Universidade de São Paulo Instituto de Física

Moléculas Positrônicas: Densidade Eletrônica e Taxas de Aniquilação

Andre Luis Dias Santana

Orientador: Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella (IFUSP)

Prof. Dr. Luis Gustavo Marcassa (IFSC)

Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez (UFPR)

FICHA CATALOGRÁFICA Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Santana, Andre Luis Dias

Moléculas positrônicas: densidade eletrônica e taxas de aniquilação. São Paulo, 2017.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Geral.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella Área de Concentração: Modelagem Molecular

Unitermos: 1. Física molecular; 2. Espalhamento; 3. Modelagem molecular.

USP/IF/SBI-040/2017

UNIVERSITY OF SÃO PAULO INSTITUTE OF PHYSICS

Positronic molecules: eletronic density and annihilation rates

Andre Luis Dias Santana

Advisor: Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Dissertation submitted to the Institute of Physics in fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science

Examining Committee:

Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella (IFUSP)

Prof. Dr. Luis Gustavo Marcassa (IFSC)

Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez (UFPR)

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Prof. Márcio Teixeira do Nascimento Varella, pela sua orientação, conselhos e apoio, principalmente nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Aos meus pais, José Leandro e Arlete, por apoiarem todas as minhas escolhas e por sempre estarem do meu lado.

À minha irmã Vitória, companheira de risadas, que tornou este período de minha vida mais fácil de lidar.

Aos meus amigos de graduação do IFUSP: Raíssa, Júlio, Baldi, Gubolin e Arthur. As nossas longas horas de estudos e conversas, seja sobre física ou qualquer outro assunto, serviram de grande motivação para que eu continuasse a minha caminhada acadêmica. Muito obrigado.

A todos os professores que fizeram parte da minha formação, dedico os meus mais sinceros agradecimentos. Sem vocês este trabalho não seria possível.

E finalmente, agradeço ao IFUSP pela infraestrutura cedida e ao CNPQ pelo auxílio financeiro, ambos essenciais para a realização deste trabalho.

Resumo

Este trabalho apresenta um estudo sobre taxas de aniquilação de pósitrons em gases moleculares por meio do cálculo do parâmetro de aniquilação $Z_{\rm eff}$. O modelo Gribakin-Lee (GL) formula de maneira fenomenológica um mecanismo de captura do pósitron mediado por uma interação dipolar, descrevendo uma contribuição ressonante para $Z_{\rm eff}$ dos modos vibracionais ativos-IR da molécula. Este modelo concorda muito bem quando testado aos halometanos no experimento com feixes de pósitrons porém, falha quando aplicado ao experimento com pósitrons térmicos. Neste contexto, foram testadas algumas hipóteses para explicar a discordância entre o modelo GL aplicado ao experimento com feixes de pósitrons e ao experimento com pósitrons térmicos. Foi mostrado como o modelo GL pode ser obtido como um caso particular do formalismo dos operadores de projeção de Feshbach. As hipóteses testadas para explicar a discrepância entre os modelos foram: (i) desconsiderar a aproximação de largura zero, para uma convolução mais realista do parâmetro de aniquilação Z_{eff} com a distribuição energética dos pósitrons; (*ii*) incluir combinações de modos vibracionais e overtones IR-ativos, além de modos com atividade Raman no cálculo de Z_{eff} térmico; (*iii*) incluir ressonâncias rotacionais no modelo GL; e (*iv*) propor um modelo simplificado para a densidade eletrônica considerando a sua dependência em relação às coordenadas nucleares da molécula. Verificou-se que considerar larguras finitas na convolução de Z_{eff} térmico e Z_{eff} para o feixe não leva a uma diferença significativa em comparação com o modelo GL, sendo legítimo a utilização da aproximação de largura zero para as ressonâncias vibracionais de Feshbach. Quanto à inclusão de overtones e combinações ativos-IR, verificou-se que apesar deste método ser de extrema importância para ajustar $Z_{\rm eff}$ no caso do experimento com feixes de pósitrons para as moléculas de metanol e etileno, a influência desta contribuição para Z_{eff} térmico é modesta. Moléculas com baixíssimas energias de ligação, como o CH₃F, podem apresentar uma possível contribuição rotacional para $Z_{\rm eff}$, representando quase que a totalidade da contribuição ressonante ao parâmetro de aniquilação.

Palavras-chave: pósitrons. parâmetro de aniquilação. taxas de aniquilação.

Abstract

This work presents a study of the rates of annihilation of positrons in molecular gases by calculating the annihilation parameter Z_{eff} . The Gribakin-Lee (GL) model formulates a dipole-interaction-mediated positron capture mechanism, describing a resonant contribution to $Z_{\rm eff}$ of the active-IR vibrational modes of the molecule. This model agrees very well when tested to the halomethanes in the experiment with positron beams, but fails when applied to the experiment with thermal positrons. In this context, some hypotheses were tested to explain the discrepancy between the GL model applied to the experiment with positron beams and the experiment with thermal positrons. It was shown how the GL model can be obtained as a particular case of the Feshbach projection operators formalism. The hypotheses tested to explain the discrepancy between the models were: (i) to disregard the zero-width approximation for a more realistic convolution of the annihilation parameter Z_{eff} with the energy distribution of the positrons; (*ii*) to include combinations of IR-active vibrational modes and overtones, in addition to modes with Raman activity in the calculation of thermal Z_{eff} ; (*iii*) to include rotational resonances in the GL model and; (iv) to propose a simplified model for the electron density considering its dependence on the nuclear coordinates of the molecule. It has been found that considering finite widths in the convolution of thermal Z_{eff} and Z_{eff} for the beams does not lead to a significant difference from the GL model, being legitimate the use of the zero width approximation for the vibrational Feshbach resonances. Regarding the inclusion of overtones and combinations IR-active, it was found that although this method is of extreme importance to fit Z_{eff} in the case of the experiment with positron beams for methanol and ethylene, the influence of this contribution to thermal Z_{eff} is modest. Molecules with very low binding energies, such as CH_3F , may present a possible rotational contribution to Z_{eff} , representing almost the entire resonant contribution to the annihilation parameter.

Keywords: positrons. annihilation parameter. annihilation rates

Sumário

1	Intr	ntrodução				
	1.1	Parâmetro de Aniquilação $Z_{\rm eff}$	2			
	1.2	Motivações do trabalho	3			
	Organização da dissertação	5				
2	Fun	damentação teórica	7			
	2.1 Aproximação Born-Oppenheimer					
		2.1.1 Validade da aproximação adiabática	10			
	2.2	Modos normais de vibração	10			
		2.2.1 Atividade IR	12			
2.3 Espalhamento						
		2.3.1 A hamiltoniana de espalhamento	14			
		2.3.2 A equação de Lippmann-Schwinger	15			
		2.3.3 Ressonâncias	16			
3	For	malismo dos Operadores de Feshbach e Modelo Gribakin-Lee	19			
3.1 Modelo Gribakin-Lee						
	3.2	Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach	23			
		3.2.1 Desenvolvimento do Formalismo	24			
		3.2.2 Z_{eff} pelo formalismo FPO	27			
	3.3	Modelo Gribakin-Lee como caso particular de FPO	27			
4	\mathbf{Res}	ultados	31			
	4.1	Influência da Largura	32			
		4.1.1 Convolução para feixe de pósitrons	33			
		4.1.2 Convolução de $Z_{\rm eff}$ - pósitrons térmicos	35			
		4.1.3 Resultados - Feixes de pósitrons	37			
		4.1.4 Resultados - pósitrons térmicos	41			
	4.2	Combinações de modos e <i>overtones</i>	44			
	4.3	Ressonâncias de Feshbach Rotacionais	48			
	4.4	Efeitos vibracionais sobre a densidade eletrônica	51			
5	Cor	nclusões e Perspectivas	55			
	5.1	Perspectivas	56			
Δ	PÊN	DICE A Energias dos modos vibracionais	50			
R	eferê	ncias	63			

Lista de ilustrações

Figura 1 $-$	Contribuição de $Z_{\rm eff}$ direto (curva verde, Eq.1.4) e ressonante (curva	
	azul, Eq.1.3) para molécula de CH_3F	4
Figura 2 –	Representação esquemática da classificação das ressonâncias em relação	
	a energia eletrônica no estado-pai.	17
Figura 3 –	Representação esquemática de uma VFR	18
Figura 4 –	Representação esquemática da SEP de um alvo isolado (linha preta) e	
	de um composto positrônico (linha vermelha) considerando o modelo GL.	21
Figura 5 –	Figura adaptada da Ref. [20], mostrando a concordância entre o modelo	
	GL e os resultados experimentais [36] para o $CH_3Cl.$	31
Figura 6 –	Influência da largura da ressonância em $Z_{\rm eff}^{\rm (res)}$ para a distribuição ener-	
	gética do feixe de pósitrons	37
Figura 7 $-$	Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron	
	para a molécula $CH_3F.$	39
Figura 8 $-$	Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron	
	para a molécula $CH_3Cl.$	39
Figura 9 $-$	Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron	
	para a molécula $CH_3Br.$	40
Figura 10 –	Comportamento de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ em função da energia do pósitron incidente	
	para diferentes valores de Γ_{ν} (0, 0.1 e 0.5 meV)	41
Figura 11 –	Influência da largura da ressonância em $Z_{\rm eff}^{\rm (res)}$ para a distribuição ener-	
	gética maxweliana (pósitrons térmicos)	42
Figura 12 –	Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron $\hfill \hfill \hfil$	
	para a molécula CH_3Cl . Dados experimentais (•) obtidos com feixe	
	de pósitrons [36]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(); contribuição total	
	considerando somente os modos ativos-IR, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ir)), (-\text{azul})$	
	e contribuição total considerando combinações e overtones, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} +$	
	$Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ov + c)), (- \text{vermelho}).$ As barras verticais verdes indicam os	
	modos com atividade IR.	45
Figura 13 –	Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron	
	para a molécula CH_3OH . Dados experimentais (•) obtidos com feixe	
	de pósitrons [22]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$, (); contribuição total	
	considerando somente os modos ativos-IR, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ir)), (-\text{azul})$	
	e contribuição total considerando combinações e overtones, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} +$	
	$Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ov + c)), (- \text{ vermelho}).$ As barras verticais verdes indicam os	
	modos com atividade IR	46

Lista de tabelas

Tabela 1 –	Algumas medidas de $Z_{\rm eff}$ encontradas na literatura [18]. Medidas	
	obtidas com pósitrons termalizados à temperatura ambiente.	3
Tabela 2 –	Valores da contribuição direta $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})})$ e ressonante $(Z_{\text{eff}}^{(\text{res})})$ para o parâ-	
	metro de aniquilação em comparação com os resultados do experimento	
	realizado com pósitrons térmicos ($T = 300K$) [18,37] para as moléculas	
	estudas nesta dissertação. O resultado teórico corresponde à soma das contribuições direta o resconanto. $Z^{(\text{teo})} = Z^{(\text{dir})} + Z^{(\text{res})}$	20
Tabola 2	Even contribuições direta e ressonante, $\Sigma_{\text{eff}} = \Sigma_{\text{eff}} + \Sigma_{\text{eff}}$.	52
Tabela 3^{-}	Frequencias (ω_{ν}) dos modos vibracionais dos naiometanos e as larguras	9 0
Tabala 4	(1_{ν}) das correspondentes VFRs carculadas segundo Eq.3.15	30
Tabela 4 –	Valores dos maximos locais de Z_{eff} , para os nalometanos	40
Tabela 5 –	Contribuição para o parametro de aniquilação dos modos vibracionais	
	com atividade IR da molecula de CH_3F . $Z_{eff}^{(res)}$ sao os valores obtidos	
	considerando a aproximação de largura zero, enquanto $Z_{\text{eff}}^{(co)}$ são os	
	valores obtidos não consideranto esta aproximação. ω_{ν} e g_{ν} representam	
	a energia do modo vibracional e a degenerescência do modo, respectiva-	
	mente	42
Tabela 6 –	Contribuição para o parâmetro de aniquilação dos modos vibracionais	
	com atividade IR da molécula de CH_3Cl . $Z_{eff}^{(0)}$ são os valores obti-	
	dos considerando a aproximação de largura zero, enquanto $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ são	
	os valores obtidos não consideranto esta aproximação. ω_{ν} e g_{ν} repre-	
	sentam a energia do modo vibracional e a degenerescência do modo,	
	respectivamente.	43
Tabela 7 –	Contribuição para o parâmetro de aniquilação dos modos vibracionais	
	com atividade IR da molécula de CH_3Br . $Z_{eff}^{(0)}$ são os valores obti-	
	dos considerando a aproximação de largura zero, enquanto $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ são	
	os valores obtidos não consideranto esta aproximação. $\omega_{\nu} e g_{\nu}$ repre-	
	sentam a energia do modo vibracional e a degenerescência do modo,	
	respectivamente.	43
Tabela 8 –	Contribuição vibracional total do parâmetro de aniquilação para os	
	halometanos, considerando o experimento térmico.	43
Tabela 9 –	Diferentes tipos de contribuição para o parâmetro de aniquilação. $Z_{\text{eff(ir)}}^{(\text{res})}$	
	$Z_{\text{eff}(\text{Barran})}^{(\text{res})}$ são as contribuições de todos os modos ativos-IR e dos	
	modos com atividade Raman. $Z_{\text{eff}(cr)}^{(\text{res})}$ indica a contribuição devido às	
	combinações de modos e aos overtones e $Z_{aa}^{(\text{teo})}$ é a soma de todas as	
	contribuições.	47
	C C C C C C C C C C C C C C C C C C C	

Cabela 10 – Constantes rotacionais dos halometanos	19
Cabela 11 – Valores das energias de transições vibracionais, ΔE_{JK} , considerando	
como estado inicial aquele correspondente ao maior fator de Boltzmann.	
ϵ_J representa a energia da RFR	50
Cabela 12 – Diferentes tipos de contribuições para o parâmetro de aniquilação da	
molécula de CH ₃ F. $Z_{\text{eff(vib)}}^{(\text{res})} \in Z_{\text{eff(rot)}}^{(\text{res})}$ denotam a contribuição devido às	
VFRs e à RFR, respectivamente. $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})}$ é soma de todas as contribuições. 5	50
Cabela 13 – Energias vibracionais ω_{ν} , do C ₂ H ₂ . Valores obtidos da Ref. [43] 5	59
Cabela 14 – Energias vibracionais , ω_{ν} , do C ₂ H ₄ . Valores obtidos da Ref. [49] 6	30
Cabela 15 – Energias vibracionais ω_{ν} , do C ₂ H ₄ . Valores obtidos da Ref. [22]	61

1 Introdução

Em 1928, P.A.M. Dirac [1], ao propor uma equação quântico-relativística para o elétron, deparou-se com um problema inusitado: a solução de sua equação permitia energias negativas para elétrons livres. Dirac então postulou que os estados correspondentes a estas energias negativas estariam todos ocupados, formando o que ficou conhecido como *Mar de Dirac* e por conta disto não eram observados elétrons decaindo para tais estados. A teoria ficou conhecida como *Teoria dos Buracos*, nome dado pois acreditava-se que se energia suficiente fosse cedida a elétrons com energia negativa, poderíamos excitá-los, formando buracos no Mar de Dirac, sendo estes buracos associados a partículas de carga e energia positivas.

A confirmação experimental da existência de tais partículas ocorreu quando Carl D. Anderson [2], em fotografias de rastros cósmicos realizadas em uma câmara de Wilson no ano de 1932, detectou uma partícula com a mesma massa do elétron, porém de carga positiva. Foi a primeira evidência da existência da antimatéria, sendo o pósitron (e^+) , a partícula detectada por Anderson, que por este feito foi agraciado com o Prêmio Nobel de 1936. Feynman, em seu trabalho intitulado *The Theory of Positrons* [3] faz uma descrição do pósitron no contexto da Eletrodinâmica Quântica (*Quantum ElectroDynamics*, QED), fazendo o uso de propagadores. Neste trabalho, o pósitron é interpretado como uma partícula que se move no sentido reverso do tempo.

Desde então, a compreensão das propriedades da antimatéria e sua interação com a matéria têm constituído um ramo muito dinâmico da ciência. Podemos citar a ciência de materiais, onde pósitrons são utilizados em técnicas não destrutivas para caracterização de materiais através da espectroscopia de aniquilação [4,5]; também podemos citar os estudos fundamentais sobre o anti-hidrogênio [6–8] e moléculas de positrônio (Ps₂) [9,10]; uma aplicação prática da interação pósitron-elétron é a utilização da antimatéria na medicina, com o desenvolvimento da Tomografia por Emissão de Pósitrons (*Positron Emission Tomography*, PET) [11] onde o fenômeno da aniquilação é usado para observar processos metabólicos. No campo das Ciências Moleculares, um grande interesse pelo espalhamento e aniquilação veio à tona devido ao desenvolvimento de armadilhas magnéticas e acumuladores eficientes [12–14] que permitiram a produção de feixes de baixas energias (50 meV até alguns eV) e monoenergéticos (35meV FWHM¹).

¹ Largura à meia altura (*full width at half maximum*)

1.1 Parâmetro de Aniquilação $Z_{\rm eff}$

Com a técnica para produção dos feixes de pósitrons as primeiras medidas de seções de choque inelásticas de excitação eletrônica [15] e vibracional [16] foram obtidas, porém a maior repercussão ocorreu devido as taxas de aniquilação² em gases. A taxa de aniquilação de pósitrons em um gás molecular de densidade n^3 é [17]:

$$\lambda = \pi r_0^2 cn Z_{\text{eff}},\tag{1.1}$$

onde r_0 é o raio clássico do elétron e c é velocidade da luz no vácuo. Z_{eff} é uma grandeza adimensional denominada de parâmetro de aniquilação e definida como:

$$Z_{\text{eff}} = \langle \Psi_{\mathbf{k}_i} | \sum_{j=1}^{Z} \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_p) | \Psi_{\mathbf{k}_i} \rangle.$$
(1.2)

Na definição de Z_{eff} , Z denota o número de elétrons do alvo molecular, \mathbf{r}_j as coordenadas do j-ésimo elétron, \mathbf{r}_p as coordenadas do pósitron e $|\Psi_{\mathbf{k}_i}\rangle$ é o estado do sistema moléculapósitron. A taxa de aniquilação, quando desconsideramos a correlação elétron-pósitron, é $\lambda_0 = \pi r_0^2 cn Z$. Esta expressão é utilizada para se obter $Z_{\text{eff}} = (\lambda/\lambda_0)Z$, sendo Z_{eff} deste modo visto como uma medida de correlação pósitron-molécula, historicamente denominado "número efetivo" de elétrons do alvo molecular.

Na primeira geração de experimentos, denominados experimentos com pósitrons térmicos, os pósitrons mantidos em armadilhas magnéticas apresentavam uma distribuição energética maxwelliana [18] ($\kappa_B T = 25$ meV, aproximadamente T = 300K). Nestes experimentos foram obtidas razões Z_{eff}/Z extremamente elevadas para algumas moléculas, como mostrado na Tab.1.

Os altos valores de Z_{eff} fomentaram intensos debates na comunidade científica sobre os mecanismos responsáveis por tal efeito. Uma vez que valores (Z_{eff}/Z) jamais excederam 10^2 para átomos, cogitou-se que a transferência de energia do pósitron para os graus de liberdade vibracionais das moléculas teria papel importante nas altas taxas de aniquilação. Foi então proposto por G.F. Gribakin [19], em 2000, um modelo que dividia a contribuição de Z_{eff} em duas componentes, denominadas direta e ressonante. A componente direta ocorre devido a efeitos eletrônicos de correlação elétron-pósitron, não havendo captura (formação de um composto pósitron-molécula vibracionalmente excitado). Este mecanismo ocorre tanto para átomos quanto para moléculas, tendo contribuição máxima em torno de 10^3 no valor de Z_{eff} [19]. Na contribuição ressonante, há a transferência de energia do

 $^{^2}$ Número de eventos de aniquilação por unidade de tempo.

³ Esta densidade é suficientemente baixa para que somente colisões binárias entre o pósitron e moléculas do gás sejam consideradas.

Molécula	Fórmula	Ζ	$Z_{\rm eff}$	$Z_{\rm eff}/{\rm Z}$
Hélio	He	2	3.94	2.0
Hidrogênio	H_2	2	14.6	7.3
Amônia	$\rm NH_3$	10	1300	130
Metano	CH_4	10	142	14
Acetileno	C_2H_2	14	3160	225.7
Etileno	C_2H_4	16	1200	75
Fluorometano	CH_3F	18	1390	77
Acetona	CH ₃ COCH ₃	32	98400	3100
Benzeno	C_6H_6	42	15000	360
Nonano	C_9H_{20}	74	643000	8700
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	98	1780000	18000

Tabela 1 – Algumas medidas de Z_{eff} encontradas na literatura [18]. Medidas obtidas com pósitrons termalizados à temperatura ambiente.

pósitron incidente a graus de liberdade vibracionais, levando à formação de um estado metaestável pósitron-molécula, responsável pelo grande aumento das taxas de aniquilação.

Em experimentos mais recentes, realizados com feixes de pósitron, foram observados altos valores de Z_{eff} próximos a energias de excitação vibracional das moléculas, ligeiramente deslocados para energias menores. G.F. Gribakin e C.M.R. Lee, em trabalho publicado em 2006 [20], aprimoraram o trabalho de 2000 [19], propondo um modelo de captura ressonante do pósitron através da excitação de modos vibracionais com atividade no infravermelho (*InfraRed*, IR), por meio de uma interação dipolar de longo alcance, sendo este modelo conhecido como modelo Gribakin-Lee (GL). Neste modelo postula-se uma energia de ligação ϵ_b para o sistema pósitron-molécula com o fim de explicar o deslocamento das ressonâncias para energias mais baixas em relação às energias de transição vibracional da molécula isolada (ω_{ν}). O parâmetro ϵ_b é o único parâmetro livre no modelo GL, sendo obtido pela diferença da energia de excitação vibracional da molécula isolada (ω_{ν}) em relação à posição da ressonância (ϵ_{ν}) observada experimentalmente.

1.2 Motivações do trabalho

O modelo de aniquilação será descrito em detalhes no Capítulo 3, porém vale mencionar que a contribuição ressonante de Z_{eff} , relacionada à captura do pósitron é, em unidades atômicas [20, 21]

$$Z_{eff}^{(res)}(E) = \frac{\pi}{k} \rho_d \sum_{\nu} g_{\nu} \frac{\Gamma_{\nu}^e}{(E - \epsilon_{\nu})^2 + (\Gamma_{\nu}/2)^2}$$
(1.3)

sendo $\Gamma_{\nu} \in \Gamma_{\nu}^{e}$ as larguras total e elástica da ressonância, $\epsilon_{\nu} = \omega_{\nu} - \epsilon_{b}^{4}$ a energia da $\overline{4 \quad \omega_{\nu}}$ é a energia de excitação vibracional da molécula isolada. ressonância e g_{ν} é a degenerescência do modo vibracional ν . A densidade eletrônica na posição do pósitron ρ_d é tomada, no modelo GL, independente da geometria da molécula e o seu cálculo é realizado através da relação semi-empírica $\rho_d = (F/2\pi)\kappa$, onde $\kappa = \sqrt{2\epsilon_b}$ e $F \approx 0.66$ [19].

A densidade eletrônica ρ_d e a energia de ligação ϵ_b , parâmetros que ajustam os experimentos com feixes de pósitrons, deveriam ajustar também os experimento com os pósitrons térmicos. Nestes experimentos, a contribuição direta dada por

$$Z_{eff}^{(dir)}(k) \approx \frac{F}{\kappa^2 + k^2} \tag{1.4}$$

deve ser de extrema importância, em muitos casos superior à contribuição ressonante. Na Fig.1 indicamos a contribuição direta e ressonante de Z_{eff} para a molécula de CH₃F, assim como a distribuição de Maxwell ($\kappa_B T = 25 \text{ meV}$). Nota-se que a contribuição ressonante é caracterizada por picos estreitos na curva $Z_{\text{eff}} \times E$, sendo E a energia da colisão pósitron-molécula. Quando efetuamos a média de Z_{eff} com a distribuição energética dos pósitrons térmicos, poucos picos ressonantes contribuem, sendo a contribuição direta preponderante.



Figura 1 – Contribuição de Z_{eff} direto (curva verde, Eq.1.4) e ressonante (curva azul, Eq.1.3) para molécula de CH₃F. Percebe-se que a contribuição direta é muito mais importante do que a ressonante, ainda que a distribuição maxwelliana (curva vermelha) envolva alguns picos ressonantes.

Como discutido adiante, percebemos que os parâmetros que ajustam os experimentos com feixes não levam a boas predições para os resultados obtidos para Z_{eff} térmico,

ainda que o mesmo conjunto de parâmetros devesse estar em acordo com ambas as técnicas de medida. O principal objetivo deste trabalho é tentar explicar esta discrepância e para isto iremos testar algumas hipóteses, elencadas abaixo:

1. Considerar as larguras das ressonâncias diferente de zero.

No modelo GL considera-se as larguras das ressonâncias tendendo a zero, por estas serem muito menores do que a resolução energética do feixe de pósitrons utilizado nos experimentos. Uma consequência que a aproximação de larguras zero traz para o modelo é que as ressonâncias têm a sua contribuição maximizada em $Z_{\rm eff}$. Isto implica que a densidade eletrônica sobre o pósitron, que neste modelo, é um parâmetro multiplicativo em $Z_{\rm eff}$, possa ser subestimada.

2. Considerar de combinações de modos vibracionais e overtones.

Ao considerar a captura do pósitron por meio de uma interação dipolar, regras de seleção fazem com que o modelo GL contabilize somente excitações vibracionais $(0 \rightarrow 1)$. Mesmo que se considerarmos o artigo publicado 2008 [22], onde a contribuição de combinações de modos vibracionais e *overtones* foi considerada no modelo GL, os resultados reportados consideraram somente o experimento com feixe de pósitrons, não indicando resultados para os pósitrons térmicos.

3. Considerar ressonâncias rotacionais de Feshbach (RFR, rotational Feshbach resonance).

Os experimentos com feixes de pósitrons têm como menor energia de operação aproximadamente 50meV [23] e uma resolução energética de 35meV. Uma vez que as energias associadas aos graus de liberdade rotacionais de uma molécula são da ordem de 1meV, ressonâncias rotacionais não apareceriam nos experimentos com feixes, mas poderiam ser importantes para os pósitrons térmicos.

4. Considerar a dependência da densidade eletrônica em relação às coordenadas vibracionais da molécula.

No modelo GL, a densidade eletrônica na posição dos pósitrons é considerada um parâmetro independente das coordenadas nucleares. Entretanto, como será apresentado adiante, esta densidade tem uma dependência paramétrica em relação às coordenadas nucleares no sentido da aproximação Born-Oppenheimer. Indicaremos no fim desta Dissertação um modelo para tratar tal dependência.

1.3 Organização da dissertação

A fundamentação teórica necessária para o entendimento deste trabalho será apresentada no Capitulo 2. No Capítulo 3, apresentaremos o modelo GL e o formalismo dos operadores de projeção de Feshbach (FPO, do inglês *Feshbach projection operator*), mostrando como podemos obter o modelo GL como caso particular do FPO. No Capítulo 4 apresentaremos os resultados obtidos neste trabalho, iniciando pelo desenvolvimento da convolução de $Z_{\rm eff}$ sem considerar a aproximação de largura zero, aplicando as expressões para a convolução para os halometanos. Neste capítulo também apresentaremos os resultado de $Z_{\rm eff}$ térmico devido à inclusão de combinações de modos vibracionais e *overtones* para as moléculas de acetileno (C₂H₂), etileno (C₂H₄) e metanol (CH₃0H). Ainda neste capítulo, estimaremos a contribuição de ressonâncias rotacionais puras para $Z_{\rm eff}$, além de propor um modelo simplificado dependente das coordenadas nucleares para a densidade eletrônica. No Capítulo 5 apresentamos as conclusões e perspectivas deste trabalho.

2 Fundamentação teórica

2.1 Aproximação Born-Oppenheimer

Antes de abordar a teoria de espalhamento, iremos discutir aspectos importantes da descrição de moléculas, iniciando pela aproximação Born-Oppenheimer (BO). Por ser um assunto elementar da física molecular, abordado por diversos livros-texto [24–26], só apresentaremos aqui o necessário para o bom entendimento deste trabalho.

A hamiltoniana de um sistema composto por Mnúcleos
eZelétrons é, em unidades atômicas (
 \hbar = e = m_e = 1)

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{Z} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\mu=1}^{M} \frac{1}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^{2} - \sum_{i=1}^{Z}\sum_{\nu=1}^{M} \frac{Z_{\nu}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\mu}|} + \sum_{i}^{Z}\sum_{j$$

onde M_{μ} é a massa do μ -ésimo núcleo, \mathbf{R}_{μ} e \mathbf{r}_{i} são as posições do μ -ésimo núcleo e do *i*-ésimo elétron, respectivamente, e Z_{μ} é o número atômico do μ -ésimo núcleo. Os operadores ∇_{i}^{2} e ∇_{μ}^{2} são os laplacianos referentes às coordenadas \mathbf{r}_{i} e \mathbf{R}_{μ} .

Pode-se expressar este operador de uma forma mais simplificada

$$H = T_N + T_e + V_{Ne} + V_e + V_N, (2.2)$$

sendo T_N o operador de energia cinética dos núcleos, T_e o operador associado a energia cinética dos elétrons; V_{Ne} , V_e e V_N , são os operadores de energia potencial relacionados com a interação núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Desta forma podemos separar a hamiltoniana molecular em sua componente eletrônica,

$$H_{ele} = T_e + V_e + V_{Ne} \tag{2.3}$$

e nuclear,

$$H_{nuc} = T_N + V_N. \tag{2.4}$$

A equação de Schrödinger independente do tempo deste sistema,

$$H\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$$
(2.5)

onde $\mathbf{r} \in \mathbf{R}$ representam os conjuntos das coordenadas eletrônicas e nucleares, respectivamente, apresenta diversas dificuldades para ser resolvida exatamente por lidar com muitos corpos. É usual, no campo das ciências moleculares tomar como ponto de partida a separação Born-Oppenheimer (BO). A separação BO tem como principal característica propor uma função de onda que separe o movimento dos elétrons do movimento nuclear. A motivação para esta proposta está no fato de que o movimento dos elétrons é muito mais rápido do que o movimento nuclear, de modo que os elétrons respondem quase instantaneamente ao movimento dos núcleos.

Uma propriedade interessante da hamiltoniana eletrônica é que

$$[H_{ele}, \mathbf{R}] = 0, \tag{2.6}$$

de maneira que os operadores H_{ele} e **R** podem ser diagonalizados simultaneamente. Desta forma, os autovalores de H_{ele} podem ser determinados para cada configuração nuclear **R**, sendo a equação para a hamiltoniana eletrônica,

$$H_{ele}\varphi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = \epsilon_k(\mathbf{R})\varphi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R}).$$
(2.7)

A função de onda $\varphi_k(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ está relacionada ao k-ésimo estado eletrônico, dependendo explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A dependência paramétrica das coordenadas nucleares, representada pela barra ($|\mathbf{R}\rangle$, indica que para diferentes configurações nucleares, existirão diferentes funções eletrônicas dependentes explicitamente das coordenadas eletrônicas. Apesar de não indicada pela barra, as energias eletrônicas, $\epsilon_k(\mathbf{R})$, também dependem parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total do sistema, $E_m(\mathbf{R})$, em uma dada configuração de núcleos fixos é,

$$E_m(\mathbf{R}) = \epsilon_m(\mathbf{R}) + \sum_{\mu}^{M} \sum_{\nu < \mu}^{M} \frac{Z_{\nu} Z_{\mu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|}.$$
 (2.8)

Esta energia determina uma *Superfície de Energia Potencial* (SEP), que rege o movimento nuclear.

O problema está em encontrar a solução para o movimento nuclear. As funções de onda obtidas da Eq.2.7 formam uma base completa de modo que podemos expandir a função de onda total nesta base obtendo:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{m} \eta_m(\mathbf{R}) \varphi_m(\mathbf{r} | \mathbf{R}), \qquad (2.9)$$

onde os coeficientes $\eta_m(\mathbf{R})$ desta expansão são as funções de onda nucleares. Este procedimento é conhecido como expansão *Born-Huang*. Introduzindo a Eq.2.9 na Eq.2.5 obtemos

$$\sum_{m} \left\{ -\sum_{\mu} \frac{1}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^{2} + (E_{m}(\mathbf{R}) - E) \right\} \eta_{m}(\mathbf{R}) \varphi_{m}(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = 0.$$
(2.10)

As equações para o movimento nuclear são obtidas, projetando a Eq.2.10 sobre um estado eletrônico $\varphi_n(\mathbf{r}|\mathbf{R})$, ou seja, multiplicando a Eq.2.10 por $\varphi_n^*(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ e integrando sobre as coordenadas eletrônicas, fazendo uso da ortogonalidade das funções de onda eletrônicas:

$$\int d\mathbf{r} \,\varphi_n(\mathbf{r}|\mathbf{R})^* \,\varphi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = \delta_{nm}. \tag{2.11}$$

Deste modo obtemos

$$\left[\left(E_n(\mathbf{R}) - E \right) - \sum_{\mu} \frac{1}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^2 \right] \eta_n(\mathbf{R}) = \sum_m \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} \left[\frac{(\nabla_{\mu}^2)_{nm}}{2} + (\nabla_{\mu})_{nm} \cdot \nabla_{\mu} \right] \eta_m(\mathbf{R}) \quad (2.12)$$

sendo que para um operador A qualquer é utilizada a notação $(A)_{nm} = \int d\mathbf{r} \varphi_n^*(\mathbf{r}|\mathbf{R}) A \varphi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R})$. Agrupando os elementos de matriz diagonais no lado esquerdo da Eq.2.12 temos,

$$\left\{ \left(E_n(\mathbf{R}) - E \right) - \sum_{\mu} \frac{1}{2M_{\mu}} \left[\nabla_{\mu}^2 + \left(\nabla_{\mu}^2 \right)_{nn} + 2(\nabla_{\mu})_{nn} \cdot \nabla_{\mu} \right] \right\} \eta_n(\mathbf{R}) = \sum_{m \neq n} \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} \left[\frac{(\nabla_{\mu}^2)_{nm}}{2} + (\nabla_{\mu})_{nm} \cdot \nabla_{\mu} \right] \eta_m(\mathbf{R}).$$
(2.13)

Os elementos de matriz diagonais, $(\nabla^2_{\mu})_{nn}$ e $(\nabla_{\mu})_{nn}$, são chamados de termos de acoplamento adiabático, enquanto os elementos fora da diagonal são chamados de não adiabáticos. Se considerarmos as funções de onda eletrônicas reais, o elemento $(\nabla_{\mu})_{nn}$ é nulo pois

$$(\nabla_{\mu})_{nn} = \int d\mathbf{r} \,\varphi(\mathbf{r})_{n}^{*} \nabla_{\mu} \,\varphi(\mathbf{r})_{n} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \,\nabla_{\mu}(\varphi(\mathbf{r})_{n}^{*} \,\varphi(\mathbf{r})_{n}) = 0.$$
(2.14)

Na aproximação denominada adiabática desconsideramos os termos não-adiabáticos, de maneira que a equação de Schrödinger para os núcleos resulta em

$$-\sum_{\mu} \frac{1}{2M_{\mu}} \left[\nabla_{\mu}^{2} + (\nabla_{\mu}^{2})_{nn} \right] \eta_{n}(\mathbf{R}) + E_{n}(\mathbf{R})\eta_{n}(\mathbf{R}) = E\eta_{n}(\mathbf{R}).$$
(2.15)

Esta aproximação define uma equação para o movimento nuclear a partir do problema eletrônico, onde a princípio, os núcleos são considerados fixos. Outra aproximação pode ser realizada ao desconsiderarmos o termo adiabático na Eq.2.15, sendo esta conhecida como aproximação BO. Desta forma, o movimento dos núcleos é regido pela equação

$$\left(-\sum_{\mu}\frac{1}{2M_{\mu}}\nabla_{\mu}^{2}+E_{n}(\mathbf{R})\right)\eta_{n}(\mathbf{R})=E\eta_{n}(\mathbf{R}).$$
(2.16)

Esta equação está relacionada com os fenômenos da dinâmica molecular, entre eles os movimentos vibracionais. Os núcleos movem-se em uma SEP obtida na solução do problema

eletrônico. Como o movimento dos elétrons é muito mais rápido do que o movimento dos núcleos, podemos considerar que os elétrons em movimento geram um campo médio ao qual os núcleos estão submetidos.

2.1.1 Validade da aproximação adiabática

Efetuadas as aproximações da seção anterior, uma pergunta vem à tona: a aproximação BO é sempre válida? Para responder a essa questão devemos observar uma relação interessante entre os elementos de matriz $(\nabla^2_{\mu})_{nn}$ e $(\nabla_{\mu})_{nn}$. Eles satisfazem a relação [25]

$$(\nabla^2_{\mu})_{nm} = [(\nabla_{\mu})_{nm}]^2 + \nabla_{\mu} \cdot (\nabla_{\mu})_{nm}, \qquad (2.17)$$

indicando que o acoplamento não adiabático entre estados eletrônicos depende essencialmente de $(\nabla_{\mu})_{nm}$, termo este relacionado à diferença energética entre estados eletrônicos por meio da expressão:

$$(\nabla_{\mu})_{nm} = \frac{\langle \varphi_n | \nabla_{\mu} H_{ele} | \varphi_m \rangle}{U_n(\mathbf{R}) - U_m(\mathbf{R})}$$
(2.18)

onde

$$U_n(\mathbf{R}) \equiv E_n(\mathbf{R}) - \sum_{\mu} \frac{1}{M_{\mu}} (\nabla^2_{\mu})_{nn}$$
(2.19)

Este resultado mostra que a aproximação adiabática, e por consequência a aproximação BO, é válida em regiões onde os estados eletrônicos são energeticamente separados, sendo usualmente válida para estados fundamentais, nas proximidades da configuração nuclear de mínima energia.

2.2 Modos normais de vibração

Neste trabalho, consideraremos a captura do pósitron incidente em uma molécula por meio de excitações vibracionais. Deste modo, será interessante recordar aspectos básicos da descrição do movimento vibracional de moléculas.

Primeiramente, vamos supor o problema eletrônico já resolvido, de modo a termos em mãos a SEP. A hamiltoniana nuclear é dada por:

$$H_{nuc} = -\sum_{\mu=1}^{M} \frac{1}{2M_{\mu}} \nabla_{\mu}^{2} + E_{n}(\mathbf{R}).$$
 (2.20)

O movimento completo dos núcleos é descrito por 3M parâmetros ou 3M graus de liberdade. Estes parâmetros podem ser as coordenadas cartesianas de cada núcleo ou

seja, $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, ..., x_M, y_M, z_M)$. Para ficar de acordo com a literatura, faremos $V(\mathbf{R}) = E_n(\mathbf{R})$. Trataremos este potencial na aproximação harmônica, expandindo-o até segunda ordem em torno da posição de equilíbrio. Introduzindo as coordenadas de deslocamento

$$\begin{aligned} \xi_{3i-2} &= x_i - x_i^{(0)} \\ \xi_{3i-1} &= y_i - y_i^{(0)} \\ \xi_{3i} &= z_i - z_i^{(0)} \quad \text{para} \quad i = 1, 2, 3, ..., M, \end{aligned}$$
(2.21)

onde o superíndice (0) indica que a coordenada em questão é tomada na posição de equilíbrio, temos para a expansão do potencial:

$$V(\xi) \approx V(\mathbf{R}_{eq}) + \sum_{i=1}^{3M} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_{(\mathbf{R}_{eq})} \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_{(\mathbf{R}_{eq})} \xi_i \xi_j.$$
(2.22)

Como estamos considerando o mínimo de potencial, o termo de primeira ordem da expansão é nulo. Também podemos desconsiderar o termo $V(\mathbf{R}_{eq})$ por ser uma constante. Desta forma, o potencial passa a ser expresso por

$$V(\xi) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3M} \sum_{j=1}^{3M} k_{ij} \xi_i \xi_j$$
(2.23)

sendo $k_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j}\right)_{(\mathbf{R}_{eq})}$ a constante generalizada de força. Este potencial indica que nosso problema pode ser tratado como uma coleção de osciladores harmônicos acoplados. Introduzindo as coordenadas ponderadas pela massa dos núcleos, $q_i = M_i^{1/2} \eta_i$, nossa hamiltoniana passa a ser

$$H_{nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \dot{q}_{i} \dot{q}_{j} + \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} K_{ij} q_{i} q_{j}.$$
(2.24)

O problema agora é obter um conjunto de coordenadas Q_i , combinações lineares de q_i , de maneira a representar a hamiltoniana nuclear como um conjunto de osciladores harmônicos desacoplados, obtendo assim os modos normais de vibração. Este é um problema bem conhecido da Mecânica Analitica [27], não sendo necessário expor aqui sua dedução. Supondo este conjunto de coordenadas já obtido temos a hamiltoniana

$$H_{nuc} = -\sum_{i} \frac{1}{2} \ddot{Q}_{i} + \frac{1}{2} \omega_{i}^{2} Q_{i}^{2} = \sum_{i} H_{i}$$
(2.25)

onde as constantes ω_i representam as frequências normais de vibração de cada modo. Uma ressalva é importante neste ponto: 6 modos (5 para moléculas lineares) mantêm as distâncias internucleares rígidas tendo ω_i igual a zero. Estes modos são os associados a graus de liberdade rotacionais e translacionais da molécula. A função de onda vibracional total da molécula é

$$\eta(Q_1, \dots, Q_{3M-6}) = \eta_1(Q_1) \times \dots \times \eta_{3M-6}(Q_{3M-6})$$
(2.26)

 $\operatorname{com} \eta_i(Q_i)$ sendo solução de

$$H_i\eta_i(Q_i) = \epsilon_i\eta_i(Q_i), \qquad (2.27)$$

e a energia vibracional total

$$E = \sum_{j} \left(1/2 + \nu_j \right) \omega_j \tag{2.28}$$

onde o ν_j é um número inteiro que representa o estado do j-ésimo modo de vibração.

2.2.1 Atividade IR

As linhas espectrais de absorção e emissão de luz para uma molécula surgem de transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais. Cada tipo de transição é caracterizada por uma faixa bem específica do espectro de luz. As transições rotacionais e vibracionais ocorrem, usualmente, nas regiões de micro-ondas e infravermelho, enquanto as transições eletrônicas ocorrem na região do visível e ultravioleta.

As transições entre estados com maior probabilidade de ocorrer são aquelas induzidas pela interação da componente elétrica do campo eletromagnético com o momento de dipolo da molécula [24, 26]. Esta probabilidade é proporcional ao módulo ao quadrado do momento de dipolo de transição,

$$\boldsymbol{\mu}_{\nu,\nu'} = \langle \eta_{\nu} | \, \boldsymbol{\mu} \, | \eta_{\nu}' \rangle \tag{2.29}$$

sendo μ o operador momento de dipolo da molécula. Note que ao usarmos $|\eta_{\nu}\rangle$ estamos nos limitando a transições puramente vibracionais, considerando que os estados eletrônicos mantêm-se inalterados. Faremos isto pois neste trabalho lidaremos com energias pequenas ($\leq 1 \text{eV}$), abaixo das energias características de transições eletrônicas, além de não considerarmos graus de liberdade rotacionais em um primeiro momento.

Não são todos os modos vibracionais que têm assinatura nos experimentos de espectroscopia IR. Para identificar os modos com atividade IR, devemos nos atentar para a dependência do operador momento de dipolo em relação às coordenadas nucleares, \mathbf{R} , e por consequência com as coordenadas normais, Q_k 's, definidas na seção anterior.

Desta forma, expandindo as componentes do operador momento de dipolo em série de Taylor, ao redor da posição de equilíbrio temos:

$$\mu_i = \mu_i^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \dots$$
(2.30)

com o índice i = 1, 2 e 3 representando as componentes do momento de dipolo. Introduzindo a Eq.2.30 na Eq.2.29 e considerandos termos de até primeira ordem, obtemos:

$$\boldsymbol{\mu}_{\nu,\nu'} \approx \sum_{k} \boldsymbol{\alpha}_{k} \left\langle \eta_{\nu} | Q_{k} | \eta_{\nu}' \right\rangle, \qquad (2.31)$$

onde $\boldsymbol{\alpha}_k = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial Q_k}\right)_0$. Logo, somente transições que modificam o momento de dipolo ($\alpha_k \neq 0$) têm atividade no infravermelho.

2.3 Espalhamento

Em um processo de espalhamento, um projétil incide em um determinado alvo, como um átomo ou molécula. No caso particular em que o projétil é o pósitron, diversos processos podem ocorrer, tais como [28]:

• Espalhamento puramente elástico

$$e^+ + A \to e^+ + A \tag{2.32}$$

onde A representa o alvo. Neste tipo de processo o estado final é idêntico ao estado inicial.

• Excitação do alvo

$$e^+ + A \to e^+ + A^*.$$
 (2.33)

Neste processo o alvo é excitado eletrônica, vibracional ou rotacionalmente pelo pósitron, que perde energia.

• Formação do positrônio

$$e^+ + A \to Ps + A^+ \tag{2.34}$$

sendo Ps o positrônio. Neste processo, o pósitron captura um elétron do alvo e forma um pseudo-átomo.

Aniquilação

$$e^+ + A \to 2\gamma + A^+ \tag{2.35}$$

Neste processo, o pósitron captura o elétron e se aniquila com este, formando dois ou três¹ raios- γ .

¹ A formação de dois fótons é cerca de três ordens de grandeza mais provável, devendo ser o processo dominante na aniquilação de pósitrons.

Cada possível processo que ocorre durante a colisão denomina-se *canal de espalhamento*. Os canais de espalhamento são classificados como *canais abertos* e *canais fechados*. Os canais abertos são os processos permitidos pelas leis de conservação (energia, momento linear). Já os canais fechados são os processos em que as leis de conservação não são obedecidas.

2.3.1 A hamiltoniana de espalhamento

O objetivo desta seção é rememorar aspectos elementares do problema quântico de colisão sendo conveniente adotar a aproximação de núcleos fixos. Desta forma, não levaremos em conta excitações rotacionais e vibracionais da molécula. Também tomaremos o canal de aniquilação fechado, para evitar possíveis complicações desnecessárias, além de considerarmos espalhamento em energias abaixo do limiar de formação do positrônio.

Consideremos a situação em que um pósitron incide sobre uma molécula com M núcleos e Z elétrons. Seja V o potencial de interação entre o pósitron e o alvo. A Hamiltoniana de espalhamento terá forma

$$H = T_p + H_Z + V = H_0 + V, (2.36)$$

onde T_p é o operador de energia cinética do pósitron incidente, H_Z é a Hamiltoniana eletrônica do alvo, dada por

$$H_{Z} = \sum_{i=1}^{Z} \left(-\frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{\mu=1}^{M} \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{R}_{\mu}|} \right) + \sum_{i}^{Z} \sum_{j>i}^{Z} \frac{1}{|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|} + \sum_{\mu}^{M} \sum_{\nu>\mu}^{M} \frac{Z_{\mu} Z_{\nu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{R}_{\nu}|}$$
(2.37)

e o potencial de interação tem a forma

$$V = \sum_{\mu=1}^{M} \frac{Z_{\mu}}{|\mathbf{r}_{p} - \mathbf{R}_{\mu}|} - \sum_{j=1}^{Z} \frac{1}{|\mathbf{r}_{p} - \mathbf{r}_{j}|}.$$
 (2.38)

Para a resolução do problema de espalhamento, precisamos obter os autovalores correspondentes equação de Schrödinger:

$$H\Psi_{\mathbf{k}_{\Gamma}}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{p}) = E\Psi_{\mathbf{k}_{\Gamma}}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{p})$$
(2.39)

onde o sub-índice Γ denota o conjunto de números quânticos que caracterizam o estado do alvo. A função de onda de espalhamento deve obedecer a condição de contorno assintótica,

$$\Psi_{\mathbf{k}_{\Gamma}}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{p}) \xrightarrow{\mathbf{r}_{p} \to \infty} S_{\Gamma}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{p}) + \sum_{\Gamma'}^{abertos} f_{\Gamma,\Gamma'} \Phi_{\Gamma'}(\mathbf{r}_{1},...,\mathbf{r}_{Z}) \frac{e^{ik_{\Gamma'}r_{p}}}{r_{p}}, \qquad (2.40)$$

sendo o único canal aberto, em nosso caso, o canal elástico. Na Eq.2.40, o primeiro termo é a solução da equação de Schrödinger sem a interação,

$$H_0 S_{\Gamma}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_p) = \left(\epsilon_{\Gamma} + \frac{k_{\Gamma}^2}{2}\right) S_{\Gamma}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_p), \qquad (2.41)$$

sendo sua forma geral dada por:

$$S_{\Gamma}(\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_p) = \phi_{\Gamma}\mathbf{r}_1,...,\mathbf{r}_Z) e^{i\mathbf{k}_{\Gamma}\cdot\mathbf{r}_p}, \qquad (2.42)$$

onde $\phi_{\Gamma}(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_Z)$ é o autoestado do alvo isolado e a onda plana representa o pósitron incidente. No segundo termo da Eq.2.40, $f_{\Gamma,\Gamma'}$ é a amplitude de espalhamento que modula a onda esférica associada ao canal aberto Γ' , ou seja, aquele que obedece ao principio de conservação de energia:

$$E = \frac{k_{\Gamma}^2}{2} + \epsilon_{\Gamma} = \frac{k_{\Gamma'}^2}{2} + \epsilon_{\Gamma'}.$$
(2.43)

Nas expressões acima, $k_{\Gamma}(k_{\Gamma'})$ é o módulo do vetor do momento inicial (final) do pósitron incidente e $\epsilon_{\Gamma}(\epsilon_{\Gamma'})$ é a energia do estado inicial (final) da molécula alvo, sendo

$$H_Z \left| \phi_\Gamma \right\rangle = \epsilon_\Gamma \left| \phi_\Gamma \right\rangle. \tag{2.44}$$

2.3.2 A equação de Lippmann-Schwinger

Podemos reescrever a equação de Schrödinger (2.39) como

$$(E - H_0)\Psi_{\mathbf{k}_{\Gamma}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_p) = V\Psi_{\mathbf{k}_{\Gamma}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_p).$$

$$(2.45)$$

A solução geral desta equação, consiste na solução da equação homogênea associada (S_{Γ}) , somada a uma solução particular. Um método utilizado para encontrar a solução particular é o método da função de Green [28], onde esta solução é expressa como:

$$|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle_{P} = G_{0}^{(\pm)} V |\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle_{P}$$

$$(2.46)$$

sendo operador de Green associado a H_0 formalmente expresso por

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon}.$$
 (2.47)

A vantagem desta abordagem está no fato da função de Green carregar consigo as condições de contorno do problema. O operador identidade do espaço no qual a hamiltoniana livre está definida é dado pelo produto dos espaços expandidos pelos autoestados do alvo e da partícula incidente:

$$1_{H_0} = 1_Z \bigotimes 1_{\mathbf{k}} = \oint_{\Gamma} \int d^3k |\phi_{\Gamma} \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} \phi_{\Gamma}|.$$
(2.48)

Logo, o operador de Green pode ser representado na forma:

$$G_0^{(\pm)} = \lim_{\epsilon \to 0} \oint_{\Gamma} \int d^3k \frac{|\phi_{\Gamma} \mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}\phi_{\Gamma}|}{\frac{k_{\Gamma}^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}$$
(2.49)

Desta forma a função de onda de espalhamento poderá ser obtida pela equação

$$|\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle = |S_{\Gamma}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\Gamma}^{(\pm)}\rangle$$
(2.50)

conhecida como equação de Lippmann-Schwinger. Esta equação é equivalente a solução equação de Schrödinger com a condição de contorno incluída por meio do operador de Green.

2.3.3 Ressonâncias

Um estado metaestável ou ressonância é um estado temporário que ocorre devido a captura temporária do projétil pelo alvo, podendo decair pela emissão deste projétil. A função de onda do estado metaestável tem como dependência temporal

$$\Psi(t) \propto \exp\left(-iW\frac{t}{\hbar}\right),$$
(2.51)

sendo W um potencial complexo que rege o movimento nuclear no estado ressonante, dado, em primeira aproximação, por:

$$W = \epsilon_{res} - \frac{i}{2}\Gamma, \qquad (2.52)$$

onde ϵ_{res} é a energia do estado ressonante e Γ é a largura de decaimento da ressonância, associada ao tempo de vida, τ , deste estado através da relação $\tau = h/\Gamma$.

A classificação das ressonâncias pode ser realizada levando em consideração a energia eletrônica do estado ressonante em relação às energias eletrônicas do alvo isolado, ϵ_p , denominado aqui como *estado-pai*. Se a energia da ressonância for maior do que a energia do estado-pai temos uma *ressonância de forma*. Caso contrário, a ressonância será denominada como *ressonância de Feshbach*.

Ressonâncias de forma são assim denominadas pois a captura da partícula incidente ocorre pela ação do potencial efetivo do alvo (potencial do alvo + barreira de momento angular), ou seja, a forma do potencial permite o estado ressonante. Se o estado-pai for o estado eletrônico fundamental, a ressonância é denominada ressonância de forma de uma partícula ou simplesmente ressonância de forma, enquanto se o estado-pai for um estado eletronicamente excitado temos uma *ressonância de caroço excitado*.

Já para as ressonâncias de Feshbach, se o estado-pai for o estado eletrônico fundamental, temos uma ressonância de Feshbach vibracional (VFR, do inglês vibrational Feshbach resonance), caso contrário, teremos uma ressonância de Feshbach eletrônica. Na Fig.2 apresentamos um esquema para representar as ressonâncias. Vale mencionar que a energia considerada para esta classificação é a eletrônica: a energia total do composto é maior do que a energia do alvo isolado.



 $\label{eq:Figura 2} {\bf Figura 2} - {\bf Representação esquemática da classificação das ressonâncias em relação a energia eletrônica no estado-pai.}$

Como em nosso estudo estamos interessados no espalhamento de pósitrons, não precisamos nos preocupar com ressonâncias de forma, uma vez que estas nunca foram observadas experimentalmente. Além disso, como já mencionado anteriormente, consideramos o espalhamento em baixas energias ($\leq 1eV$), região esta onde não ocorrem transições eletrônicas. Desta forma, os únicos tipos de ressonâncias que nos interessam são as VFRs.

Na figura 3, ilustramos esquematicamente uma VFR. Considerando que inicialmente a molécula esteja no estado fundamental com energia ϵ_0 e assumindo a existência de estados vibracionalmente excitados do composto com energias $\epsilon_{\nu'}$. Se o pósitron incidir com energia igual à energia da transição $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_{\nu'}$ haverá a sua captura seguida de uma excitação

vibracional do composto. O sistema decairia preferencialmente para o estado-pai, pela mera ejeção do pósitron, entretanto este processo é proibido devido a conservação de energia (canal fechado). O que ocorre é a ejeção do projétil acompanhada de desexcitação.



Coordenada Vibracional q

Figura 3 – Representação esquemática de uma VFR. Em (i) o pósitron capturado excita o alvo para o estado vibracional $|\chi_1\rangle$ do composto. (ii) representa a desexcitação acompanhada de ejeção do pósitron capturado. O decaimento por aniquilação de pares é omitido.

3 Formalismo dos Operadores de Feshbach e Modelo Gribakin-Lee

3.1 Modelo Gribakin-Lee

Como já mencionado na Introdução, um modelo que obteve grande sucesso na descrição da aniquilação ressonante foi proposto por G.Gribakin e C.Lee em 2006 [20]. Neste modelo, as altas taxas de aniquilação são creditadas à ressonâncias de Feshbach vibracionais, decorrentes da captura do pósitron incidente pela ação de um potencial de longo alcance dipolar. No artigo de 2006, é discutido somente o que Gribakin denomina de contribuição ressonante de $Z_{\rm eff}$, embora em artigo pregresso [19], o autor separe $Z_{\rm eff}$ em duas contribuições distintas, sendo uma denominada direta e outra ressonante.

A componente direta do parâmetro de aniquilação, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$, é assim nomeada pois neste processo de aniquilação não há a captura do pósitron incidente, não a havendo a formação de uma VFR. Esta contribuição pode ser entendida como resultado do espalhamento vibracionalmente elástico descrito de forma mais simples na aproximação de núcleos fixos¹. A contribuição direta é estimada admitindo que o pósitron forme um estado ligado ou virtual com energia próxima de zero, sendo o espalhamento dominado pela onda s, onde a amplitude de espalhamento dada por [29]

$$f_0 = -\frac{1}{\kappa \pm ik},\tag{3.1}$$

com o sinal positivo (negativo) correspondendo a um estado quase-ligado (ligado) e $\kappa = 1/\alpha$, sendo α o comprimento de espalhamento [30]. Nestas condições, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ é proporcional a seção de choque elástica [19,31],

$$\sigma_{elas} \approx \sigma_0 = \frac{4\pi}{\kappa^2 + k^2},\tag{3.2}$$

onde σ_0 é a contribuição da onda s para seção de choque. Deste modo a contribuição direta é dada pela simples expressão,

$$Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} \approx \frac{F}{\kappa^2 + k^2}.$$
 (3.3)

O parâmetro F é estimado considerando que em baixas energias a largura associada ao decaimento por aniquilação do par elétron-pósitron é proporcional a κ , sendo a constante de proporcionalidade $\pi r_0^2 cF$. Utilizando resultados obtidos para o cálculo de Z_{eff} para átomos,

 $^{^1~}$ A ausência da barreira de momento angular favorece a contribuição da onda s em baixas energias.

por meio de um ajuste linear obtém-se $F \approx 0.66$ [32]. A expressão para a contribuição ressonante é obtida considerando que o parâmetro de aniquilação é proporcional a seção de choque de aniquilação [17]

$$\sigma_a = \pi r_0^2 \frac{c}{v} Z_{\text{eff}} \tag{3.4}$$

e que esta, por sua vez, pode ser escrita pela fórmula de Briet-Wigner [29]

$$\sigma_a = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\nu} \frac{g_{\nu} \Gamma_{\nu}^a \Gamma_{\nu}^e}{(E - \epsilon_{\nu})^2 + (\Gamma_{\nu}/2)^2}$$
(3.5)

onde $\Gamma_{\nu} = \Gamma_{\nu}^{e} + \Gamma_{\nu}^{a}$ é a largura total associada ao tempo vida do estado metaestável pósitronmolécula, Γ_{ν}^{e} é a largura referente ao espalhamento elástico (decaimento por desexcitação vibracional acompanhada de ejeção do pósitron) e Γ_{ν}^{a} é a largura associada ao decaimento por aniquilação do par pósitron-elétron. Para pósitrons em baixas energias Γ_{ν}^{a} é dada por:

$$\Gamma^a_\nu \simeq \pi r_0^2 c \rho_d, \tag{3.6}$$

onde ρ_d é a densidade eletrônica na posição do pósitron. A energia do pósitron incidente é $E = k^2/2$ e ϵ_{ν} é a energia da ressonância. Utilizando as equações 3.4 e 3.5 obtemos para a componente ressonante do parâmetro de aniquilação

$$Z_{\rm eff}^{\rm (res)}(E) = \frac{\pi}{k} \rho_d \sum_{\nu} \frac{g_{\nu} \Gamma_{\nu}^e}{(E - \epsilon_{\nu})^2 + (\Gamma_{\nu}/2)^2}.$$
 (3.7)

 $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ depende portanto da energia do estado metaestável, ϵ_{ν} , da largura Γ_{ν} , associada a captura do pósitron, e da densidade eletrônica na posição do pósitron, ρ_d .

A Eq.3.7 já havia sido obtida em 2000, sendo que no artigo de 2006 foi apresentado o modelo GL, o qual fornece um mecanismo para determinar a contribuição de excitações de modos vibracionais com atividade IR em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. As premissas deste modelo são: (*i*) é suposto que o pósitron forma uma estado ligado com a molécula alvo com baixa energia de ligação ($\epsilon_b = \kappa^2/2$) $\leq 1 \text{eV}$, como o indicado na Fig4. A função de onda do pósitron é admitida esfericamente simétrica e difusa, ou seja, $\kappa^{-1} \gg D$, onde D é a dimensão característica do alvo molecular, sendo expressa por:

$$\varphi_d(\mathbf{r}_p) = A \frac{e^{-\kappa r_p}}{r_p}; \tag{3.8}$$

(ii) uma vez que o pósitron ocupa um orbital difuso na formação do composto, admite-se que a SEP do alvo molecular é fracamente perturbada pela captura do pósitron, de modo que os auto-estados vibracionais do composto $(|\chi_{\nu}\rangle)$ e da molécula isolada $(|\eta_{\nu}\rangle)$ são admitidos iguais. A Fig.4 ilustra este comportamento, onde a SEP do composto tem a mesma forma da SEP do alvo molecular, diferindo apenas de uma constante ϵ_b , a energia


Figura 4 – Representação esquemática da SEP de um alvo isolado (linha preta) e de um composto positrônico (linha vermelha) considerando o modelo GL.

de ligação; (*iii*) a captura do pósitron ocorre devido a interação de um potencial dipolar, V_{dip} . Desta forma, devido a regras de seleção somente excitações simples $(0 \rightarrow 1)$ são permitidas.

Diante das hipóteses acima citadas, considera-se um pósitron com vetor de onda **k** incidindo em uma molécula no estado vibracional $\eta_0(\mathbf{R})$. Se a energia do pósitron for próxima à energia vibracional do composto, ou seja, $k^2/2 \approx \epsilon_{\nu} = \omega_{\nu} - \epsilon_b$, onde ω_{ν} é a energia vibracional da molécula isolada, o pósitron é capturado pela molécula formando uma VFR. A largura desta VFR pode ser obtida se considerarmos que a seção de choque elástica é muito maior do que a seção de choque de aniquilação de maneira que a largura total da ressonância pode ser aproximada por:

$$\Gamma_{\nu} = \Gamma_{\nu}^{e} + \Gamma_{\nu}^{a} \approx \Gamma_{\nu}^{e}. \tag{3.9}$$

Desta forma ao obtermos a largura elástica temos uma estimativa da ordem de grandeza da largura da VFR. A largura elástica é dada por [20]:

$$\Gamma_{\nu}^{e} = 2\pi \int |A_{\nu \mathbf{k}}|^{2} \delta(k^{2}/2 - \omega_{\nu} - \epsilon_{b}) \frac{\mathrm{d}^{3}k}{(2\pi)^{3}}, \qquad (3.10)$$

onde $A_{\nu \mathbf{k}}$ representa o elemento de matriz na base das vibrações da amplitude de captura, sendo expresso por:

$$A_{\nu\mathbf{k}} = \langle \chi_{\nu} | \langle \varphi_d | V_{dip} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle | \eta_0 \rangle.$$
(3.11)

Na Eq.3.11, $|\chi_{\nu}\rangle$ é o estado vibracional do composto e $|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$ é a função de onda do pósitron incidente, que no modelo GL é tratado na primeira aproximação de Born, ou seja, como uma onda plana. Considerando a aproximação $|\chi_{\nu}\rangle \approx |\eta_{\nu}\rangle$ e o orbital positrônico, $\varphi_d(\mathbf{r}_p)$, dado pela Eq.3.8, podemos obter uma expressão analítica para a amplitude de espalhamento:

$$A_{\nu\mathbf{k}} = \int \varphi_d(\mathbf{r}_p) \eta_{\nu}^*(\mathbf{R}) \frac{\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{r}_p}{r_p^3} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_p} \eta_0(\mathbf{R}) \,\mathrm{d}\mathbf{r}_p \,\mathrm{d}\mathbf{R}$$
$$= \frac{4\pi i}{3} \frac{\boldsymbol{\mu}_{\nu} \cdot \mathbf{k}}{\sqrt{2\pi\kappa}} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, 1; \frac{5}{2}; -\frac{k^2}{\kappa^2}\right), \qquad (3.12)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ é o operador momento de dipolo, $\mu_{\nu} = \langle \eta_{\nu} | \boldsymbol{\mu} | \eta_0 \rangle$ é o momento de dipolo de transição e $_2F_1$ é a função hipergeométrica. ² Utilizando a Eq.3.12 na Eq.3.10 obtemos como expressão final para a largura elástica:

$$\Gamma_{\nu}^{e} = \frac{16\omega_{\nu}\mu_{\nu}^{2}}{27}h(\xi_{\nu})$$
(3.13)

sendo

$$h(\xi_{\nu}) = \xi_{\nu}^{3/2} (1 - \xi_{\nu})^{-1/2} \left[{}_{2}F_{1}\left(\frac{1}{2}, 1; \frac{5}{2}; -\frac{\xi_{\nu}}{1 - \xi_{\nu}}\right) \right]^{2}$$
(3.14)

uma função da variável adimensional $\xi_{\nu} = 1 - \epsilon_b/\omega_{\nu}$. Desta forma, o único parâmetro restante para a obtenção de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ é a densidade eletrônica, ρ_d . No modelo GL, a densidade tem uma dependência linear com o parâmetro $\kappa = \sqrt{2\epsilon_b}$,

$$\rho_d = \frac{F}{2\pi}\kappa\tag{3.15}$$

sendo F o mesmo parâmetro utilizado para a contribuição direta de Z_{eff} . Nota-se que o único parâmetro livre no modelo GL é portanto a energia de ligação do pósitron, ϵ_b , uma vez que tanto as energias das ressonâncias (ϵ_{ν}) quanto a largura elástica(Eq.3.13) e a densidade(Eq.3.15) dependem dela.

Para comparar o modelo com os dados experimentais obtidos com o experimento de feixes de pósitrons, é necessário realizar uma convolução de Z_{eff} (Eq.3.7) com a distribuição energética dos pósitrons. No modelo GL esta convolução é realizada utilizando-se a aproximação de largura zero para as VFRs,

$$\delta(E - \epsilon_{\nu}) = \lim_{\Gamma_{\nu} \to 0} \frac{1}{\pi} \frac{(\Gamma_{\nu}/2)}{(E - \epsilon_{\nu})^2 + (\Gamma_{\nu}/2)^2}.$$
(3.16)

A justificativa apresentada por Gribakin para utilizar tal aproximação reside na resolução energética do feixe de pósitron que é muito maior do que as larguras calculadas para os modos com atividade IR. A título de exemplo, a VFR com maior largura do CH₃Cl tem valor de 65.7 μ eV [33] enquanto a resolução do feixe é de 35meV FWHM. A distribuição energética do feixe de pósitron [23] é modelada como o produto de uma distribuição

 $^{^2}$ dlmf.nist.gov/15

maxwelliana em duas dimensões, associada a energia transversal, ϵ_{\perp} , e uma distribuição gaussiana para a energia longitudinal, ϵ_z :

$$f_E(\epsilon_z, \epsilon_\perp) = \frac{1}{\kappa_B T_\perp} \exp\left(-\frac{\epsilon_\perp}{\kappa_B T_\perp}\right) \times \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(\frac{(\epsilon_z - E)^2}{2\sigma^2}\right).$$
(3.17)

Nesta equação, κ_B é a constante de Boltzmann, T_{\perp} é a temperatura perpendicular efetiva e $\sigma = \delta_z / \sqrt{8 \ln 2}$, onde δ_z é a largura a meia altura da gaussiana.

Utilizando as equações 3.7 e 3.17, além de considerar a aproximação dada por 3.16, é obtido para a convolução de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}} = \int d\epsilon_{\perp} \int d\epsilon_{z} Z_{\text{eff}}^{(\text{res})} f_{\epsilon}(\epsilon_{z}, \epsilon_{\perp})$$
$$= 2\pi^{2} \rho_{d} \sum_{\nu} \frac{g_{\nu}}{k_{\nu}} \frac{\Gamma_{\nu}^{e}}{\Gamma_{\nu}} \Pi(E - \epsilon_{\nu})$$
(3.18)

sendo que

$$\Pi(E) = \frac{1}{\kappa_B T_{\perp}} \exp\left[\frac{\sigma^2}{2(\kappa_B T_{\perp})^2}\right] \exp\left(\frac{E}{\kappa_B T_{\perp}}\right) \\ \times \left\{1 + \operatorname{Erf}\left[-\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{E}{\sigma} + \frac{\sigma}{\kappa_B T_{\perp}}\right)\right]\right\},$$
(3.19)

onde $\operatorname{Erf}(x)$ é a função erro.

3.2 Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach

O formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach (*Feshbach Operator Formalism*, FPO) desenvolvido por Feshbach em 1958 [34] para lidar originalmente com colisões nucleares possui características gerais que permitem sua aplicação em processos de espalhamento, sendo particularmente útil quando ocorre a formação de estados metaestáveis. Desta forma este formalismo pode ser utilizado em nosso tratamento de espalhamento de pósitrons em baixas energias, permitindo abordar o problema em bases mais formais, evidenciando aproximações subjacentes à abordagem fenomenológica do modelo GL. De fato, o formalismo FPO já foi aplicado ao problema de aniquilação ressonante em nosso grupo [21,31]. Apresentamos na seção 2.3 o problema de espalhamento na aproximação de núcleos fixos, ou seja, não consideramos os graus de liberdade vibracionais no processo de colisão. Entretanto, no problema de espalhamento ressonante de pósitrons a baixas energias, a dinâmica nuclear se torna muito importante, havendo a necessidade do tratamento do movimento nuclear. A inclusão desta dinâmica será realizada utilizando o formalismo FPO, apresentado a seguir.

3.2.1 Desenvolvimento do Formalismo

O formalismo FPO é fundamentado na definição de um estado discreto espacialmente localizado, $|\Phi_d\rangle$, do composto pósitron-molécula dependente parametricamente das coordenadas nucleares no sentido da aproximação BO. Em contrapartida, são definidos estados contínuos ortogonais ao estado discreto. Esta decomposição entre componentes discreta e contínuas dos estados de espalhamento é realizada por meio dos operadores de projeção $Q = |\Phi_d\rangle \langle \Phi_d|$ e $\mathcal{P} = 1 - Q$, aplicados na equação de Schrödinger de espalhamento do sistema:

$$H\left|\Psi_{\mathbf{k}_{i}\nu_{i}}^{(+)}\right\rangle = E\left|\Psi_{\mathbf{k}_{i}\nu_{i}}^{(+)}\right\rangle \tag{3.20}$$

onde H é a hamiltoniana de espalhamento definida na Eq.2.36, acrescida do operador de energia cinética dos núcleos, T_N . O vetor de onda do pósitron incidente é representado por $\mathbf{k}_i \in \nu_i$ indica o estado vibracional do alvo.

Os operadores $\mathcal Q$ e $\mathcal P$ são ortogonais por definição

$$\mathcal{QP} = \mathcal{PQ} = 0, \tag{3.21}$$

e por serem operadores de projeção, satisfazem as relações

$$Q^2 = Q \tag{3.22}$$

$$\mathcal{P}^{2} = (1 - \mathcal{Q})^{2} = 1 - \mathcal{Q} + \mathcal{Q} + \mathcal{Q}^{2} = 1 - \mathcal{Q} = \mathcal{P}.$$
(3.23)

Outra característica destes operadores é que eles atuam somente nas coordenadas eletrônicas, de modo que $[T_N, Q] = [T_N, P] = 0$. Utilizando os operadores de projeção de Feshbach podemos decompor o estado de espalhamento da seguinte forma:

$$\left|\Psi_{\mathbf{k}_{i}\nu_{i}}^{(+)}\right\rangle = \left(\mathcal{P} + \mathcal{Q}\right)\left|\Psi_{\mathbf{k}_{i}\nu_{i}}^{(+)}\right\rangle \equiv \left|\Psi_{\mathcal{P}}\right\rangle + \left|\Psi_{\mathcal{Q}}\right\rangle \tag{3.24}$$

sendo que $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$ e $|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ descrevem as contribuições contínua e ressonante do processo de colisão.

Introduzindo o operador unidade, $1 = \mathcal{P} + \mathcal{Q}$ do lado esquerdo da Eq.3.20 e projetando-a em $\mathcal{P} \in \mathcal{Q}$, obtemos as equações acopladas

$$(E - H)_{\mathcal{PP}} |\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = H_{\mathcal{PQ}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle \tag{3.25}$$

$$(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} |\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$$
(3.26)

onde $H_{\mathcal{QP}} = \mathcal{Q}H\mathcal{P}, H_{\mathcal{PQ}} = \mathcal{P}H\mathcal{Q}, (E-H)_{\mathcal{PP}} = P(E-H)P \in (E-H)_{\mathcal{QQ}} = Q(E-H)Q.$

A solução formal deste sistema é obtida por meio do método dos operadores de Green, de modo análogo ao desenvolvido na seção 2.3. Deste modo os estados $|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle \in |\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$ podem ser expressos por

$$|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = |\Theta_{\mathcal{P}}\rangle + G_{\mathcal{P}}^{(+)}H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle \tag{3.27}$$

$$|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle = |\Theta_{\mathcal{P}}\rangle + G_{\mathcal{P}}^{(+)}H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}}|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle$$

$$|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = G_{\mathcal{Q}}^{(+)}H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}}|\Psi_{\mathcal{P}}\rangle$$

$$(3.27)$$

$$(3.28)$$

onde $|\Theta_{\mathcal{P}}\rangle$ é solução da equação homogênea

$$(E - H)_{\mathcal{PP}} |\Theta_{\mathcal{P}}\rangle = 0, \qquad (3.29)$$

e o operador de Green $G_{\mathcal{P}}^{(+)}$ é definido como

$$G_{\mathcal{P}}^{(+)} = \lim_{\epsilon \to 0} \frac{1}{\mathcal{P}(E - H + i\epsilon)\mathcal{P}}.$$
(3.30)

Uma vez que o operador \mathcal{Q} projeta o estado de espalhamento sobre a componente discreta, a solução geral da Eq.3.28 coincide com a solução particular da equação não-homogênea, uma vez que a solução da equação homogênea associada é nula. O nosso principal interesse está no comportamento ressonante do espalhamento. Portanto iremos procurar uma solução para $|\Psi_Q\rangle$. Primeiramente, devemos observar que sendo $|\Psi_Q\rangle$ obtida da componente discreta $\mathcal{Q} = |\Phi_d\rangle \langle \Phi_d|$, temos que

$$|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = |\Phi_d\rangle \langle \Phi_d | \Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = |\Phi_d\rangle | \xi\rangle, \qquad (3.31)$$

onde $|\xi\rangle$ é o estado vibracional do composto positrônico, resultante da integral $\langle \Phi_d | \Psi_Q \rangle$ sobre as coordenadas do pósitron e dos elétrons. Inserindo Eq.3.27 em Eq.3.26, obtemos:

$$(E - H)_{\mathcal{Q}\mathcal{Q}} |\Phi_d\rangle |\xi\rangle = H_{\mathcal{Q}\mathcal{P}} |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle |\eta_{\nu}\rangle + G_{\mathcal{P}}^{(+)} H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\Phi_d\rangle |\xi\rangle, \qquad (3.32)$$

onde consideramos a aproximação BO para obtermos $|\Theta_{\mathcal{P}}\rangle = |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle |\eta_{\nu}\rangle$. Nesta expressão, $|\Phi_{\mathbf{k}}\rangle$ é o estado eletrônico-positrônico, dependente parametricamente das coordenadas nucleares e $|\eta_{\nu}\rangle$ é um autoestado vibracional da molécula isolada. O estado vibracional do composto, $|\xi\rangle$, é obtido ao projetarmos a Eq.3.32 sobre $\langle \Phi_d |$:

$$\left[E - \epsilon_d(\mathbf{R}) - V_0(\mathbf{R}) - T_N\right] |\xi\rangle = U_{\mathbf{k}} |\eta_{\nu}\rangle + \left\langle \Phi_d \right| H_{QP} G_{\mathcal{P}}^{(+)} H_{\mathcal{P}\mathcal{Q}} |\Phi_d\rangle |\xi\rangle, \qquad (3.33)$$

onde

$$U_{\mathbf{k}} = \langle \Phi_d | H_{\mathcal{QP}} | \Phi_{\mathbf{k}} \rangle \tag{3.34}$$

é a amplitude de acoplamento continuo-discreto e $\epsilon_d(\mathbf{R}) = \langle \Phi_d | H_{ele} | \Phi_d \rangle - V_0(\mathbf{R})$ é a diferença entre a parte real da SEP do composto pósitron-molécula e a SEP da molécula isolada. Para obtermos uma solução para $|\xi\rangle$ devemos primeiramente realizar a representação espectral de $G_{\mathcal{P}}^{(+)}$ na base dos autoestados de $H_{\mathcal{PP}}$, ou seja,

$$G_{\mathcal{P}}^{(+)} = \lim_{\epsilon \to 0} \int d^{3}k \int d^{3}k' |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \Phi_{\mathbf{k}}| \frac{1}{E - H_{PP} + i\epsilon} |\Phi_{\mathbf{k}'}\rangle \langle \Phi_{\mathbf{k}'}|$$

$$G_{\mathcal{P}}^{(+)} = \wp \int d^{3}k \frac{|\Phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \Phi_{\mathbf{k}}|}{E - H_{N} - k^{2}/2}$$

$$-\pi i \int d^{3}k |\Phi_{\mathbf{k}}\rangle \langle \Phi_{\mathbf{k}}| \delta(E - H_{N} - k^{2}/2) \qquad (3.35)$$

onde \wp denota o valor principal de Cauchy, δ é a função δ de Dirac e $H_N = T_N + V_0$ é a hamiltoniana vibracional do alvo. Utilizando a Eq.3.35 obtemos para o segundo termo do lado direito da Eq.3.33 :

$$\langle \phi_d | H_{\mathcal{QP}} G_{\mathcal{P}} H_{\mathcal{PQ}} | \phi_d \rangle = \Delta (E - H_N) - \frac{i}{2} \Gamma (E - H_N), \qquad (3.36)$$

sendo

$$\Gamma(E - H_N) = 2\pi \int k \mathrm{d}k \int \mathrm{d}\mathbf{\hat{k}} U_{\mathbf{k}}^* \,\delta\left(E - H_N - k^2/2\right) U_{\mathbf{k}} \tag{3.37}$$

um operador associado ao acoplamento discreto-contínuo e

$$\Delta(E - H_N) = \frac{1}{2\pi} \wp \int dE' \frac{\Gamma(E' - H_N)}{E - E'}, \qquad (3.38)$$

denominado level-shift, ambos operadores não-locais na representação das coordenadas.

Utilizando 3.36 em 3.33, obtemos para o estado vibracional do composto a seguinte expressão:

$$|\xi\rangle = \frac{1}{E - T_N - V_{opt}} U_{\mathbf{k}} |\eta_\nu\rangle \tag{3.39}$$

sendo que

$$V_{opt} = \epsilon_d(\mathbf{R}) + V_0(\mathbf{R}) + \Delta(E - H_N) - \frac{i}{2}\Gamma(E - H_N)$$
$$= \overline{\epsilon}_d(\mathbf{R}) + V_0(\mathbf{R}) - \frac{i}{2}\Gamma(E - H_N)$$
(3.40)

é denominado potencial óptico. Devido à definição dos operadores $\Delta(E-H_N)$ e Γ $(E-H_N)$ o potencial óptico herda o caráter não-local. De fato, devido a dependência em relação à hamiltoniana vibracional do alvo, H_N , V_{opt} tem uma dependência não-local em relação à coordenada vibracional, sendo que na representação de posição, se os núcleos estiverem na posição **R**, a captura do pósitron exige uma integração sobre d**R**'.

3.2.2 $Z_{\rm eff}$ pelo formalismo FPO

Sendo o estado de espalhamento decomposto na forma $|\Psi_k\rangle = |\Psi_Q\rangle + |\Psi_P\rangle$ podemos expressar Z_{eff} como:

$$Z_{\text{eff}} = \langle \Psi_{\mathbf{k}_{i}\nu_{i}} | \sum_{j=1}^{Z} \delta(\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{p}) | \Psi_{\mathbf{k}_{i}\nu_{i}} \rangle$$

$$= \langle \Psi_{\mathcal{Q}} | \sum_{j=1}^{Z} \delta(\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{p}) | \Psi_{\mathcal{Q}} \rangle + \langle \Psi_{\mathcal{P}} | \sum_{j=1}^{Z} \delta(\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{p}) | \Psi_{\mathcal{P}} \rangle + 2Re \langle \Psi_{\mathcal{Q}} | \sum_{j=1}^{Z} \delta(\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{p}) | \Psi_{\mathcal{P}} \rangle.$$

$$(3.41)$$

É esperado que o pósitron no contínuo tenha uma densidade de probabilidade muito pequena na vizinhança do alvo e seja fracamente acoplado ao movimento nuclear. Logo a contribuição dos termos $\mathcal{PP} \in \mathcal{QP}$ na equação (3.42) pode ser desprezada frente ao termo \mathcal{QQ} . Levando em consideração as equações (3.31) e (3.39) expressaremos o estado de espalhamento projetado no espaço discreto como:

$$|\Psi_{\mathcal{Q}}\rangle = |\Phi_d\rangle |\xi\rangle = |\Phi_d\rangle \frac{1}{E - T_N - V_{opt}} U_{\mathbf{k}} |\eta_{\nu}\rangle$$
(3.42)

e consequentemente, temos para o parâmetro de aniquilação a expressão,

$$Z_{\text{eff}} = \langle \eta_{\nu} | U_{\mathbf{k}_{i}}^{*} \frac{1}{\left[E - T_{N} - V_{opt}\right]^{\dagger}} \rho_{d} \frac{1}{E - T_{N} - V_{opt}} U_{\mathbf{k}_{i}} | \eta_{\nu} \rangle$$
(3.43)

sendo

$$\rho_d = \langle \Phi_d | \sum_{j=1}^Z \delta(\mathbf{r}_p - \mathbf{r}_j) | \Phi_d \rangle.$$
(3.44)

A grandeza ρ_d é entendida como densidade eletrônica na posição do pósitron no estado discreto.

A Eq.3.43 encontrada para o parâmetro de aniquilação, é uma expressão que carrega consigo diversos dificuldades, seja do ponto de vista numérico quanto analítico, devido ao caráter não-local de seu denominador. Na próxima seção, iremos apresentar algumas aproximações para tornar a Eq.3.43 semelhante a expressão de trabalho do modelo GL, demonstrando que este pode ser visto como um caso particular do formalismo FPO.

3.3 Modelo Gribakin-Lee como caso particular de FPO

Uma vez já expostos os principais aspectos do formalismo FPO iremos mostrar nesta seção a obtenção do modelo GL como um caso particular deste formalismo. Esta abordagem é importante pois nos permite ter uma justificativa formal para algumas aproximações propostas de maneira puramente fenomenológica no modelo GL. Antes de tudo, consideremos que a nuvem eletrônica da molécula não seja perturbada diante a presença do pósitron, ou seja, os efeitos de correlação e polarização sejam desprezados. Perante esta hipótese, o operador dependente parametricamente das coordenadas nucleares $\overline{\epsilon_d}$, pode ser aproximado pelo termo de ordem zero:

$$\overline{\epsilon}_d \approx \overline{\epsilon}_d(0) = \epsilon_b. \tag{3.45}$$

Uma consequência direta que esta aproximação nos traz diz respeito ao estados vibracionais do composto. Sejam

$$H_{N+1}|\chi_{\nu}\rangle = \epsilon_{\nu}|\chi_{\nu}\rangle \qquad e \qquad H_{N}|\eta_{\nu}\rangle = \omega_{\nu}|\eta_{\nu}\rangle \tag{3.46}$$

as equações para os auto-estados vibracionais, onde H_{N+1} e H_N são as hamiltonianas vibracionais do composto e do alvo isolado, respectivamente. Uma vez que estas hamiltonianas diferem apenas por uma constante ϵ_b , elas comutam entre si, de sorte a compartilharem os mesmos auto-estados,

$$|\chi_{\nu}\rangle = |\eta_{\nu}\rangle$$
 e $\epsilon_{\nu} = \omega_{\nu} - \epsilon_{b}.$ (3.47)

O estado discreto $|\Phi_d\rangle$ do formalismo FPO pode ser definido utilizando a forma sugerida no modelo GL para o sistema pósitron-molécula,

$$\left|\Phi_{d}\right\rangle = \left|\phi_{0}\right\rangle \left|\varphi_{d}\right\rangle,\tag{3.48}$$

onde $|\phi_0\rangle$ é o estado fundamental eletrônico da molécula isolada e $|\varphi_d\rangle$ é o orbital positrônico [20]

$$\langle \mathbf{r}_p | \varphi_d \rangle = \varphi(\mathbf{r}_p) = \left(\frac{\kappa}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{e^{-\kappa r_p}}{r_p},$$
(3.49)

sendo o parâmetro κ associado à energia de ligação do pósitron por meio da relação $\epsilon_b = -\kappa^2/2$. Ainda visando a obtenção do modelo GL como caso particular do formalismo FPO, o operador de projeção \mathcal{P} será construído utilizando ondas planas ortogonalizadas ao orbital positrônico,

$$\mathcal{P} = \int d\mathbf{k} \left| \Phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{P}} \right\rangle \left\langle \Phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{P}} \right|, \qquad (3.50)$$

onde

$$|\Phi_{\mathbf{k}}^{\mathcal{P}}\rangle = |\phi_0\rangle|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle$$
 e $\langle\varphi_{\mathbf{k}}|\varphi_d\rangle = 0.$ (3.51)

A amplitude de transição (Eq.3.34) pode ser escrita, em vista da relação de ortogonalidade (Eq.3.51), como

$$U_{\mathbf{k}_{i}} = \langle \Phi_{d} | H_{ele} | \Phi_{\mathbf{k}_{i}}^{\mathcal{P}} \rangle = \langle \varphi_{d} | \langle \phi_{0} | V | \phi_{0} \rangle | \varphi_{\mathbf{k}_{i}} \rangle, \qquad (3.52)$$

sendo V o potencial de interação entre o pósitron e a molécula. O termo $\langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle$ corresponde ao potencial elétrico sobre o pósitron devido a densidade de carga do estado fundamental da molécula isolada. Considerando um pósitron distante, este potencial pode ser aproximado pelo termo dipolar, de modo que

$$U_{\mathbf{k}_{i}} \approx \left\langle \varphi_{d} \right| V_{dip} \left| \varphi_{\mathbf{k}_{i}} \right\rangle. \tag{3.53}$$

Para a obtenção das larguras elásticas de acordo com o modelo GL, precisamos do elemento de matriz da amplitude de captura na base dos auto-estados vibracionais do alvo, que pode ser expresso como:

$$A_{\nu\mathbf{k}_{i}} \equiv \langle \eta_{\nu} | U_{\mathbf{k}_{i}} | \eta_{0} \rangle = - \langle \eta_{\nu} | \boldsymbol{\mu} | \nu_{0} \rangle \cdot \langle \varphi_{d} | \frac{\mathbf{r}_{p}}{r_{p}^{2}} | \varphi_{\mathbf{k}_{i}} \rangle \equiv \boldsymbol{\mu}_{\nu} \cdot u_{\mathbf{k}_{i}}.$$
(3.54)

A função $u_{\mathbf{k}_i}$ é obtida analiticamente tal qual a Eq.3.12, sendo portanto

$$u_{\mathbf{k}_{i}} = \frac{4\pi i}{3} \frac{k_{i}}{\sqrt{2\pi\kappa}} {}_{2}F_{1}\left(\frac{1}{2}, 1; \frac{5}{2}; -\frac{k_{i}^{2}}{\kappa^{2}}\right).$$
(3.55)

Utilizando 3.55 e 3.54 em 3.10 conseguimos obter a mesma expressão para a largura obtida no modelo GL:

$$\Gamma^e_{\nu} = \frac{16\omega_{\nu}d_{\nu}^2}{27}\,h(\xi_{\nu})$$

Outra aproximação do modelo GL diz respeito a densidade eletrônica na posição do pósitron. ρ_d tem dependência paramétrica com as coordenadas nucleares, entretanto se considerarmos esta dependência sendo fraca obtemos uma grande simplificação:

$$\langle \eta_{\nu'} | \rho_d | \eta_{\nu} \rangle \simeq \rho_d \delta_{\nu,\nu'},$$
 (3.56)

permitindo que ρ_d seja estimada de acordo com a Eq.3.44 apresentada na seção 3.1.

Para o tratamento do denominador de 3.43, primeiro temos que lidar com as dificuldades herdadas de seu comportamento não-local. Isto pode ser feito caso consideremos a aproximação local [35]. Nesta aproximação, os operadores $\Delta(E - H_N)$ e $\Gamma(E - H_N)$ adquirem a forma [35]:

$$\Gamma_L(\mathbf{R}) = \Gamma(E_r, \mathbf{R}) \tag{3.57}$$

$$\Delta_L(\mathbf{R}) = \Delta(E_r, \mathbf{R}) \tag{3.58}$$

sendo E_r a energia da ressonância. Deste modo, o potencial óptico pode ser expresso como:

$$V_{opt} = V_0(\mathbf{R}) + \bar{\epsilon_d}(\mathbf{R}) - \frac{i}{2}\Gamma_L(\mathbf{R}) = V_0(\mathbf{R}) - \epsilon_b - \frac{i}{2}\Gamma_L(\mathbf{R}).$$
(3.59)

Feita estas observações, podemos escrever o denominador de 3.43 na base dos auto-estados vibracionais da molécula isolada, que no presente modelo coincide com os auto-estados do composto,

$$\langle \eta_{\mu} | E - T_N - V_0 + \epsilon_b + \frac{i}{2} \Gamma_L | \eta_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} (E - \omega_{\nu} + \epsilon_b) + \frac{i}{2} \langle \eta_{\mu} | \Gamma_L | \eta_{\nu} \rangle$$

$$\approx \delta_{\mu\nu} (E - \omega_{\nu} + \epsilon_b + \frac{i}{2} \Gamma_{\nu\nu}),$$

$$(3.60)$$

onde desconsideramos os elementos não-diagonais da largura com o intuito de tornar a inversão do operador $\langle \eta_{\mu} | E - T_N - V_{opt} | \eta_{\nu} \rangle$ trivial. As Eqs. 3.54, 3.56 e 3.60 determinam o modelo GL. Fazendo $\Gamma_{\nu\nu} = \Gamma_{\nu}$ e admitindo como fator de normalização para o parâmetro de aniquilação, $N(k_i) = (2\pi)^3/k_i$, obtemos a expressão de trabalho:

$$Z_{\text{eff}}(E) = \frac{\pi}{k_i} \rho_d \sum_{\nu} g_{\nu} \frac{\Gamma_{\nu}^e}{(E - \omega_{\nu} + \epsilon_b)^2 + (\Gamma_{\nu}/2)^2}.$$
 (3.61)

No próximo capítulo iremos discutir a convolução desta expressão com a distribuição energética dos pósitrons.

4 Resultados

Uma vez já apresentada a metodologia teórica, a contextualização do problema a ser discutido neste dissertação será mais facilmente realizada. Para melhor entender a motivação do trabalho iremos apresentar os resultados obtidos pelo modelo GL para a molécula de CH₃Cl. Na figura 5 indicamos os resultados obtidos por Gribakin e Lee [20] para o clorometano, assim como os resultados experimentais obtidos por Barnes *et al.* [36], utilizando o feixe de pósitrons. Percebe-se que há uma boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais, tendo em vista a simplicidade do modelo que tem somente um parâmetro livre (ϵ_b). Também há de se notar que os picos de Z_{eff} estão próximos a energias de transição vibracional da molécula, indicando uma pequena energia de ligação.



Figura 5 – Figura adaptada da Ref. [20], mostrando a concordância entre o modelo GL e os resultados experimentais [36] para o CH₃Cl. A linha contínua vermelha indica $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ enquanto a linha tracejada azul indica $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$. As barras verticais localizam os modos com atividade IR

A concordância com os dados experimentais, entretanto, não se estende aos experimentos com os pósitrons térmicos. Utilizando os mesmos parâmetros que ajustam o experimento com os feixes para o experimento com os pósitrons térmicos e considerando que a convolução de Z_{eff} com a distribuição energética dos pósitrons para este experimento, na aproximação de largura zero é [19]

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(T) = \sum_{\nu} g_{\nu} \frac{8\pi^3 \rho_d e^{-\epsilon_{\nu}/\kappa_B T}}{\left(2\pi\kappa_B T\right)^{3/2}},\tag{4.1}$$

obtemos os resultados indicados na tabela 2. Percebe-se uma grande discrepância entre os valores teóricos $(Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})})$ obtidos e os experimentais, ainda que os mesmos parâmetros ajustem bem os resultados da segunda geração de experimentos.

Tabela 2 – Valores da contribuição direta $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})})$ e ressonante $(Z_{\text{eff}}^{(\text{res})})$ para o parâmetro de aniquilação em comparação com os resultados do experimento realizado com pósitrons térmicos (T = 300K) [18,37] para as moléculas estudas nesta dissertação. O resultado teórico corresponde à soma das contribuições direta e ressonante, $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})} = Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$.

Molécula	$Z_{\rm eff}^{\rm (dir)}$	$Z_{\rm eff}^{\rm (res)}$	$Z_{\rm eff}^{\rm (teo)}$	$Z_{\rm eff}^{(m exp)}$
CH_3F	583	4	587	1390
CH_3Cl	172	308	480	15000
$\mathrm{CH}_3\mathrm{Br}$	129	1248	1377	-
CH_3OH	441	199	640	1510
C_2H_2	345	79	424	3160
C_2H_4	268	68	336	1200

Os valores indicados para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ incluem somente a contribuição dos modos fundamentais ($\nu = 0 \rightarrow \nu' = 1$) com atividade IR, não sendo considerados os modos Raman ativos no caso de C₂H₂ e C₂H₄ (todos os modos vibracionais das demais moléculas são ativos IR). Nota-se que, a não ser para o CH₃Cl e para o CH₃Br, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ tem uma contribuição mais alta para o parâmetro de aniquilação, embora não seja suficiente para concordar com os dados experimentais.

Uma vez que os mesmos parâmetros deveriam ajustar os dois experimentos, investigar as possíveis causas deste desacordo é o objetivo deste trabalho.

4.1 Influência da Largura

Admitindo que não haja problemas experimentais, consideramos explorar as possíveis limitações dos modelos utilizados para obter $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ e $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. A primeira hipótese abordada neste trabalho para entender a discrepância entre as duas gerações de experimentos foi considerar os efeitos de uma largura diferente de zero para o cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. Uma vez que a largura de aniquilação, Γ_{ν}^{a} , não ultrapassa 1µeV [20] e que a largura elástica, Γ_{ν}^{e} , para os modos com atividade IR tem valores da ordem de 0.1meV [20] é utilizada a relação

$$\Gamma^a_\nu \ll \Gamma^e_\nu \ll \sigma, \tag{4.2}$$

onde σ é a resolução do feixe de pósitrons (35meV FWHM), para justificar a aproximação de largura zero. Ao utilizar esta aproximação estamos, em princípio, sobrestimando $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$, considerando que as ressonâncias tenham contribuição máxima no parâmetro de

aniquilação (picos com altura infinita). Deste modo, para acertar $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})} = Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ com os dados experimentais, temos que a densidade eletrônica, ρ_d , pode ser subestimada no modelo GL uma vez que ela entra como um parâmetro multiplicativo na Eq.3.61. Vale lembrar que no modelo GL, a densidade tem uma dependência em relação à energia de ligação, sendo esta obtida pela observação dos picos ressonantes em relação à energia dos modos vibracionais da molécula isolada. ρ_d sendo subestimada também nos leva a subestimar $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ (Eq.3.3), podendo esta ser a origem da discordância entre os dados experimentais (térmicos) e o modelo. Vale mencionar como motivação adicional para desconsiderar a aproximação de largura zero, o fato de que modos com atividade Raman podem levar a ressonâncias mais largas, da ordem de 0.5meV [38], sendo necessário levar em consideração a influência das larguras em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$.

Com esta ideia em mente, iremos expor nas próximas seções as expressões obtidas neste trabalho para a convolução de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ sem a aproximação de largura zero, para ambas as gerações de experimentos com pósitrons, além de mostrar também as expressões de $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ convoluído utilizadas neste trabalho.

4.1.1 Convolução para feixe de pósitrons

Iniciaremos a exposição dos resultados com a convolução do parâmetro de aniquilação considerando o experimento com os feixes de pósitron. Esta segunda geração de experimentos realizados para a obtenção de taxas de aniquilação de pósitrons em gases moleculares tem como principal característica a produção de feixes intensos e monoenergéticos de pósitrons. Este feito possibilitou medidas de taxas de aniquilação em função da energia do pósitron incidente.

A contribuição ressonante do parâmetro de aniquilação $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ pode ser convoluída com a distribuição de energia (3.17),

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(E) = \int d\epsilon_z \int d\epsilon_\perp Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\epsilon_\perp + \epsilon_z) f_E(\epsilon_\perp, \epsilon_z)
\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(E) = \frac{1}{\kappa_B T_\perp} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \pi \rho_d \sum_\nu g_\nu \Gamma_\nu^e
\times \int d\epsilon_\perp \frac{\exp\left(-\epsilon/\kappa_B T_\perp\right)}{k} \int d\epsilon_z \frac{\exp\left[-(\epsilon_z - E)^2/2\sigma^2\right]}{(\epsilon_\perp + \epsilon_z - \epsilon_\nu) + (\Gamma_\nu/2)^2}.$$
(4.3)

A integral em d ϵ_z pode ser efetuada analiticamente sem a aproximação de largura zero se utilizarmos os perfis de Voigt [39]

$$U(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-(x-y)^2/4t}}{1+y^2} dy$$
(4.4)

$$V(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} y \frac{e^{-(x-y)^2/4t}}{1+y^2} dy$$
(4.5)

$$U(x,t) + iV(x,t) = \sqrt{\frac{\pi}{4t}} e^{+z^2} \text{Erfc}(z), \qquad z = \frac{1-ix}{2\sqrt{t}}$$
(4.6)

$$H(a,u) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2} dt}{(u-t)^2 + a^2} = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} U\left(x = \frac{u}{a}, t = \frac{1}{4a^2}\right)$$
(4.7)

onde $\operatorname{Erfc}(x) \equiv 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dt e^{-t^2}$ é a função erro complementar. Considerando que $u = \frac{(E-\epsilon_\nu+\epsilon_\perp)}{\sqrt{2\sigma^3}}$ e $a = \frac{\Gamma_\nu}{2\sqrt{2\sigma^2}}$ na Eq.4.7 obtemos uma convolução mais realista para o parâmetro de aniquilação:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(E) = \frac{1}{\kappa_B T_{\perp}} \sqrt{\frac{2\pi^3}{\sigma^2}} \rho_d \sum_{\nu} \frac{g_{\nu}}{k_{\nu}} \frac{\Gamma_{\nu}^e}{\Gamma_{\nu}} \int d\epsilon_{\perp} \exp\left(\frac{-\epsilon_{\perp}}{\kappa_B T_{\perp}}\right) \operatorname{Re}[e^{z_{\nu}^2} \operatorname{Erfc}(z_{\nu})], \quad (4.8)$$

sendo $z_{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2\sigma^2}} \left[\frac{\Gamma_{\nu}}{2} - i(E - \epsilon_{\nu} + \epsilon_{\perp}) \right]$. Neste trabalho, as integrais em d ϵ_{\perp} foram realizadas utilizando quadraturas Gauss-Laguerre. Podemos mostrar que a expressão 4.8 se reduz à convolução obtida no modelo GL utilizando a aproximação de largura zero. No limite em que Γ_{ν} tende a zero, temos que

$$\operatorname{Re}[e^{z_{\nu}^{2}}\operatorname{Erfc}(z_{\nu})] \to \operatorname{Re}[e^{-x^{2}}\operatorname{Erfc}(-ix)]$$

$$(4.9)$$

onde $x = \frac{(E - \epsilon_{\nu} + \epsilon_{\perp})}{\sqrt{2\sigma^2}}$. Da definição de Erfc(x), se o argumento for um número imaginário puro, temos:

Erfc(*ix*) =
$$1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{ix} dt \, e^{-t^2}$$

= $1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} i \int_0^x du \, e^{-u^2}$ (4.10)

onde foi feita a mudança de variável t = -iu. Utilizando este resultado na Eq.4.8 obtemos:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(E) = \frac{1}{\kappa_B T_{\perp}} \sqrt{\frac{2\pi^3}{\sigma^2}} \rho_d \sum_{\nu} \frac{g_{\nu}}{k_{\nu}} \frac{\Gamma_{\nu}^e}{\Gamma_{\nu}} \int d\epsilon_{\perp} \exp\left(\frac{-\epsilon_{\perp}}{\kappa_B T_{\perp}}\right) \exp\left(-\frac{(E - \epsilon_{\nu} + \epsilon_{\perp})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.11)$$

justamente a expressão obtida por Gribakin e Lee utilizando a aproximação de largura zero. Se efetuada a integral em $d\epsilon_{\perp}$ obtem-se a Eq.3.18 como resultado.

Contribuição direta

A contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$, apresentada na seção 3.1, será convoluída com a distribuição energética do feixe de pósitrons:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}}(E) = \int d\epsilon_z \int d\epsilon_\perp Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}(\epsilon_\perp + \epsilon_z) f_E(\epsilon_\perp, \epsilon_z)
\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(E) = \frac{1}{\kappa_B T_\perp} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int d\epsilon_z \exp\left[-\frac{(E - \epsilon_z)^2}{2\sigma^2}\right]
\times \int d\epsilon_\perp \exp\left(-\frac{\epsilon}{\kappa_B T_\perp}\right) \frac{F}{\kappa^2 + 2(\epsilon_z + \epsilon_\perp)}.$$
(4.12)

A integral em $d\epsilon_{\perp}$ pode ser efetuada analiticamente se considerarmos que [40]:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-at}}{b+t} \mathrm{d}t = e^{ab} \mathrm{E}_1(ab), \tag{4.13}$$

onde $E_1(x)$ é a função Integral Exponencial, defina como [40]:

$$E_1(x) = \int_x^\infty dt \frac{e^{-t}}{t}.$$
(4.14)

Deste modo obtemos:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}}(E) = \left(\frac{2\pi}{\epsilon_b}\right)^2 \frac{\rho_d}{\kappa_B T_\perp} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \mathrm{I}(\sqrt{2\sigma^2}x + E) \mathrm{d}x, \qquad (4.15)$$

sendo

$$I(x) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\kappa^2/2 + x}{\kappa_B T_\perp}\right) E_1\left(\frac{\kappa^2/2 + x}{\kappa_B T_\perp}\right).$$
(4.16)

Neste trabalho 4.15 é calculada numericamente por meio de uma quadratura Gauss-Hermite.

4.1.2 Convolução de Z_{eff} - pósitrons térmicos

De maneira similar a realizada com os experimentos de feixe de pósitrons, iremos agora convoluir o parâmetro de aniquilação considerando os experimentos térmicos. Nestes experimentos os pósitrons, aprisionados em uma armadilha magnética a temperatura ambiente ($T \approx 300K$), entram contato com as moléculas de interesse, podendo haver aniquilação. Consideramos, portanto, que a distribuição energética dos pósitrons seja uma maxwelliana tridimensional nos levando à seguinte expressão para a contribuição ressonante do parâmetro de aniquilação convoluído:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(T) = \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-k^{2}/2\kappa_{B}T}}{(2\pi\kappa_{B}T)^{3/2}} Z_{eff}^{(res)} 4\pi k^{2} dk$$
$$= \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-k^{2}/2\kappa_{B}T}}{(2\pi\kappa_{B}T)^{3/2}} \left[\frac{\pi}{k} \rho_{d} \sum_{\nu} \frac{g_{\nu} \Gamma_{\nu}^{e}}{(k^{2}/2 - \epsilon_{\nu})^{2} + (\Gamma_{\nu}/2)^{2}} \right] 4\pi k^{2} dk. \quad (4.17)$$

Com intuito de simplificar esta integral, efetuamos uma mudança de variável:

$$k^2/2 - \epsilon_\nu = \epsilon \to k \mathrm{d}k = \mathrm{d}\epsilon, \tag{4.18}$$

para obter

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(T) = \sum_{\nu} C_{\nu} \int_{-\epsilon_{\nu}}^{\infty} \frac{e^{-u/\kappa_B T}}{u^2 + \Gamma_{\nu}^2/4} \,\mathrm{d}u, \qquad (4.19)$$

sendo a constante $C_{\nu} = \frac{4\pi^2 \rho_{ed} \Gamma_{\nu}^e}{\left(2\pi \kappa_B T\right)^{3/2}} e^{-\epsilon_{\nu/\kappa_B T}}.$

A integral 4.19 pode ser calculada analiticamente se observarmos que [40]

$$\int \frac{e^x}{x^2 + A^2} \mathrm{d}x = -\frac{1}{A} \mathrm{Im} \left(e^{iA} \mathrm{E}_1(-x + iA) \right) + \mathrm{const.}$$
(4.20)

Fazendo uma nova mudança de variável para tornar a Eq.4.19 mais simples e atentando para

$$\lim_{x \to -\infty} \operatorname{Im}[e^{iA} \mathcal{E}_1(-x + iA)] = 0, \qquad (4.21)$$

conseguimos como expressão final para o parâmetro de aniquilação convoluído:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}}(T) = -\sum_{\nu} \frac{8\pi^2 \rho_d e^{-\epsilon_{\nu}/\kappa_B T}}{\left(2\pi\kappa_B T\right)^{3/2}} \frac{\Gamma_{\nu}^e}{\Gamma_{\nu}} \text{Im} \left\{ e^{i\Gamma/2\kappa_B T} \text{E}_1 \left(-\frac{\epsilon_{\nu}}{\kappa_B T} + i\frac{\Gamma_{\nu}}{2\kappa_B T} \right) \right\}.$$
(4.22)

Se considerarmos a aproximação de largura zero nesta expressão conseguimos obter o resultado de Gribakin (Eq.4.1), uma vez que

$$\lim_{\delta \to 0} \operatorname{Im}[e^{i\delta} \mathcal{E}_1(-x+i\delta)] = -\pi, \qquad (4.23)$$

com x e δ positivos.

Contribuição direta

Como pode ser observado na Tab.2 a contribuição direta pode ser de extrema importância para Z_{eff} , quando estamos considerando os pósitrons termalizados, sendo por vezes muito maior do que a contribuição ressonante, como no caso do CH₃F. A contribuição direta convoluída com a distribuição maxwelliana, a qual iremos utilizar neste trabalho é:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}}(T) = \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-k^{2}/2\kappa_{B}T}}{(2\pi\kappa_{B}T)^{3/2}} Z_{eff}^{(dir)} 4\pi k^{2} dk$$
$$= \int_{0}^{\infty} \frac{e^{-k^{2}/2\kappa_{B}T}}{(2\pi\kappa_{B}T)^{3/2}} \left[\frac{2\pi\rho_{d}}{\kappa}\frac{1}{k^{2}+\kappa^{2}}\right] 4\pi k^{2} dk, \qquad (4.24)$$

sendo que em $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ utilizamos a densidade eletrônica proposta no modelo GL para expressar $F = \frac{2\pi\rho_d}{\kappa}$.

Atentando para o fato do integrando ser uma função par, podemos estender o limite de integração de modo que obtemos, após algumas manipulações algébricas:

$$\overline{Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}}(T) = \frac{4\pi^2 \rho_d}{(2\pi\kappa_B T)^{3/2}} \left(\frac{\kappa_B T}{\epsilon_b}\right) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} \frac{\kappa_B T u^2}{\kappa_B T u^2 + \epsilon_b} \,\mathrm{d}u,\tag{4.25}$$

sendo esta integral calculada por meio de uma quadratura Gauss-Hermite.

4.1.3 Resultados - Feixes de pósitrons

De posse da Eq.4.11 podemos verificar o impacto de larguras finitas em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. Na Fig.6 observamos a convolução de uma ressonância em função da largura para diferentes posições de ressonâncias. $Z_{\text{eff}}(\%)$ indica a razão entre o valor do pico da ressonância com e sem a aproximação de largura zero, ou seja,

$$Z_{\rm eff}(\%) \equiv \frac{Z_{\rm eff}^{\rm (res)}(\Gamma_{\nu} \neq 0)}{Z_{\rm eff}^{\rm (res)}(\Gamma_{\nu} = 0)} \times 100 = \frac{Z_{\rm eff}}{Z_{\rm eff}^{0}} \times 100.$$
(4.26)

Percebe-se que o valor do pico ressonante de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ tende a decrescer com o aumento da largura da ressonância, embora este decréscimo seja pequeno. Mesmo se considerarmos as larguras das ressonâncias Raman ativas, que chegam a ter valores próximos a 1meV [38], $Z_{\text{eff}}(\%)$ não chega a 97%.



Figura 6 – Influência da largura da ressonância em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ para a distribuição energética do feixe de pósitrons. Ressonâncias hipotéticas foram colocadas em (0.1, 0.2, 0.3 e 0.4 eV) indicadas pelas diferentes cores, além de considerarmos $\epsilon_b = 25 \text{meV}$ em todos os casos. O eixo das ordenadas representa a razão $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\Gamma)/Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\Gamma = 0)$. O $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ utilizado para a razão corresponde ao valor máximo do pico ressonante.

Aplicaremos as expressões 4.11 e 4.15 e para os halometanos. Estas moléculas foram escolhidas por serem sistemas para os quais o modelo GL funciona bem, pois todos os modos vibracionais são ativos IR, além de que somente as excitações simples $(0 \rightarrow 1)$ serem suficientes para ajustar o modelo, não havendo a necessidade de se considerar *overtones* e combinações de modos. Indicamos na Tab.3 os valores característicos dos modos normais para os halometanos utilizados nos nossos cálculos. As larguras foram calculadas tendo em vista a Eq.3.13, onde os momentos de dipolo de transição, μ_{ν} , e as energias dos modos vibracionais, ω_{ν} , foram retiradas da referência [41]. Foram utilizadas para esses sistemas as mesmas energias de ligação de [20], sendo 0.3 meV, 25 meV e 40 meV para CH₃F, CH₃Cl e CH₃Br, respectivamente.

Tabela 3 – Frequências (ω_{ν}) dos modos vibracionais dos halometanos e as larguras (Γ_{ν}) das correspondentes VFRs calculadas segundo Eq.3.13

			CH	[₃ F	CH	₃ Cl	CH	₃ Br
modo	simetria	g_{ν}	$\omega_{\nu}(\text{meV})$	$\Gamma^e_{\nu}(\mu eV)$	$\omega_{\nu}(\text{meV})$	$\Gamma^e_{\nu}(\mu eV)$	$\omega_{\nu}(\text{meV})$	$\Gamma^e_{\nu}(\mu eV)$
1	a_1	1	361	16	364	57.2	364	22.0
2	a_1	1	181	0.08	168	22.9	162	28.2
3	a_1	1	130	99	91	65.7	76	27.0
4	e	2	373	19	377	15.9	379	3.0
5	e	2	182	3.92	180	20.9	179	11.0
6	e	2	147	1	126	6.4	118	7.0

Os gráficos 7 a 9 mostram a curva de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ convoluído em função da energia do pósitron incidente, assim como os dados experimentais obtidos por Barnes *et al* [36] para os halometanos. Estas curvas foram geradas a partir de programas desenvolvidos durante o mestrado. Omitimos as curvas originais da Ref. [20] por serem indistinguíveis das obtidas neste trabalho na escala das figuras. De fato, para as larguras apresentadas na Tab.3 e considerando a Fig.6, não deveria haver mudança aparente entre o resultado obtido com o modelo GL e o nosso resultado.



Figura 7 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula CH₃F. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [36]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- -); contribuição total, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})})$, (-). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.



Figura 8 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula CH₃Cl. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [36]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- -); contribuição total, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})})$, (–). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.



Figura 9 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula CH₃Br. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [36]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- -); contribuição total, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})})$, (-). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.

Para uma melhor análise do impacto que ressonâncias com larguras finitas em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ iremos observar os valores dos picos ressonantes. Na Tab.4 indicamos os valores obtidos para os máximos locais das curvas 7, 8 e 9, considerando tanto a aproximação de largura zero quanto não considerando tal aproximação. Os picos localizados em $\epsilon_{\nu} = 0.166\text{eV}$ e $\epsilon_{\nu} = 0.091\text{eV}$ para o CH₃F e CH₃Cl respectivamente, têm valores maiores quando desconsideramos a aproximação $\Gamma \rightarrow 0$, indicando uma possível contradição com a análise da Fig.6.

Molécula	energia(eV)	$Z_{\rm eff}$	$Z_{ m eff}^0$	$Z_{\rm eff}/Z_{\rm eff}^0$
	0.131	177.34	177.39	0.9997
$\mathrm{CH}_3\mathrm{F}$	0.166	140.93	140.91	1.0000
	0.355	90.38	90.41	0.9996
	0.063	1213.41	1214.17	0.9994
CH CI	0.091	1416.77	1416.56	1.0002
OII_3OI	0.138	1287.82	1288.34	0.9996
	0.334	842.35	842.88	0.9994
CH ₃ Br	0.068	1938.45	1938.54	0.9999
	0.120	1626.42	1626.90	0.9997
	0.320	1056.23	1056.43	0.9998

Tabela 4 – Valores dos máximos locais de Z_{eff} , para os halometanos

Entretanto, o sutil aumento do valor dos picos ressonantes pode ocorrer quando temos duas ressonâncias próximas, onde a de menor energia tem uma largura muito maior do que a outra. A explicação deste comportamento reside no fato de que além de diminuir o valor do pico, considerar a largura diferente de zero também aumenta a cauda da convolução. Na Fig.10 consideramos uma ressonância hipotética com $\omega_{\nu} = 0.36$ eV e $\epsilon_b = 25$ meV e três valores distintos de largura: 0, 1 e 5 meV. Ressonâncias largas foram escolhidas para evidenciar o alargamento da cauda, entretanto isto também ocorre para ressonâncias estreitas. Caso tivéssemos mais um pico ressonante, com largura pequena em relação à largura da ressonância da Fig.10 e localizado à sua direita, ele teria um aumento devido à cauda da primeira ressonância, podendo superar a tendência de diminuição da altura do pico devido à correção de largura finita. Este comportamento ocorre justamente nos picos do CH₃F e do CH₃Cl para os quais ocorreu um sutil aumento da altura dos picos.



Figura 10 – Comportamento de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ em função da energia do pósitron incidente para diferentes valores de Γ_{ν} (0, 0.1 e 0.5 meV).

4.1.4 Resultados - pósitrons térmicos

De forma similar à realizada na seção anterior, iremos verificar o comportamento de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ convoluído em relação às larguras finitas considerando agora o experimento com pósitrons térmicos. Indicamos na Fig.11 a razão $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\%)$ em função da largura, para quatro ressonâncias em posições escolhidas arbitrariamente, porém compatíveis com energias de excitação vibracional típicas (0.1, 0.2, 0.3 e 0.4 eV). Percebe-se que para ressonâncias em baixas energias (0.1 e 0.2 eV) a influência da largura em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ é sutil, se considerarmos a ordem de grandeza típica das VFRs. Porém, para ressonâncias em energias mais altas ($\approx 0.4 \text{ eV}$) a dependência de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ em relação à largura se torna grande. De fato se considerarmos $\Gamma \approx 0.2$ eV obtemos $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\%) \approx 1000$ para a ressonância em 0.4eV.



Figura 11 – Influência da largura da ressonância em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ para a distribuição energética maxweliana (pósitrons térmicos). Ressonâncias hipotéticas foram colocadas em (0.1, 0.2, 0.3 e 0.4 eV), além de considerarmos $\epsilon_b = 25 \text{meV}$. O eixo das ordenadas representa a razão $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\Gamma)/Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\Gamma = 0)$

Aplicamos as expressões 4.22 e 4.25 para os halometanos. Nas tabelas 5 a 7 apresentamos as contribuições para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ para cada modo vibracional com atividade IR, considerando tanto a aproximação de largura zero quanto não considerando tal aproximação.

Tabela 5 – Contribuição para o parâmetro de aniquilação dos modos vibracionais com atividade IR da molécula de CH₃F. $Z_{\text{eff}}^{(0)}$ são os valores obtidos considerando a aproximação de largura zero, enquanto $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ são os valores obtidos não consideranto esta aproximação. ω_{ν} e g_{ν} representam a energia do modo vibracional e a degenerescência do modo, respectivamente.

Simetria	Modo	g_{ν}	$\omega_{\nu} \ (meV)$	$Z_{\mathrm{eff}}^{(0)}$	$\Gamma_{\nu} \; (\mu eV)$	$Z_{\rm eff}^{\rm (res)}$
a_1	1	1	361	0.0002	16	0.0004
a_1	2	1	181	0.24	0.08	0.24
a_1	3	1	130	1.74	99	1.75
e	4	2	373	0.0003	19	0.0007
e	5	2	182	0.46	3.92	0.46
e	6	2	147	1.84	1	1.84

Tabela 6 – Contribuição para o parâmetro de aniquilação dos modos vibracionais com atividade IR da molécula de CH₃Cl. $Z_{\text{eff}}^{(0)}$ são os valores obtidos considerando a aproximação de largura zero, enquanto $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ são os valores obtidos não consideranto esta aproximação. $\omega_{\nu} \in g_{\nu}$ representam a energia do modo vibracional e a degenerescência do modo, respectivamente.

Simetria	Modo	g_{ν}	$\omega_{\nu} \; (\mathrm{meV})$	$Z_{\mathrm{eff}}^{(0)}$	$\Gamma_{\nu} \ (\mu eV)$	$Z_{\rm eff}^{\rm (res)}$
a_1	1	1	364	0.005	57.2	0.011
a_1	2	1	168	9.5	22.9	9.5
a_1	3	1	91	190	65.7	190
e	4	2	377	0.006	15.9	0.009
e	5	2	180	12	20.9	12
e	6	2	126	96	6.4	96

Tabela 7 – Contribuição para o parâmetro de aniquilação dos modos vibracionais com atividade IR da molécula de CH₃Br. $Z_{\text{eff}}^{(0)}$ são os valores obtidos considerando a aproximação de largura zero, enquanto $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ são os valores obtidos não consideranto esta aproximação. ω_{ν} e g_{ν} representam a energia do modo vibracional e a degenerescência do modo, respectivamente.

Simetria	Modo	g_{ν}	$\omega_{\nu} \; (\mathrm{meV})$	$Z_{\mathrm{eff}}^{(0)}$	$\Gamma_{\nu} \ (\mu eV)$	$Z_{\rm eff}^{\rm (res)}$
a_1	1	1	364	0.011	22.0	0.014
a_1	2	1	162	27	28.2	27
a_1	3	1	76	768	27.0	768
e	4	2	379	0.012	3.0	0.013
e	5	2	179	28	11.0	28
e	6	2	118	294	7.0	294

Tabela 8 – Contribuição vibracional total do parâmetro de aniquilação para os halometanos,
considerando o experimento térmico.

	(0)	(nog)	(+00)	(am)
Molécula	$Z_{\rm eff}^{(0)}$	$Z_{\rm eff}^{(\rm res)}$	$Z_{\rm eff}^{(\rm teo)}$	$Z_{\rm eff}^{\rm (exp)}$
CH_3F	4.28	4.30	587.56	1390
CH_3Cl	307.95	308.21	479.88	15000
$\mathrm{CH}_3\mathrm{Br}$	1118.28	1118.41	1247.94	

Para alguns modos há um aumento nos valores de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ quando desconsideramos a aproximação de largura zero. Entretanto, este aumento não é o suficiente para que haja uma concordância entre os resultados aqui apresentados e os dados experimentais indicados na Tab.2. Outro ponto a ser notado é que quanto maior a energia da ressonância, menor é a sua contribuição para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ no experimento térmico, indicando que os alto valores obtidos de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(\%)$ na Fig.11 para ressonâncias em altas energias ocorram devido a pequena contribuição destes modos. Analisando as tabelas 5, 6 e 7 percebemos que as maiores contribuições para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ estão justamente nos modos vibracionais de menor energia, fato já esperado se considerarmos a forma da distribuição maxwelliana à T = 300K. Conclui-se portanto que para os valores típicos de larguras elásticas, desconsiderar a aproximação de largura zero não traz uma mudança impactante no modelo a ponto de explicar a discrepância entre os experimentos com pósitrons térmicos e com o feixe de pósitrons, sendo o efeito da largura finita muito sutil para justificar uma correção significativa na densidade eletrônica.

4.2 Combinações de modos e overtones

Uma vez que o efeito de larguras finitas das VFRs não é suficiente para explicar a discordância entre $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ térmico e $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ com o feixe, levantamos uma outra hipótese para tentar elucidar esta disparidade. Apesar do modelo GL ter sido bem sucedido na descrição de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ para os halometanos considerando somente excitações vibracionais $0 \rightarrow 1$, este mecanismo se mostra insuficiente para explicar os resultados de outras moléculas que também têm todos os modos com atividade IR, como o metanol (CH₃OH), ou ainda moléculas onde nem todos os modos são IR-ativos, tais como o acetileno (C₂H₂) e etileno (C₂H₄).

Na Ref. [22] é discutida a inclusão, de maneira *ad hoc*, de modos não ativos-IR, combinações e *overtones* para corrigir $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ no experimento com feixes de pósitrons. Neste modelo, admite-se que estes modos contribuiriam com ressonâncias estreitas, sem que o mecanismo de captura seja efetivamente descrito. A inclusão destes modos, entretanto, não foi considerada para o experimento térmico, sendo o efeito da adição desta nova contribuição não discutido para a primeira geração de experimentos. Neste trabalho incluiremos a contribuição de combinações e *overtones* com atividade IR e modos fundamentais Ramanativos para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ térmico. Podemos adiantar que, à luz da discussão final da seção 4.1.4, esta contribuição adicional deve ser modesta uma vez que estes modos se encontram em energias altas, que pouco contribuem para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$.

Trataremos as ressonâncias na aproximação de largura zero, uma vez que as larguras elásticas típicas das ressonâncias associadas às combinações e aos *overtones* seriam menores do que as larguras elásticas das ressonâncias associadas às excitações $0 \rightarrow 1$ dos modos IR ativos, embora ainda significativamente maiores que as larguras de aniquilação, $\Gamma^e_{\nu} \gg \Gamma^a_{\nu}$ [22].



Figura 12 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula CH₃Cl. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [36]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- -); contribuição total considerando somente os modos ativos-IR, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ir))$, (- azul) e contribuição total considerando combinações e overtones, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ov+c))$, (- vermelho). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.

Iremos considerar essa contribuição somente para as moléculas C_2H_2 , C_2H_4 e CH_3OH , deixando de lado os halometanos. Como pode ser observado na Fig.12, a inclusão de combinações e *overtones* para o CH_3Cl piora o resultado para o feixe de pósitrons na região compreendida entre 0.19 e 0.35 eV. Este comportamento se repete para os outros halometanos, não sendo justificável a inclusão deste tipo de contribuição para estas moléculas.

As curvas 13, 14 e 15mostram o efeito da inclusão destes modos adicionais para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ considerando o experimento de feixes para o CH₃OH, C₂H₄ e C₂H₂. As energias de ligação, ϵ_b , são 2, 10 e 5 meV para o metanol, etileno e acetileno [22], respectivamente. As energias dos modos fundamentais e combinações consideradas para o cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ podem ser consultadas no apêndice A. Estas curvas foram calculadas utilizando as expressões obtidas neste trabalho (Eq.4.11 e Eq.4.15). A concordância entre a curva teórica e os dados experimentais é, tal como já observado na Ref. [22], muito boa, justificando a inclusão destes modos para no cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ térmico para estas moléculas.



Figura 13 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula CH₃OH. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [22]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- - -); contribuição total considerando somente os modos ativos-IR, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ir))$, (- azul) e contribuição total considerando combinações e overtones, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ov+c))$, (- vermelho). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.



Figura 14 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula C₂H₄. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [22]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- - -); contribuição total considerando somente os modos ativos-IR, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ir))$, (- azul) e contribuição total considerando combinações, *overtones* e modos Raman-ativos, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ov + c + Ram))$, (vermelho). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.



Figura 15 – Parâmetro de aniquilação em função da energia de incidência do pósitron para a molécula C₂H₂. Dados experimentais (•) obtidos com feixe de pósitrons [22]; contribuição direta, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$,(- - -); contribuição total considerando somente os modos ativos-IR, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ir))$, (- azul) e contribuição total considerando combinações, *overtones* e modos Raman-ativos, $(Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})} + Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}(ov + c + Ram))$, (vermelho). As barras verticais verdes indicam os modos com atividade IR.

Aplicamos a Eq.4.22 para as moléculas C_2H_2 , C_2H_4 e CH_3OH , incluindo a contribuição de combinações e *overtones* para o CH_3OH e de modos com atividade-Raman para o C_2H_2 e C_2H_4 . Os resultados obtidos são mostrados na Tab.9.

Tabela 9 – Diferentes tipos de contribuição para o parâmetro de aniquilação. $Z_{\text{eff}(\text{ir})}^{(\text{res})}$ e $Z_{\text{eff}(\text{Raman})}^{(\text{res})}$ são as contribuições de todos os modos ativos-IR e dos modos com atividade Raman. $Z_{\text{eff}(\text{ov})}^{(\text{res})}$ indica a contribuição devido às combinações de modos e aos overtones e $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})}$ é a soma de todas as contribuições.

Molécula	$Z_{\rm eff}^{\rm (dir)}$	$Z_{\rm eff(ir)}^{\rm (res)}$	$Z_{\rm eff(Raman)}^{\rm (res)}$	$Z_{\rm eff(ov)}^{\rm (res)}$	$Z_{\rm eff}^{\rm (teo)}$	$Z_{\rm eff}^{\rm (exp)}$
C_2H_2	344.9	79.0	139.4	3.4	566.8	3160
C_2H_4	267.9	68.6	34.8	0.9	372.3	1200
CH ₃ OH	440.5	199.4	0	3.81	643.8	1390

A inclusão dos modos Raman-ativos para C_2H_2 e C_2H_4 traz um aumento significativo para $Z_{eff}^{(res)}$ uma vez que estes modos contribuem com valores da mesma ordem de grandeza da contribuição dos modos IR-ativos. Entretanto este aumento não é o suficiente para fazer $Z_{eff}^{(teo)}$ concordar com os dados experimentais. Em relação à contribuição devido às combinações e aos *overtones*, percebe-se que ela é pequena comparada com o valor total de $Z_{eff}^{(teo)}$, ainda que seu impacto seja maior do que considerar as larguras elásticas finitas.

Vale mencionar ainda que a inclusão desses modos não necessariamente melhora a

comparação entre teoria e experimento. No caso dos halometanos, não parece legítimo melhorar a concordância da teoria com o experimento térmico pela inclusão de combinações e *overtones*, uma vez que a concordância com o experimento com feixe é degradada por esse procedimento, como pode ser observado na Fig.12.

4.3 Ressonâncias de Feshbach Rotacionais

Nesta Seção, iremos considerar, utilizando um modelo simplificado de rotações puras, a contribuição de ressonâncias rotacionais a $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ térmico. Vale mencionar que, embora os experimentos não tenham resolução para observar a influência de excitações rotacionais, estas poderiam contribuir com ressonâncias em baixas energias ($\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vib}$) para o resultado do experimento térmico.

Em princípio, as ressonâncias observadas no experimento com feixe poderiam ser afetadas por um alargamento rotacional (convolução da estrutura rotacional em torno de cada excitação vibracional). Entretanto, a comparação entre a convolução de uma ressonância puramente vibracional de largura zero com os dados experimentais sugere que esse efeito, tal como ilustrado na Fig.16, não seja importante. Deste modo, nos limitaremos a um simplificado modelo puramente rotacional potencialmente relevante ao resultado do experimento térmico: a contribuição de ressonâncias puramente rotacionais em baixíssimas energias poderiam, em princípio, aumentar $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ térmico.



Figura 16 – Figura reproduzida da Ref. [20]. Comparação da convolução do pico ressonante associado ao modo C-H do propano (linha solida) com os dados experimentais. Para esta comparação, $Z_{\text{eff}}^{(\text{exp})}$ foi deslocado horizontalmente. Percebe-se que os dados experimentais têm uma distribuição ligeiramente mais larga, quando comparados com a curva teórica, indicando um sutil alargamento possivelmente devido às rotações moleculares.

Somente moléculas com momento de dipolo permanente possuem espectro rotacional puro [24,26], de modo que excluiremos da nossa análise o acetileno e o etileno, nos limitando a tratar os halometanos. Também não iremos incluir o metanol pois a análise rotacional é algo mais complicada para um pião assimétrico, sendo suficiente para os presentes propósitos tratar os halometanos. Os halometanos podem ser classificados como piões simétricos, sendo os níveis de energia dados por [26]

$$E_{JK} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \tag{4.27}$$

onde $A \in B$ são as constantes rotacionais da molécula, $J \in K$ são os autovalores referentes ao momento angular total e à projeção deste momento angular sobre o eixo de quantização em um referencial fixo na molécula. Os valores para as constantes rotacionais dos halometanos são indicados na Tab.10 [42].

Tabela 10 – Constantes rotacionais dos halometanos

Molócula	Constantes rotacionais (cm^{-1})			
Molecula	A	В		
CH_3F	5.182	0.8518		
CH_3Cl	5.097	0.4434		
CH_3Br	5.246	0.3219		

Consideremos que a captura do pósitron pela molécula seja acompanhada da excitação rotacional do composto mediada, assim como realizado com as vibrações, pelo potencial dipolar, porém introduzindo hipóteses simplificadoras adicionais no tratamento da dinâmica rotacional. As regras de seleção para este tipo de transição $\Delta J = \pm 1$ e $\Delta K = 0$ [43], indicam ressonâncias rotacionais de Feshbach (RFR, do inglês rotational Feshbach resonance) nas seguintes energias:

$$\epsilon_J \equiv k_J^2 = \Delta E_{J,K} - \epsilon_b = 2B(J+1) - \epsilon_b. \tag{4.28}$$

Em artigo publicado em 2010 [44], Gribakin afirma que a relação $\Gamma_J^e \gg \Gamma^a$ é válida para as RFR, de modo que elas contribuem de maneira similar às VFR para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. Uma vez que estamos buscando uma estimativa da contribuição das RFR em $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$, incluiremos somente uma excitação rotacional em nosso cálculo. Como a energia da ressonância depende somente do número quântico J, sendo independente de K, escolhemos como canal de entrada o estado rotacional com o maior fator de Boltzmann [43],

$$N_J = g_J e^{-E_J/\kappa_B T},\tag{4.29}$$

onde tomamos K = 0, por conveniência. Cabe também observar que as constantes rotacionais apresentadas na Tab. 10, onde $A \gg B$, sugerem que o termo K = 0 tenha contribuição mais significativa aos fatores de Boltzmann, segundo a Eq.4.27. Como aproximação adicional, iremos considerar apenas a RFR associada ao estado rotacional

com maior população térmica, admitindo que sua contribuição para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ seja da mesma ordem que a média, ponderada pelos fatores de Bolztamnn, das RFRs com populações térmicas relevantes. Esse procedimento deverá ser suficiente para estimar o impacto das RFRs sobre as taxas de aniquilação obtidas do experimento térmico. Na Tab.11 indicamos o valor de J associado ao estado com o maior fator de Boltzmann, a energia da transição rotacional $\Delta E_{JK} = E_{J+1,K} - E_{J,K}$, a energia de ligação ϵ_b e a energia da RFR associada à J_{max} para os halometanos.

Tabela 11 – Valores das energias de transições vibracionais, ΔE_{JK} , considerando como estado inicial aquele correspondente ao maior fator de Boltzmann. ϵ_J representa a energia da RFR.

Molécula	J_{max}	ΔE_{JK} (meV)	$\epsilon_b(\text{meV})$	$\epsilon_J(\text{meV})$
CH_3F	11	2.535	0.3	2.235
CH_3Cl	15	1.759	25	
$\mathrm{CH}_{3}\mathrm{Br}$	17	1.437	40	

Se a energia de ligação do pósitron for maior do que a energia da transição $J \rightarrow J' + 1$, a transição não será possível pois a energia da RFR torna-se negativa, de acordo com a eq.4.28. Por conta disto, somente para o CH₃F podemos incluir a contribuição rotacional no cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. Na Tab.12 indicamos os valores para $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ considerando os diferentes tipos de contribuição para o CH₃F.

Tabela 12 – Diferentes tipos de contribuições para o parâmetro de aniquilação da molécula
de CH3F. $Z_{\rm eff(vib)}^{\rm (res)}$ e $Z_{\rm eff(rot)}^{\rm (res)}$ denotam a contribuição devido às VFRs e à RFR,
respectivamente. $Z_{\rm eff}^{\rm (teo)}$ é soma de todas as contribuições.

$Z_{\rm eff}^{\rm (dir)}$	$Z_{\rm eff(vib)}^{\rm (res)}$	$Z_{\rm eff(rot)}^{\rm (res)}$	$Z_{\rm eff}^{\rm (teo)}$	$Z_{\rm eff}^{(m exp)}$
583.26	4.29	244.00	831.56	1390

Nota-se que cerca de 98% da contribuição ressonante é devido à RFR. Mesmo assim, $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ ainda é responsável pela maior contribuição para $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})}$. Apesar de notável o aumento de $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})}$ com a inclusão de uma RFR para a molécula de CH₃F, este mecanismo se mostra limitado, uma vez que não ocorre para os outros halometanos. Além disso, considerando que quanto maior a molécula, menor será a sua energia rotacional, as RFRs devido a rotações puras devem se tornar menos relevantes à descrição das taxas de aniquilação em moléculas maiores (com menores energias de excitação rotacional).

4.4 Efeitos vibracionais sobre a densidade eletrônica

Nesta Seção, iremos apresentar um simples modelo para lidar com a dependência da densidade, ρ_d , em relação às coordenadas nucleares. Vale mencionar que a dependência da componente discreta $|\Phi_d\rangle$, no sentido da aproximação BO, em relação a essas coordenadas (ver Seção 3.2.1), faz com que a densidade seja formalmente , um operador nos espaço das vibrações, de acordo com a Eq.3.44. Tal dependência tem sido negligenciada em todos os modelos de aniquilação reportados, embora possa, em princípio, introduzir acoplamentos que originem novas VFRs. Por simplicidade será considerada uma molécula com um único modo vibracional, porém o modelo pode ser estendido para moléculas com mais modos vibracionais. Admitindo que a dependência de ρ_d em relação às coordenadas nucleares seja fraca, expandiremos ρ_d até segunda ordem em torno da geometria de equilíbrio da molécula isolada:

$$\rho_d(Q) \approx \rho_d + \alpha Q + \beta Q^2 \tag{4.30}$$
onde $\alpha = \left. \frac{d\rho_d}{dQ} \right|_{Q=Q_e}$ e $\beta = \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \rho_d}{dQ^2} \right|_{Q=Q_e}$.

Ao considerarmos esta expansão na expressão 3.43 obtemos:

$$Z_{\text{eff}} = \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* \frac{1}{[E - T_N - V_{opt}]^{\dagger}} (\rho_d + \alpha Q + \beta Q^2) \frac{1}{[E - T_N - V_{opt}]} U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$

= $Z_{\text{eff}}^{(0)} + Z_{\text{eff}}^{(1)} + Z_{\text{eff}}^{(2)}.$ (4.31)

O termo de ordem zero da expansão nos dá a expressão já conhecida de $Z_{\rm eff}$

$$Z_{\text{eff}}^{(0)} = \frac{\pi}{k} \rho_d(Q_e) \frac{\Gamma^e}{(E - \epsilon_\nu)^2 + \Gamma_\nu^2/4}.$$
 (4.32)

Para o tratamento dos termos $Z_{\text{eff}}^{(1)}$ e $Z_{\text{eff}}^{(2)}$ iremos introduzir o operador $\mathcal{D} = [E - T_N - V_{opt}]$. Este será descrito utilizando as aproximações apresentadas no Cap.3, particularmente as Eqs.3.59 e 3.60,

$$\langle \eta_{\nu} | \mathcal{D} | \eta_{\nu'} \rangle = \delta_{\nu\nu'} \mathcal{D}_{\nu} \tag{4.33}$$

sendo $\mathcal{D}_{\nu} = (E - \omega_{\nu} - \epsilon_b + i\Gamma_{\nu}) \in |\eta_{\nu}\rangle$ um estado vibracional da molécula isolada. A correção de primeira ordem dada por:

$$Z_{\text{eff}}^{(1)} \propto \alpha \left\langle \eta_0 \right| U_{\mathbf{k}}^* (\mathcal{D}^{-1})^{\dagger} Q \mathcal{D}^{-1} U_{\mathbf{k}} \left| \eta_0 \right\rangle, \qquad (4.34)$$

onde $|\eta_0\rangle$ é o estado fundamental vibracional. Explorando a relação de completeza obtemos

$$Z_{\text{eff}}^{(1)} \propto \sum_{\nu,\nu',\nu'',\nu'''} \alpha \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle \langle \eta_\nu | (\mathcal{D}^{-1})^\dagger | \eta_{\nu'} \rangle \langle \eta_{\nu'} | Q_k | \eta_{\nu''} \rangle \langle \eta_{\nu''} | \mathcal{D}^{-1} | \eta_{\nu'''} \rangle \langle \eta_{\nu'''} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$

$$\propto \sum_{\nu,\nu'} \alpha \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle (\mathcal{D}_{\nu}^{-1})^\dagger \langle \eta_\nu | Q | \eta_{\nu'} \rangle \mathcal{D}_{\nu'}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle.$$

$$(4.35)$$

O operador Q pode ser representado em termos dos operadores a e a^{\dagger}

$$Q = \frac{1}{\sqrt{2\mu\omega}} (a + a^{\dagger}) \tag{4.36}$$

onde μ é a massa reduzida do modo vibracional e

$$a^{\dagger} |\eta_{\nu}\rangle = \sqrt{\nu+1} |\eta_{\nu+1}\rangle \qquad a |\eta_{\nu}\rangle = \sqrt{\nu} |\eta_{\nu-1}\rangle, \qquad (4.37)$$

Introduzir 4.36 em 4.35 nos leva a:

$$Z_{\text{eff}}^{(1)} \propto \sum_{\nu,\nu'} \alpha' \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_{\nu} \rangle (\mathcal{D}_{\nu}^{-1})^{\dagger} \langle \eta_{\nu} | (a + a^{\dagger}) | \eta_{\nu'} \rangle \mathcal{D}_{\nu}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$

$$\propto \sum_{\nu,\nu'} \alpha' \sqrt{\nu'} \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_{\nu} \rangle (\mathcal{D}_{\nu}^{-1})^{\dagger} (\delta_{\nu,\nu'-1}) \mathcal{D}_{\nu}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$

$$+ \sum_{\nu,\nu'} \alpha' \sqrt{\nu'+1} \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_{\nu} \rangle (\mathcal{D}_{\nu}^{-1})^{\dagger} (\delta_{\nu,\nu'+1}) \mathcal{D}_{\nu'}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$

$$= Z_{eff}^{(1)-} + Z_{eff}^{(1)+} \qquad (4.38)$$

onde $\alpha' = \frac{\alpha}{\sqrt{2\mu\omega}}$. Por simplicidade iremos tratar somente $Z_{eff}^{(1)-}$ sendo o resultado para $Z_{eff}^{(1)+}$ semelhante,

$$Z_{eff}^{(1)-} \propto \sum_{\nu,\nu'} \alpha' \sqrt{\nu'} \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle \left(\mathcal{D}_{\nu}^{-1} \right)^{\dagger} \left(\delta_{\nu,\nu'-1} \right) \mathcal{D}_{\nu}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$
$$\propto \sum_{\nu} \alpha' \sqrt{\nu} \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle \left(\mathcal{D}_{\nu}^{-1} \right)^{\dagger} \mathcal{D}_{\nu+1}^{-1} \langle \eta_{\nu+1} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle.$$
(4.39)

Se considerarmos que o operador $U_{\mathbf{k}}$ apenas permite transições simples $0 \rightarrow 1$ (as transição ativas IR mais intensas), percebemos que a contribuição da eq.4.39 é nula, pois quando o termo $\langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_{\nu} \rangle$ for diferente de zero, $\langle \eta_{\nu+1} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$ será nulo. O mesmo argumento é válido para $Z_{eff}^{(1)+}$. Logo, não há correção de primeira ordem para a densidade segundo o modelo aqui desenvolvido.

Procedendo de maneira semelhante, o termo de segunda ordem, $Z_{\rm eff}^{(2)}$ é dado por:

$$Z_{\text{eff}}^{(2)} \propto \sum_{\nu,\nu'} \beta \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle (\mathcal{D}_{\nu}^{-1})^{\dagger} \langle \eta_\nu | Q^2 | \eta_{\nu'} \rangle \mathcal{D}_{\nu}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle, \qquad (4.40)$$

onde

2

$$Q^{2} = \frac{1}{2\mu\omega} (aa + a^{\dagger}a^{\dagger} + a^{\dagger}a + a^{\dagger}a).$$
(4.41)

Por motivos semelhantes aos do desenvolvimento de $Z_{\text{eff}}^{(1)}$ os termos $(a^{\dagger}a^{\dagger})$ e (aa) não contribuem para $Z_{\text{eff}}^{(2)}$, restando somente os termo cruzados, $a^{\dagger}a$ e aa^{\dagger} . Deste modo,

$$Z_{\text{eff}}^{(2)} \propto \sum_{\nu,\nu'} \frac{\beta}{2\mu\omega} \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle \left(\mathcal{D}_{\nu}^{-1} \right)^{\dagger} \langle \eta_\nu | \left(a^{\dagger}a + aa^{\dagger} \right) | \eta_{\nu'} \rangle \mathcal{D}_{\nu}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$
$$\propto \sum_{\nu,\nu'} \frac{\beta}{2\mu\omega} \langle \eta_0 | U_{\mathbf{k}}^* | \eta_\nu \rangle \left(\mathcal{D}_{\nu}^{-1} \right)^{\dagger} \left(2\nu' + 1 \right) \delta_{\nu,\nu'} \mathcal{D}_{\nu'}^{-1} \langle \eta_{\nu'} | U_{\mathbf{k}} | \eta_0 \rangle$$
(4.42)

$$\propto \sum_{\nu} (2\nu+1) \beta' \frac{|\langle \eta_{\nu} | U_{\mathbf{k}} | \eta_{0} \rangle|^{2}}{(E-\epsilon_{\nu})^{2} + \Gamma_{\nu}^{2}/4}, \qquad (4.43)$$

onde $\beta' = \frac{\beta}{2\mu\omega}$. Novamente, considerando que $U_{\mathbf{k}}$ só permite excitações fundamentais, obtemos para a correção em segunda ordem do parâmetro de aniquilação

$$Z_{\rm eff}^{(2)} = \frac{3\pi\beta'}{k} \frac{\Gamma_{\nu}^{e}}{\left(E - \epsilon_{\nu}\right)^{2} + \Gamma_{\nu}^{2}/4}.$$
(4.44)

Esta correção depende explicitamente da segunda derivada da densidade em relação à coordenada vibracional, que poderia, em princípio, ser calculada pela metodologia Nuclear-Electronic Orbital (NEO) [45], implementada na plataforma GAMESS [46], ou pela método Any-Particle Molecular Orbital (APMO) [47], implementado na plataforma LOWDIN [48]. Todavia, em vista das dificuldades envolvidas nas aplicações desses métodos a sistemas positrônicos, não é claro o nível de acurácia que poderia ser atingido. Vale mencionar, que a contribuição do termo de segunda ordem na Eq.4.44 ocorre na mesma energia que a contribuição do termo de ordem zero (para uma dada VFR). Isso significa, que haveria duas contribuições em cada VFR, sendo o termo de segunda ordem ponderado pelo fator β' . Lembrando que $\omega = \left(\frac{1}{\mu} \frac{d^2 V_0}{dQ^2}\right)^{1/2}$, onde V_0 é a SEP da molécula isolada, percebemos que o fator β' depende das curvaturas da SEP e da densidade eletrônica,

$$\beta' = \frac{1}{4} \frac{\frac{d^2 \rho_d}{dQ^2}}{\sqrt{\mu \frac{d^2 V_0}{dQ^2}}}.$$
(4.45)

para as moléculas de interesse, as massas reduzidas estariam entre 10^{0} - 10^{1} u.m.a, entretanto não vislumbramos, no momento, argumentos que permitam estimar as curvaturas para a densidade.

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, foram testadas diferentes hipóteses a fim de explicar as razões pelas quais o modelo GL não é capaz de descrever, utilizando o mesmo conjunto de parâmetros, as taxas de aniquilação obtidas pelas duas técnicas experimentais disponíveis. Vale ressaltar que originalmente o modelo GL foi desenvolvido tendo em vista somente o experimento com feixes, porém não havia impeditivos para que ele fosse estendido para o experimento com os pósitrons térmicos.

Ao desconsiderar a aproximação de largura zero ($\Gamma_{\nu} \rightarrow 0$) para a convolução de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ com as distribuições energéticas dos pósitrons, percebemos que no caso do experimento com feixe, há um decréscimo, ainda que sutil, do pico ressonante e um alargamento de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. O decréscimo do pico ressonante foi de um pouco mais de 2% para uma ressonância larga ($\Gamma_{\nu} = 1 \text{ meV}$) independentemente da posição da ressonância. Ao aplicar estas convoluções para os halometanos, moléculas utilizadas originalmente no modelo GL, não se notou diferença significativa dos resultados obtidos na Ref. [20] e os resultados obtidos neste trabalho. Para os pósitrons térmicos, o resultado da convolução indica que há um aprimoramento de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ quando desconsideramos a aproximação de largura zero. Porém este aumento é quase imperceptível.

Descartada a hipótese sobre as larguras finitas, testamos a inclusão de combinações de modos e *ovetones* ativos-IR, além de modos com atividade Raman no cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ térmico. Este procedimento já havia sido testado para o experimento com feixe nas moléculas de acetileno, etileno e metanol [22], estando de acordo com os dados experimentais. Os resultados obtidos nesta Dissertação, entretanto, mostram que, a não ser pela contribuição dos modos Raman ativos, o impacto da inclusão de excitações multimodais no cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ é pequeno, não sendo responsável pela discrepância entre os modelos e os experimentos. Além disso, a inclusão de *overtones* e combinações pode, em alguns casos, piorar a concordância entre a teoria e o experimento com feixe, não parecendo razoável melhorar a concordância com o resultado do experimento térmico a tal preço.

Verificou-se que ressonâncias em baixas energias ($\kappa_B T \approx 25 \text{ meV}$) teriam um maior peso no cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$. Com isto em mente, incluímos a contribuição de ressonâncias puramente rotacionais no cálculo do parâmetro de aniquilação para termos uma estimativa da ordem de grandeza desta contribuição. Devido aos valores das energias de ligação, a contribuição rotacional só pode ser testada para o CH₃F. Para esta molécula, considerando a totalidade da contribuição rotacional em uma única RFR, obtivemos $Z_{\text{eff}(\text{rot})}^{(\text{res})} = 244$, valor que corresponde a quase 50% de $Z_{\text{eff}}^{(\text{dir})}$ (583). Ainda assim, $Z_{\text{eff}}^{(\text{teo})}$ se mostrou incompatível com $Z_{\text{eff}}^{(\text{exp})}$. O mecanismo de rotações puras, entretanto, não é universal, na medida em que só se aplica a sistemas em que a energia de ligação do pósitron não excede as energias das excitações rotacionais, o que tende a torna-lo menos relevante para moléculas maiores (com maiores energias de ligação e menores separações entre níveis rotacionais).

Por último, apresentamos um modelo simplificado para tratar a densidade eletrônica considerando uma dependência em relação às coordenadas nucleares. Essencialmente, tomamos uma fraca dependência em relação às coordenadas nucleares e expandimos a densidade em série de Taylor até segunda ordem. Associamos o termo de ordem zero ao resultado já obtido para o parâmetro de aniquilação, apresentado na seção 3.3 (Eq.3.61). Para o termo de primeira ordem verificamos uma contribuição nula quando consideramos que o operador $U_{\mathbf{k}}$ só permite transições vibracionais fundamentais $(0 \rightarrow 1)$. A expressão obtida para o termo de segunda ordem é semelhante a obtida para o termo de ordem zero, substituindo apenas ρ_d por $3\beta'$, sendo que β' é essencialmente a curvatura da curva $\rho_d(Q)$ em torno do ponto de mínimo.

5.1 Perspectivas

A sequência deste trabalho será aprimorar o modelo para o tratamento das rotações no cálculo de $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$, considerando a influência rotacional nas VFRs para os pósitrons térmicos. Apesar dos efeitos rotacionais nas VFRs quando considerado o experimento com feixe de pósitrons ser desprezível, não podemos fazer esta afirmação quando consideramos os pósitrons térmicos. Em relação ao modelo para a densidade eletrônica, exposto na seção , iremos aplicá-lo efetivamente, utilizando a metodologia NEO [45] implementada na plataforma GAMESS [46], para obter uma estimativa da curvatura β' .

Outra questão a ser investigada futuramente diz respeito às aproximações realizadas para adequar $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ obtido pelo formalismo FPO com o $Z_{\text{eff}}^{(\text{res})}$ do modelo GL, principalmente no que se refere a não-localidade em relação à energia de incidência do pósitron e a não-localidade em relação às coordenadas vibracionais presentes no potencial óptico. Uma possível abordagem para este problema seria a utilização da aproximação semilocal [21,31], onde o caráter não-local de alguns operadores envolvidos no problema é mantido.
Apêndice

APÊNDICE A – Energias dos modos vibracionais

Apresenta-se neste apêndice as energias vibracionais utilizadas na seção 4.2, para as moléculas C_2H_2 , C_2H_4 e CH_3OH .

	C_2H_2	
Simetria	Modo	$\omega_{\nu}(\text{meV})$
Π_g	$ u_4 $	76
Π_u	$ u_5 $	90
Σ_u^+	$\nu_4 + \nu_5$	165
Π_u	$2\nu_4 + \nu_5$	243
Σ_q^+	$ u_2 $	245
$\Pi_{u}^{'}$	$3 u_5$	275
Π_u	$\nu_2 + \nu_5$	335
Σ_u^+	$ u_3$	408
Σ_u^+	$\nu_2 + \nu_4 + \nu_5$	408
Σ_q^+	$ u_1 $	418
$\Pi_{u}^{'}$	$\nu_1 + 2\nu_4 + \nu_5$	481
Π_u	$\nu_3 + \nu_4$	483

Tabela 13 – Energias vibracionais ω_{ν} , do C₂H₂. Valores obtidos da Ref. [43]

	C_2H_4	
Simetria	Modo	$\omega_{\nu}(\text{meV})$
B_{2u}	$ u_{10} $	102
B_{2g}	$ u_8 $	117
B_{3u}	$ u_7$	118
A_u	$ u_4$	127
B_{3g}	$ u_6 $	152
A_g	$ u_3$	167
B_{1u}	$ u_{12} $	179
A_{g}	$ u_2$	201
B_{1u}	$\nu_{6} + \nu_{10}$	254
B_{2u}	$\nu_3 + \nu_{10}$	269
B_{3u}	$\nu_4 + \nu_6$	279
B_{3u}	$\nu_{3} + \nu_{7}$	284
B_{2u}	$\nu_2 + \nu_{10}$	302
B_{2u}	$3\nu_{10}$	310
B_{3u}	$\nu_2 + \nu_7$	319
B_{3u}	$\nu_7 + 2\nu_8$	351
B_{3u}	$3\nu_7$	354
B_{1u}	$ u_{11}$	370
B_{3u}	$\nu_6 + \nu_8 + \nu_{10}$	371
A_q	$ u_1$	375
B_{1u}	$\nu_2 + \nu_{12}$	382
B_{3q}	$ u_5$	382
B_{1u}	$2\nu_{10} + \nu_{12}$	385
B_{2u}	ν_9	385
B_{1u}	$\nu_2 + \nu_7 + \nu_8$	434

Tabela 14 – Energias vibracionais ,
 $\omega_{\nu},$ do C_2H_4. Valores obtidos da Ref. [49]

	CH ₃ OH	
Simetria	Modo	$\omega_{\nu}(\text{meV})$
a	ν_{12}	37
a'	$ u_8 $	128
a	ν_{11}	135
a'	$ u_7$	138
-	-	149
-	-	161
a'	$ u_6$	176
a'	$ u_5 $	180
a'	$ u_4$	183
a	ν_{10}	183
a	$2\nu_8$	254
a	$2\nu_7$	276
a'	$\nu_8 + \nu_{10}$	313
a'	$\nu_7 + \nu_{10}$	322
a	$2\nu_6$	348
a'	$ u_3$	351
a	$\nu_5 + \nu_6$	357
a	$2\nu_5$	360
a	$ u_9$	365
a'	$ u_2 $	369
a'	$ u_1 $	456

Tabela 15 – Energias vibracionais ω_{ν} , do C₂H₄. Valores obtidos da Ref. [22]

Referências

[1] DIRAC, P. A. M. The quantum theory of the electron. In: THE ROYAL SOCIETY. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* [S.I.], 1928. v. 117, n. 778, p. 610–624. Citado na página 1.

[2] ANDERSON, C. D. The positive electron. *Physical Review*, APS, v. 43, n. 6, p. 491, 1933. Citado na página 1.

[3] FEYNMAN, R. P. The theory of positrons. *Physical Review*, APS, v. 76, n. 6, p. 749, 1949. Citado na página 1.

[4] SCHULTZ, P. J.; LYNN, K. G. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 60, n. 3, p. 701, 1988. Citado na página 1.

[5] COLEMAN, P. G. et al. *Positron beams and their applications*. [S.l.]: World Scientific, 2000. Citado na página 1.

[6] AMORETTI, M. et al. Production and detection of cold antihydrogen atoms. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 419, n. 6906, p. 456–459, 2002. Citado na página 1.

[7] GABRIELSE, G. et al. Antihydrogen production within a penning-ioffe trap. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 11, p. 113001, 2008. Citado na página 1.

[8] ANDRESEN, G. et al. Trapped antihydrogen. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 468, n. 7324, p. 673–676, 2010. Citado na página 1.

[9] CASSIDY, D. B.; MILLS, A. The production of molecular positronium. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 449, n. 7159, p. 195–197, 2007. Citado na página 1.

[10] SURKO, C. M. Atomic physics: a whiff of antimatter soup. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 449, n. 7159, p. 153–155, 2007. Citado na página 1.

[11] HICKS, R. J. Principles and practice of positron emission tomography. *Journal of Nuclear Medicine*, Soc Nuclear Med, v. 45, n. 11, p. 1973–1974, 2004. Citado na página 1.

[12] GILBERT, S. et al. Creation of a monoenergetic pulsed positron beam. Applied Physics Letters, New York [etc.] American Institute of Physics., v. 70, n. 15, p. 1944–1946, 1997. Citado na página 1.

[13] GREAVES, R.; SURKO, C. Inward transport and compression of a positron plasma by a rotating electric field. *Physical Review Letters*, APS, v. 85, n. 9, p. 1883, 2000. Citado na página 1.

[14] SURKO, C.; GREAVES, R. A multicell trap to confine large numbers of positrons. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier, v. 68, n. 3, p. 419–425, 2003. Citado na página 1.

[15] SULLIVAN, J. et al. Excitation of electronic states of ar, h 2, and n 2 by positron impact. *Physical Review Letters*, APS, v. 87, n. 7, p. 073201, 2001. Citado na página 2.

[16] SULLIVAN, J.; GILBERT, S.; SURKO, C. Excitation of molecular vibrations by positron impact. *Physical Review Letters*, APS, v. 86, n. 8, p. 1494, 2001. Citado na página 2.

[17] FRASER, P. Positrons and positronium in gases. Advances in Atomic and Molecular Physics, Elsevier, v. 4, p. 63–107, 1968. Citado 2 vezes nas páginas 2 e 20.

[18] IWATA, K. et al. Measurements of positron-annihilation rates on molecules. *Physical Review A*, APS, v. 51, n. 1, p. 473, 1995. Citado 4 vezes nas páginas xv, 2, 3 e 32.

[19] GRIBAKIN, G. Mechanisms of positron annihilation on molecules. *Physical Review* A, APS, v. 61, n. 2, p. 022720, 2000. Citado 5 vezes nas páginas 2, 3, 4, 19 e 31.

[20] GRIBAKIN, G.; LEE, C. Positron Annihilation in Molecules by Capture into Vibrational Feshbach Resonances of Infrared-Active Modes. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 19, p. 193201, nov. 2006. ISSN 0031-9007. Citado 11 vezes nas páginas xiii, xiv, 3, 19, 21, 28, 31, 32, 38, 48 e 55.

[21] SANCHEZ, S. d'A.; LIMA, M. a. P.; VARELLA, M. T. D. N. Multimode Vibrational Couplings in Resonant Positron Annihilation. *Physical Review Letters*, v. 107, n. 10, p. 103201, ago. 2011. ISSN 0031-9007. Citado 3 vezes nas páginas 3, 23 e 56.

[22] YOUNG, J. et al. Role of combination vibrations in resonant positron annihilation. *Physical Review A*, v. 77, n. 6, p. 1–4, 2008. ISSN 1050-2947. Citado 10 vezes nas páginas xiii, xiv, xvi, 5, 44, 45, 46, 47, 55 e 61.

[23] BARNES, L.; GILBERT, S.; SURKO, C. Energy-resolved positron annihilation for molecules. *Physical Review A*, v. 67, n. October 2002, p. 1–11, 2003. ISSN 1050-2947. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 22.

[24] VIANNA, J. D. M. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional.[S.I.]: Livraria da Física, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 7, 12 e 48.

[25] MORGON, N. H.; COUTINHO, K. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 10.

[26] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 7, 12, 48 e 49.

[27] LEMOS, N. *Mecânica Analítica*. [S.1.]: LIVRARIA DA FISICA, 2007. ISBN 9788588325241. Citado na página 11.

[28] JOACHAIN, C. J. Quantum collision theory. 1975. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 15.

[29] LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory, translated by JB Sykes and JS Bell. [S.l.]: Pergamon, New York, 1977. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

[30] SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J. *Mecânica quântica moderna*. [S.l.]: bookman, 2013. Citado na página 19.

[31] SANCHEZ, S. D.; LIMA, M. a. P.; VARELLA, M. T. D. N. Feshbach projection operator approach to positron annihilation. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, v. 80, p. 1–9, 2009. ISSN 10502947. Citado 3 vezes nas páginas 19, 23 e 56.

[32] GRIBAKIN, G. Theory of positron annihilation on molecules. In: New Directions in Antimatter Chemistry and Physics. [S.l.]: Springer, 2001. p. 413–435. Citado na página 20.

[33] GRIBAKIN, G. F.; YOUNG, J. a.; SURKO, C. M. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. *Reviews of Modern Physics*, v. 82, n. September, p. 2557–2607, 2010. ISSN 00346861. Citado na página 22.

[34] FESHBACH, H. Unified theory of nuclear reactions. Annals of Physics, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 357–390, 1958. Citado na página 23.

[35] GERTITSCHKE, P. L.; DOMCKE, W. Time-dependent wave-packet description of dissociative electron attachment. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 47, p. 1031–1044, Feb 1993. Citado na página 29.

[36] BARNES, L.; YOUNG, J.; SURKO, C. Energy-resolved positron annihilation rates for molecules. *Physical Review A*, APS, v. 74, n. 1, p. 012706, 2006. Citado 6 vezes nas páginas xiii, 31, 38, 39, 40 e 45.

[37] DANIELSON, J. R.; YOUNG, J. a.; SURKO, C. M. Dependence of positron-molecule binding energies on molecular properties. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 42, n. 23, p. 235203, 2009. ISSN 0953-4075. Citado 2 vezes nas páginas xv e 32.

[38] ACUÑA, C. A. N. Aniquilação ressonante de pósitrons em gases moleculares. Dissertação (Mestrado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 37.

[39] NIST Digital Library of Mathematical Functions. F. W. J. Olver, A. B. Olde Daalhuis, D. W. Lozier, B. I. Schneider, R. F. Boisvert, C. W. Clark, B. R. Miller and B. V. Saunders, eds. Disponível em: http://dlmf.nist.gov/. Citado na página 33.

[40] ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. Handbook of mathematical functions dover publications. *New York*, p. 361, 1972. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 36.

[41] BISHOP, D. M.; CHEUNG, L. M. Vibrational Contributions to Molecular Dipole Polarizabilities. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 11, n. 1, p. 119, 1982. ISSN 00472689. Citado na página 38.

 [42] Johnson III, R. D. (Ed.). NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database. 2016. NIST Standard Reference Database Number 101. Release 18.
 Disponível em: http://cccbdb.nist.gov/exprot1.asp. Citado na página 49.

[43] SPECTRA, G. H. M.; STRUCTURE, I. M. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules. *Van Norstrand, New York*, 1945. Citado 3 vezes nas páginas xvi, 49 e 59.

[44] GRIBAKIN, G. F. Resonant positron annihilation in ammonia. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 199, p. 012013, 2010. ISSN 17426588. Citado na página 49.

[45] WEBB, S. P.; IORDANOV, T.; HAMMES-SCHIFFER, S. Multiconfigurational nuclear-electronic orbital approach: Incorporation of nuclear quantum effects in electronic structure calculations. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 117, n. 9, p. 4106–4118, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 56.

[46] SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of computational chemistry*, v. 14, n. 11, p. 1347–1363, 1993. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 56.

[47] GONZÁLEZ, S. A.; AGUIRRE, N. F.; REYES, A. Theoretical investigation of isotope effects: The any-particle molecular orbital code. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 108, n. 10, p. 1742–1749, 2008. Citado na página 53.

[48] FLORES-MORENO, R. et al. Lowdin: The any particle molecular orbital code. International Journal of Quantum Chemistry, Wiley Online Library, v. 114, n. 1, p. 50–56, 2014. Citado na página 53.

[49] GEORGES, R.; BACH, M.; HERMAN, M. The vibrational energy pattern in ethylene (12C2H4). *Molecular Physics*, v. 97, n. 1-2, p. 279–292, 1999. ISSN 00268976. Citado 2 vezes nas páginas xvi e 60.