.59), e então substituindo na equação de Schrödinger, obtém-se:

$$\{\hat{H}_0 G_P^{(+)} V - V G_P^{(+)} V + \frac{1}{a} [\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}_0 P + P \hat{H}_0) + V P]\} |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k}_i}\rangle, \qquad (2.60)$$

²Estados energeticamente acessíveis ao sistema pósitron+molécula.

 $^{^3\}mathrm{Para}$ o caso de espalhamento elástico, a somatória terá apenas um termo, o qual corresponde ao estado fundamental.

onde foi utilizado:

$$\hat{H} = (E - H) = (E - H_0 - V) = (\hat{H}_0 - V),$$
 (2.61)

е

$$[\hat{H}_0, P] = 0. \tag{2.62}$$

Utilizando $\hat{H}_0 G_0 = 1$, o primeiro termo da equação (2.60) pode ser escrito como:

$$\hat{H}_0 G_P^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H}_0 P G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P \hat{H}_0 G_0^{(+)} V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = P V |\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle, \qquad (2.63)$$

substituindo a expressão obtida acima na equação (2.60) e utilizando $\hat{H}_0 = \hat{H} + V$ obtémse:

$$A^{(+)} |\Psi_{\vec{k_i}}^{(+)}\rangle = V |S_{\vec{k_i}}\rangle.$$
(2.64)

De maneira que o operador $A^{(+)}$ é definido como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})], \qquad (2.65)$$

e o operador $A^{(-)}$ pode ser obtido de forma análoga

$$A^{(-)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_p^{(-)}V + \frac{1}{a}[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})].$$
 (2.66)

Analisando as expressões obtidas para os operadores $A^{(+)} e A^{(-)}$ é possível demonstrar que a condição para garantir a estabilidade variacional é satisfeita para qualquer valor do parâmetro *a*, desde que os elementos de matriz envolvam apenas funções quadrado integrável. No entanto, surge um problema ao calcular os elementos de matriz do operador

$$\frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right],\tag{2.67}$$

pois este contém o operador energia cinética associado à partícula incidente no contínuo (T_{N+1}) , o qual envolve funções do contínuo e, consequentemente, \hat{H} já não é mais hermitiano. Logo, a estabilidade variacional não é garantida. Este problema pode ser contornado impondo que os elementos de matriz escritos como:

$$\langle \Psi_n^{(-)} | \frac{1}{a} \left[\hat{H} - \frac{a}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right] | \Psi_m^{(+)} \rangle,$$
 (2.68)

sejam nulos quando considerado funções que não são quadrado integráveis. Para o espalhamento de pósitrons, esta condição é satisfeita quando a = 1, e a estabilidade variacional é garantida.

De forma análoga ao procedimento desenvolvido para o espalhamento por um potencial, as funções $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(-)}|$ são expandidas em uma base conhecida $\{|\chi_m\rangle\}$ e a condição para que a amplitude de espalhamento seja estacionária é imposta, e, assim, obtém-se uma expressão para a amplitude de espalhamento, no referencial da molécula, utilizando o método SMC:

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \left\langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \right\rangle (d^{-1})_{mn} \left\langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \right\rangle, \qquad (2.69)$$

onde os elementos de d_{mn} são dados pela equação (2.43), mas agora $A^{(+)}$ é dado por:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + [\hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})].$$
(2.70)

Utilizando a definição do operador de projeção nos canais fechados Q, Q = 1 - P, e as identidades $P^2 = P$ e $[\hat{H}_0, P] = 0$, o último termo do lado direito na equação (2.70) pode ser reescrito como:

$$\hat{H} - \frac{1}{2}(\hat{H}P + P\hat{H}) = (P + Q)\hat{H}(P + Q) - \frac{1}{2}[(P + Q)\hat{H}P + P\hat{H}(P + Q)]$$
$$= Q\hat{H}Q - \frac{1}{2}(PVQ + QVP).$$
(2.71)

E também pode ser escrito na forma:

$$\frac{1}{2}(PV + VP) = \frac{1}{2}[PV(P + Q) + (P + Q)VP]$$
$$= PVP + \frac{1}{2}(PVQ + QVP).$$
(2.72)

Finalmente, combinando as equações (2.70), (2.71) e (2.72), obtém-se uma nova expressão para o operador $A^{(+)}$:

$$A^{(+)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_p^{(+)}V.$$
(2.73)

2.3.1 Aproximação estático-polarização

Devido à repulsão de Coulomb, quando o pósitron se aproxima do alvo molecular, os núcleos da molécula são repelidos e os elétrons atraídos, gerando um momento de dipolo induzido na molécula (figura 2.4). Portanto, ao determinar um conjunto base de funções $\{|\chi_m\rangle\}$ que será utilizado nos cálculos de espalhamento, para uma abordagem mais realista do problema, é necessário considerar estes efeitos de distorção da nuvem eletrônica. Utilizamos neste caso uma aproximação denominada estática mais polarização.



Figura 2.4: Representação pictórica dos efeitos de polarização devido à interação pósitronmolécula.

Nesta aproximação, são considerados o potencial estático (repulsivo) proveniente da interação entre o pósitron do contínuo com a nuvem eletrônica congelada e com os núcleos da molécula, e os efeitos de polarização da nuvem eletrônica (atrativo), os quais são incluídos por meio de excitações eletrônicas virtuais simples da molécula⁴.Uma vez que não há interação de troca entre o pósitron do contínuo e os elétrons da molécula, as excitações possuem spin total singleto ⁵. Deste modo, as funções de base usadas na expansão da função de onda de espalhamento são denominadas funções de configuração de estado (CSF's - do inglês *configuration state functions*), e são dadas por:

$$|\chi_{0m}\rangle = |\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \qquad (2.74)$$

$$|\chi_{rm}\rangle = |\phi_r\rangle \otimes |\phi_m\rangle \tag{2.75}$$

onde $|\Phi_0\rangle$ representa o estado fundamental do alvo molecular, $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e $|\phi_r\rangle$ representa uma excitação simples do alvo molecular ⁶.

Para o caso dos cálculos de acoplamento multicanal⁷, conforme a energia do pósitron incidente aumenta, os limiares de excitação eletrônica se tornam acessíveis no processo de espalhamento. Desta forma, os estados eletronicamente excitados passam a compor o espaço de canais aberto no operado de projeção P e, consequentemente, deixam de compor o espaço de canais fechados no operador Q. Estas excitações, agora compondo o espaço do operador P, são denominadas excitações reais.

 $^{^4 {\}rm São}$ ditas virtuais, pois são energeticamente inacessíveis.

⁵Admitindo que o alvo molecular possui simetria de spin singleto camada fechada.

⁶Orbital de buraco é o orbital ocupado de qual é retirado um elétron. O orbital desocupado que recebe um elétron é chamado orbital de partícula.

 $^{^7 {\}rm São}$ os cálculos que levam em consideração a excitação eletrônica

O produto de um estado (excitado ou fundamental) com um orbital de espalhamento gera uma configuração, onde esta pode ser definida pela combinação (orbital de buraco \rightarrow orbital de partícula) \otimes orbital de espalhamento. Na presente tese, para representar os orbitais de partícula e de espalhamento, foram empregados orbitais virtuais modificados (MVO's - do inglês *Modified Virtual Orbitals*) [65] para espalhamento elástico e orbitais virtuais melhorados (IVO's - do inglês *Improved Virtual Orbitals*) [66] para os cálculos de acoplamento multicanal. Um discussão mais detalhada sobre estes orbitais está no apêndice B.

2.4 Estado virtual, estado Ligado e mínimo de Ramsauer-Townsend

Durante o processo de espalhamento de pósitrons por alvos moleculares, podem ocorrer alguns fenômenos interessantes, como estado virtual, estado ligado e mínimo de Ramsauer-Townsend (RT).

Um estado virtual é caracterizado como um estado quase ligado entre o pósitron incidente e a molécula, com energias bem próximas de zero. Para estas energias, a seção de choque é dominada pela contribuição de l = 0 (onda s). Logo, pode-se avaliar a presença de um estado virtual por meio da análise da seção de choque desta onda. Neste caso a presença do estado virtual é indicada por grandes magnitudes na seção de choque integral. Entretanto, este comportamento da seção de choque integral também pode estar associado à presença de um estado ligado do pósitron com a molécula. Uma das formas para distinguir a formação de um estado ligado e um estado virtual é analisando o comportamento da autofase para a onda s. Considerando um caso ideal, quando a energia de incidência tende a zero, a seção de choque da onda s vai para infinito e a autofase vai a $\pi/2$ para um estado virtual e π para um estado ligado (figura 2.5).



Figura 2.5: Comportamento da autofase da onda s. A curva 1 está associada a um potencial que não suporta um estado ligado e a curva 2 está associada a um potencial que suporta um estado ligado (imagem retirada da referência [63]).

Pode-se também definir o comprimento de espalhamento (do inglês - *scattering length*) [67], em unidades atômicas,

$$SL = -\lim_{k \to 0} \frac{1}{k} \tan[\delta_0(k)], \qquad (2.76)$$

que depende da tangente da autofase para valores de energia que se aproximam de zero. Para um potencial atrativo suficientemente forte, o comprimento de espalhamento é positivo (SL > 0), indicando a formação de um estado ligado, e um comprimento de espalhamento negativo (SL < 0) indica a formação de um estado virtual (figura 2.6).



Figura 2.6: Representação pictórica do comprimento de espalhamento para dois potenciais atrativos. Na figura (a) o potencial é capaz de produzir a formação de um estado virtual e na figura (b) o potencial é capaz de produzir a formação de um estado ligado (imagem retirada da referência [63]).

Também é possível estimar um valor para o comprimento de espalhamento (SL_{MERT}) utilizando o (MERT) (do inglês - **modified effective range theory**) [68],

$$\tan \delta_0(k) = -\lim_{k \to 0} SL_{MERT} \ k \left[1 + \left(\frac{4\alpha}{3}\right) k^2 \ln k \right] - \left(\frac{\pi \alpha}{3} k^2\right), \tag{2.77}$$

onde α corresponde a polarizabilidade do alvo molecular. Ainda, seguindo o precedimento descrito na ref. [8], pode-se calcular a energia ε_0 do estado ligado, em unidades atômicas, dada por:

$$\varepsilon_0 = -\frac{\kappa^2}{2},\tag{2.78}$$

onde $\kappa \neq 1/SL$.

Outro fenômeno que pode ser observado no processo de espalhamento em baixas energias é o mínimo de Ramsauer-Towsend. Este efeito ocorre quando a seção de choque vai à zero (tende a zero), dito que o pósitron incidente não é espalhado. Para compreender melhor, recorre-se à expressão para a seção de choque integral obtida no método das ondas parciais (discutida com mais riqueza de detalhes no apêndice B), para o espalhamento por um potencial central

$$\sigma(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k), \qquad (2.79)$$

onde δ_l é a autofase associada a onda l. No caso de baixas energias, como já dito anteriormente, a seção de choque é dominada pela onda s (l = 0). Logo, deve-se analisar para δ_0 . Para potenciais atrativos tem-se $\delta_0 > 0$, e para potenciais repulsivos $\delta_0 < 0$. Durante o processo de colisão de pósitrons com alvos moleculares, o potencial resultante pode ser atrativo, repulsivo ou ainda, em uma dada energia, passar de atrativo para repulsivo, e assim tem-se $\sin^2 \delta_l = 0$ e a contribuição desta onda parcial será nula $(\sigma_l = 0)$, caracterizando o mínimo de Ramsauer-Townsend.

2.5 Acoplamento multicanal

Nos cálculos considerando o acoplamento multicanal é necessário incluir os estados possíveis para o alvo molecular, além do canal elástico. Portanto, é necessário estabelecer quais e quantos canais serão incluídos no operador de projeção P (equação 2.55). A escolha de quais canais estão acessíveis é determinada por meio do limiar de excitação dos estados envolvidos em um determinado processo de colisão. Entretanto, em sistemas atômicos e moleculares, o número de estados excitados pode ser muito grande e, assim, impossibilitar a realização desses cálculos devido à limitação computacional relacionada ao número de canais que podem estar envolvidos.

Uma proposta buscando contornar a dificuldade descrita acima foi elaborada ainda

no final dos anos 60 [66], conhecida como IVO⁸ (do inglês - Improved Virtual Orbitals). Nesta metodologia, cada estado eletrônico é gerado por uma única excitação, para a qual o orbital ocupado e o orbital desocupado devem ser especificados já no início do cálculo, o que consiste em uma das principais dificuldades no uso deste método. No início dos anos 2000 uma nova aproximação buscando descrever os estados do alvo molecular nos cálculos de espalhamento foi proposta, tal metodologia é conhecida como CIS (do inglês - configuration interaction with single excitations) [58], e consiste em utilizar os cálculos de interação de configuração na descrição de estados excitados, considerando apenas excitações simples do alvo. Esta aproximação já foi utilizada no estudo das moléculas de N_2 e CO [56, 58], onde os autores apresentam a função de onda de espalhamento escrita em termos de configurações, as quais, por sua vez, são escritas em termos de estados do alvo (HF e CIS). No entanto, mesmo nesta proposta, cada estado eletrônico do alvo ainda é descrito por uma única excitação, o que nos gera uma aproximação ao "mesmo nível" que a obtida com o método IVO. Como veremos adiante, estas aproximações geram descrições pobres dos estados, pois não levam em consideração o caráter multiconfiguracional da função de onda que os descrevem, e isso faz diferença na descrição do processo de espalhamento.

Tendo em vista o problema apresentado acima, no presente trabalho é proposta uma nova metodologia baseada na estratégia MOB-SCI [69], buscando incluir estes efeitos desconsiderados nas aproximações utilizadas anteriormente para o espalhamento de pósitrons por moléculas. O procedimento proposto no presente trabalho, de forma geral, consiste em obter um espectro de energias dos estados eletronicamente excitados utilizando um cálculo do tipo *Full-Single* CI (FSCI), o qual é um cálculo de interação de configurações completo (utilizando todo o espaço ativo) que envolve excitações simples do alvo. Com base nestes cálculos FSCI, um certo número de pares buraco-partícula, onde cada par corresponde a uma excitação simples (um determinante de Slater), é selecionado buscando a descrição de alguns dos primeiros estados eletronicamente excitados. Em seguida, esta nova base reduzida é utilizada para diagonalizar o operador Hamiltoniano do alvo e é gerado um novo conjunto de autovetores e autovalores na aproximação CIS.

Os orbitais envolvidos (buraco e partícula) são escolhidos de tal maneira que os autovalores de energia obtidos com o CIS sejam os mais próximos possível dos obtidos com o cálculos FSCI. A escolha de um conjunto específico de orbitais também depende do número e do tipo de estados a serem descritos. Para o caso dos cálculos eletronicamente excitados por impacto de pósitrons, apenas estados com simetria total de spin singleto serão considerados, pois, uma vez que não há interação de troca, os estados tripletos não são acessíveis ao sistema pósitron-molécula.

 $^{^{8}}$ Neste caso se refere ao método para gerar estados excitados, mas leva a mesma nomenclatura utilizada anteriormente para os orbitais IVO.

2.5.1 Full-Single CI

Dentro da aproximação de Hatree-Fock (apêndice A), a função de onda multieletrônica é descrita por um único determinante de Slater. Quando feito desta forma são desconsiderados os efeitos de correlação eletrônica, levando a uma energia eletrônica diferente da solução exata na aproximação de núcleos fixos. Vários métodos vêm sendo desenvolvidos ao passar do tempo buscando contornar este problema. Dentre eles, o método CI (do inglês - *Configuration Interaction*) é um dos mais utilizados. A ideia deste método consiste na diagonalização do Hamiltoniano de *N*-elétrons na base de *N*-funções eletrônicas. A função de onda, na aproximação de Born-Oppenheimer, é escrita como:

$$|\Phi_{CI}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a < b < c \\ r < s < t}} C_{abc}^{rst} |\Phi_{abc}^{rst}\rangle + \dots,$$
(2.80)

onde o primeiro termo corresponde ao determinante obtido com o método Hartree-Fock. Os demais termos são obtidos tomando Φ_0 como referência. Por exemplo, o segundo termo do lado direito é obtido por meio da excitação de um elétron do orbital ocupado *a* para o orbital desocupado *r*. No terceiro termo são retirados dois elétrons dos orbitais *a* e *b*, e então promovidos aos orbitais *r* e *s*. A mesma ideia se aplica aos demais termos na equação. A figura 2.7 apresenta uma representação pictórica da função de onda *Full*-CI, onde cada linha representa um spin-orbital.



FULL-CI

Figura 2.7: Representação pictórica da função de onda Full-CI.

A função de onda na equação (2.80) é conhecida na literatura como função de onda *Full*-CI, e esta é a função de onda de interação completa. Entretanto, para uma quantidade grande de orbitais, pode-se formar um conjunto muito grande de determinantes excitados, onde o número de determinantes excitados é dado pelo coeficiente binomial:

$$\left(\frac{\eta}{N}\right) = \frac{\eta!}{N!(\eta - N)!},\tag{2.81}$$

onde η é o número total de orbitais gerados pela base e N corresponde ao número de elétrons. O que se faz é truncar a função de onda *Full*-CI para um número de equações de interação de configuração que possa ser manejado. Uma das aproximações possíveis é truncar a função de onda nos termos que consideram somente as excitações simples, e a nova expansão é chamada de *Full* – *Single* CI (FSCI), dada por:

$$|\Phi_{SCI}\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle.$$
(2.82)

2.5.2 Pares buraco-partícula

Os pares buraco-partícula são selecionados analisando o coeficiente de cada uma das funções de configuração de estado que compõem a função de onda Full - Single CI, e o módulo quadrado dos coeficientes fornece o peso da contribuição de cada uma das excitações (buraco-partícula) na descrição de um determinado estado. Os coeficientes são obtidos por meio da diagonalização do Hamiltoniano do alvo na base de determinantes FSCI. Os pares que irão compor a construção do espaço de configurações utilizado nos cálculos CIS são escolhidos a partir de um valor mínimo de corte estabelecido para os coeficientes (figura 2.8).



Figura 2.8: Representação pictórica da função de onda CIS.

Capítulo 3

Espalhamento Elástico: Moléculas Polares e Estado Ligado em Moléculas Apolares

3.1 Espalhamento Elástico de Pósitrons pela Molécula de Acetona

Nesta seção serão apresentados os resultados para seções de choque de espalhamento elástico de pósitrons de baixa energia pela molécula de acetona (C_3H_6O), cuja estrutura está mostrada na figura 3.1. Esta é uma das moléculas mais simples que possui um grupo carbonila, amplamente usada em aplicações industriais como um agente na produção de cordite [70] e com importante papel na química como solvente [71]. A acetona tem sido usada como protótipo para o estudo da família das cetonas, com importantes estudos teóricos e experimentais do espectro de absorção [72–74] e sua relevância no meio interestelar, sendo a primeira molécula com 10 átomos detectada [75]. Em pessoas saudáveis, a acetona é produzida em menores quantidades a partir da oxidação dos ácidos graxos. Entretanto, em pacientes com diabetes, significativas quantidades de acetona podem ser detectadas em sua respiração [74] e, assim, possibilitando uma metodologia para diagnóstico [12].



Figura 3.1: Estrutura geométrica da acetona (gerada utilizando o MacMolPlt [15]).

Foram encontrados apenas três trabalhos com resultados experimentais para medidas da seção de choque total (TCS), feitos por Kimura e colaboradores [14], Zecca e colaboradores [13], e referências contidas. E importante salientar que os resultados mais recentes obtidos por Zecca e colaboradores [13] não concordam com os outros dois em baixas energias (abaixo de 2 eV). A acetona é uma molécula com momento de dipolo significativo ($\mu = 2,88D$) [76]. Estudos conduzidos por Danielson e co-autores [77] demonstraram que o momento de dipolo exerce papel essencial na formação do estado ligado pósitron-molécula, o qual é de grande importância no processo de aniquilação do pósitron em ambiente molecular [8, 78]. Estado ligado pósitron- C_3H_6O foi reportado teoricamente por Tachikawa e co-autores [79, 80] e experimentalmente por Danielson e colaboradores [77]. A despeito de todas as aplicações da acetona, não há nenhum estudo teórico de colisões de pósitron com esta molécula na literatura, como apontado em uma recente revisão realizada por Brunger e colaboradores [9]. Portanto, se faz de grande relevância o estudo teórico do espalhamento de pósitrons pela molécula de acetona para obter dados que podem ser utilizados na modelagem das interações e aplicações desta importante molécula, uma vez que há conflito entre os dados experimentais disponíveis na literatura.

A acetona pertence ao grupo C_{2v} , cujas representações irredutíveis são A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . A geometria de equilíbrio foi obtida utilizando o conjunto base TZV++(2d,1p) na aproximação de Møller-Plesset em segunda ordem, utilizando pacote GAMESS [81]. Os cálculos de espalhamento foram realizados na geometria otimizada utilizando o mesmo conjunto base. Vale ressaltar que a descrição do alvo para os cálculos de espalhamento é feita a nível Hatree-Fock. Em todos os cálculos foram empregados os orbitais virtuais modificados (*modified virtual orbitals*-MVO) obtidos para um cátion com carga +6. Estes orbitais foram utilizados para representar os orbitais de partícula e os orbitais de espalhamento na construção do espaço de configurações. O espaço de configurações foi construído considerando todos os orbitais ocupados (16) como orbitais de buraco, os 55 MVOs de mais baixa energia como orbitais de partícula e os orbitais de espalhamento são dados pela soma dos orbitais de buraco mais os orbitais de partícula (71). Como resultado, foram obtidos 17001 CSFs para a simetria A_1 , 14239 CSFs para a simetria A_2 , 16528 CSFs para a simetria B_1 , e 14664 CSFs para a simetria B_2 . No total foram empregadas 62432 configurações. A escolha do espaço de configurações foi feita incluindo o maior número de orbitais possível dentro do nossa capacidade computacional.

A molécula de C₃H₆O possui momento de dipolo elétrico, o qual foi calculado utilizando o método Hatree-Fock, e o valor obtido foi de 3,48 D, que é maior que o valor experimental de 2,89 D [76]. Esta discrepância está associado ao fato de que o método HF não recupera a correlação eletrônica do alvo molecular. Visando considerar os efeitos de longo alcance devido ao dipolo, o procedimento Born-closure [82] foi empregado. Como já discutido na seção B.3, os valores l_{SMC} são escolhidos de forma com que se obtenha boa concordância entre os resultados para as DCSs com e sem as correções devido ao dipolo. Os valores l_{SMC} escolhidos estão mostrados na tabela 3.1.

l_{SMC}	Energia (eV)
1	0,10 - 1,5
2	1,65 - 2,0
3	2,20 - 3,0
4	3,50 - 10

Tabela 3.1: Valores l_{SMC} utilizados no procedimento Born-closure.

A seção de choque integral da acetona, na aproximação estático troca mais polarização (SMC-ICS-SP), está na figura 3.2. Na mesma figura está exibida a decomposição por simetria conforme o grupo pontual da molécula. Comparando os resultados para simetrias A_1 (linha sólida azul com quadrados), A_2 (linha sólida vermelha com círculos), B_1 (linha sólida verde com diamantes), B_2 (linha sólida bordô com triângulos para baixo), notase que a maior contribuição na magnitude da ICS é da simetria totalmente simétrica, A₁. Adicionalmente, foram incluídos os resultados com correção de dipolo (SMC-ICS-SP+Born) na mesma figura, com o objetivo de comparação entre os resultados com e sem estas correções. Analisando os resultados obtidos nas aproximações SMC-ICS-SP e SMC-ICS-SP+Born, a diferença de magnitude entre os dois cálculos é notória, o que indica a importância de levar em conta os efeitos do momento de dipolo nos cálculos de espalhamento de pósitrons por esta molécula. A flecha vertical, também nesta figura, indica a energia de abertura do canal de formação do positrônio (E_{Ps}) , estimado em 2,91 eV utilizando a equação (1.1). O valor para o potencial de ionização utilizado foi 9,71 eV [83]. Para fins de comparação, também estimamos o valor para o potencial de ionização utilizando o método HF, onde o valor obtido foi 11,28 eV. Assim como comentado

anteriormente, a discrepância entre os valores experimental e calculado está associado ao fato de que o método HF não considera a correlação eletrônica do alvo. Vale salientar que o método SMC não inclui o canal de formação do positrônio. Logo, não é esperada boa concordância com os dados experimentais para energias acima de E_{Ps} [84].



Figura 3.2: Seção de choque integral (ICS) para o espalhamento de pósitrons pela molécula de acetona, calculada na aproximação SP (linha tracejada preta). Decomposição por simetria da SMC-ICS-SP de acordo com o grupo de simetria C_{2v} . Adicionalmente, ICS com correções devido ao dipolo elétrico, SMC-ICS-SP+Born (linha verde claro cheia). A flecha vertical indica a energia de abertura do canal do positrônio (E_{Ps}), estimada em 2,91 eV.

A figura 3.3 mostra os resultados obtidos para seção de choque integral elástica sem (SMC-ICS-SP) e com correções de dipolo (SMC-ICS-SP+Born), juntamente com os resultados experimentais para TCS disponíveis na literatura [13, 14]. É possível notar que os dados reportados por Zecca e coautores [13] apresentam comportamento similar aos resultados SMC-ICS-SP e SMC-ICS-SP+Born, mas consideravelmente abaixo dos dados que incluem correções devido ao dipolo. Os valores experimentais obtidos por Kimura e colaboradores [14] e Hamada e colaboradores [13], por outro lado, apresentam discrepância em relação aos resultados teóricos para energias abaixo de 2 eV, mesmo que todos os dados tendam a concordar acima desta energia. Isto é particularmente notável, pois ocorre abaixo do limiar de formação do positrônio e, em baixas energias, a seção de choque total é essencialmente elástica.



Figura 3.3: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de acetona na aproximação SP (linha preta tracejada) e na aproximação SP+Born (linha verde claro cheia). Os resultados teóricos são comparados com os dados por Hamada *et al.* [17] (círculos magenta), Kimura *et al.* [16] (diamantes laranja), e Zecca *et al.* [17] (triângulo verde para direita). A flecha vertical indica o limiar de abertura do canal de formação do positrônio (E_{Ps}), que está estimado em 2,91 eV.

De acordo com Kimura e coautores [14], a pequena magnitude na TCS apresentada por seus dados está associado à presença do átomo de Oxigênio (O) na molécula de acetona. A distribuição eletrônica em torno dos átomos de Hidrogênio é reduzida devido a forte eletroafinidade do átomo de O, e, assim, criando um íon mais positivo. Consequentemente, esta característica pode reduzir os eventos de espalhamento para o pósitron incidente, resultando em uma pequena TCS. Entretanto, os resultados teóricos tendem a concordar com os dados obtidos por Zecca e coautores [13], que reportaram, em um trabalho mais recente, que a discrepância em magnitude entre os resultados experimentais para as TCSs pode ser explicada pela diferença na resolução angular dos diferentes equipamentos utilizados para realizar as medidas. Os dados experimentais para TCS não consideraram informação acurada em ângulos menores que um certo θ_s . Isto se dá devido à perda de resolução do aparato experimental em ângulos muito próximos de zero. Como um efeito, as TCSs medidas apresentam valores menores que os reais, como apontado por Sullivan e colaboradores [85]. Logo, as diferenças observadas entre a ICS teórica e as TCSs experimentais podem ser atribuídas a esta limitação experimental.

Seguindo o procedimento descrito por Brunger e colaboradores [9], foram realizadas correções para as dados experimentais medidos por Zecca e colaboradores [13], baseadas

nos resultados teóricos SMC-SP+Born. Utilizando as DCSs calculadas e a resolução angular do aparato experimental, a seção de choque corrigida é obtida utilizando a equação:

$$\sigma_{corr} = 2\pi \int_0^{\theta_s^{lt}} (DCS_{SMC-SP+Born}) \sin \theta d\theta, \qquad (3.1)$$

onde o ângulo θ_s^{lt} está associado à discriminação angular do aparato experimental e varia com a energia, o maior θ_s^{lt} corresponde à menor energia do pósitron incidente. Neste procedimento, a seção de choque diferencial, a qual nos dá informação em relação à distribuição angular do espalhamento, é integrada de 0 até θ_s^{lt} e, assim, pode-se recuperar a informação perdida devido à perda angular do aparelho. A seção de choque corrigida (σ_{corr}) foi adicionada aos dados experimentais em energias de 0,5 eV, 1 eV, 1,65 eV, 2,20 eV e 2,75 eV, e os valores para θ_s^{lt} foram 25°, 17°,7°, 13,51°, 11,67° e 10,42°, respectivamente. Os resultados obtidos também estão na figura 3.3 (TCS-Zecca *et al.* - corrigida), e mostram excelente concordância com os dados as dados SMC-ICS-SP + Born. É importante ressaltar que o valor para o momento de dipolo utilizado nos cálculos é superestimado quando comparado ao valor experimental. Isto pode explicar em parte o motivo dos dados obtidos nos cálculos da ICS estarem acima dos dados experimentais da TCS. Contudo, isto não invalida o bom acordo entre os resultados teóricos e os dados experimentais corrigidos devido à resolução angular, pois os efeitos em utilizar um valor maior para o dipolo também são considerados nas correções.



Figura 3.4: Seção de choque diferencial (DCS) para o espalhamento elástico de pósitrons pela molécula de acetona em energias de 0,1 até 10 eV, calculada na aproximação SMC + Born.

Por fim, as seções de choque diferencias elásticas (DCSs) são apresentadas na figura 3.4 com as correções de dipolo em energias de 0,1 eV, 0,5 eV, 1 eV, 2 eV, 5 eV e 10 eV. Analisando as oscilações apresentadas pelas DCSs, pode-se observar qual onda parcial contribui de forma efetiva para o processo de espalhamento elástico em uma dada energia e estas oscilações são, por sua vez, associada aos padrões de onda no espalhamento. No regime de baixos ângulos as DCSs mostram forte comportamento associado ao dipolo. Contribuições da onda do tipo p são observadas em energias de 1 e 2 eV, do tipo d em 5 eV, e do tipo f muito sutil em 10 eV. Infelizmente, não há dados experimentais na literatura para serem comparados.

Estes resultados foram publicados na revista The Journal of Physical Chemistry A [86].

3.2 Espalhamento Elástico de Pósitrons pela Molécula de 1,1-Difluoroetileno

Os perfluorcarbonos (PFCs) têm sido considerados importantes e eficientes gases para plasmas de processamento em aplicações industriais. No entanto, estas moléculas apresentam alto potencial de aquecimento global, devido ao seu longo tempo de vida na atmosfera e alta absorção no infravermelho [87]. A molécula de 1,1-Difluoroetileno $(C_2H_2F_2)$, cuja estrutura está na figura 3.5, tem sido proposta como um candidato mais seguro para substituir os PFCs em aplicações na indústria [16].



Figura 3.5: Estrutura geométrica do 1,1-difluoroetileno (gerada utilizando o MacMol-Plt [15]).

Na modelagem teórica de plasmas de processamento é, geralmente, requerido seções de choque relacionadas ao espalhamento de elétrons pela molécula em questão. Contudo, em um estudo conduzido por Nyffenegger-Pere e Coks [5], são utilizados feixes de pósitrons para obter informações importantes sobre plasmas de baixa temperatura, tais como temperatura dos elétrons e fração de ionização. Esse trabalho teve como foco o estudo do plasma de argônio (Ar), e os autores utilizaram diversas seções de choque da colisão pósitrons-Ar como parâmetros de entrada para o seu modelo. Uma vez que o modelo utilizado pelos autores pode ser estendido para outros gases, obter seções de choque para o espalhamento de pósitrons pela molécula de $C_2H_2F_2$ se apresenta de grande relevância, buscando gerar uma base de dados na modelagem das interações desta molécula, visando futuras aplicações industriais.

Em particular, há apenas um estudo da colisão de pósitrons com a molécula de $C_2H_2F_2$ disponível na literatura com resultados experimentais para seção de choque total, medidos por Makochekanwa e colaboradores [16]. Os autores reportaram seções de choque para o espalhamento de pósitrons e elétrons em energias de impacto até 1000 eV. A molécula de 1,1-Difluoroetileno possui natureza polar, com momento de dipolo elétrico e polarizibilidade calculados ao nível HF de 1,57 D e 3,77³, os quais estão em acordo razoável com os valores experimentais de $\mu = 1,38$ D e $\alpha = 5,01^3$ [16,88], respectivamente, e estes são importantes parâmetros no espalhamento de pósitrons por moléculas [77,78]. Os resultados teóricos obtidos na presente tese foram comparados aos resultados experimentais disponíveis. Adicionalmente, os dados teóricos para a molécula de 1,1-Difluoroetileno também foram comparados aos resultados teóricos e experimentais disponíveis na lite-

ratura para a molécula de etileno (C_2H_4) reportados por Bettega e colaboradores [24] e Sueoka e Mori [89].

Nestes cálculos, o conjunto base TZV++(2d,1p), como implementado no pacote computacional GAMESS [81], foi utilizado na descrição do alvo molecular e nos cálculos de espalhamento. A geometria do estado fundamental foi obtida empregando o método Møller-Plesset em segunda ordem. Buscando melhor descrição dos efeitos de polarização, duas funções do tipo s-(expoentes $0.04 \ e \ 0.01)$ e duas do tipo p-(expoentes $0.08 \ e \ 0.02)$ foram adicionadas no centro de massa da molécula. O espaço de configurações foi construído utilizando MVO's obtidos para um cátion de carga +6. Todos os orbitais ocupados (16) foram utilizados como orbitais de buraco e os 57 MVO's de mais baixa energia como orbitais de partícula. Os mesmos MVO's juntamente como os 16 orbitais ocupados foram utilizados como orbitais de espalhamento. A molécula de 1,1-Difluoroetileno pertence ao grupo pontual C_{2v} , o qual possui 4 representações irredutíveis: A₁, A₂, B₁ e B₂. Seguindo o procedimento descrito acima, foram obtidas 18961 CSF's para a simetria A₁, 18228 para a simetria B_1 , 15127 para a simetria B_2 e 14402 para a simetria A_2 , e assim gerando um total de 66718 CSF's. Buscando melhor descrição das interações de longo alcance devido ao dipolo elétrico, o procedimento Born-Closure [82] foi utilizado. Os valores de l_{SMC} estão na tabela 3.2.

l_{SMC}	Energia (eV)
1	0,1 - 0,9
2	1,0 - 1,9
3	2,5 - 3,5
4	4,0 - 6,0
5	6,5 - 10,0

Tabela 3.2: Valores l_{SMC} utilizados no procedimento Born-closure.

Na figura 3.6 estão apresentados os resultados para seção de choque integral do 1,1-Difluoroetileno, na aproximação estático mais polarização (ICS-SMC). A mesma figura inclui a decomposição por simetria conforme o grupo pontual C_{2v} , o qual possui 4 representações irredutíveis: A₁ (linha azul sólida com quadrados), A₂ (linha vermelha sólida com círculos), B₁ (linha verde sólida com diamantes) e B₂ (linha bordô sólida com triângulos para baixo). Além da decomposição por simetria, a figura 3.6 também mostra os resultados para ICS com correções devido ao dipolo elétrico (ICS-SMC-Born). Analisando a figura em questão, pode-se observar duas características interessantes: a contribuição dominante para a magnitude da ICS é dada pela simetria A₁ e a importância em considerar os efeitos do dipolo elétrico nas contas de espalhamento para este alvo molecular. A seta vertical indica o limiar de formação do positrônio (E_{Ps}) , estimado em 3,49 eV utilizando a equação (1.1), onde o valor experimental utilizado para o IP foi 10,29 eV [90]. Para fins de comparação, também estimamos o valor para o potencial de ionização utilizando o método HF, onde o valor obtido foi 10,73 eV.



Figura 3.6: Seção de choque integral (ICS-SMC) para o espalhamento elástico de pósitrons pela molécula de 1,1-Difluoroetileno, obtida na aproximação SP (linha tracejada verde escuro). Decomposição por simetria conforme o grupo pontual do alvo molecular. Complementarmente, ICS incluindo correções devido ao dipolo elétrico permanente, ICS-SMC+Born (linha cheia verde claro). A flecha vertical indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,49 eV.

A figura 3.7 apresenta os dados obtidos para a seção de choque integral (ICS) com e sem Born-closure, juntamente com os dados experimentais para TCS disponíveis na literatura [16]. Como mencionado anteriormente, o método SMC não considera a formação do positrônio (Ps). Logo, não é esperado bom acordo entre os dados teóricos e os resultados experimentais para energias acima de 3,49 eV. Portanto, ao considerar energias abaixo deste limar é esperado melhor acordo entre os dados teóricos e experimentais, mas isto não é observado neste caso. Particularmente, apesar da molécula possuir momento de dipolo elétrico permanente, a seção de choque total (TCS) apresenta menor magnitude conforme a energia se aproxima de zero, e os dados teóricos mostram comportamento oposto. Apesar dos nossos cálculos superestimarem o valor do dipolo elétrico, a tendência observada não é esperada. Um importante fator que pode estar associado a esta discrepância é o fato de que os dados experimentais para TCS reportados na literatura por Makochekanwa e colaboradores [16] não estão corrigidos devido à resolução angular do aparato experimental. Em outras palavras, os dados experimentais não consideram informações importantes a baixos ângulos e, consequentemente, os valores medidos para a TCS podem estar abaixo dos seus valores reais [85]. Isto é especialmente significativo para moléculas polares em baixas energias [91]. Por esta razão, neste trabalho foi estimado uma correção para os dados experimentais baseada nas discussões conduzidas nas refs. [92] e [93] e já utilizada em trabalhos prévios no nosso grupo de pesquisa [18]. Foram utilizadas as DCSs obtidas empregando o método SMC e a resolução angular do aparato experimental [92] para obter a correção da seção de choque total. Os valores estimados para a correção foram adicionados aos valores da TCS para as energias de 1 e 1,9 eV. Os resultados corrigidos também estão na figura 3.7, nomeados como corrigidos, e apresentam muito bom acordo qualitativo com dados obtidos para seção de choque integral empregando o método SMC e incluindo correções devido ao dipolo elétrico (ICS-SMC+Born). Portanto, é perceptível a importância das correções devido à perda angular do aparato experimental no processo de colisão pósitron- $C_2H_2F_2$.



Figura 3.7: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de 1,1-Difluoroetileno. Os círculos azuis são os dados experimentais reportados por Makochekanwa e colaboradores [16]. A linha tracejada verde escuro e a linha cheia verde claro são os resultados obtido empregando o método SMC com e sem a inclusão do Born-closure, respectivamente. O limiar de formação do positrônio está indicado pela flecha vertical (E_{Ps}) . Com finalidade de comparação, também foram incluídos os dados experimentais para TCS (diamante magenta) medidos por Sueoka e Mori [89] para o etileno. Resultados para ICS (linha marrom traço-ponto-ponto) calculados com o método SMC e medidas experimentais para TCS (triângulo ciano para cima), ambos para a molécula de C₂H₄, reportados por Bettega e colaboradores [24].

Para efeitos de comparação, também foram incluídos na figura 3.7 os dados para o etileno (C_2H_4) reportados por Bettega e colaboradores [24] e por Sueoka e Mori [89]. Em geral, a presente ICS+Born exibe o mesmo comportamento destes dados (experimental e teórico) reportados para a molécula de etileno. No entanto, a magnitude da seção de choque do etileno é menor que os resultados ICS+Born. Este comportamento é esperado, pois a molécula de C_2H_4 é menor e também não possui natureza polar, como no caso da molécula de 1,1-Difluroetileno. Contudo, os cálculos SMC-ICS, os quais correspondem aos dados que não incluem correções devido ao dipolo, apresentam magnitude menor que os dados teóricos e ambos os dados experimentais para o C_2H_4 . Antes de analisar este comportamento, é importante notar a similaridade entre os dados experimentais de Sueoka e Mori para o etileno e os dados obtidos por Makochekanwa e colaboradores para o 1,1-Difluroetileno. Visto que a molécula de $C_2H_2F_2$ é maior que a molécula de C_2H_4 e devido à presença do dipolo elétrico permanente, a similaridade comentada anteriormente não é esperada. Além disso, os dados mais recentes para o etileno [24] apresentam maior magnitude do que os resultados relatados para o 1,1-Difluoroetileno. Buscando melhor entendimento destes resultados, estas questões serão tratadas separadamente.

A pequena magnitude observada nos cálculos ICS-SMC em comparação aos dados relatados por Bettega e colaboradores empregando o método SMC pode ser explicada pelo fato de que o potencial liquido total sentido pelo pósitron incidente resulta da combinação de um potencial estático repulsivo mais um potencial atrativo, que surge dos efeitos de polarização da nuvem eletrônica do alvo molecular. Por exemplo, é conhecido da literatura que o potencial atrativo para a molécula de C_2H_4 é suficientemente intenso para superar o potencial repulsivo e ser responsável pela formação de um estado virtual [24]. E isto pode explicar o fato da seção de choque apresentar crescimento abrupto à medida que a energia do pósitron incidente vai a zero. Em contraste, se o potencial atrativo não for intenso o suficiente, o potencial líquido sentido pela partícula incidente será fraco e, assim, resultando em uma ICS com pequena magnitude. Este pode ser o caso da molécula de $C_2H_2F_2$, particularmente devido à forte afinidade eletrônica dos átomos de flúor (F). Esta pode ser razão por qual ambos os dados experimentais relatados nas ref. [16] e [89] coincidem entre si em quase toda a grade de energia considerada. Infelizmente, não há medidas experimentais mais recentes de TCS para o 1,1-Difluoroetileno buscando observar se esta similaridade é devido à perda angular do aparato experimental.

O fato que os cálculos ICS-SMC para o $C_2H_2F_2$ apresentarem magnitude abaixo dos dados mais recentes para TCS do C_2H_4 [24] pode ser em razão dos dados teóricos considerarem apenas processos elásticos, enquanto os resultados experimentais consideram todos os processo, inclusive a formação do positrônio. Além disso, e mais importante, a influência da formação do estado virtual para a molécula de etileno se torna evidente devido à grande magnitude da ICS. Como esperado, quando os efeitos de longo alcance devido ao potencial do dipolo é considerado, a ICS para o $C_2H_2F_2$ se torna maior.

Finalmente, na figura 3.8 são apresentadas as seções de choque diferencial (DCSs) com o procedimento Born-closure para as energias de 0,1 eV, 0,5 eV, 1 eV, 1,9 eV, 5 eV e 10 eV. Devido à falta de dados (experimentais e/ou teóricos) para o $C_2H_2F_2$, os dados obtidos no presente trabalho foram comparados aos resultados teóricos SMC- C_2H_4 relatados por Bettega e colaboradores [24]. Ambas as DCSs exibem a mesma tendência, mas uma diferença notável pode ser observada em baixos ângulos de espalhamento e na posição dos mínimos para todas as energias. Nas regiões de baixos ângulos os dados SMC+Born apresentam maiores magnitudes. Esta característica pode ser atribuída ao fato de que o processo de espalhamento é dominado pela contribuição do dipolo elétrico permanente na molécula de 1,1-Difluroetileno. Também é possível observar qual onda parcial tem maior contribuição no processo de espalhamento analisando as oscilações das DCSs. A DCS em 1 eV mostra um mínimo em torno de 78,2°, o qual desloca-se para ângulos de espalhamento mais baixos conforme a energia de impacto aumenta, sendo 61,1° em 1,9 eV; ambas as seções de choque apresentam domínio do padrão de onda p. Para energia de 5 eV, a DCS apresenta dois mínimos, um em 35,7° e o outro menos pronunciado em tordo de 142°, indicando domínio do padrão de onda d. Por fim, para energia de impacto de 10 eV, pode-se observar três mínimos, o primeiro em 29,25°, o outro perto de 110° e o último em torno de 150°, sugerindo caráter dominante da onda f.



Figura 3.8: DCS para a molécula de 1,1-Difluroetileno para energias de 0,1 até 10 eV, calculadas com o método SMC e incluindo Born-closure (SMC+Born). Também são mostradas as DCS de resultados prévios disponíveis na literatura para a molécula de etileno [24].

Estes resultados já foram publicados na revista The Journal of Physical Chemistry A [94].

3.3 Espalhamento Elásticos de Pósitrons pelas Moléculas de Tetracloroetileno e Trans-1,2-Dicloroetileno

Como comentado anteriormente, algumas das aplicações do pósitron é devido ao processo de aniquilação. Neste cenário, diversas realizações experimentais de medidas de taxa de aniquilação [26,95–97] tem sido feitas buscando um melhor entendimento em relação a este importante fenômeno. Teorias também foram desenvolvidas buscando este

objetivo, as quais indicam que se o pósitron é aprisionado no alvo molecular, por exemplo, em um estado ligado, a probabilidade de aniquilação aumenta rapidamente [8,78]. Como apontado por Gribakin e colaboradores [8], um estado ligado entre o alvo molecular e o pósitron tem importante papel no processo de aniquilação. É importante mencionar que a formação de um estado ligado pósitron-molécula foi observado para a colisão de pósitrons com as moléculas de aleno [18], benzeno [20] e pirazina [19] empregando o método SMC, e vale ressaltar que foi a primeira vez que este fenômeno foi observado em cálculos de espalhamento.

Com base no cenário discutido acima, foi escolhido realizar um estudo teórico do espalhamento de pósitrons pelas moléculas de tetracloroetileno (C_2Cl_4) e trans-1,2dicloroetileno ($C_2H_2Cl_2$), cujas estruturas geométricas estão na figura 3.9, os quais são bons protótipos para fazer cálculos sofisticados devido à ausência de dipolo elétrico permanente e sua estrutura simples. A formação do estado ligado para estas duas moléculas foi observado experimentalmente [21] e teoricamente para o C_2Cl_4 [99]. Além disso, estudos recentes mostraram que os efeitos de polarização tem papel crucial na modelagem teórica no processo de colisão pósitron-molécula [18, 19]. Portanto, o principal objetivo deste estudo é obter uma descrição teórica da formação do estado ligado do pósitron com um alvo molecular, empregando diversos esquemas de polarização. A inclusão dos efeitos de polarização foi feita expandindo a base de uma partícula, incluindo funções extras difusas, incluindo funções extras em centros sem carga e aumentando o espaço de configurações de (N + 1) partículas, como veremos em detalhes adiante. Vale ressaltar que este estudo não foi estendido aos isômeros da molécula de trans-1,2-dicloroetileno, pois nosso interesse está centrado no estudo de moléculas apolares.



Figura 3.9: Estrutura geométrica das moléculas de C_2Cl_4 (a) e $C_2H_2Cl_2$ (b) (geradas utilizando o MacMolPlt [15]).

3.3.1 Tetracloroetileno

O tetracloroetileno pertence ao grupo de abeliano D_{2h} , o qual possui oito representações irredutíveis: A_g , B_{1g} , B_{2g} , B_{3g} , A_u , B_{1u} , B_{2u} e B_{3u} . A geometria de equilíbrio foi obtida empregando a teoria de perturbação MP2 com o conjunto base TZV+(2d), como implementado no pacote computacional GAMESS [81]. Em todos os cálculos foram utilizados orbitais do tipo MVOs, com carga +6, com a finalidade de representar os orbitais de partícula e espalhamento. Todos os orbitais de valência (18) foram utilizados como orbitais de buraco.

Os cálculos de espalhamento foram inicialmente realizados com a mesma base utilizada na otimização de geometria. Então, 4 centros extras sem carga foram adicionados nos vértices de um retângulo de lados 1,35 e 2,34 Å (figura 3.10 (a)), mantendo a simetria molecular do alvo. Nestes centros foram colocadas uma função do tipo s com expoente 0,144 e uma função do tipo p com expoente 0,200 [18]. Também foram incluídos oito centros extras, como mostrado na figura 3.10 (b), com uma função do tipo s e uma do tipo p, com os mesmos expoentes utilizados anteriormente. Também foi utilizado uma combinação destes dois esquemas anteriores (figura 3.10 (c)), e assim totalizando 12 centros extras. Finalmente, o conjunto base original TZV+(2d) foi aumentado com uma função difusa do tipo p com expoente 0,0120750 e com uma função difusa do tipo d com expoente 0,0773750, centradas nos átomos de cloro. Os expoentes utilizados nas funções difusas foram obtidos dividindo o expoente mais difuso do conjunto base TZV+(2d) para o átomo de cloro por 4 [100], para evitar problemas numéricos.



Figura 3.10: Estrutura geométrica da molécula de tetracloroetileno com 4 (a), 8 (b) e 12 (c) centros extras (nomeados como G).

Foram feitos cálculos utilizando diversos esquemas de polarização, os quais diferem pelo uso de centros extras sem carga e o uso de funções difusas. Os esquemas chamados SP-1 até SP-8 usam uma quantidade diferente de orbitais de partícula e espalhamento, e do SP-3 até o SP-8 usam uma quantidade diferente de centros extras com funções adicionais do tipo *s* e do tipo *p*. Os cálculos chamados DIFF-1 até DIFF-3 utilizam uma quantidade diferente de orbitais de partícula e espalhamento, e também funções difusas adicionais. O número de centros extras, orbitais de partícula e espalhamento estão na tabela 3.3 e na figura 3.10. O número de orbitais de espalhamento é igual ao número de MVOs mais o número de orbitais ocupados. Devido ao alto custo computacional destes cálculos, foram calculadas as seções de choque integral (todas as representações irredutíveis) apenas para os esquemas de polarização SP-1, SP-2 e DIFF-1.

Como discutido anteriormente, a formação de um estado ligado ou de um estado virtual pode aumentar a probabilidade de aniquilação e, consequentemente, gerar altas taxas de aniquilação. Buscando investigar a presença de um estado virtual ou um estado ligado nos cálculos na presente tese, inicialmente apresentamos as seções de choque obtidas para a simetria A_g (figura 3.11), empregando todos os esquemas de polarização, para energias de incidência de 10^{-6} até 6 eV. Comparando as seções de choque, pode-se observar que todos os cálculos apresentam o mesmo comportamento qualitativo em termos de tendência, mas com diferenças significantes em termos de magnitude. Com base na figura 3.11 é possível observar que a inclusão de MVO's na construção do espaço de configurações e como orbitais de espalhamento aumenta notoriamente os valores numéricos das seções de choque para os esquemas SP-1 e SP-2, como reportado em trabalhos anteriores [18,20]. Por outro lado, os resultados sugerem que o uso de centros extras não muda de forma significativa a descrição dos efeitos de polarização, uma vez que a magnitude da seção de choque da componente \mathbf{A}_g empregando os esquemas SP-3, -4, -5, -6, -7 e -8 são muito similares as obtidas com os cálculos SP-1 e SP-2. Em relação à comparação das seções de choque obtidas com os esquemas de polarização SPs e DIFF's, uma proeminente diferença em termos de magnitude é observada. Outra característica interessante observável nesta figura é um crescimento abrupto quando a energia tende a valores muito baixos, a qual é observada em todos os cálculos considerados neste estudo e está associado à formação de um estado ligado ou de um estado virtual do pósitron com o alvo molecular.

Tabela 3.3: Esquema de polarização (Esquema), número de centros extras (CE), número de orbitais de partícula (NOPs) e o número de configurações utilizadas por simetria em cada esquema de polarização. O número de orbitais de espalhamento é igual ao número de NOPs mais o número de orbitais ocupados. Também é apresentado o número total de funções de configuração de estado utilizadas nos esquemas de polarização SP-1, SP-2 e DIFF-1.

Esquema	CE	NOPs	A_g	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_u	B_{1u}	B_{2u}	B_{3u}	Total
SP-1	0	47	9858	9784	8601	8656	8595	8665	9849	9790	73798
SP-2	0	72	19481	19375	16860	16958	16860	16962	19477	19377	145350
SP-3	4	47	9941	I	I	I	Ι	I	I	I	Ι
SP-4	4	72	19214	I	I	I	I	I	I	I	Ι
SP-5	∞	47	9862	I	I	I	Ι	I	I	I	Ι
SP-6	∞	72	19119	I	I	I	I	I	I	I	I
SP-7	12	47	9843	I	I	I	I	I	I	I	Ι
SP-8	12	72	18998	I	I	I	Ι	I	I	I	Ι
DIFF-1	0	47	6797	9735	8669	8714	8661	8718	9791	9744	73829
DIFF-2	0	72	18960	I	I	I	I	I	I	I	Ι
DIFF-3	0	62	21993	I	I	I	I	I	I	l	I



Figura 3.11: Componente A_g da seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de C_2Cl_4 , obtidas empregando todos os esquemas de polarização.

Buscando melhor entendimento do comportamento da seção de choque da componente A_q em baixas energias, também foi calculada a seção de choque para a onda-s (l = 0) e sua respectiva autofase empregando todos os esquemas de polarização considerados, e os resultados estão na figura 3.12. A principal característica que pode ser observada nesta figura é a presença de mínimos na seção de choque da onda-s (painel inferior), na mesma energia onde a autofase muda seu sinal, passando por zero, indicando que a interação pósitron-molécula muda de atrativa para repulsiva. O comportamento da seção de choque da onda-s e da autofase sugerem a presença de um mínimo como de Ramsauer-Townsend (RT), assim como explicado na seção 2.4. Comparando a posição em energia dos mínimos, é possível observar que estes movem-se para energias mais altas à medida que mais MVOs são adicionados ao espaço de configurações [101]. Para o cálculo utilizando a base de espalhamento mais simples SP-1, o mínimo está localizado em torno de 0,73 eV, e para o esquema SP-2, onde o espaço de configurações foi aumentado, o mínimo desloca-se para energias em torno de 0,93 eV. Este comportamento está associado ao fato de que quando os efeitos de polarização do alvo são melhores descritos, o potencial liquido sentido pelo pósitron incidente torna-se mais atrativo e o mínimo "vai" para energias mais altas, como observado nos cálculos SP-1 e SP-2. A inclusão de centros extras dá continuidade a este processo, e o mínimo desloca para 0,77 e 0,99 eV para SP-3 e SP-4,

respectivamente. Para SP-5 e SP-6 o mínimo está em localizado em torno de 0,78 e 0,97 eV, respectivamente. Para os esquemas SP-7 e SP-8, com mais quatro centros extras, o mínimo está localizado em torno de 0,80 e 1,01 eV, respectivamente. Os conjuntos base de espalhamento que incluem funções difusas, chamados DIFF-1, DIFF-2 e DIFF-3, deslocam consideravelmente o mínimo RT para a direita, o qual está localizado em 0,88, 1,03 e 1,08 eV, respectivamente. Então recomenda-se que o uso das funções difusas centradas nos átomos de cloro são uma chave para obter uma descrição apropriada dos efeitos de polarização no processo de espalhamento pósitron- C_2Cl_4 .



Figura 3.12: Seção de choque da onda-s (painel inferior) e autofase correspondente (painel superior) obtidas empregando todos os esquemas de polarização.

Como mencionado anteriormente, outra característica importante é um crescimento abrupto da seção de choque da componente A_g em baixas energias. Este aspecto pode estar associado a formação de um estado virtual ou de um estado ligado. Com o intuito de investigar a natureza deste rápido crescimento na seção de choque da A_g , foi calculado o comprimento de espalhamento (SL) utilizando a equação (2.76). Com propósito de comparação, também foi estimado o valor do comprimento de espalhamento (SL_{MERT}) utilizando o (MERT).

Foram obtidos valores negativos para SL e SL_{MERT} utilizando os esquemas de polarização SP-1, -2, -3, -4, -5, -6, -7, -8, DIFF-1 e DIFF-2, os quais estão associados com a formação de um estado virtual. Em particular, para o esquema DIFF-2 os valores obtidos para o comprimento de espalhamento foram -209,97 a₀ para SL e -209,98 a₀ para a aproximação SL_{MERT}. Adicionando mais CSFs no espaço de configurações, o estado virtual se torna um estado ligado para o cálculo DIFF-3, resultado suportado pelo valor positivo com grande módulo do comprimento de espalhamento, sendo SL igual a +4305,91 a₀ e SL_{MERT} igual a +4315,28 a₀. Este resultado é corroborado pelo comportamento da autofase, para o caso da energia indo à zero tende a π , como mostrado na figura 3.12, e por dados teóricos [99] e experimentais [21] disponíveis na literatura.

Utilizando a equação (2.78) é possível estimar a energia de ligação pósitron-molécula. O valor calculado foi de 0,7347 μ eV, o qual é pequeno em comparação ao valor experimental de 57 meV [21]. Como argumentado por Swann e colaboradores [102], a diferença quantitativa entre o valor teórico e o valor experimental para a energia de ligação pode ser explicada pela descrição pobre dos efeitos de correlação nos caculos SMC. Esta é uma clara indicação da dificuldade na descrição *ab-initio* dos efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por moléculas. Todos os resultados discutidos acima estão sumarizados na tabela 3.4.

Esquema	SL	$\mathrm{SL}_{\mathrm{MERT}}$	RT (eV)	$\epsilon_0 \; (\mu eV)$
SP-1	-5,94	-5,96	0,73	_
SP-2	-18,93	-18,95	0,93	_
SP-3	-6,28	-6,30	0,77	_
SP-4	-22,75	-22,77	0,99	_
SP-5	-7,09	-7,11	0,78	_
SP-6	-26,04	-26,06	$0,\!97$	_
SP-7	-6,93	-6,96	0,80	_
SP-8	-30,09	-30,11	1,01	_
DIFF-1	-9,64	-9,67	0,88	_
DIFF-2	-209,97	-209,98	1,03	_
DIFF-3	$+4305,\!91$	$+4315,\!28$	1,08	0,734

Tabela 3.4: Comprimento de espalhamento, SL (em unidades de a_0), SL_{MERT} (em unidades de a_0), mínimo de Ramsauer-Townsend (RT) e energia do estado ligado, ε_0 (μ eV), para cada esquema de polarização.

A seção de choque integral elástica para o tetracloroetileno está na figura 3.13. Como mencionado anteriormente, apenas para os esquemas SP-1, SP-2 e DIFF-1 que foram calculadas as ICS. Comparando os dados obtidos para a ICS, é possível observar um crescimento em magnitude do esquema SP-1 para os esquemas DIFF-1 e SP-2. A análise prévia para a simetria A_g indica que esta última fornece a melhor descrição dos efeitos de polarização entre estes três cálculos considerados nos cálculos da ICS. Infelizmente, até o momento não há resultados teóricos ou experimentais para a colisão de pósitrons com a molécula de tetracloroetileno disponíveis na literatura a fim de serem utilizados para comparação. Portanto, para fins comparativos, a figura 3.13 também inclui dados experimentais e teóricos para o etileno (C_2H_4) [24]. Ambas as curvas apresentam comportamento similar em termos de magnitude e tendência para energias abaixo de 1,0 eV, com os resultados para o C_2Cl_4 sendo maiores para energias acima de 1,0 eV, assim como esperado devido à diferença de tamanho entre as duas moléculas. Os dados teóricos obtidos no presente trabalho ainda estão abaixo dos dados experimentais para o etileno. As flechas verticais na figura 3.13 indicam a energia de formação do positrônio (E_{Ps}) , estimada utilizando a equação (1.1). O limiar de formação do positrônio para o C_2Cl_4 foi estimado em 2,7 eV, e o valor utilizado para IP foi 9,50 eV [90].



Figura 3.13: Seção de choque integral elástica para a colisão de pósitrons com a molécula de tetracloroetileno. SP-1 (linha preta ponto-traço), SP-2 (linha sólida vermelha) e DIFF-1 (linha marrom pontilhada). Com finalidade de comparação, também foram incluídos dados experimentais (diamante ciano) e teóricos (linha marrom traço-ponto-ponto) para o etileno [24]. As flechas verticais indicam os limitares de formação do positrônio para as moléculas de $C_2Cl_4 \in C_2H_4$ [24].

A figura 3.14 apresenta os resultados obtidos para decomposição por simetria da seção de choque integral, empregando os esquemas de polarização SP-1, -2 e DIFF-1, conforme o grupo pontual D_{2h} . As estruturas observadas em algumas simetrias (por exemplo, B_{ng} e B_{nu} , para n = 1, 2, 3) são devido aos efeitos de barreira de momento angular. É possível notar que a adição de MVOs na construção do espaço de configurações e o aumento do conjunto base TZV+(2d) com funções difusas aumenta a magnitude das ICS. Estudos disponíveis na literatura mostram que uma descrição adequada dos efeitos de barreira de momento angular tem papel importante para obter uma correta descrição da magnitude das ICS e, consequentemente, a correta descrição teórica do processo de colisão pósitron-molécula [103].



Figura 3.14: Decomposição por simetria da ICS elástica para o espalhamento de pósitrons pela molécula de C_2Cl_4 .

Por fim, na figura 3.15 estão os resultados para as seções de choque diferencial (DCSs) nas energias de 0,1, 0,5, 0,7, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 eV, obtidos empregando os esquemas de polarização SP-1, SP-2 e DIFF-1. Para fins de comparação, na mesma figura foram inclusos dados teóricos de DCSs para etileno [24]. As DCSs para o etileno apresentam a mesma tendência observada nos três cálculos considerados, mas com algumas diferenças em termos de magnitude. Apesar dos resultados obtidos para a ICS utilizando o esquema SP-2 apresentarem similaridade com os dados disponíveis para o C_2H_4 , o mesmo não é observado para as DCSs em 0,5, 1,0 e 5 eV. Particularmente, em 5 eV é observado um mínimo, indicando a influência da onda do tipo p. A presença de 1 e 2 mínimos se torna clara nas energias de 1,0 e 5,0 eV para ambos os sistemas, mas eles não concordam perfeitamente em posição ou magnitude.


Figura 3.15: DCSs para o espalhamento de pósitrons pela molécula de tetracloroetileno em energias de 0,1, 0,5, 0,7, 1, 2, 3, 4, 5 e 6 eV, calculadas empregando os esquemas de polarização SP-1, SP-2 e DIFF-1. Também são exibidas as DCSs disponíveis na literatura para a molécula de C_2H_4 [24].

Estes resultados já foram publicados na revista Chemical Physics [104].

3.3.2 trans-1,2-dicloroetileno

A molécula de trans-1,2-dicloroetileno pertence ao grupo abeliano C_{2h} , cujas quatro representações irredutíveis são: A_g , A_u , B_g e B_u . Os cálculos de espalhamento foram realizados com a geometria de equilíbrio utilizando a base TZV++(2d,1p), como implementado no pacote computacional GAMESS [81]. A geometria otimizada foi obtida utilizando a teoria de perturbação MP2 com a mesma base. Em todos os cálculos foram utilizados MVOs, gerados em um campo com carga +6, para representar os orbitais de partícula e espalhamento. Todos os orbitais ocupados (24) foram utilizados como orbitais de buraco.

Os cálculos de espalhamento foram inicialmente realizados utilizando o mesmo conjunto base usado na otimização de geometria. Também foram realizados cálculos utilizando a base TZV++(2d,1p) aumentada com funções extras difusas, uma do tipo p com expoente 0,0120750 e uma função do tipo d com expoente 0,0773750, centradas nos átomos de cloro. De forma análoga ao que foi feito no caso da molécula de tetracloroetileno, os expoentes das funções difusas foram obtidos dividindo o expoente mais difuso da base TZV++(2d,1p) por 4 [100].

Assim como feito para o tetracloroeileno, e como comentado anteriormente, para este sistema também foram realizados cálculos utilizando diversos esquemas de polarização buscando a descrição teórica de um estado ligado do pósitron com um alvo molecular. Logo, o foco inicial está centrado no estudo do comportamento da componente A_g . Uma vez que já foi realizado um estudo mais completo utilizando o C_2Cl_4 como protótipo para a descrição dos efeitos de polarização, os cálculos realizados para está molécula foram utilizando apenas cinco esquemas de polarização: SP-1, SP-2, SP-3, DIFF-1 e DIFF-2¹. Estes cálculos diferem-se entre si pelo número de orbitais de partícula na construção do espaço de configurações e pelo uso das funções difusas. O número de orbitais de espalhamento é dado pela soma do número de orbitais ocupados com os orbitais de partícula. O número de orbitais de partícula, número de configurações e o valor para o comprimento de espalhamento para cada um dos esquemas de polarização, calculado utilizando a equação (2.76), estão sumarizados na tabela 3.5.

Esquema	NOPs	A_g	${\rm SL}(a_0)$
SP-1	29	10239	-1,13
SP-2	39	16319	-6,41
SP-3	44	19687	-8,79
DIFF-1	29	10244	-1,81
DIFF-2	44	19384	-13,9

Tabela 3.5: Tabela com os detalhes dos testes iniciais realizados para a simetria A_g : Esquema, número de orbitais de partícula (NOPs), número de configurações e valor obtido para o comprimento de espalhamento SL (em unidades de a_0).

Analisando os dados sumarizados na tabela acima, é possível observar valores negativos para o comprimento de espalhamento em todos os cálculos realizados, indicando a presença de um estado virtual. O aumento do número de configurações e o aumento da base de uma partícula pela adição das funções difusas p e d no átomo cloro não trouxeram mudanças significativas no valor obtido para SL, o que é um indicativo da dificuldade na descrição *ab-initio* dos efeitos de polarização no espalhamento de pósitrons por moléculas.

¹O cálculo DIFF-2 para este alvo molecular é equivalente ao cálculo DIFF-3 na seção anterior, onde foram apresentados os resultados para a molécula de C_2Cl_4 .

Logo, há indícios de que mais testes com outras estratégias sejam necessários, buscando uma descrição apropriada dos efeitos de polarização para este sistema.

Devido ao alto custo computacional destes cálculos, a ICS foi calculada empregando epenas o esquema de polarização SP-2, e os resultados estão na figura 3.16. Até o momento não há dados teóricos ou experimentais para colisão de pósitrons com este sistema. Portanto, com intuito de comparação, na mesma figura também foram adicionados dados teóricos e experimentais para o etileno (C_2H_4) [24]. Bom acordo qualitativo pode ser observado entre o cálculo SP-2 e os dados da literatura. Os resultados obtidos no presente trabalho se apresentam ligeiramente abaixo dos dados da literatura para a TCS, este comportamento pode estar associado ao fato de que os cálculos consideram apenas o canal elástico. Entretanto, os resultados teóricos obtidos neste estudo ainda se apresentam abaixo dos dados teóricos para o C_2H_4 . A linha vertical indica a energia de abertura do canal do positrônio, estimada em 3,00 eV, onde o valor utilizado para a energia de ionização foi de 9,80 eV [90].



Figura 3.16: Seção de choque integral para o espalhamento de pósitrons pela molécula de trans-1,2-dicloroetileno, empregando o esquema de polarização SP-2 (linha preta traçoponto). Com finalidade de comparação, também foram incluídos dados experimentais (diamante ciano) e teóricos (linha marrom traço-ponto-ponto) para o etileno [24]. As flechas verticais indicam os limitares de formação do positrônio para as moléculas de $C_2H_2Cl_2$ e C_2H_4 [24].

A figura 3.17 mostra a seção de choque e a respectiva autofase para o cálculo SP-2. O comportamento da autofase corrobora com o resultado obtido para o comprimento de espalhamento, tendendo a $\pi/2$, e, assim, indicando que esta molécula suporta a existência de um estado virtual. Também pode ser observado, como no caso do tetracloroetileno, a troca de sinal da autofase na mesma posição em energia que ocorre o mínimo R-T, 0,84 eV.

É importante salientar que estes ainda são resultados preliminares deste estudo e mais cálculos ainda são necessários.



Figura 3.17: Seção de choque da onda-s e a respectiva autofase para o espalhamento de pósitrons por trans-1,2-dicloroetileno utilizando o esquema de polarização SP-2.

3.4 Conclusões

Em relação aos resultados obtidos para a ICS, com o Born-closure, no espalhamento elástico de pósitrons pela molécula de acetona, foi observado um bom acordo qualitativo com os dados mais recentes da literatura para TCS. As correções dos dados experimentais devido à resolução angular do aparato experimental mostram melhora no acordo quantitativo com os nossos dados teóricos. No que se refere aos dados para a molécula de 1,1-Difluoroetileno, as correções para a TCS melhoraram a concordância dos dados experimentais e os calculados no presente trabalho, mas mais estudos experimentais ainda são necessários. Também comparamos nossos resultados com os dados mais recentes para o etileno, e as diferenças nas estruturas afetam os resultados. Quanto aos resultados para a molécula de tetracloroetileno, foi possível observar a influência de diversos esquemas na descrição dos efeitos de polarização. Fenômenos interessantes foram observados: a formação de um estado ligado e a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend. Em relação aos dados obtidos para a molécula de trans-1,2-dicloroetileno, os esquemas testados não apresentaram mudanças significativas na descrição dos efeitos de polarização.

Capítulo 4

Espalhamento multicanal

4.1 Espalhamento Multicanal de Pósitrons pelas Moléculas de Hidrogênio e Etileno

Nesta seção serão apresentados os resultados para seções de choque elástica e eletronicamente inelástica para o espalhamento de pósitrons pelas moléculas de H₂ e C₂H₄. Os resultados foram obtidos por meio da aplicação do método SMC na implementação em que os estados excitados são descritos na aproximação CIS. É importante ressaltar que apenas o espaço de configurações utilizado na construção do espaço ativo utilizado que gera alguma descrição dos efeitos de polarização do alvo, os quais são de extrema importância para a obtenção de seções de choque (elástica e eletronicamente inelástica) que descrevem o processo de espalhamento de forma adequada [54].

Como comentado, nas metodologias adotadas anteriormente a este trabalho, os estados excitados são descritos por meio da aplicação do método IVO (do inglês - *improved virtual orbitals*) [66] e CIS (do inglês - *configuration interaction with silgle excitations*) com apenas um par buraco-partícula para cada estado considerado nos cálculos de espalhamento [56, 58]. Logo, em ambas as abordagens, cada estado excitado é descrito por apenas um único par composto por um orbital ocupado e um orbital desocupado. No entanto, esta aproximação (um único par buraco-partícula) leva a uma descrição pobre destes estados (como observado na ref. [56]), pois não leva em consideração o caráter multiconfiguracional da função de onda que os descrevem.

Tendo em mente o problema descrito acima, o objetivo deste trabalho é propor uma nova metodologia para a descrição dos estados do alvo no processo de espalhamento de pósitrons por moléculas, em qual os estados excitados são descritos por uma base mínima de determinantes de Slater com excitações simples. Esta metodologia consiste em uma adaptação do código CIS utilizado anteriormente, baseada na aproximação MOB-SCI, que agora permite a descrição de estados eletronicamente excitados utilizando mais de um único par buraco-partícula para cada estado considerado nos nossos cálculos de espalhamento. Portanto, nesta aproximação, o caráter multiconfiguracional da função de onda é considerado, assim melhorando a descrição do processo de espalhamento multicanal. Adicionalmente, o uso de mais pares buraco-partícula gera melhor descrição dos efeitos de polarização que, como comentado anteriormente, são de grande importância nos cálculos de espalhamento.

Ao considerar regimes de baixa energia, apenas o canal elástico é acessível ao sistema pósitron-molécula, e este processo sofre grande influência dos efeitos de polarização. À medida que energias de incidência mais altas são consideradas, o efeito do acoplamento multicanal também se torna importante no processo de espalhamento. Este efeito é caracterizado principalmente pela competição entre os canais, ou estados, energeticamente acessíveis ao alvo molecular. O número de canais que serão considerados nos cálculos depende da energia do pósitron incidente, dos limiares de excitação eletrônica e da densidade de estados do alvo molecular.

Para este estudo foram escolhidas as moléculas de hidrogênio (H_2) e etileno (C_2H_4) , cujas estruturas estão na figura 4.1. Estes sistemas foram escolhidos principalmente devido ao seu tamanho reduzido e estruturas simples, permitindo importantes testes da metodologia proposta neste trabalho.



Figura 4.1: Estrutura geométrica das moléculas de H_2 (a) e C_2H_4 (b) (geradas utilizando o MacMolPlt [15]).

4.1.1 Hidrogênio Molecular

O hidrogênio molecular (H_2) é a molécula mais abundante no universo. Este sistema também é de grande interesse como ponto inicial para testar novas abordagens metodológicas. Enquanto o espalhamento inelástico de elétrons pela molécula de H_2 é extensivamente estudado, o espalhamento inelástico de pósitrons por esta molécula ainda é algo pouco explorado. Isto pode ser consequência da grande complexidade na modelagem teórica destes processos.

No âmbito do método SMC, alguns trabalhos foram relatados na literatura para o estudo teórico da inclusão das interações inelásticas no processo de colisão pósitron- H_2 [55, 60]. No entanto, discrepância em relação aos dados experimentais e teóricos calculados

utilizando outros métodos foi observada. O que pode estar associado ao fato de que nestes cálculos do SMC não foram consideradas os efeitos de polarização da nuvem eletrônica [54, 60]. Logo, o principal objetivo deste estudo consiste em avaliar os efeitos da inclusão dos efeitos da excitação eletrônica e a inclusão dos efeitos de polarização, na aproximação CIS, nas seções de choque elástica e inelástica no espalhamento de pósitrons pela molécula de H_2 .

A molécula de H₂ pertence ao grupo pontual $D_{\infty h}$, mas os cálculos foram realizados no subgrupo D_{2h} . Os cálculos de energia de excitação vertical e de espalhamento foram feitos na geometria otimizada por meio da aplicação do método MP2, utilizando um conjunto base de Gaussianas-Cartesianas conforme a ref. [55]. Buscando representar os átomos de hidrogênio (H), foi utilizada uma base 6s, 6p, 6d. Adicionalmente, foram utilizadas mais 4 funções do tipo s e uma do tipo p no centro de massa da molécula (CM), com o intuito de melhorar a descrição dos efeitos de longo alcance devido ao dipolo de transição associado aos estados singletos opticamente ativos. É importante lembrar que apenas estados singletos são acessíveis no processo de colisão com pósitrons. Na tabela 4.1 estão os expoentes utilizados para o hidrogênio (H) e para as funções adicionais no centro de massa (CM).

Centro e tipo	Expoente		
H, 6s	48,4479,7,28346,1,65139,0,462447,0,145885,0,07		
Н, бр	4,5, 1,5, 0,5, 0,25, 0,125, 0,03125		
H, 6d	4,5, 1,5, 0,5, 0,25, 0,125, 0,03125		
CM, 4s	$0,25,\ 0,05,\ 0,01,\ 0,002$		
CM, 1p	0,8		

Tabela 4.1: Expoentes das funções do conjunto base de Gaussianas-Cartesianas para os átomos de hidrogênio (H) e para as funções centradas no centro de massa (CM).

Inicialmente, visando mapear os estados eletronicamente excitados do alvo, foi feito um cálculo do tipo FULL-SCI (FSCI), o que gerou um total de 126 estados excitados. Logo, como mencionado anteriormente, utilizar todos os estados gerados no cálculo FSCI é computacionalmenente inviável¹. Contudo, ao utilizar uma combinação específica de pares, é possível obter uma descrição razoável para os estados excitados selecionados.

Com base nos cálculos FSCI foram escolhidos os pares com maior contribuição na descrição dos dois estados excitados de mais baixa energia. Consideramos todos os pares

 $^{^{1}}$ Para o caso do espalhamento de elétrons, uma vez que o programa já está implementado na sua versão paralela, seria possível utilizar todos os 126 estados gerados nestes cálculos FSCI.

com coeficiente maior ou igual a 0,015, o que gerou três pares para o estado $B^1\Sigma_u^+$ e um par para o estado $E,F^1\Sigma_g^+$. A contribuição em porcentagem (%) de cada par buraco-partícula utilizado na construção do espaço de configurações está na tabela 4.2. Uma vez que cada par dará origem a pelo menos um estado excitado, no total serão gerados cinco estados, o fundamental e mais quatro excitados. Dentre estes cinco estados, três são chamados estados físicos, os quais são estados descritos com boa acurácia. Os demais estados são chamados pseudo estados, os quais são estados mal descritos.

Estado	Buraco-Partícula	Contribuição (%)
	$1 \rightarrow 67$	99,840
$\mathrm{B}^{1}\Sigma_{u}^{+}$	$1 \rightarrow 68$	0,028
	$1 \rightarrow 97$	0,059
$\mathrm{E},\mathrm{F}^{1}\Sigma_{q}^{+}$	$1 \rightarrow 2$	100

Tabela 4.2: Contribuição de cada par buraco-partícula (em %) na descrição dos dois estados excitados considerados nos cálculos de espalhamento.

Na tabela 4.3 estão os resultados para os limiares de abertura dos dois primeiros estados excitados (eV), obtidos por meio da aplicação das aproximações FSCI, CIS e IVO, juntamente com dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura [60, 62], e um acordo razoável é observado. Certa discrepância observada entre os dados calculados e experimentais pode ser porque os métodos empregados não recuperam a correlação eletrônica do alvo molecular.

Tabela 4.3: Resultados para as energias de excitação vertical (eV) obtidas com os cálculos FSCI, CIS e IVO para os dois estados considerados. Os resultados calculados foram comparados aos dados experimentais [60] e teóricos [62] reportados na literatura.

Simetria	FSCI	CIS	IVO	ref. [62]	Experimental [60]
$\mathrm{B}^{1}\Sigma_{u}^{+}$	12,74	12,74	12,74	12,71	11,19
${\rm E,F^1}\Sigma_g^+$	13,00	13,00	13,00	13,06	12,35

Os estados excitados obtidos com a aplicação da estratégia CIS compõem o espaço de canais acoplados acessíveis ao sistema pósitron-molécula e, assim, dando origem ao acoplamento até cinco canais. A nomenclatura utilizada para diferenciar os níveis de cálculo no presente trabalho foi Nch (N=1, 2, 3, 4, 5). Neste caso, N é igual a 1 para o caso de apenas o canal elástico estar energicamente acessível (1ch); por outro lado, para N igual a 2 o primeiro estado excitado está energeticamente acessível (2ch), além do canal elástico, e assim por diante até 5ch. Os canais se tornam abertos à medida que os limiares de excitação eletrônica se tornam energeticamente acessíveis. Na tabela 4.4 estão os valores de energia dos limiares de abertura associados a cada nível de acoplamento. Para N = 2 e 3 corresponde aos estados físicos e para N = 4 e 5 corresponde aos pseudoestados.

Tabela 4.4: Estratégia de acoplamento multicanal utilizada para a realização dos cálculos de excitação eletrônica da molécula de hidrogênio.

Nível de Acoplamento	Limiares de Abertura (eV)
N=2	12,74
N=3	13,00
N=4	15,45
N=5	44,72

A figura 4.2 mostra a seção de choque integral elástica com os 5 níveis de acoplamento considerados, juntamente com dados teórico para seção de choque elástica obtidos empregando os métodos CCC (do inglês - convergent close-coupling) [105] e SMC (SMC - SP) [106], e dados experimentais para a seção de choque total quase elástica medidos por Sullivan e colaboradores [38]. A principal característica observável é a formação de picos, particularmente no cálculo 1ch. Este comportamento está associado à pseudo ressonâncias que surgem ao considerar energias de impacto muito próximas aos limiares de abertura dos canais que ainda estão fechados. No entanto, vale ressaltar que este problema é contornado à medida que os canais são energeticamente acessíveis e a curva se suaviza. Outro comportamento interessante que pode ser observado nesta figura é um sistemático decréscimo da ICS à medida que os canais inelásticos se tornam energeticamente acessíveis. Este padrão apresentado pela ICS já foi observado para o caso do espalhamento de elétrons por moléculas [107], e está associado à perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos (estados excitados) à medida que estes se tornam acessíveis ao sistema, o que se deve à competição entre todos os estados que se tornam acessíveis para o alvo em uma determinada energia (este processo será discutido com maior riqueza de detalhes adiante). Para energias mais altas (>15 eV) pode ser observado uma melhora no acordo qualitativo e quantitativo em comparação aos dados experimentais e teóricos disponíveis na literatura a medida que os canais inelásticos se tornam acessíveis ao sistema. Logo, há forte indicativo da importância da inclusão dos efeitos do acoplamento multicanal na seção de choque elástica para as energias consideradas. No entanto, para baixas energias, pode ser observada certa discrepância entre os dados 1ch e os resultados teóricos da literatura. Isto indica que, para estas energias, a polarização vinda dos pares que compõem o espaço de canais acoplados ainda não é suficiente para uma descrição adequada destes efeitos.



Figura 4.2: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de pósitron por hidrogênio molecular, para energias de impacto de até 50 eV. Os resultados foram obtidos com 5 níveis de acoplamento: 1ch (linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 3ch (linha traço-traço verde), 4ch (linha traço-traço roxa) e 5ch (linha traço-ponto rosa). Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais (diamantes ciano) [38]. Os resultados também foram comparados aos dados teóricos da literatura obtidos com o método CCC [105] e na ref. [106]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica dos canais físicos.

A figura 4.3 apresenta os resultados obtidos para as DCSs elástica empregando os 5 níveis de acoplamento considerados. As DCSs são mostradas para energias de 12,8, 13,3, 17,5 e 49,0 eV. Analisando esta figura, se torna facilmente perceptível a diferença em magnitude, principalmente entre o cálculo 1ch, o cálculo mais simples realizado, e o cálculo 5ch, o qual corresponde ao cálculo mais elaborado. Estes resultados correspondem com o esperado, a diminuição da magnitude da seção de choque devido à perda de fluxo para os demais canais considerados no cálculo. O que também concorda com o que foi observado para a seção de choque integral elástica.



Figura 4.3: Seção de choque diferencial elástica para energias de 12,8, 13,3, 17,5 e 49,0 eV, calculada nos cinco níveis de acoplamento considerados.

Para um melhor entendimento do processo de diminuição das seções de choque diferencial e integral, vamos reescrever a seção de choque diferencial dada na equação (2.12) em termos das densidades de corrente de probabilidade incidente e espalhada², J_i e J_f , respectivamente:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma^{\tau}}{\mathrm{d}\Omega}(k,\theta,\phi) = \frac{|J_f^{\tau}|r^2\mathrm{d}\Omega}{|J_i|} = |f(k,\theta,\phi)|^2,\tag{4.1}$$

onde $r^2 d\Omega$ é uma área infinitesimal que as partículas espalhadas atravessam e τ corresponde a cada canal aberto. Lembrando que J satisfaz a equação da continuidade (conservação de probabilidade)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0, \qquad (4.2)$$

onde ρ é a densidade de probabilidade. Portanto, a magnitude da seção de choque diferencial de um dado canal τ está relacionado com o seu fluxo de probabilidade. Analisando a equação 4.1 é possível notar que ao aumentar o número de canais abertos, a probabilidade final para cada canal é menor e, consequentemente, a DCS respectiva apresenta menor magnitude. Para ilustrar quantitativamente este processo, vamos fazer analogia do fluxo

 $^{^2\}mathrm{A}$ seção de choque diferencial também pode ser definida, na condição assintótica, como o fluxo de partículas espalhada por uma superfície esférica, dividida pelo fluxo de partícula incidentes

de probabilidade com o fluxo de águas (figura 4.4). Ao aumentar o número de canais, o fluxo de água em cada canal diminui.



Figura 4.4: Representação pictórica da analogia do fluxo de água com o fluxo de probabilidade.

De forma geral, em comparação aos dados disponíveis na literatura para a ICS, podemos assumir que os resultados são melhorados a medida que mais canais são acessíveis ao sistema. Uma diminuição significativa na magnitude nas seções de choque integral e diferencial foi observada, o que se deve à competição entre todos os estados que se tornam acessíveis para o sistema pósitron-molécula em uma determinada energia.

Seção de choque para o estado $\mathbf{B}^1 \Sigma_u^+$

Partindo do conhecimento adquirido com os cálculos para as seções de choque elásticas, este trabalho também está centrado no estudo dos efeitos do acoplamento multicanal nas seções de choque integral e diferencial de excitação eletrônica do estado $B^1\Sigma_u^+$. Toda a parte fundamental de descrição do alvo molecular é a mesma detalhada na seção anterior. A nomenclatura utilizada para denominar os níveis de acoplamento também é a mesma utilizada anteriormente.

Na figura 4.5 é mostrada a ICS de excitação eletrônica para o estado $B^1\Sigma_u^+$, juntamente com dados teóricos obtidos com o método CCC (do inglês - *convergent closecoupling*) ³ [62] e dados experimentais [36] disponíveis na literatura. Assim como para

 $^{^{3}}$ Neste método a equação de Schrödinger é transformada em equações de canais acoplados para os elementos da matriz de transição, para a qual todas as observáveis, tais como seções de choque de várias transições, podem ser obtidas. Também é importante comentar que este método considera os efeitos de

a ICS elástica, para este caso também pode ser claramente observada a formação de estruturas devido à pseudo ressonâncias geradas pelos canais que ainda estão fechados. Também é possível observar o padrão de diminuição da seção de choque integral à medida que os canais eletrônicos se tornam energeticamente acessíveis, trazendo melhor acordo, em termos de tendência e magnitude, dos resultados obtidos no presente trabalho com os dados teóricos disponíveis na literatura calculados com o método CCC e com os dados experimentais medidos para a ICS de excitação eletrônica. Também é importante salientar que os dados apresentados para a ICS de excitação eletrônica neste trabalho não incluem correções de Born devido ao dipolo de transição. Comparando os presentes resultados obtidos neste trabalho com os dados prévios, sem correções de Born, relatados na literatura empregando o método SMC calculados por Arretche e colaboradores com o método SMC [60], pode ser observada mesma tendência, mas com discrepância em termos de magnitude. Em comparação aos dados da literatura empregando o método SMC e com a inclusão das correções devido ao dipolo de transição [60], certa discrepância pode ser observada em termos de magnitude e tendência, conforme a energia se afasta do limiar de excitação eletrônica. Outro ponto importante a ser mencionado é que o espaço de configurações em ambos os cálculos foi construído de forma distinta. Os cálculos de Arretche e colaboradores foram feitos com estados excitados gerados por meio da aplicação do método IVO, enquanto os nossos cálculos foram feitos com a estratégia CIS conforme os passos relatados acima. Este comportamento também pode estar associado ao fato de que nos cálculos realizados utilizando a aproximação CIS é considerada a descrição dos efeitos de polarização que vem dos pares que compõem o espaço de canais acoplados, o que é de fundamental importância para obter resultados mais coerentes para as seções de choque de excitação eletrônica [54]. De forma geral, assim como observado para os resultados para a seção de choque elástica, para a seção de choque inelástica também podemos argumentar que os resultados são melhorados a medida que os demais canais são acessíveis ao sistema, e uma diminuição significativa pode ser observada nas seções de choque integral e diferencial. Como comentado anteriormente de forma detalhada, este comportamento se deve a perda de fluxo devido à competição entre todos os estados que se tornam acessíveis para o sistema pósitron-molécula em uma determinada energia.

longo alcance do dipolo de transição.



Figura 4.5: Seção de choque de excitação eletrônica para o estado $B^1\Sigma_u^+$ no espalhamento de pósitron por hidrogênio molecular, para energias de impacto de até 50 eV. Os resultados foram obtidos com 4 níveis de acoplamento: 2ch (linha ponto-traço azul), 3ch (linha traço-traço verde), 4ch (linha traço-traço roxa) e 5ch (linha traço-ponto rosa). Os resultados foram comparados aos dados experimentais para o espalhamento de pósitrons pela molécula de hidrogênio (diamantes ciano) [36], dados teóricos calculados com o método CCC [62] e com dados teóricos calculados com o método SMC [60].As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica.

Para uma melhor comparação dos resultados obtidos no presente trabalho e os dados da literatura, a figura 4.6 apresenta a seção de choque integral, tal que, para cada intervalo de energia, consideramos o nível de acoplamento multicanal em qual todos os estados estão energeticamente acessíveis ao alvo molecular em uma dada energia (2ch - 5ch -CIS), juntamente com dados experimentais medidos por Sullivan e colaboradores [36] e teóricos empregando os métodos SMC [60] e CCC [62] disponíveis na literatura. Bom acordo qualitativo é observado em comparação aos dados experimentais e os dados teóricos obtidos com o método CCC. Por outro lado, certa discrepância é observada em comparação aos dados obtidos empregando o método SMC. Para fins de comparação, na mesma figura também foram adicionados os dados obtidos empregando o método IVO para a descrição dos estados excitados do alvo molecular (2ch - 3ch - IVO) considerando apenas os níveis de acoplamento em que todos os estados estão energeticamente acessíveis ao alvo molecular. Os cálculos empregando os métodos IVO e CIS apresentam tendência semelhante em baixas energias, mas com diferenças significativas em termos de magnitude para energias mais baixas. Este comportamento pode estar associado ao fato de que nos cálculos CIS os efeitos de polarização são descritos de forma mais adequada [54]. É importante ressaltar que os dados 2ch - 5ch - CIS e 2ch - 3ch - IVO não incluem correções de Born devido ao dipolo de transição.



Figura 4.6: Seção de choque de excitação eletrônica para o estado $B^1\Sigma^+_u$ no espalhamento de pósitron por hidrogênio molecular, obtidas empregando o método CIS (linha ponto traço-traço rosa), para energias de impacto de até 50 eV. Os resultados foram comparados aos dados experimentais para o espalhamento de pósitrons pela molécula de hidrogênio (diamantes ciano) [36], dados teóricos calculados com o método CCC [62] e com dados teóricos calculados com o método SMC [60]. Adicionalmente, com fins de comparação, também foram adicionados os dados obtidos empregando o método IVO (linha pontilhada verde).

A figura 4.7 apresenta os resultados obtidos para as seções de choque diferencial de excitação eletrônica para o estado $B^1\Sigma_u^+$, nas energias de 12,8, 26, 35 e 45 eV, juntamente com dados experimentais para o espalhamento de elétrons por moléculas medidos por Wrkich e colaboradores [108], e dados teóricos para o espalhamento de pósitrons calculados com o método CCC [62]. Assim como observado para a ICS, o padrão de decaimento das DCSs também pode ser claramente notado em todos os casos. Como comentado anteriormente, este comportamento está associado a perda de fluxo da seção de choque devido à competitividade entre todos os canais acessíveis ao sistema. Em comparação aos dados experimentais, bom acordo em termos de tendência e magnitude é observado para a energia de impacto de 17,5 eV. No entanto, por outro lado, para a energia de 30 eV é observado discrepância em magnitude para ângulos grandes (>70°), isto nos indica que ainda é necessário a inclusão de mais estados e, consequentemente, maior nível de acoplamento para esta energia. Comparando nossos dados aos dados teóricos obtidos com o método CCC é possível observar concordância em termos de tendência, mas com diferenças em magnitude para ângulos maiores, e esta divergência está é devido ao fato de ser necessário maior nível se acoplamento. Se faz de grande importância salientar que os nossos resultados não incluem as correções de Born devido às interações de longo alcance do dipolo de transição.



Figura 4.7: Seção de choque diferencia de excitação eletrônica para o estado $B^1\Sigma_u^+$ em energias de 12,8, 17,5, 30 e 45,0 eV, calculadas nos quatro níveis de acoplamento considerados. Também foram adicionados os resultados experimentais para o espalhamento de elétrons por moléculas medidos por Wrkich e colaboradores [108], e dados teóricos obtidos com o método CCC [62].

4.1.2 Etileno

O etileno é o menor alceno existente. Recentes estudos experimentais e teóricos para o espalhamento elástico de pósitrons pela molécula de C_2H_4 foram relatados na literatura [24]. Logo, uma vez que este sistema já vem sendo extensivamente estudado no âmbito de colisões elásticas, este trabalho também visa o estudo dos efeitos da excitação eletrônica no espalhamento de pósitrons por esta molécula. Outra característica importante está no fato de que os primeiros estados com simetria de spin singleto para este sistema diferem em mais de 25 meV, o que implica que medidas experimentais para a seção de choque de excitação eletrônica podem ser feitas [36].

Nestes cálculos, foi utilizado o mesmo conjunto base que na ref. [24]. Os cálculos de espalhamento e de excitação eletrônica foram realizados na geometria do estado fundamental, obtida por meio da aplicação do método MP2, com o mesmo conjunto base. Na tabela 4.5 estão os expoentes e coeficientes utilizados para os átomos de carbono (C) e na tabela 4.6 estão os expoentes e coeficientes para os átomos de hidrogênio (H). A nomenclatura utilizada na denominação dos níveis de acoplamento foi a mesma utilizada anteriormente no caso da molécula de H_2 .

Tipo	C (expoente)	C (coeficiente)
S	4232,610	0,006228
S	634,8820	634,8820
S	146,0970	0,231439
S	42,49740	0,789108
S	14,18920	0,791751
S	1,966600	0,321870
S	5,147700	1,000000
S	0,496200	1,000000
S	0,153300	1,000000
S	0,050000	1,000000
S	0,020000	1,000000
S	0,010000	1,000000
S	0,004000	1,000000
р	18,15570	0,039196
р	3,986400	0,244144
р	1,142900	0,816775
р	0,359400	1,000000
р	0,114600	1,000000
р	0,050000	1,000000
р	0,020000	1,000000
р	0,007000	1,000000
d	1,097000	1,000000
d	0,318000	1,000000
d	0,090000	1,000000

Tabela 4.5: Expoentes e coeficientes das funções do conjunto base para os átomos de carbono (C).

Tipo	H (expoente)	H (coeficiente)
S	33,865 00	0,025494
S	5,094790	0,190373
S	1,158790	0,852161
S	0,325840	1,000000
S	0,102741	1,000000
S	0,036000	1,000000
р	0,750000	1,000000
р	0,200000	1,000000

Tabela 4.6: Expoentes e coeficientes das funções do conjunto base para os átomos de hidrogênio (H).

Como feito anteriormente, o primeiro passo consistiu em obter o espectro de energias de excitação vertical empregando o método FSCI, e, assim, gerando 976 estados excitados. Com base nos resultados FSCI foram escolhidos os pares com coeficiente maior ou igual à 0,9 na descrição dos nove estados singleto de mais baixa energia, o que gerou um par buraco-partícula para cada estado considerado. A contribuição em percentagem (%) de cada par buraco-partícula utilizado na construção do espaço de configurações está na tabela 4.7. Logo, para estes cálculos, todos os estados gerados com a estratégia CIS são estados físicos e, consequentemente, todos os canais considerados também são canais físicos.

Estado	Buraco-Partícula	Contribuição (%)
$1^1\mathrm{B}_{3u}$	$8 \rightarrow 40$	99,94
$1^1\mathrm{B}_{1g}$	$8 \rightarrow 19$	82,56
$1^1\mathrm{B}_{1u}$	$8 \rightarrow 99$	99,86
$2^1 B_{1u}$	$8 \rightarrow 100$	97,46
$1^1\mathrm{B}_{2g}$	$8 \rightarrow 9$	98,62
$2^1 B_{3u}$	$8 \rightarrow 41$	99,98
$1^1 \mathbf{A}_u$	$8 \rightarrow 115$	99,98
$2^1 B_{1g}$	$8 \rightarrow 20$	84,02
3^1B_{3u}	$8 \rightarrow 42$	99,64

Tabela 4.7: Contribuição de cada par buraco-partícula (em %) na descrição dos nove estados excitados considerados nos cálculos de espalhamento.

Na tabela 4.8 estão os dados obtidos para as energias de excitação vertical, calculados por meio da aplicação dos métodos FSCI e CSI, juntamente com dados experimentais medidos por Wiberg e colaboradores [109]. Apesar da maior parte das energias obtidas para os limiares de abertura dos estados eletronicamente excitados apresentar bom acordo com os dados experimentais reportados na literatura, algumas inversões na ordem dos estados excitados também foi observada na comparação dos resultados FSCI e CIS, o que é devido ao espaço ativo truncado utilizado nos cálculos CIS. Este problema pode ser resolvido utilizando mais pares buraco-partícula na descrição destes estados, mas isto acarretaria maior custo computacional destes cálculos.

Simetria	FSCI	CIS	Experimental
$1^1\mathrm{B}_{3u}$	7,09	7,10	7,11
$1^1\mathrm{B}_{1g}$	7,67	8,30	7,60
$1^1 B_{1u}$	7,67	7,68	7,80
$2^1 B_{1u}$	8,06	8,15	8,01
$1^1\mathrm{B}_{2g}$	8,56	8,56	8,29
$2^1 B_{3u}$	8,74	8,74	8,62
$1^1 A_u$	8,82	8,83	-
$2^1 B_{1g}$	8,97	9,15	-
$3^1\mathbf{B}_{3u}$	9,02	9,01	9,34

Tabela 4.8: Resultados para as energias de excitação vertical (eV) obtidas com os cálculos FSCI e CIS para os dois estados considerados. Os resultados calculados foram comparados aos dados experimentais reportados por Wiberg *et al.* [109]

A figura 4.8 apresenta os dados obtidos para seção de choque integral elástica, empregando todos os níveis de acoplamento considerados neste trabalho. Infelizmente não há dados experimentais para seção de choque elástica disponíveis na literatura. Portanto, para fins comparativos, na mesma figura foram adicionados dados experimentais para TCS medidos por Bettega e colaboradores [24]. As principais características que podem ser observadas são a diminuição sistemática da seção de choque à medida que os canais eletrônicos se tornam energeticamente acessíveis e a formação de picos, o que se deve ao fato de considerar energias de incidência próximas aos limitares de excitação eletrônica, assim como esperado. Como salientado anteriormente, o principal efeito do acoplamento multicanal é permitir a perda de fluxo do canal elástico para os canais inelásticos e, assim, levar a ICS a valores menores. Ao comparar os dados obtidos no presente trabalho com os dados para TCS disponíveis na literatura, uma diferença considerável é observada em relação a todos os níveis de acoplamento considerados. Esta diferença pode estar associada ao fato de que a seção se choque total inclui todos os processos acessíveis ao sistema para uma dada energia e os presentes cálculos consideram apenas o canal elástico. Este efeito é potencializado ao considerar a diminuição da seção de choque devido ao efeito do acoplamento multicanal. Adicionalmente, nossos resultados também foram comparados aos dados calculados para a ICS empregando o método SMC reportados por Bettega e colaboradores [24]. Bom acordo em termos de magnitude e tendência em comparação a todos os níveis de acoplamento considerados foi observado.



Figura 4.8: Seção de choque integral elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C_2H_4 , para energias de impacto de até 30 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch (linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados experimentais para TCS (diamantes ciano) e teóricos para ICS (linha cheia verde escuro) reportados por Bettega e colaboradores [24]. As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica. A linha pontilhada indica a energia de formação do positrônio, estimada em 3,70 eV.

Na figura 4.9 estão apresentadas as seções de choque diferencial elástica considerando diversos níveis de acoplamento, com dados teóricos disponíveis na literatura [24]. As DCSs são mostradas para as energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Há diferença em magnitude entre os diferentes níveis de acoplamento, em particular entre os cálculos 1ch, o qual corresponde ao cálculo mais simples realizado, e os demais cálculos considerados. Assim como já foi observado para ICS, e conforme o esperado, há rápida diminuição da seção de choque à medida que os canais eletrônicos se tornam energeticamente acessíveis ao sistema pósitron molécula. Em relação aos dados teóricos disponíveis na literatura para comparação, os cálculos 1ch, 2ch, 4ch, 6ch, 8ch e 10ch apresentam a mesma tendência, mas com diferenças na posição dos mínimos.



Figura 4.9: Seção de choque diferencial elástica para o espalhamento de pósitron pela molécula de C_2H_4 , para energias de 7,5, 10, 17, 24 eV. Os resultados foram obtidos com 10 níveis de acoplamento: 1ch(linha cheia preta), 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha traço-traço laranja). Adicionalmente, foram incluídos dados teóricos calculados por Bettega e colaboradores (linha ponto-ponto marrom) [24].

Seção de choque para o estado 1^1B_{3u}

Além do estudo dos efeitos do acoplamento multicanal na seção de choque elástica, também há interesse no estudo dos efeitos do acoplamento multicanal na seção de choque integral para o estado $1^{1}B_{3u}$, pois é o estado singleto de mais baixa energia e é bem isolado dos demais. A descrição dos estados excitados do alvo é a mesma detalhada na seção anterior e a nomenclatura para denominar os níveis de acoplamento também é a mesma utilizada anteriormente.

Na figura 4.10 estão os dados obtidos para a seção de choque de excitação eletrônica do estado $1^{1}B_{3u}$. Assim como no caso do hidrogênio molecular, é importante ressaltar que este estado é permitido por dipolo. Contudo, nenhum dado apresentado aqui inclui as correções de Born devido ao dipolo de transição. Ao incluir estes efeitos, esperasse que as seções de choque adquiram valores numéricos maiores. Assim como nos casos anteriores, a diminuição na magnitude da ICS pode ser claramente observada a medida que os canais de excitação eletrônica se tornam energeticamente acessíveis ao sistema. Este comportamento já é esperado e pode ser atribuído à competição de fluxo entre todos os estados eletrônicos do alvo que são energeticamente acessíveis. Infelizmente, não há dados experimentais disponíveis na literatura para serem confrontados aos resultados obtidos no presente trabalho.



Figura 4.10: ICS de excitação eletrônica para o estado 1^1B_{3u} , em energias de impacto de até 30 eV. Os resultados foram obtidos com 9 níveis de acoplamento: 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha cheia laranja). As flechas verticais indicam os limiares de excitação eletrônica.

Na figura 4.11 estão os resultados calculados para as DCSs de excitação eletrônica do estado $1^{1}B_{3u}$, para energias 7,5, 10, 18 e 26 eV. Também foi investigado os efeitos do acoplamento multicanal nas seções de choque diferencial de excitação eletrônica do estado $1^{1}B_{3u}$. A fim de avaliar estes efeitos, comparamos os dados obtidos para as DCSs com os diversos níveis de acoplamento considerados. Analisando esta figura é possível observar que a medida que mais canais são considerados nos cálculos, um decréscimo notável na magnitude das DCSs ocorre. Este efeito é mais evidente ao comparar os cálculos 2ch e 10ch.



Figura 4.11: Seção de choque diferencial de excitação eletrônica para o estado 1^1B_{3u} , em energias 7,5, 10, 18 e 26 eV. Os resultados foram obtidos com 9 níveis de acoplamento: 2ch (linha ponto-traço azul), 4ch (linha traço-traço verde), 6ch (linha traço-traço roxa), 8ch (linha traço-ponto turquesa) e 10ch (linha cheia laranja).

4.1.3 Conclusões

De forma geral, os resultados obtidos reforçam a importância da inclusão dos efeitos de acoplamento multicanal, para obter resultados com melhor concordância com dados da literatura. Os principais efeitos observados são o decaimento das ICS à medida que os canais eletrônicos se tornam energeticamente acessíveis e a correção dos picos que surgem devido à instabilidade numérica.

Capítulo 5

Conclusão

Nesta tese foram apresentados resultados para as seções de choque do espalhamento de pósitrons por seis alvos moleculares diferentes. Os dados foram obtidos utilizando o método SMC (*Schwinger Multichannel Method*), na aproximação estático mais polarização. As moléculas foram: acetona, 1,1-difluoroetileno, tetracoloroetileno, trans-1,2-dicloroetileno, hidrogênio molecular e etileno, para as quais foram apresentadas as seções de choque integral e diferencial.

Inicialmente, foram apresentados os resultados para a seção de choque integral elástica para a molécula de acetona, obtida via método SMC, com as correções devido ao dipolo elétrico, os quais apresentaram bom acordo qualitativo e quantitativo com os dados experimentais obtidos por Zecca e colaboradores [13] para a seção de choque total em energias abaixo da formação do positrônio (Ps), o qual discorda dos dados obtidos por Kimura e colaboradores [14] e Hamada e colcaboradores [13]. As correções das medidas experimentais devido à resolução angular do aparato experimental mostraram um melhor acordo com os cálculos SMC-ICS-SP+Born. Com respeito aos resultados obtidos para as seções de choque diferenciais, pode ser observado comportamento associado com as ondas parciais p, d, e f. Seguindo, foram mostrados os resultados calculados para as seções de choque integral elástica para a molécula de 1,1-difluoroetileno. A comparação dos dados calculados com os resultados disponíveis na literatura para TCS (Total Cross Section) medidos por Makochekanwa e colaboradores [16] apresentou discrepância com os nossos cálculos, o que pode estar associado mais uma vez à resolução angular do aparato experimental. Buscando contornar este problema, empregamos as DCS (Differential Cross Section) calculadas com o método SMC para estimar uma correção para algumas energias abaixo da abertura do canal de formação do positrônio. Apesar destas correções melhorarem o acordo entre os dados teóricos e os dados experimentais, ainda são necessários novos estudos experimentais com este alvo molecular. Em relação as DCSs obtidas para a molécula de 1,1-difluoroetileno, foi possível observar um padrão de onda nas energias de 1, 1,9, e 3 eV; dois padrões de onda em 5 eV e três padrões de onda em 10 eV. Em seguida, foram mostrados os resultados obtidos para as seções de choque elástica do espalhamento de pósitrons pelas moléculas de tetracloroetileno e trans-1,2-dicloroetileno, utilizando diversos esquemas de polarização. Para cada uma destas moléculas, as seções de choque integral e diferencial foram comparadas com dados experimentais e teóricos para a molécula de etileno reportados por Bettega e colaboradores [24]. Bom acordo qualitativo foi obtido em ambos os casos ao comparar com os dados da literatura. Os testes realizados para o tetracloroetileno mostraram a presença de dois fenômenos interessantes, o mínimo de Ramsauer-Townsed e um estado ligado. Já para a molécula de trans-1,2-dicloroetileno, os cálculos realizados não apresentaram mudanças significativas na descrição dos efeitos de polarização e, assim, mostrando ser necessário mais cálculos utilizando outras estratégias.

Além dos resultados de espalhamento elástico de pósitrons, também foram apresentados nesta tese os resultados buscando investigar os efeitos do acoplamento multicanal nas seções de choque elástica e de excitação eletrônica para as moléculas de $H_2 e C_2 H_4$, no âmbito da estratégia CIS (*configuration interaction with single excitations*). Como esperado, uma diminuição apreciável na magnitude da seção de choque elástica e inelástica foi observado para ambas as moléculas. Particularmente, os resultados para a molécula de hidrogênio mostram bom acordo qualitativo e quantitativo com os resultados experimentais disponíveis na literatura [36, 38], principalmente em relação aos cálculos com maior nível de acoplamento. Em comparação aos dados teóricos obtidos empregando o método CCC (*convergent close-coupling*) [62], os resultados obtidos neste trabalho apresentam melhor acordo a medida que o maior nível de acoplamento é considerado. Portanto, os resultados obtidos nestes cálculos reforçam que a inclusão da excitação eletrônica é particularmente importante na modelagem teórica do processo de colisão.

De forma geral, com base nos resultados obtidos no presente trabalho, percebe-se a importância do estudo da inclusão dos efeitos de polarização nos cálculos de espalhamento de pósitrons por moléculas. No entanto, o alto custo computacional destes cálculos ainda é umas das principais dificuldades neste tipo de estudo. Do ponto de vista da excitação eletrônica, uma melhor descrição dos estados excitados utilizando mais pares buracopartícula na construção do espaço de configurações se mostrou de grande importância no estudo do processo de espalhamento. Contudo, para este caso o alto custo computacional também se mostra como uma das principais dificuldades encontradas. Logo, novas implementações computacionais são de suma importância para o avanço destes estudos.

REFERÊNCIAIS

- Dirac, P. A. M. On the Annihilation of Electrons and Protons. Proc. Cambridge Philos Soc, 26:361, (1930).
- [2] Anderson, C. D. The Positive Electron., Phys. Rev., 43:491 (1933).
- [3] Karwasz, G. P.; Zecca, A.; Brusa, R. S.; Pliszka, D. Application of positron annihilation techniques for semiconductor studies. J. Alloys Compd., 382:244 (2004).
- [4] Guessoum, N.; Ramaty, R.; Lingenfelter, R. E. Positron Annihilation in the Interstellar Medium., Astrophys. J., 378:491 (1991).
- [5] Nyffenegger-Pere, Y.; Coks, D. Plasma diagnostic opportunities from a positron beam. Eur. Phys. J. D, 74:6 (2020).
- [6] Jaini, S.; Dadachova, E. FDG for Therapy of Metabolically Active Tumors. Semin. in Nucl. Med., 42:185 (2012).
- [7] Phelps, M. E. Positron emission tomography provides molecular imaging of biological processes. Proc. Natl. Acad. Sci. U S A, 97:9226 (2000).
- [8] Gribakin, G. F.; Young, J. A.; Surko, C. M. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. *Rev. Mod. Phys.*, 82:2557 (2010).
- [9] Brunger, M. J.; Buckman, S. J.; Ratnavelu, K. Positron Scattering from Molecules: An Experimental Cross Section Compilation for Positron Transport Studies and Benchmarking Theory. J. Phys. Chem. Ref. Data, 46:023102 (2017).
- [10] Sanz, A. G.; Fuzz, M. C.; Muñoz, A.; Blanco, F.; Limão-Vieira, P.; Brunger, M. J.; Buckman, S. J.; García, G. Modelling low energy electron and positron tracks for biomedical applications. *Int. J. Radiat. Biol.*, 88:71 (2012).
- [11] Germano, J. S. E.; Lima, M. A. P. Schwinger multichannel method for positron-molecule scattering. *Phys. Rev. A*, 47:3976 (1993).

- [12] Manolis, A. The diagnostic potential of breath analysis. Clin. Chem., 29 (1983).
- [13] Zecca, A.; Chiari, L.; Trainotti, E.; Sarkar, A.; Bruger, M. J. Total Cross Section Measurements for Positron Scattering from Acetone. *PMC Phys. B*, 3:4 (2010).
- [14] Kimura, M.; Sueoka, O.; Hamada, A.; Itikawa, Y. A Comparative Study of Electron-and Positron-Polyatomic Molecule Scattering. Adv. Chem. Phys., 111:537 (2000).
- [15] Bode, B. M.; Gordon, M. S. Macmolplt: a graphical user interface for GA-MESS J. Mol. Graph. Model., 16:133 (1998).
- [16] Makochekanwa, C.; Kato, H.; Hoshino, M.; Bettega, M. H. F.; Lima, M. A. P.; Sueoka, O.; Tanaka, H. Electron and positron scattering from 1,1-C₂H₂F₂. J. Chem. Phys., 126:164309 (2007).
- [17] Graves, V.; Gorfinkiel, J. R-matrix calculations for elastic electron and positron scattering from pyrazine: effect of the polarization description. *Eur. Phys. J. D*, 76:43 (2020).
- [18] Barbosa, A. S.; Sanchez, S. d'A.; Bettega, M. H. F. Bound state in positron scattering by allene. *Phys. Rev. A*, 96:062706 (2017).
- [19] Moreira, G. M.; Bettega, M. H. F. Elastic Scattering of Slow Positrons by Pyrazine. J. Phys. Chem. A, 123:9132 (2019).
- [20] Barbosa, A. S.; Blanco, F.; García, G.; and Bettega, M. H. F. Theoretical study on positron scattering by benzene over a broad energy range. *Phys. Rev. A*, 100:042705 (2019).
- [21] Natisin, M. R.; Danielson, J. R.; Gribakin, G. F.; Swann, A. R.; Surko, C. M. Vibrational Feshbach Resonances Mediated by Nondipole Positron-Molecule Interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 119:113402 (2017).
- [22] Devi, S. S.; Mehendale, H. M. 1,2-Dichloroethylene. Encyclopedia of Toxicology, 3:95 (2014).
- [23] Baton, C. etrachloroethylene. Encyclopedia of Toxicology, 3:498 (2014).
- [24] Bettega, M. H. F.; d'A. Sanchez, S.; do N. Varella, M. T.; Lima, M. A. P.; Chiari, L.; Zecca, A.; Trainotti, E.; Brunger, M. J. Positron collisions with ethene. *Phys. Rev. A*, 86:022709 (2012).

- [25] Sullivan, J. P.; Gilbert, S. J.; Marler, J. P.; Greaves, R. G.; Buckman, S. J.; Surko, C. M. Positron scattering from atoms and molecules using a magnetized beam. *Phys. Rev. A*, 66:12 (2002).
- [26] Gilbert, S. J.; Barnes, L. D.; Sullivan, J. P.; Surko, C. M. Vibrational-Resonance Enhancement of Positron Annihilation in Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88:043201 (2002).
- [27] Marler, J. P.; Surko, C. M. Positron-impact ionization, positronium formation, and electronic excitation cross sections for diatomic molecules. *Phys. Rev. A*, 72:062713 (2005).
- [28] Cooke, D. A.; Murtagh, D. J.; Laricchia, G. Simultaneous Ionization and Excitation of Molecules by Positron Impact. *Phys. Rev. Lett.*, **104**:073201 (2010).
- [29] Chiari, L.; Anderson, E.; Tattersall, W.; Machacek, J. R.; Palihawadana, P.; Makochekanwa, C.; Sullivan, J. P.; García, G.; Blanco, F.; McEachran, R. P.; Brunger, M. J.; Buckman, S. J. Total, elastic, and inelastic cross sections for positron and electron collisions with tetrahydrofuran. J. Chem. Phys., 138:074301 (2013).
- [30] Babij, T.; Cheong, Z.; MacHacek, J.; McEachran, R. P.; Buckman, S. J.; Sullivan, J. P. Elastic and inelastic scattering of positrons from neon. J. Phys. Conf. Ser., 1412:222003 (2020).
- [31] Boadle, R. A.; Babij, T. J.; Machacek, J. R.; McEachran, R. P.; Sullivan, J. P.; Buckman, S. J. Low-energy elastic and inelastic scattering of positrons from argon. *Phys. Rev. A*, 93:022712 (2016).
- [32] Mori, S.; Sueoka, O. Excitation and ionization cross sections of He, Ne and Ar by positron impact. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27:4349 (1994).
- [33] Griffith, T. C.; Heyland, G. R.; Lines, K. S.; Twomey, T. R. Inelastic scattering of positrons by helium atoms at intermediate energies. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 12:L747 (1979).
- [34] Coleman, P. G.; Hutton, J. T.; Cook, D. R.; Chandler, C. A. Inelastic scattering of slow positrons by helium, neon, and argon atoms. *Can. J. Phys.*, 60:584 (1982).
- [35] Coleman, P. G.; Hutton, J. T. Excitation of Helium Atoms by Positron Impact. Phys. Rev. Lett., 45:2017 (1980).
- [36] Sullivan, J. P.; Marler, J. P.; Gilbert, S. J.; Buckman, S. J.; Surko, C. M. Excitation of electronic states of Ar, H₂, and N₂ by positron impact. *Phys. Rev. Lett.*, 87:073201 (2001).

- [37] Edwards, D.; Stevens, D.; Cheong, Z.; Graves, V.; Gorfinkiel, J. D.; Blanco, F.; Garcia, G.; Brunger, M. J.; White, R. D.; Sullivan, J. P. Positron scattering from pyrazine. *Phys. Rev. A*, 104:042807 (2021).
- [38] Machacek, J. R.; Anderson, E. K.; Makochekanwa, C.; Buckman, S. J.; Sullivan, J. P. Positron scattering from molecular hydrogen. *Phys. Rev. A*, 88:042715 (2013).
- [39] Ellis-Gibbings, L.; Blanco, F.; García, G. Positron interactions with nitrogen and oxygen molecules: elastic, inelastic and total cross sections. *Eur. Phys.* J. D, 73:266 (2019).
- [40] Morgan, L. A. Positron impact excitation of the n = 2 levels of hydrogen. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 15:L25 (1982).
- [41] Ghosh, A. S.; Mukherjee, T. Electronic and rotational excitation of H₂ by positron impact., 89:299 (1994).
- [42] Mukherjee, T.; Sur, S.; Ghosh, A. S. Electronic excitation of H, by positron impact using the CCA. Phys. Rev. A, 74:042713 (2006).
- [43] Verma, S.; Srivastava, R. Excitation of the 3D states of helium by electrons and positrons. Can. J. Phys., 74:509 (1996).
- [44] F. Varracchio, E.; Parcell, L. A. Positron impact excitation of the n = 2 and n = 3 manifolds of He in the RPA formulation. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **25**:3037 (1992).
- [45] Srivastava, R.; Kumar, M.; Tripathi, A. N. Excitation of helium by positron: A distorted wave polarized orbital approach. J. Chem. Phys., 84:4715 (1986).
- [46] Lugosi, L.; Paripás, B.; Gyémánt, I. K.; Tokèsi, K. Differential cross sections for positron impact excitation of hydrogen. *Radiat. Phys. Chem.*, 68:199 (2003).
- [47] Weiss, L. I.; Pinho, A. S. F.; Michelin, S. E.; Fujimoto, M. M. Electronic excitation cross section in positron scattering by H₂ molecules using distorted-wave method. *Eur. Phys. J. D*, 72:35 (2018).
- [48] Katiyar, A. K.; Srivastava, R. Differential cross sections and angularcorrelation parameters for n=3 excitations in hydrogen by electrons and positrons. *Phys. Rev. A*, 40:1289 (1989).
- [49] McEachran, R. P.; Stauffer, A. D. Excitation of the 4s ¹P₁ and ³P₁ states of argon by positron impact. *Phys. Rev. A*, 65:034703 (2002).

- [50] Varracchio, E. F. Positron excitation of He: a random phase approximation analysis of experimental results. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 23:779 (1990).
- [51] Srivastava, R.; Katiyar, A. K.; Khurana, I. 1s-2s and 1s-2p excitation of hydrogen by positrons. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 20:1853 (1987).
- [52] Odero, D. O. Excitation of hydrogen atom by positron using Hylleraas timedependent approach. Eur. Phys. J. D, 19:3 (2002).
- [53] Branchett, S. E.; Tennyson, J.; Morgan, L. A. Differential cross sections for electronic excitation of molecular hydrogen using the r-matrix method. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 24:3479 (1991).
- [54] Arretche, F.; Barp, M. V.; Seidel, E. P.; Tenfen, W. Electronic excitation of H₂O by positron impact. *Eur. Phys. J. D*, 74:1 (2020).
- [55] Lino, J. L. S.; Germano, J. S. E.; Lima, M. A. P. Electronic excitation of H₂ by positron impact: an application of the Schwinger multichannel method. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 27:1881 (1994).
- [56] da Silva, E. P.; Varella, M. T. do N.; Lima, M. A. P. Electronic excitation of CO by positron impact. *Phys. Rev. A*,72:062715 (2005).
- [57] Chaudhuri, P.; Varella, M. T.Do N.; de Carvalho, C. R. C.; Lima, M.A. P. Positron impact electronic excitation of N₂. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At., 221:69 (2004).
- [58] Chaudhuri, P.; do N. Varella, M. T.; de Carvalho, C. R. C.; Lima, M. A. P. Electronic excitation of N₂ by positron impact. *Phys. Rev. A*, 69:042703 (2004).
- [59] Lino, J. L. S. Electronic excitation of H_2 , CO, and N_2 by positron impact. *Rev. Mex. de Fis.*, **63**:303 (2017).
- [60] Arretche, F.; Lima, M. A. P. Electronic excitation of H₂ by positron impact. *Phys. Rev. A*, 74:042713 (2006).
- [61] Bhatia, A. K. Positron Impact Excitation of the nS States of Atomic Hydrogen. Atoms, 7:69 (2019).
- [62] Utamuratov, R.; Fursa, D. V.; Mori, N.; Kadyrov, A. S.; Bray, I.; Zammit, M. C. Positron-impact electronic excitations and mass stopping power of H₂. *Phys. Rev. A*, 99:042705 (2019).
- [63] Joachain, C. J. Quantum Collision Theory. North-Holland, (1975).
- [64] Schwinger, J. Phys. Rev., **72**:742 (1947).

- [65] Bauschlicher, C. W. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) which are suited for configuration interaction calculations. J. Chem. Phys., 72:880 (1980).
- [66] Hunt, W. J.; Goddard, W. A. Excited States of H₂O using improved virtual orbitals. Chem. Phys. Lett., 3:414 (1969).
- [67] Morrison, M. A. Interpretation of the near-threshold behavior of cross sections for $e-CO_2$ scattering. *Phys. Rev. A*, **25**:1445 (1982).
- [68] Gianturco, F. A.; Lucchese, R. R.; Grandi, A.; Sanna, N. Low-energy electron scattering by cubane: Resonant states and Ramsauer–Townsend features from quantum calculations in the gas phase. J. Chem. Phys., 120:4172 (2004).
- [69] da Costa, R. F. Aprimorando a Representação do Alvo no Método Multicanal de Schwinger para o Espalhamento de Elétrons por Moléculas. Tese de Doutorado, (2004).
- [70] Abarasan, P.; Baer, Z. C.; Sreekumar, S.; Gross, E.; Binder, J. B.; Blanch, H. W.; Clark, D. S.; Toste, F. D. Integration of Chemical Catalysis With Extractive Fermentation to Produce Fuels. *Nature*, 491:235 (2012).
- [71] Mohadesi, M.; Aghel, B.; Maleki, M.; Ansari, A. Study of the transesterification of waste cooking oil for the production of biodiesel in a microreactor pilot: The effect of acetone as the co-solvent. *Fuel*, 273:117736 (2020).
- [72] Nobre, M.; Fernandes, A.; Ferreira da Silva, F.; Antunes, R.; Almeida, D.; Kokhan, V.; Hoffmann, S. V.; Mason, N. J.; Eden, S.; Limão-Vieira, P. The VUV electronic spectroscopy of acetone studied by synchrotron radiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:550 (2008).
- [73] Liao, D.-W.; Mebel, A. M.; Chen, Y.-T.; Lin, S.-H. Theoretical Study of the Structure, Energetics, and the $n-\pi^*$ Electronic Transition of the Acetone + nH_2O (n = 1-3) Complexes. J. Phys. Chem. A, 101:9925 (1997).
- [74] da Silva, F. F.; Nobre, M.; Fernandes, A.; Antunes, R.; Almeida, D.; Garcia, G.; Mason, N. J.; Limão-Vieira, P. Spectroscopic studies of ketones as a marker for patients with diabetes. J. Phys. Conf. Ser., 101:012011 (2008).
- [75] Snyder, L. E.; Lovas, F. J.; Mehringer, D. M.; Miao, N. Y.; Kuan, Yi-J.; Hollis, J. M.; Jewell, R. P. Confirmation of Interstellar Acetone. Astrophys. J., 578:245 (200).
- [76] Iwata, K.; Greaves, R. G.; Murphy, T. J.; Tinkle, M. D.; Surko, C. M. Measurements of positron-annihilation rates on molecules. *Phys. Rev. A*, 51:473 (1995).

- [77] Danielson, J. R.; Gosselin, J. J.; Surko, C. M. Dipole Enhancement of Positron Binding to Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **104**:233201 (2010).
- [78] d'A. Sanchez, S.; Lima, M. A. P.; Varella, M. T. do N. Multimode Vibrational Couplings in Resonant Positron Annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 107:103201 (2011).
- [79] Tachikawa, M.; Buenker, R. J.; Kimura, M. Bound states of positron with urea and acetone molecules using configuration interaction ab initio molecular orbital approach. J. Chem. Phys., 119:5005 (2003).
- [80] Tachikawa, M. Positron-attachment to acetonitrile, acetaldehyde, and acetone molecules: Vibrational enhancement of positron affinities with configuration interaction level of multi-component molecular orbital approach. J. Phys. Conf. Ser., 488:012053 (2014).
- [81] Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery Jr, J. A. General atomic and molecular electronic structure system. J. Comput. Chem., 14:1347 (1993).
- [82] Da Costa, R. F.; Varella, M. T.Do N.; Bettega, M. H.F.; Lima, M. A.P. Recent advances in the application of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials to electron-molecule collisions. *Eur. Phys. J. D*, 69:159 (2015).
- [83] Traeger, J. C.; McLoughlin, R. G.; Nicholson, A. J. C. Heat of formation for acetyl cation in the gas phase. J. Am. Chem. Soc., 104:5318 (1982).
- [84] Kauppila, W. E.; Miller, E. G.; Mohamed, H. F. M.; Pipinos, K.; Stein, T. S.; Surdutovich, E. Investigations of Positronium Formation and Destruction Using 3γ/2γAnnihilation-Ratio Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 93:113401 (2004).
- [85] Sullivan, J. P.; Makochekanwa, C.; Jones, A.; Caradonna, P.; Slaughter, D. S.; Machacek, J.; McEachran, R. P.; Muellar, D. W.; Buckman, S. J. Forward angle scattering effects in the measurement of total cross sections for positron scattering. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 44:035201 (2011).
- [86] Lima, R. O.; Moreira, G. M.; Bettega, M. H. F.; Sanchez, S. d'A. Low-Energy-Positron Scattering by Acetone. J. Phys. Chem. A, 124:6790 (2020).
- [87] Mitsui, Y.; Ohira, Y.; Yonemura, T.; Takaichi, T.; Sekiya, A.; Beppu, T. The Possibility of Carbonyl Fluoride as a New CVD Chamber Cleaning Gas. J. Electrochem. Soc., 151:G297 (2004).

- [88] Hugenschmidt, C. Positrons in surface physics. Surf. Sci. Rep., 71:547 (2016).
- [89] Sueoka, O.; Mori, S. Total cross sections for low and intermediate energy positrons and electrons colliding with CH₄, C₂H₄ and C₂H₆ molecules. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 19:4035 (1986).
- [90] National Institute of Standards and Technology Security Requirements for Cryptographic Modules. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., Federal Information Processing Standards Publications (FIPS PUBS) 140-2, Change Notice 2 December 03, 2002 (2002).
- [91] Loreti, A.; Kadokura, R.; Fayer, S. E.; Kövér, A.; Laricchia, G. High-Resolution Measurements of e⁺ + H₂O Total Cross Section. *Phys. Rev. Lett.*, 117:253401 (2016).
- [92] Karwasz, G. P.; Karbowski, A.; Idziaszek, Z.; Brusa, R. S. Total cross sections for positron scattering on benzene – angular resolution corrections. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At., 266:471 (2008).
- [93] Kimura, M.; Makochekanwa, C.; Sueoka, O. Contrasting low-energy behaviour in total cross sections for electron and positron scattering from benzene molecules. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 37:1461 (2004).
- [94] Lima, R. O.; Moreira, G. M.; Barbosa, A. S.; Bettega, M. H. F.; Sanchez, S. d'A. Elastic Positron Collisions with 1,1-Difluoroethylene. J. Phys. Chem. A, 125:6949 (2021).
- [95] Young, J. A.; Gribakin, G. F.; Lee, C. M. R.; Surko, C. M. Role of combination vibrations in resonant positron annihilation. *Phys. Rev. A*, 77:060702 (2008).
- [96] Barnes, L. D.; Young, J. A.; Surko, C. M. Energy-resolved positron annihilation rates for molecules. *Phys. Rev. A*, 74:012706 (2006).
- [97] Barnes, L. D.; Gilbert, S. J.; Surko, C. M. Energy-resolved positron annihilation for molecules. *Phys. Rev. A*, 67:032706 (2003).
- [98] Sanchez, S. d'A.; Lima, M. A. P.; Varella, M. T. do N. Feshbach projection operator approach to positron annihilation. *Phys. Rev. A*, 80:052710 (2009).
- [99] Suzuki, H.; Otomo, T.; Iida, R.; Sugiura, Y.; Takayanagi, T.; Tachikawa, M. Positron binding in chloroethenes: Modeling positron-electron correlationpolarization potentials for molecular calculations. *Phys. Rev. A*, 102:052830 (2020).
- [100] Skurski, P.; Gutowski, M.; Simons, J. How to Choose a One-Electron Basis Set to Reliably Describe a Dipole-Bound Anion. Int. J. Quantum Chem., 80:1024 (2000).
- [101] Lima, M. A. P.; Watari, K.; McKoy, V. Polarization effects in low-energy e-CH₄ collisions. *Phys. Rev. A*, **39**:4312 (1989).
- [102] Swann, A. R.; Gribakin, G. F. Model-potential calculations of positron binding, scattering, and annihilation for atoms and small molecules using a Gaussian basis. *Phys. Rev. A*, 101:022702 (2020).
- [103] Sanchez, S. d'A.; Arretche, F.; Lima, M. A. P. Low-energy positron scattering by CO₂. *Phys. Rev. A*, 77:054703 (2008).
- [104] Lima, R. O.; Barbosa, A. L.; Bettega, M. H. F.; Sanchez, S. d'A.; Moreira, G. M. Cross sections for elastic collisions of low-energy positrons with tetrachloroethylene (C₂Cl₄) molecule. *Chem. Phys.*, 567:111807 (2023).
- [105] Zammit, M. C.; Fursa, D. V.; Bray, I. Convergent-close-coupling formalism for positron scattering from molecules. *Phys. Rev. A*, 87:020701 (2013).
- [106] Frighetto, F. F. Comunicação Privada.
- [107] Moreira, G. M.; Kossoski, F.; Bettega, M. H. F.; da Costa, R. F. Electronic excitation of the ³B₂ state of thiophene molecule by low-energy electron collisions. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 53:085002 (2020).
- [108] Wrkich, J.; Mathews, D.; Kanik, I.; Trajmar, S.; Khakoo, M. A. Differential cross-sections for the electron impact excitation of the $\mathbf{B}^{1}\Sigma_{u}^{+}$, $\mathbf{C}^{3}\Pi_{u}$, a ${}^{3}\Sigma_{g}^{+}$, $\mathbf{C}^{1}\Pi_{u}$, E, F ${}^{1}\Sigma_{g}$ + and e ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$ states of molecular hydrogen. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **35**:4695 (2002).
- [109] Wiberg, K. B.; Hadad, C. M.; Foresman, J. B.; Chupka, W. A. Electronically excited states of ethylene. J. Phys. Chem., 96:10756 (1992).
- [110] Szabo, A.; Ostlund, N S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover Publications, (1996).
- [111] Sakurai, J. J.; Napolitano, J. Modern Quantum Mechanics. 2nd. ed. Pearson, (1995).
- [112] Eisberg, R.; Resinick, R. Fisica Quântica: Atomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Campus, (1994).

Apêndice A

Descrição do Alvo Molecular

Para que a descrição do método multicanal de Schwinger esteja completa, se faz necessário obter os estados estacionários do alvo molecular. À vista disto, neste apêndice estão apresentados os aspectos do método Hatree-Fock (HF), utilizado nos cálculos de estrutura eletrônica da molécula. O método HF consiste em um método variacional para a descrição do estado fundamental (energia e função de onda) de um sistema de muitos elétrons. A essência desta aproximação para o estado fundamental de um sistema multieletrônico consiste em substituir um problema de N elétrons por N problemas de um elétron. Quando tal aproximação é utilizada, a repulsão elétron-elétron é tratada como uma média. Pode-se imaginar que o *i*-ésimo elétron interage com um campo médio dos outros (N - 1) elétrons restantes do sistema. Quando feito desta forma, é perdida a interação entre pares de elétrons, conhecida como correlação eletrônica ou correlação de Coulomb.

O Hamiltoniano que descreve um sistema multieletrônico, em unidades atômicas, é dado por:

$$H = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2} - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_{A}Z_{B}}{R_{AB}}, \quad (A.1)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, o segundo termo corresponde a energia cinética dos núcleos, o terceiro termo é a atração elétron-núcleo, o quarto termo é a repulsão elétron-elétron e o último termo é a interação núcleo-núcleo. Uma vez que a massa do núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, pode-se considerar que os elétrons se movimentam em um campo dos núcleos fixos, esta aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppennheimer [110]. Nesta aproximação, o novo Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como:

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{1}{r_{ij}}.$$
 (A.2)

A solução da equação para o Hamiltoniano acima é uma função de onda que depende das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas dos núcleos. A energia total é dada por:

$$E_{total} = E_{el} + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}},$$
(A.3)

e a função de onda total

$$\Phi(\{\vec{r}_1\};\{\vec{R}_A\}) = \Phi_{el}(\{\vec{r}_i\};\{\vec{R}_A\})\Phi_{nuc}\{\vec{R}_A\}).$$
(A.4)

Na aproximação de Hartree-Fock, o estado fundamental é dado em termos de um determinante, conhecido como determinante de Slater, e que é escrito de acordo com a equação (A.5).

$$\Phi_{0} = (N!)^{-\frac{1}{2}} \begin{vmatrix} \chi_{1}(\vec{x}_{1}) & \chi_{2}(\vec{x}_{1}) & \dots & \chi_{N}(\vec{x}_{1}) \\ \chi_{1}(\vec{x}_{2}) & \chi_{2}(\vec{x}_{2}) & \dots & \chi_{N}(\vec{x}_{2}) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_{1}(\vec{x}_{N}) & \chi_{2}(\vec{x}_{N}) & \dots & \chi_{N}(\vec{x}_{N}) \end{vmatrix},$$
(A.5)

em que $\{\chi_a\}$ são um conjunto de N funções de um elétron que fornecem componentes espaciais e de spin, conhecidos como spins-orbitais. Na notação de Braket a equação (A.5) pode ser reescrita como:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2...\chi_N\rangle. \tag{A.6}$$

Com isso, pode-se obter valor médio do operador eletrônico H_{el} no estado $|\Psi_0\rangle$, que é dado por:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H_{el} | \Psi_0 \rangle , \qquad (A.7)$$

e quanto melhor for o conjunto de spin-orbitais, sujeitos ao vínculo de permanecerem ortonormalizados durante a minimização, mais baixa será a energia. O valor médio da energia é a aproximação de Hatree-Fock para a energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico. Uma vez obtido um conjunto ótimo de spins-orbitais, obtêm-se as equações de Hatree-Fock:

$$f(\vec{x}_i)\chi_j(\vec{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\vec{x}_i),\tag{A.8}$$

onde j vai de 1 até N, e o operador de Fock é escrito como:

$$f(\vec{x}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \nu^{HF}(\vec{x}_i), \qquad (A.9)$$

em que $\nu^{HF}(\vec{x}_i)$ é o potencial de Hatree-Fock, e fornece a interação do *i*-ésimo elétron com os demais elétrons do sistema. Para sistemas que apresentam todos os orbitais duplamente ocupados, camada fechada, o spin total nulo. Logo, pode ser feita uma soma sobre os spins no conjunto de equações dado na equação (A.8). Desta forma, é possível obter um conjunto de N/2 equações acopladas para os orbitais espaciais:

$$f(\vec{r}_i)\psi_j(\vec{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}_i), \qquad (A.10)$$

e operador de Fock é dado por:

$$f(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\vec{r}_i) - K_a(\vec{r}_i)], \qquad (A.11)$$

onde $J_a(\vec{r_i})$ e $K_a(\vec{r_i})$ são os operadores de Coulomb e de troca, respectivamente, e são escritos como:

$$J_{a}(\vec{r}_{i})\psi_{b}(\vec{r}_{i}) = \left[\int d\vec{r}_{j}\psi_{a}^{*}(\vec{r}_{j})\frac{1}{r_{ij}}\psi_{a}(\vec{r}_{j})\right]\psi_{b}(\vec{r}_{i}), \qquad (A.12)$$

$$K_{a}(\vec{r_{i}})\psi_{b}(\vec{r_{i}}) = \left[\int d\vec{r_{j}}\psi_{a}^{*}(\vec{r_{j}})\frac{1}{r_{ij}}\psi_{b}(\vec{r_{j}})\right]\psi_{a}(\vec{r_{i}}).$$
(A.13)

O conjunto de equações acopladas (A.10) pode ser resolvida expandindo os orbitais espaciais em termos de um conjunto base de funções conhecidas $\{\phi_v(\vec{r})\},\$

$$\psi_i = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu i} \phi_{\nu}, \tag{A.14}$$

em que C_{vi} são os coeficientes da expansão. Levando isto em conta, e para $\vec{r_i} = \vec{r_1}$, pode-se escrever:

$$f(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu i} \phi_{\nu}(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu i} \phi_{\nu}(\vec{r}_1), \qquad (A.15)$$

multiplicando pela esquerda por ϕ_{μ} , obtêm-se:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^{\kappa} S_{\mu\nu} C_{\nu i}.$$
(A.16)

Na equação acima $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ são as matrizes de Fock e de Sobreposição, respectivamente, cujo os elementos são dados por:

$$F_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi^*_{\mu}(\vec{r}_1) f(\vec{r}_1) \phi_{\nu}, \qquad (A.17)$$

е

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi^*_\mu(\vec{r}_1) \phi_\nu(\vec{r}_1).$$
 (A.18)

A equação (A.16) pode ser reescrita como:

$$\sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \qquad \mu = 1, 2, ..., \kappa,$$
(A.19)

que formam um conjunto de κ equações, conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan, e que devem ser resolvidas iterativamente, pois $F_{\mu\nu}$ depende dos coeficientes $C_{\mu\nu}$. Para a solução não trivial da equação (A.19) tem-se:

$$det(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \qquad (A.20)$$

que fornece as energias dos orbitais ε_i .

A matriz de Fock é a representação matricial do operador de Fock, e seus elementos podem ser separados em dois termos:

$$F_{\mu\nu} = H^{core}_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}, \tag{A.21}$$

em que o primeiro termos corresponde ao Hamiltoniano de caroço, o qual envolve a energia cinética e a atração nuclear de um elétron, e é dado por:

$$H_{\mu\nu}^{core} = \int d\vec{r}_1 \phi_{\mu}^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \phi_{\nu}(\vec{r}_1).$$
(A.22)

 $G_{\mu\upsilon}$ é a matriz que envolve termos da interação de dois elétrons

$$G_{\mu\nu} = \sum_{a=1}^{N/2} \int d\vec{r}_1 \phi_\mu(\vec{r}_1) [2J_a(\vec{r}_1) - K_a(\vec{r}_1)] \phi_\nu(\vec{r}_1).$$
(A.23)

Combinando as equações (A.12), (A.13) e (A.14), pode-se obter outra expressão para o operador $G_{\mu\nu}$, dada por:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^{\kappa} \sum_{\sigma}^{\kappa} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \qquad (A.24)$$

onde a matriz densidade $P_{\lambda\sigma}$ é dada de acordo com:

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{a=1}^{N/2} C_{\lambda a} C^*_{\sigma a}, \qquad (A.25)$$

e a integral de dois elétrons é dada por:

$$(\mu\lambda|\sigma\upsilon) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \phi^*_{\mu}(\vec{r}_1) \phi_{\lambda}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \phi^*_{\sigma}(\vec{r}_2) \phi_{\upsilon}(\vec{r}_2).$$
(A.26)

Para que as equações de Hatree-Fock-Roothaan sejam resolvidas é necessário fornecer o número de elétrons, posição e número atômico de cada núcleo. Deve-se então fornecer um conjunto base que será utilizado nos cálculos, que geralmente é constituído por por funções gausianas cartesianas, dadas por:

$$\phi_{\mu} \to \lambda_{lmn}^{\zeta} = N_{lmn} (x - X_A)^l (y - Y_A)^m (Z - Z_A)^n e^{-\zeta |\vec{r} - \vec{R}_A|^2}.$$
 (A.27)

Na equação (A.27), a gausiana está centrada na posição do átomo que ela descreve, \vec{R} . N_{lmn} é um fator de normalização, ζ é o expoente da função gausiana. Os l, m, n são os expoentes cartesianos da função, e a soma dos seus valores determina à que tipo de função corresponde: quando resulta em 0 é dita função do tipo s, para o resultados igual a 1 é dita função do tipo p, para um valor resultante 2 é dita do tipo d, e assim por diante.

Uma vez que um conjunto base é escolhido, determina-se os coeficientes C_{vi} e obtêmse a matriz de Fock, os autovalores ε_i e um novo conjunto de coeficientes C_{vi} . O processo é repetido até que os critérios de convergência sejam satisfeitos. Com o cálculo convergido pode-se obter algumas propriedades do sistema, por exemplo, energia dos estado fundamental:

$$E_{TOT} = E_0 + \sum_{A=1}^{M} \sum_{B>A}^{M} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}},$$
 (A.28)

em que a energia eletrônica E_0 é dada de acordo com a equação (A.29).

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}).$$
 (A.29)

Apêndice B

Complementação Teoria

B.1 Referencial do Laboratório

A amplitude de espalhamento na equação (2.69) foi obtida considerando-se o referencial da molécula. No entanto, para ser possível comparação entre os dados obtidos teoricamente e os dados obtidos experimentalmente, se faz necessário escrever a amplitude de espalhamento no referencial em qual as medidas são realizadas, no referencial do laboratório. Para o caso do referencial da molécula, em qual as coordenadas estão apresentadas sem linha, o vetor de onda $\vec{k_i}$ possui direção arbitrária. No referencial do laboratório, em qual as coordenadas estão apresentadas com linha, o vetor de onda $\vec{k_i}$ é escolhido de modo a ser coincidente com a orientação do eixo z. Para isso, é necessário rotacionar o referencial da molécula para o referencial do laboratório. Inicialmente, a amplitude de espalhamento é expandida em termos dos harmônicos esféricos $Y_l^m(\hat{k}_f)$,

$$f^{mol}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f),$$
(B.1)

onde mol indica o referencial da molécula. Os coeficientes são dados por:

$$f_{lm}(\vec{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^{mol}(\vec{k}_i, \vec{k}_f), \qquad (B.2)$$

e \vec{k}_f é escrito como $(k_f, \theta, \phi) = (k_f, \hat{k}).$

Uma vez que se busca a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório (f^L) , é necessário rotacionar os harmônicos esféricos. Para este objetivo, faze-se uso das matrizes de rotação de Wigner [111] $D_{m,m'}(\alpha, \beta, \gamma)$,

$$Y_{l}^{m'}(\hat{k}_{f}') = \sum_{m=-l}^{l} D_{m'm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l}^{m}(\hat{k}_{f}),$$
(B.3)

onde os ângulos α , β e γ são os ângulos de Euler. Na figura B.1 estão mostrados estes

ângulos. Nota-se que nesta rotação foi utilizado $\alpha = \phi_i, \ \beta = \theta_i$
e $\gamma = 0.$



Figura B.1: Representação dos ângulos usados na mudando de referencial. O vetor associado a direção de incidência $\vec{k_i}$ é colocado na direção z', que é no referencial do laboratório.

Invertendo a equação (B.3),

$$Y_{l}^{m}(\hat{k}_{f}) = \sum_{m'=-l}^{l} D_{mm'}^{*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l}^{m'}(\hat{k}_{f}'),$$
(B.4)

e substituindo na equação (B.1), obtém-se uma expressão para a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório, dada por:

$$f^{L}(\vec{k}'_{f},\vec{k}_{i}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} \sum_{m'=-l}^{l} f_{lm}(\vec{k}_{i},k_{f}) D^{*}_{mm'}(\alpha,\beta,\gamma) Y^{m'}_{l}(\hat{k}_{f}).$$
(B.5)

Utilizando a equação (B.5) pode-se obter uma expressão para a seção de choque diferencial, escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = (\theta', \phi', k_f, k_i) = \frac{1}{4} \frac{k_f}{k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\vec{k}_f', \vec{k}_i)|^2.$$
(B.6)

Na equação acima $d\hat{k}_i$ indica uma média sobre todas as direções de incidência da partícula no alvo molecular. Experimentalmente as moléculas podem ter orientações aleatórias.Também pode ser feita uma soma nos estados finais de spin da partícula no contínuo e sobre o ângulo ϕ_i , de tal forma que a seção de choque dependa somente de θ' e das energias inicial e final da partícula incidente. Vale ressaltar que para o caso do espalhamento elástico, $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = k$, e, desta maneira, removemos a dependência em $k_i \in k_f$ na equação (B.6).

B.2 Ondas Parciais

A equação de Schrödinger independente do tempo, que é uma equação diferencial parcial, pode ser convertida em um conjunto de equações parciais ordinárias e, para isso, é utilizado o método das ondas parciais [63]. Para o espalhamento de uma partícula com massa m por um potencial de curto alcance V(r), o operador Hamiltoniano é dado por

$$H = \frac{\nabla^2}{2} + V(r). \tag{B.7}$$

A equação de Schrödinger (equação (2.9)) para um potencial V(r) esfericamente simétrico é dada por:

$$\left\{\frac{1}{2}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{L^2}{r^2}\right] - V(r) + \frac{k^2}{2}\right\}\Psi(\vec{r}) = 0,\tag{B.8}$$

onde foi utilizada a expressão para o Laplaciano em coordenadas esféricas,

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}, \tag{B.9}$$

e a expressão para o operador momento angular ao quadrado (L^2) ,

$$L^{2} = -\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^{2}\theta}\frac{\partial^{2}}{\partial\phi^{2}}\right].$$
 (B.10)

Uma vez que os operadores H, L^2 e L_z comutam, a função de onda de espalhamento pode ser expandida na base de autofunções destes operadores $\{R_l(k, r)Y_l^m(\theta, \phi)\}$. Portanto, a função de onda de espalhamento pode ser escrita como¹:

$$\Psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} c_{lm}(k) R_l(k, r) Y_l^m(\theta, \phi),$$
(B.11)

onde $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos e, utilizando que

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \qquad (B.12)$$

é possível obter uma equação radial, dada por:

$$\left[\frac{1}{2r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V(r) + \frac{k^2}{2}\right]R_l(k,r) = 0.$$
 (B.13)

Em que o potencial efetivo é a soma do potencial de interação V(r) com a barreira de momento angular. A equação (B.13) pode ser reescrita como:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r)\right] u_l(k,r) = 0,$$
(B.14)

¹A qual deve satisfazer a condição assintótica dada na equação (2.11).

onde foi utilizado $u_l(k,r) = rR_l(k,r)$ e U(r) = 2V(r). Para o caso do problema sem interação (U(r) = 0), as soluções da equação (B.14) é dada em termos das funções de Bessel $(j_l(kr))$ e Neumann $(n_l(kr))$ esféricas. Uma vez que a função esférica de Neumann diverge na origem e a função esférica de Bessel é regular na origem, a solução, na condição assintótica, é dada por:

$$u_l^0 \xrightarrow[r \to \infty]{} \sin\left[kr - \frac{l\pi}{2}\right].$$
 (B.15)

A condição de contorno para $u_l(kr)$ pode ser escrita como:

$$u_l \xrightarrow[r \to \infty]{} \sin\left[kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k)\right].$$
 (B.16)

Com base nas equações (B.15) e (B.16), é possível observar que a influência do potencial está contida em um desvio de fase $\delta_l(k)$, ou autofase, associada a onda l.

Baseado na condição assintótica na equação (2.11), pode-se obter uma expressão para a amplitude de espalhamento em termos da autofase $\delta_l(k)$

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)a_l(k)P_l(\cos\theta), \qquad (B.17)$$

onde $a_l(k)$ é dado por:

$$a_l(k) = \frac{1}{2ik} [e^{2i\delta_l(k)} - 1] = \frac{1}{k} e^{i\delta_l(k)} \sin \delta_l(k),$$
(B.18)

e $P_l(\cos\theta)$ por:

$$P_l(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1}\right)^{1/2} Y_l^0(\theta).$$
 (B.19)

Utilizando a expressão para a amplitude de espalhamento dada na equação (B.17) é possível obter as seções de choque diferencial e integral, dadas, respectivamente, por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_k(\theta)|^2 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{1}{k^2} (2l+1)(2l'+1)e^{i[\delta_l(k)-\delta_{l'}(k)]} \times \\ \times \sin \delta_l(k) \sin \delta_{l'}(k) P_l \cos(\theta) P_{l'} \cos(\theta), \tag{B.20}$$

е

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k).$$
(B.21)

Nota-se que para $\sin^2 \delta_l(k) = 1$ a seção de choque parcial σ_l terá seu valor máximo e para $\sin^2 \delta_l(k) = 0$, $\sigma_l = 0$. Este fenômeno é discutido com mais clareza na seção 2.4.

Observando a equação (B.20) nota-se que a seção de choque diferencial depende do produto de polinômios de Legendre $P_l(\cos \theta)$. Analisando o comportamento destas funções é possível observar os padrões de onda com maior contribuição para o espalhamento em determinadas energias. A figura B.2 apresenta o comportamento do módulo quadrado de $P_l(\cos\theta)$ para valores de $l = 1, 2 \in 3$. Pode-se observar mínimos nas curvas das três funções. Para o caso de l = 1, é observado um mínimo próximo de 90 graus; para l = 2 há dois mínimos, um próximo de 55 graus e outro próximo de 125 graus; para l = 3 é observado três mínimos, localizados próximos de 39, 90 e 141 graus. Portanto, a quantidade e posições dos mínimos presentes na seção de choque diferencial indicam os padrões de onda que contribuem mais expressivamente para o espalhamento em determinadas energias. Isto posto, para l = 1, corresponde a onda do tipo p; l = 2, é onda do tipo d; e quando l = 3, e dita do tipo f, e assim em diante.



Figura B.2: Dependência angular do quadrado dos polinômios de Legendre.

B.3 Potencial do Dipolo

Como discutido anteriormente, no método SMC, a função de onda de espalhamento é expandida utilizando funções de quadrado integrável e, assim, a interação partícula incidente-molécula é bem descrita em uma região de curto alcance. No entanto, no caso de moléculas que possuem momento de dipolo elétrico permanente, há contribuições de interações de longo alcance, as quais tem descrição truncada devido ao curto alcance da base. Este problema pode ser contornado utilizando a amplitude de espalhamento calculada na primeira aproximação de Born (equação (B.22)) [63], dada por

$$f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = 2i \frac{\vec{D}.(\vec{k}_i - \vec{k}_f)}{|\vec{k}_i - \vec{k}_f|^2}.$$
 (B.22)

Na equação acima, o sobreíndice FBA indica a primeira aproximação de Born (do inglês - First Born Approximation), $\vec{k_i} \in \vec{k_f}$ estão associados aos momentos inicial e final da partícula no contínuo e \vec{D} é o momento de dipolo elétrico do alvo molecular. Para incluir os efeitos devido ao dipolo elétrico da molécula, as amplitudes de espalhamento obtidas por meio da FBA e do método SMC, f^{SMC} , são expandidas em ondas parciais. Ao expandir a amplitude de espalhamento obtida por meio do método SMC, a mesma será descrita adequadamente somente até um determinado l_{SMC} . Diante disso, as contribuições até l_{SMC} devem ser descontadas de f^{FBA} ao incluir os efeitos de longo alcance do dipolo. Assim, as contribuições na amplitude de espalhamento para valores do número quântico l até l_{SMC} serão dados pelo método SMC e para $l > l_{SMC}$ serão dados pela FBA. Por conseguinte, a expressão para a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{SMC}(\vec{k}_i, k_f) Y_{lm}(\hat{k}_f) + [f^{FBA}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) - \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{FBA}(\vec{k}_i, k_f) Y_{lm}(\hat{k}_f)], \qquad (B.23)$$

onde f_{lm} são coeficientes da expansão. O procedimento é conhecido como Born *closure*. Ao utilizar esta aproximação, o valor de l_{SMC} é escolhido para obter seções de choque diferenciais com e sem as correções de dipolo similares a partir de determinado ângulo (em torno de 20°), onde o efeito de dipolo é pequeno. Também é importante salientar que l_{SMC} depende da energia da colisão.

Os efeitos do dipolo elétrico do alvo molecular são expressivos na seção de choque integral em baixas energias, e em baixos ângulos nas seções de choque diferenciais, que se dá por meio de subida abrupta. Para tornar mais claro o entendimento em relação às ondas parciais utilizadas na descrição de cada uma das amplitudes de espalhamento, e assim compreender por que para o caso de um potencial de longo alcance o espalhamento em baixos ângulos é mais pronunciado, será utilizada a teoria semiclássica.

Tomando como exemplo o espalhamento elástico por uma esfera rígida, mostrada na figura B.3. O parâmetro de impacto b define a distância entre a linha de incidência do projétil e o eixo da esfera e θ é o ângulo de espalhamento. É importante ressaltar que quanto maior for b^2 , menor será θ [112].

²Um parâmetro de impacto b maior é análogo a um potencial de longo alcance.



Figura B.3: Espalhamento elástico por uma esfera rígida de raio r_0 , para uma partícula incidindo com parâmetro de impacto b e ângulo de espalhamento θ

O momento angular é definido como: $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$, onde \vec{r} é o vetor posição e \vec{p} é o vetor momento linear da partícula. Em módulo pode-se escrever $L = rp \sin \alpha$, em que α é o ângulo entre os vetores $\vec{r} \in \vec{p}$. Pode-se mostrar que:

$$b = r \sin \alpha, \tag{B.24}$$

de tal forma que:

$$b = \frac{L}{p}.\tag{B.25}$$

Quantizando $L \in p$, obtém-se

$$L^2 = l(l+1)\hbar\tag{B.26}$$

е

$$p = \hbar k. \tag{B.27}$$

Combinando as equações acima podemos obter

$$b = \frac{\sqrt{l(l+1)}}{k} \sim \frac{l}{k}.$$
(B.28)

Logo, $l \sim kb$. Mantendo fixo k (energia do projétil), é possível observar que quanto maior for o parâmetro de impacto b, maior será l. Dessa maneira, este valor irá determinar quantos termos devem ser incluídos na expansão em ondas parciais utilizadas no cálculo da amplitude de espalhamento. Analisando esta última relação, nota-se com facilidade que é necessário incluir valores maiores do número quântico l para o caso de potenciais de longo alcance.

B.4 Orbitais Virtuais Melhorados (IVO's)

Ao empregar o método Hatree-Fock para obter o estado fundamental do alvo molecular são gerados N/2 orbitais ocupados com autovalores negativos³ e mais um conjunto de orbitais desocupados com autovalores positivos, os quais são chamados de orbitais virtuais (VO's - do inglês *Virtual Orbitals*). Isto ocorre porque o conjunto base utilizada para expandir os orbitais atômicos ou moleculares gera um número de orbitais maior que N/2, assim produzindo $\eta - N/2$ orbitais desocupados, onde η é o número total de orbitais gerados pelo conjunto base empregada.

No entanto, os VO's não apresentam uma boa descrição dos estados excitados do alvo molecular. Uma vez que estes são gerados a partir de um determinante de Slater de N elétrons, ao colocar um elétron em um destes orbitais vazios, o sistema estará associado a um estado de (N + 1)-elétrons. Neste caso, o problema pode ser contornado utilizando orbitais gerados em um campo de (N - 1)-elétrons, os IVO's.

Os IVO's são obtidos retirando-se um elétron do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO - do inglês *highest occupied molecular orbital*). Então, o operador de Fock do íon com carga +1 é diagonalizado, e assim obtendo-se um novo conjunto de orbitais gerados em um campo de (N - 1)-elétrons.

Considerando este novo conjunto de orbitais, uma excitação simples é obtida ao adicionar um elétron a este novo sistema de (N-1)-elétrons. Pelo teorema de Koopmas [110], a energia necessária para alocar um elétron a um sistema é dada pelo negativo do autovalor associado a um determinado orbital desocupado em qual o elétron será colocado. Portanto, o negativo da energia do IVO é a energia necessária para adicionar um elétron neste novo sistema de (N-1)-elétrons. Logo, os orbitais resultantes deste processo são boas aproximações para estados excitados com mais um elétron, pois agora são obtidos autovalores associados a um estado molecular de (N-1+1)-elétrons, o qual está associado a molécula neutra.

B.5 Orbitais Virtuais Modificados (MVO's)

Como já mencionado anteriormente, os cálculos de espalhamento elástico de pósitrons realizados neste trabalho foram feitos empregando os MVO's, ao invés de empregar orbitais virtuais (VO's - do inglês *Virtual Orbitals*) gerados nos cálculos Hartree-Fock, para representar os orbitais de partícula e os orbitais de espalhamento.

Os MVO's são gerados de forma análoga que os IVO's, mas neste caso são retirados elétrons dos N/2 orbitais ocupados obtidos em um cálculo ao nível Hatree-Fock. Portanto, os orbitais são gerados em um campo de (N - b)-elétrons, onde b é um número inteiro par e N é o número de elétrons da molécula. Os elétrons são retirados dos orbitais de

 $^{^{3}}N$ corresponde ao número de elétrons da molécula.

mais alta energia, mantendo a simetria espacial e de spin total, e o operador de Fock do cátion com carga +N é diagonalizado. A principal vantagem do uso dos MVO's consiste no ganho em relação ao custo computacional, pois o número de funções de configuração de estado para representar a polarização é otimizada.

Apêndice C

Publicações Científicas

Os artigos científicos a seguir são resultados do trabalho desta tese:

Low-Energy-Positron Scattering by Acetone

de autoria de Rafael O. Lima, Giseli M. Moreira, Márcio H. F. Bettega e Segio d'A. Sanchez, publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry A*, vol 124, página 6790 no ano de 2020, cujos resultados estão apresentados na seção 3.1 da presente tese.

Elastic Positron Collisions with 1,1-Difluoroethylene

de autoria de Rafael O. Lima, Giseli M. Moreira, Alessandra S. Barbosa, Márcio H. F. Bettega e Sergio d'A. Sanchez, publicado na revista *The Journal of Physical Chemistry* A, vol 125, página 6949 no ano de 2021, cujos resultados estão apresentados na seção 3.2 da presente tese.

Cross sections for elastic collisions of low-energy positrons with tetrachloroethylene (C_2Cl_4) molecule

de autoria de Rafael O. Lima, Alessandra S. Barbosa, Márcio H. F. Bettega, Sergio d'A. Sanchez e Giseli M. Moreira, publicado na revista *Chemical Physics*, vol 567, página 111807 no ano de 2023, cujos resultados estão apresentados na seção 3.3 da presente tese.