

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Moléculas positrônicas neutras

Andre Luis Dias Santana


Orientador: Prof. Dr. Marcio Teixeira do Nascimento Varella

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcio Teixeira do Nascimento Varella - Orientador (IF-USP)

Prof^a. Dr^a. Lucy Vitoria Credidio Assali (IF-USP)

Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Andreolli Lopes (UFJF)

Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)

Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga (IQ - USP)

São Paulo
2023

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

Santana, Andre Luis Dias

Moléculas positrônicas neutras. São Paulo, 2023.

Tese (Doutorado) - 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. Modelagem molecular;
3. Espalhamento.

USP/IF/SBI-033/2023

University of São Paulo
Physics Institute

Neutral positronic molecules

Andre Luis Dias Santana

Supervisor: Prof. Dr. Márcio Teixeira do Nascimento Varella

Thesis submitted to the Physics Institute of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Marcio Teixeira do Nascimento Varella - Supervisor (IF-USP)

Prof. Dr. Lucy Vitoria Credidio Assali (IF-USP)

Prof. Dr. Maria Cristina Andreolli Lopes (UFJF)

Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)

Prof. Dr. Ataulpa Albert Carmo Braga (IQ - USP)

São Paulo
2023

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todos que contribuíram para a realização desta trabalho.

Em primeiro lugar, agradeço ao meu orientador e amigo, Márcio Teixeira do Nascimento Varella, pelo seu suporte, orientação e encorajamento constantes ao longo deste trabalho, principalmente nos momentos mais difíceis.

Gostaria de agradecer especialmente à minha esposa Bruna, por seu amor, apoio incondicional e paciência ao longo de toda esta etapa. Sem sua compreensão e encorajamento, eu não teria conseguido superar os desafios e dificuldades deste projeto.

Agradeço aos meus colegas do Grupo de Física Molecular e Modelagem, em especial ao Júlio César Ruivo, que me acompanha desde os tempos de graduação e ao Mateus Bergami, pelo forte laço de amizade que criamos.

Agradeço, também, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento desta pesquisa.

Agradeço ao centro de computação HPC-USP e ao CENAPAD-SP por todos os recursos computacionais disponibilizados para conclusão deste trabalho.

Além disso, agradeço à minha família por seu amor, encorajamento e compreensão. Sem seu apoio constante, eu não teria conseguido chegar até aqui.

Por fim, gostaria de agradecer ao IFUSP, bem como a todos os demais professores, funcionários e colaboradores que tornaram possível minha jornada acadêmica.

Resumo

Utilizando a metodologia *Any Particle Molecular Orbital* (APMO) implementada no programa LOWDIN, estudou-se a possibilidade da existência de estados pósitron-molécula e alguns aspectos distintos daqueles até hoje realizados experimentalmente. Inicialmente, foi estudado o possível estado ligado de uma molécula sem dipolo permanente, a parabenzoquinona (pBQ), que apesar da ausência de dipolo permanente, apresenta outras características favoráveis à ligação do pósitron. O sistema e^+ -pBQ não formou estado ligado, sendo o limite inferior obtido para a energia de ligação do pósitron de -34 meV. Ademais, identificou-se ressonâncias Ps-ônicas oriundas de diferentes tipos de estado eletrônicos, tais como ressonância de forma, Feshbach e estado ligado aniônico, utilizando o método *Configuration Interaction* e a metodologia APMO. Foram identificadas sete ressonâncias Ps-ônicas: em 1.79 eV - associada ao estado aniônico - 5.82, 6.15, 6.60, 6.66, 6.73 e 7.16 eV associadas às ressonâncias de forma, de Feshbach e de caráter misto. Com intuito de propor um novo experimento capaz de identificar ressonâncias vibracionais de Feshbach (VFR) Ps-ônicas, investigamos moléculas com altas afinidades eletrônicas, denominadas superhalogênios aromáticos. Três moléculas foram consideradas: C_5H_5 , $C_2H_2N_3$ e $C_4N_5H_2$. A C_5H_5 apresentou energias de ligação Ps-ônicas (PsBE) negativas, não sendo capaz sequer de formar um estado ligado com o Ps. Na direção oposta, a PsBE da $C_4N_5H_2$ foi superior à energia típica de excitações vibracionais, não sendo favorável a formação de VFRs Ps-ônicas. Dentre os sistemas considerados, a $C_2H_2N_3$ é a única que apresenta PsBE com valores próximos à energia de excitações vibracionais, sendo uma forte candidata a formar VFRs Ps-ônicas.

Palavras-chave: Ressonância Ps-ônica. Estado Ligado Positrônico. Ressonância Vibracional de Feshbach.

Abstract

Using the Any Particle Molecular Orbital (APMO) methodology implemented in the LOWDIN program, the possibility of the existence of a positron-molecules states in some aspects distinct from the positronic molecules produced so far were investigated. Initially, bound state was studied with a molecule without a permanent dipole moment, para-benzoquinone (pBQ), which, despite the absence of a permanent dipole, presents several favorable characteristics for positron binding. The e^+ -pBQ system did not form a bound state, with the lower limit obtained for the positron binding energy being -34 meV. Furthermore, Ps-onic resonances originating from different types of electronic states, such as shape resonance, Feshbach resonance, and anionic bound state, were identified using the Configuration Interaction method within the APMO methodology. Seven Ps-onic resonances were identified: at 1.79 eV - associated with the anion bound state - 5.82, 6.15, 6.60, 6.66, 6.73, and 7.16 eV associated with shape, Feshbach, and mixed resonances. In order to propose a new experiment to observe Ps-onic vibrational Feshbach resonances (VFRs), we investigated molecules with high electronic affinities, known as aromatic superhalogens. Three molecules were considered: C_5H_5 , $C_2H_2N_3$, and $C_4N_5H_2$. C_5H_5 presented negative Ps-onic binding energies (PsBEs), being unable to form a bound state with Ps. On the other hand, the PsBE of $C_4N_5H_2$ was higher than the typical energy of vibrational excitations, not favoring the formation of Ps-onic VFRs. Among the systems considered in the present work, $C_2H_2N_3$ is the only one that presents PsBE values close to the energy of vibrational excitations, being a strong candidate for forming Ps-onic VFRs.

Keywords: Ps-onic Resonance. Bound State. Vibrational Feshbach Resonance.

Sumário

1	Introdução	11
1.1	Protocolo	17
1.2	Estrutura da Tese	18
2	Teoria	19
2.1	Ressonâncias	19
2.2	Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach	21
2.3	<i>Any Particle Molecular Orbital Method</i>	25
2.3.1	APMO/HF	26
2.3.2	APMO/MP2	28
2.3.3	APMO/P2	29
2.3.4	APMO/CI	31
2.4	Energia de Ligação Positrônica	32
3	Ressonâncias Ps-ônicas	34
3.1	Energia de Ligação Positrônica	35
3.1.1	Detalhes Computacionais	35
3.1.2	pBQ Neutra	36
3.1.3	Energia de Ligação Ps-ônica	40
3.2	Ressonâncias Ps-ônicas	41
4	Ressonâncias Vibracionais de Feshbach Ps-ônicas	49
4.1	Otimização de Geometria	51
4.2	Afinidade eletrônica	53
4.3	Energia de Ligação Positrônica	59
4.4	Energia de Ligação Ps-ônica	63
5	Conclusões	68
	Apêndices	71
APÊNDICE A	Bases Positrônicas	72
APÊNDICE B	Geometrias Otimizadas	73
APÊNDICE C	Afinidades Eletrônicas	79
APÊNDICE D	Energias de Ligação Positrônicas	81
APÊNDICE E	Energias de Ligação Ps-ônicas	83

Lista de ilustrações

Figura 1 – Figura esquemática do Mar de Dirac. A promoção do elétron presente no Mar de Dirac para um estado de energia positiva, forma um buraco, que foi interpretado como uma partícula de carga e energia positivas.	11
Figura 2 – Seções de choque totais para o espalhamento de elétron (linhas tracejadas) e Ps (círculos) por N_2 e CO_2	15
Figura 3 – Representação esquemática da classificação das ressonâncias em relação a energia eletrônica no estado-pai.	20
Figura 4 – Representação esquemática de uma VFR. Em (i) o projétil capturado excita o alvo para o estado vibracional $ \chi_1\rangle$ do composto. (ii) representa a desexcitação acompanhada de ejeção do projétil capturado.	21
Figura 5 – Representação esquemática da pBQ. Os carbonos, oxigênios e hidrogênios são indicados por cinza, vermelho e branco, respectivamente.	35
Figura 6 – Painel superior: orbital SOMO positrônico e^+ -pBQ. Painel inferior: densidade eletrônica (laranja) e densidade positrônica (azul) do sistema e^+ -pBQ.	38
Figura 7 – À esquerda: densidade eletrônica (laranja) e densidade positrônica (azul) do sistema e^+ -pBQ $^-$. À direita: orbital SOMO positrônico e^+ -pBQ $^-$	40
Figura 8 – Figura esquemática das seis ressonâncias identificadas com o CISD do Lowdin. Embaixo de cada estado está indicado o valor do coeficiente do cálculo CISD. Indicamos somente os estados com coeficiente maior do que 0.3. Os orbitais buraco e partícula mais importantes para este cálculo também estão indicados.	43
Figura 9 – SOMO positrônico do sistema pBQ $^-$ - e^+	48
Figura 10 – Comparação das Superfícies de Energia Potencial (SEP) de uma molécula neutra, aniônica e positrônica. A grande distância entre a SEP da molécula aniônica e a SEP do sistema aniôn+ e^+ impede a formação de ressonâncias vibracionais de Feshbach.	50
Figura 11 – Moléculas candidatas a formar VFR Ps-ônicas. No painel superior à esquerda C_5H_5 e à direita $C_2H_2N_3$. No painel inferior $C_4N_5H_2$	51

Figura 12 – Afinidade eletrônica (eV) da C_5H_5 . As afinidades foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.	54
Figura 13 – Afinidade eletrônica (eV) da $C_2H_2N_3$. As afinidades foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.	56
Figura 14 – Afinidade eletrônica (eV) da $C_4N_5H_2$. As afinidades foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.	57
Figura 15 – Energia de ligação positrônica (eV) da C_5H_5 . As PBEs foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.	61
Figura 16 – Energia de ligação positrônica (eV) da $C_2H_2N_3$. As PBEs foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.	62
Figura 17 – Energia de ligação positrônica (eV) da $C_4N_5H_2$. As PBEs foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.	63

Lista de tabelas

Tabela 1	– Algumas propriedades físicas dos Ps comparadas com as do átomo de hidrogênio.	12
Tabela 2	– Geometria otimizada da parabenzoquinona neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	37
Tabela 3	– Energia do SOMO positrônico (meV) utilizando o método de propagadores: Teorema de Koopmans (<i>Koopmans Theorem</i> , KT), propagadores de segunda ordem (P2) e as diferentes aproximações para propagadores de terceira ordem descritas por Romero et al. [55], denominadas P3, PP3, OVGf-A (<i>Outer Valence Green's Function</i>), OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.	39
Tabela 4	– Energia de ligação do Ps à molécula em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pvdz.	41
Tabela 5	– Resultado do cálculo CISD eletrônico utilizando o programa LOW-DIN. Apresenta-se também os resultados obtidos pelo método de espalhamento SMC [67], os resultados de Honda <i>et. al</i> obtidos pelo método SAC-CI [66], os resultados obtidos por meio do método de matriz R [70], cálculos XMCQDPT2 [71] e resultados experimentais ETS, obtidos por Modelli e Burrow [68]. Entre parênteses está indicado o caráter das ressonâncias identificadas: forma (S), Feshbach (F) ou misto forma-Feshbach (M).	44
Tabela 6	– Coeficientes dos cálculos APMO/CISD puramente eletrônico e com a presença do pósitron para o ânion da pBQ. Entre parênteses indicamos os orbitais envolvidos na promoção do elétron (buraco-partícula). Indicamos também o tipo de ressonância: forma (S), Feshbach (F) ou mista (M).	46
Tabela 7	– Resultados APMO/CISD obtidos para pBQ ⁻ e e ⁺ -pBQ ⁻ . Na segunda e terceira coluna indicamos as energias em relação ao estado fundamental da pBQ neutra, enquanto na quarta coluna apresentamos os valores obtidos para a ressonância Ps-ônica. E_{pol} é a energia relacionada com a polarização do Ps.	47
Tabela 8	– Comprimentos de ligação (Å) das moléculas C ₅ H ₅ , C ₂ H ₂ N ₃ e C ₄ N ₅ H ₂ , na geometria otimizada para as espécies neutras utilizando os métodos e bases indicados.	52

Tabela 9 – Energia de ligação Ps-ônica da C_5H_5 considerando as quatro geometrias otimizadas. As afinidades eletrônicas foram as obtidas com os métodos MP4SDQ e CCSD(T) e para as energias de ligação positrônicas os métodos utilizado foram P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.	64
Tabela 10 – Energia de ligação Ps-ônica da $C_2H_2N_3$ considerando as quatro geometrias otimizadas. As afinidades eletrônicas foram as obtidas com os métodos MP4SDQ e CCSD(T) e para as energias de ligação positrônicas os métodos utilizado foram P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.	65
Tabela 11 – Energia de ligação Ps-ônica da $C_4N_5H_2$ considerando as quatro geometrias otimizadas. As afinidades eletrônicas foram as obtidas com os métodos MP4SDQ e CCSD(T) e para as energias de ligação positrônicas os métodos utilizado foram P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.	65
Tabela 12 – Energia dos modos vibracionais da $C_2H_2N_3$, em meV, para cada uma das geometrias otimizadas.	66
Tabela 13 – Energia dos modos vibracionais da $C_4N_5H_2$, em meV, para cada uma das geometrias otimizadas.	67
Tabela A.1 – Expoentes das bases positrônicas utilizadas.	72
Tabela B.2 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.	73
Tabela B.3 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	74
Tabela B.4 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.	74
Tabela B.5 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	75
Tabela B.6 – Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.	75

Tabela B.7–Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	75
Tabela B.8–Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.	76
Tabela B.9–Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	76
Tabela B.10–Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.	76
Tabela B.11–Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	77
Tabela B.12–Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.	77
Tabela B.13–Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.	78
Tabela C.1–Afinidade eletrônica da C_5H_5 nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo	79
Tabela C.2–Afinidade eletrônica (eV) da $C_2H_2N_3$ obtidas em diferentes níveis de cálculo e para as quatro geometrias otimizadas	79
Tabela C.3–Afinidade eletrônica da $C_4N_5H_2$ nas diferentes geometrias otimizadas e em diferentes níveis de cálculo.	80
Tabela D.1–Energia do orbital somo positrônico C_5H_5 nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo.	81
Tabela D.2–Energia do orbital somo positrônico $C_2H_2N_3$ nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo.	81
Tabela D.3–Energia do orbital somo positrônico $C_4N_5H_2$ nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo.	82
Tabela E.1 –Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/6-311+G*	83
Tabela E.2 –Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/aug-cc-pvDZ	83

Tabela E.3 – Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada MP2/6-311+G*	84
Tabela E.4 – Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pvdz	84
Tabela E.5 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/6-311+G*	84
Tabela E.6 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/aug-cc-pvDZ	85
Tabela E.7 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/6-311+G*	85
Tabela E.8 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pvdz	85
Tabela E.9 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/6-311+G*	86
Tabela E.10 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/aug-cc-pVDZ.	86
Tabela E.11 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/6-311+G*	86
Tabela E.12 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pVDZ.	87

Capítulo 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 desta equação permitia energias negativas para elétrons livres. Dirac então postulou que os estados correspondentes a energias negativas estariam todos ocupados, formando o que ficou conhecido como *Mar de Dirac*. 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 (figura 1). Estes buracos foram inicialmente associados a partículas de carga e energia positivas.

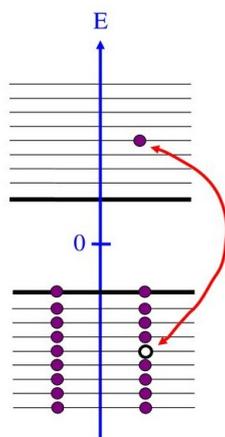


Figura 1 – Figura esquemática do Mar de Dirac. A promoção do elétron presente no Mar de Dirac para um estado de energia positiva, forma um buraco, que foi interpretado como uma partícula de carga e energia positivas.

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. Em 1933 [3], P. Blackett e G. Occhialini referendaram a descoberta de Anderson.

Pósitrons são conhecidos por formar estados energeticamente estáveis com diversos sistemas, ainda que instáveis frente a aniquilação de pares. O sistema mais simples conhecido é o positrônio, ou Ps, formado por um pósitron e um elétron. O Ps foi previsto teoricamente por Stjepan Mohorovičić [4, 5] em 1934 e teve a sua detecção experimental dada em 1951 por Martin Deutsch [6]. O Ps é um átomo hidrogenóide com os níveis principais de energia iguais a metade das energias dos níveis do átomo de hidrogênio, por conta da massa reduzida do sistema. Além disso seu tempo de vida depende do spin total: para o sistema com spin 0, conhecido como para-positrônio (p-Ps), o tempo de vida no vácuo é de 0.125 ns; para o sistema com spin 1, o orto-positrônio (o-Ps), o tempo de vida aproximadamente três ordens de grandeza maior, sendo 142 ns. Na tabela 1 é apresentada algumas propriedades físicas do Ps comparadas com as do átomo de hidrogênio.

Tabela 1 – Algumas propriedades físicas dos Ps comparadas com as do átomo de hidrogênio.

	Átomo de Hidrogênio	Positrônio
Massa atômica (amu)	1,008	0,0011
Massa reduzida (a.u.)	0,99946	0,5
Energia de Ionização (eV)	13,598	6,803
Magnetismo	paramagnético	diamagnético
Polarizabilidade (a.u.)	4.5	36
Tempo de vida	∞	125 ps (para) 142 ns (orto)

A primeira evidência de que pósitrons poderiam formar estados ligados

com sistemas multieletrônicos foi dada por Wheeler [7] em 1946 por meio de um cálculo variacional, onde este mostrou que tanto o íon negativo Ps^- , quanto o positrônio molecular, Ps_2 , eram estáveis. Pouco tempo depois foi demonstrado que a molécula de PsH também era estável [8]. Apesar da estabilidade eletrônica, estes sistemas têm uma vida limitada por conta da aniquilação de pares. Logo, ainda que tenham sido previstos teoricamente muito cedo, a confirmação experimental de tais sistemas levou algumas décadas. Somente em 1981 o Ps^- foi detectado [9], enquanto a medida para a energia de ligação do PsH foi realizada somente em 1992 [10]. Mais recente ainda foi a detecção da molécula Ps_2 , realizada por Cassidy em 2007 [11], onde este detectou a formação do Ps_2 em sílica. As técnicas experimentais que permitem a manipulação de átomos de Ps com baixas energias, estão relacionadas a tecnologias de aprisionamento de pósitrons. 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 [12, 13]; além disso, 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) [14] onde o fenômeno da aniquilação é usado para observar processos metabólicos.

O desenvolvimento de armadilhas magnéticas eficientes para o armazenamento e manipulação de pósitrons realizado pelo grupo do professor Cliff Surko [15–19] possibilitou um grande avanço no campo das ciências moleculares. Nestes experimentos, pósitrons provenientes do decaimento β^+ do ^{22}Na , têm a sua energia reduzida para algumas centenas de eV, para então serem armazenados em uma armadilha magnética, possibilitando a realização de dois experimentos distintos. No primeiro experimento, realizado com pósitrons termalizados à temperatura ambiente, pósitrons mantidos em uma câmara apresentavam uma distribuição de energia maxwelliana [15] ($\kappa_B T = 25\text{meV}$, aproximadamente $T = 300\text{K}$) eram colocados em contato com al-

gum de gás de interesse e a taxa de aniquilação (número de eventos de aniquilação por unidade de tempo) era medida. Uma vez que a taxa de aniquilação obtida experimentalmente era muito maior do que a previsão teórica, um grande debate aflorou na comunidade sobre qual mecanismo era responsável por tal discrepância. O segundo tipo de experimento trouxe um entendimento para o problema. Neste novo experimento, os pósitrons armazenados na armadilha magnética eram utilizados para a confecção de um feixe intenso e quase mono-energético. A energia dos pósitrons provenientes de tal feixe figurava entre 40 meV até algumas dezenas de eV, com uma resolução de 25 meV. Foi observado que nas proximidades das energias de vibração da molécula alvo, havia um aumento considerável nas taxas de aniquilação, sugerindo a presença algum mecanismo de captura ressonante. Além disso, o deslocamento do pico ressonante nas seções de choque em relação às energias vibracionais das moléculas isoladas possibilitou a inferência da energia de ligação positrônica destas moléculas. Em 2006, G.F. Gribakin e C.M.R. Lee [20], propuseram um modelo fenomenológico em que o pósitron incidente em um alvo molecular seria capturado por meio da excitação de modos vibracionais com atividade no Infra-vermelho, formando uma *Vibrational Feshbach Resonance* (VFR), sendo o único parâmetro livre deste modelo a energia de ligação positrônica.

Experimentos de espalhamento de Ps realizados pelo grupo da professora Gaetana Laricchia, que usam como uma primeira etapa armadilhas do tipo Surko, revelaram uma similaridade nas seções de choque total Ps-ônicas¹ e eletrônicas desde que os projéteis fossem normalizados a mesma velocidade [21, 22]. A existência de uma relação entre ressonâncias eletrônicas e Ps-ônicas já havia sido proposta anteriormente por Ludlow e Walters [23–26], que empregando a Aproximação de Impulso (*Impulse Approximation*, IA) na Primeira Aproximação de Born (*First Born Approximation*, FBA) mostraram que o espalhamento do Ps por um átomo poderia ser entendido como uma superposição do espalhamento eletrônico e positrônico. A

¹ Neste trabalho introduziremos o adjetivo "Ps-ônico" para fazer referência a locução adjetiva "do Ps".

similaridade das seções de choque eletrônica e Ps-ônica ficaram evidentes conforme reportado por Shipman et al. [27], uma vez que estruturas ressonantes associadas ao espalhamento eletrônico (ressonâncias de forma) apareciam nas seções de choque do Ps, como pode ser observado na figura 2. O deslocamento entre as ressonâncias Ps-ônicas e as ressonâncias eletrônicas foi creditado à polarização do Ps, uma vez que o elétron seria atraído pelo alvo enquanto o pósitron seria repelido. Nesta interpretação, o elétron fica, em média, mais próximo do alvo do que o pósitron, sendo que este se liga ao ânion resultante.

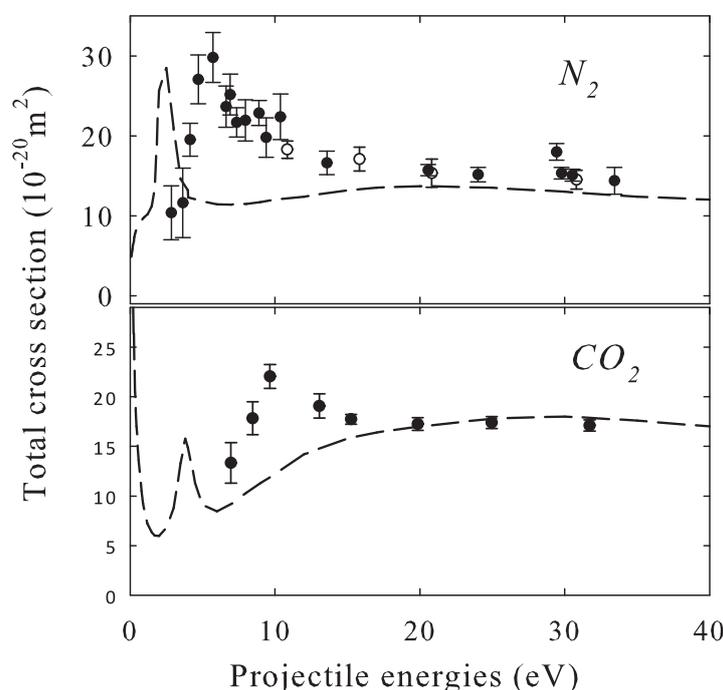


Figura 2 – Figura adaptada da Ref. [27]. Seções de choque totais para o espalhamento de elétron (linhas tracejadas) e Ps (círculos) por N_2 e CO_2

Uma vez que no espalhamento de Ps por moléculas, tanto o alvo quanto o projétil têm uma estrutura interna, os métodos teóricos para tratar tal problema são limitados a alvos atômicos, com exceção do H_2 [28]. Desta forma, apesar de não termos um método teórico para tratar o espalhamento de Ps por moléculas poliatômicas, podemos fazer uso de métodos multicomponentes de estrutura eletrônica. Estes métodos foram criados como uma alternativa para o estudo de propriedades eletrônicas que necessitavam ir além da aproximação Born-Oppenheimer, como por exemplo

o estudo de efeitos isotópicos. Nas últimas décadas diversos grupos de pesquisa desenvolveram métodos multicomponentes: NOMO (*Nuclear Orbital plus Molecular Orbital*) [29], MCMO (*MultiComponent Molecular Orbital*) [30], NEO (*Nuclear-Electron Orbital*) [31,32], FNMC (*Finite Nuclear Mass Correction*) [33,34] e o APMO (*Any Particle Molecular Orbital*) [35]. Todos estes métodos permitem tratar sistemas pósitron-molécula, sendo que neste trabalho usaremos o APMO implementado no programa LOWDIN pelo grupo do professor Andrés Reyes da Universidade Nacional da Colômbia. Por meio da metodologia APMO, foi possível prever a existência de novas espécies positrônicas, especificamente a formação de ligações covalentes positrônicas entre dois ânions atômicos [36,37], possibilidade corroborada por estudos subsequentes [38–40]. Essas previsões motivaram novos estudos computacionais, que apontaram a estabilidade de moléculas positrônicas ainda mais complexas, nas quais mais de um pósitron está envolvido na ligação [41–43]. Esta Tese investiga moléculas positrônicas neutras, formadas pela adição de átomos de Ps a moléculas neutras, motivada tanto por experimentos recentes quanto pela ambição de propor novos experimentos.

A similaridade entre as seções de choque total eletrônica e Ps-ônica nos experimentos de espalhamento e a ausência de métodos teóricos para espalhamento Ps-ônico, servem como motivação inicial para estudar moléculas positrônicas neutras. Entende-se por moléculas positrônicas neutras os sistemas formados por Ps-M ou $e^+ - M^-$, onde M denota uma molécula neutra qualquer. Algumas das particularidades desses sistemas podem ser antecipadas:

- A descrição computacional de sistemas ânion-pósitron deverá ser mais precisa que a dos correspondentes sistemas com moléculas neutras, pois a repulsão eletrostática tem contribuição mais significativa. Em consequência desta característica, as imprecisões na descrição da correlação elétron-pósitron tornam-se menos importantes;

- Sendo a atração mais intensa, o orbital positrônico deve ser menos difuso em sistemas aniônicos do que em moléculas neutras. A maior atração em espécies aniônicas deve favorecer a transferência de energia aos graus de liberdade vibracionais (entendida como deformação da superfície de energia potencial), resultando em uma dinâmica vibracional mais complexa.
- Um complexo pósitron-ânion é o mesmo que um complexo Ps-neutro, isto é, um estado ligado $M + e^- + e^+$. Assim, os complexos $e^+ - M^-$, a serem descritos com a metodologia APMO [44], estarão em estreito diálogo com os modelos que descrevem ressonâncias no espalhamento de Ps por moléculas neutras.

1.1 Protocolo

Uma vez que com os métodos existentes é atualmente impraticável a caracterização de ressonâncias do sistema Ps-molécula, iremos utilizar um método de estado ligado para caracterizar ressonâncias Ps-ônicas. Para isto, utilizaremos o programa LOWDIN, onde a metodologia APMO está implementada e aplicaremos nosso conhecimento na parabenzoquinona. Diversas características permearam a escolha desta molécula, sendo a principal delas a existência de um estado aniônico ligado, além de ressonâncias de forma e de Feshbach eletrônica em baixas energias, possibilitando a investigação de diversos mecanismos de captura ressonante do Ps. Além do que já foi relatado, esta molécula apresenta duas ligações fortemente polares o que possibilita a formação de um possível estado ligado pósitron-molécula, ainda que esta molécula seja apolar.

De forma resumida, primeiramente otimizaremos a geometria da espécie neutra do sistema a ser estudado, para posteriormente calcular as energias de ligação eletrônicas e positrônicas. Em seguida, iremos realizar cálculos CI eletrônicos para caracterizar as ressonâncias eletrônicas, comparando estes resultados com trabalhos de espalhamento SMC (*Schwinger MultiChannel method*) realizados em nosso grupo.

Caracterizadas as ressonâncias eletrônicas, realizaremos cálculos CI para o sistema Ps-molécula, associando os estados excitados obtidos com as ressonâncias eletrônicas e posteriormente caracterizando as ressonâncias Ps-ônicas. Por fim, utilizando a interpretação de polarização do Ps, iremos estimar a quantidade de energia gasta na deformação do Ps durante o espalhamento.

A segunda parte deste trabalho é dedicada em propor um novo experimento, onde a captura do Ps ocorra por um mecanismo semelhante à captura de pósitrons em armadilhas do tipo Surko. A energia dos feixes do Ps ainda é alta, acima de 1 eV, porém o experimento poderia ser realizado caso os feixes de Ps sejam aprimorados. Para isso, caracterizamos algumas moléculas da classe dos superhalogênios aromáticos: moléculas com afinidades eletrônicas superiores às dos halogênios e que tem como características adicionais o fato da espécie aniônica ser aromática e de camada fechada. Otimizamos a geometria destas moléculas neutras e obtivemos a afinidade eletrônica em diversos níveis de cálculo, utilizando o software Gaussian09. Posteriormente, utilizando o programa LOWDIN, calculamos as energias de ligação do pósitron aos ânions formados e obtivemos as energias de ligação do Ps. Este procedimento, nos permite indicar para qual sistema a captura do Ps seria possível.

1.2 Estrutura da Tese

A Tese está estruturada em cinco partes. No próximo capítulo apresentaremos as principais expressões da metodologia APMO, implementadas no programa LOWDIN. Iremos mostrar APMO/HF, APMO/MP2, APMO/P2 e APMO/CI. No capítulo três, apresentaremos os resultados obtidos para as energias de ligação positrônica da pBQ e para as ressonâncias Ps-ônicas. No capítulo seguinte, apresentaremos os resultados obtidos para os superhalogênios aromáticos que nos permitirão concluir sobre a existência de sistemas que possam formar ressonâncias vibracionais de Feshbach Ps-ônicas. O capítulo 5 será dedicado às conclusões finais deste trabalho.

Capítulo 2

Teoria

2.1 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

$$\Psi(t) \propto \exp\left(-iW\frac{t}{\hbar}\right), \quad (2.1)$$

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

$$W = \epsilon_{res} - \frac{i}{2}\Gamma, \quad (2.2)$$

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 $\tau = \hbar/\Gamma$.

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.3 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.

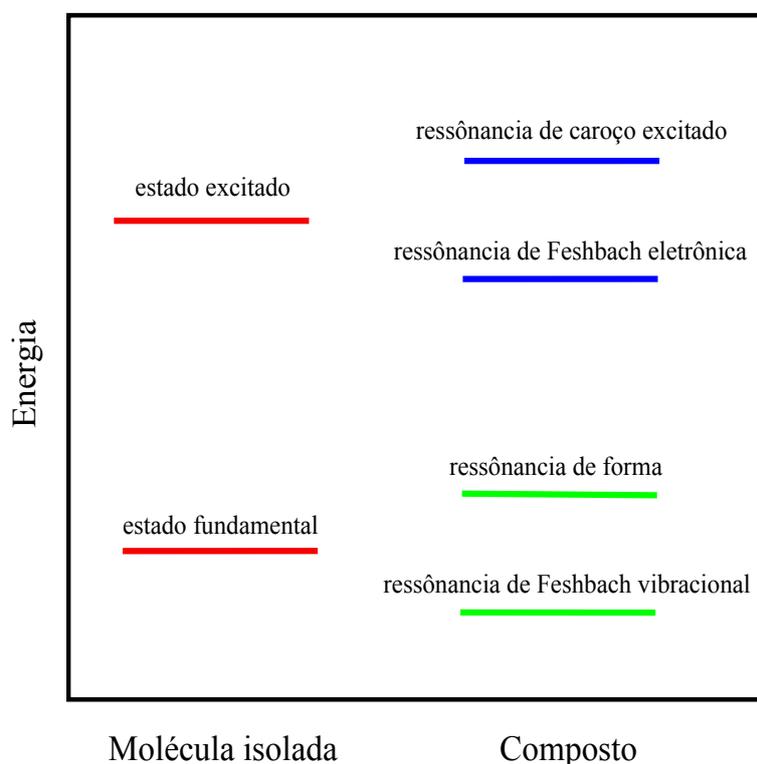


Figura 3 – Representação esquemática da classificação das ressonâncias em relação a energia eletrônica no estado-pai.

Na Fig. 4, 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 projétil 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 projétil, entretanto este processo é proibido devido a conservação de energia (canal fechado). O que ocorre é a ejeção do projétil acompanhada de desexcitação.

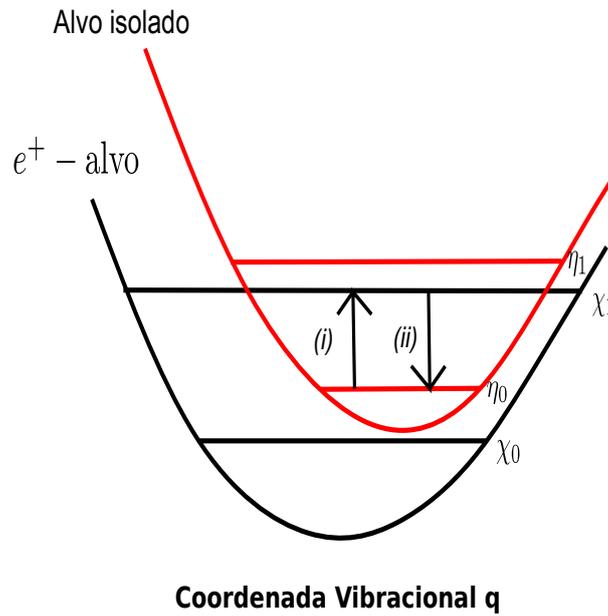


Figura 4 – Representação esquemática de uma VFR. Em (i) o projétil capturado excita o alvo para o estado vibracional $|\chi_1\rangle$ do composto. (ii) representa a desexcitação acompanhada de ejeção do projétil capturado.

2.2 Formalismo dos Operadores de Projeção de Feshbach

Definindo a hamiltoniana de espalhamento do Ps por um alvo molecular como:

$$\begin{aligned}
 H = T_N + H_{ele} &= T_N + H_0 + V \\
 &= T_N + (T_{Ps} + H_N + V_{Ps}) + V
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

onde T_N é a energia cinética dos núcleos, H_0 é a hamiltoniana livre da interação e V é o potencial de interação do Ps com o alvo molecular. Por sua vez, H_0 é particionada como T_{Ps} (energia cinética do Ps), H_N (hamiltoniana do alvo molecular) e V_{Ps} (potencial de interação interno do Ps).

A função de onda do Ps é escrita em termos das coordenadas do centro de massa do Ps e da coordenada relativa elétron-pósitron como:

$$\Psi_{Ps}(\vec{r}_p, \vec{r}_e) = \Psi_{Ps}(\vec{R}_{Ps}, \vec{t}) = \varphi_{Ps}(\vec{R}) \phi_a(\vec{t}) \quad (2.4)$$

sendo $\vec{R} = [\vec{r}_p + \vec{r}_e]/2$ e $\vec{t} = \vec{r}_p - \vec{r}_e$. Considerando que o Ps incide com vetor de onda \vec{K}_i sobre a molécula no estado vibracional ν_i , o estado de espalhamento irá satisfazer

$$H |\Psi_{\vec{K}_i \nu_i}^{(+)}\rangle = E |\Psi_{\vec{K}_i \nu_i}^{(+)}\rangle \quad (2.5)$$

Assumindo um espalhamento eletronicamente elástico, o limite assintótico da função de onda de espalhamento é

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{K}_i \nu_i}^{(+)}(\vec{R}, \vec{t}, \vec{R}_0, q) &\xrightarrow{\vec{R} \rightarrow \infty} e^{i\vec{K}_i \cdot \vec{R}} \phi_a(\vec{t}) \Phi_0(\vec{R}_0|q) \eta_{\nu_i}(q) \\ &+ \sum_{\nu_f}^{abertos} f_{\nu_i \nu_f}(\vec{K}_f, \vec{K}_i) \frac{e^{i\vec{K}_f \cdot \vec{R}}}{R} \phi_a(\vec{t}) \Phi_0(\vec{R}_0|q) \eta_{\nu_f}(q) \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde o índice ν_f indica uma soma sobre todos os canais vibracionais abertos, ou seja, sobre as excitações permitidas pela conservação de energia, $K_f = [K_i - 2(\epsilon_{\nu_f} - \epsilon_{\nu_i})]^{1/2}$. A amplitude de espalhamento é denotada como $f_{\nu_i \nu_f}(\vec{K}_f, \vec{K}_i)$, enquanto $\Phi_0(\vec{R}_0|q)$ é o estado fundamental eletrônico, que depende parametricamente das coordenadas nucleares, indicadas aqui como q . O formalismo dos operadores de projeção de Feshbach é baseado na definição de dois operadores complementares que permitem a decomposição da função de onda de espalhamento em componentes discretas (ressonâncias) e contínuas. Definindo os operadores de projeção $Q = |\Phi_d\rangle \langle \Phi_d|$ e $P = 1 - Q$, podemos decompor o estado de espalhamento

$$|\Psi_{\vec{K}_i \nu_i}^+\rangle = (Q + P) |\Psi_{\vec{K}_i \nu_i}^+\rangle = |\Psi_P\rangle + |\Psi_Q\rangle, \quad (2.7)$$

sendo que $|\Psi_P\rangle$ e $|\Psi_Q\rangle$ descrevem as contribuições contínua e ressonante do processo de colisão. Deste modo, introduzindo o operador unidade, $1 = Q + P$ do esquerdo da Eq. 2.5 e projetando-a em P e Q , obtemos as equações acopladas

$$(E - H)_{PP} |\Psi_P\rangle = H_{PQ} |\Psi_Q\rangle \quad (2.8)$$

$$(E - H)_{QQ} |\Psi_Q\rangle = H_{QP} |\Psi_P\rangle \quad (2.9)$$

onde $H_{QP} = QHP$, $H_{PQ} = PHQ$, $(E - H)_{PP} = P(E - H)P$ e $(E - H)_{QQ} = Q(E - H)Q$.

Observando que os estados eletrônico-Ps-ônicos dependem parametricamente do estado vibracional (no sentido da aproximação Born-Oppenheimer), é válido considerar que se o Ps está em um estado contínuo, o movimento dos núcleos será descrito pelos autoestados da molécula isolada. Desta forma as soluções formais para as Eqs. (2.8) e (2.9) são [45–47]:

$$|\Psi_Q\rangle = \frac{1}{(E - H)_{QQ}} H_{QP} |\Psi_P\rangle \quad (2.10)$$

$$|\Psi_P\rangle = |\eta_\nu\rangle |\phi_{\vec{K}}\rangle + \frac{1}{(E - H)_{PP}} H_{PQ} |\Psi_Q\rangle \quad (2.11)$$

sendo η_ν é o canal de entrada vibracional do alvo (auto-estado vibracional da molécula isolada) e $|\phi_{\vec{K}}\rangle$ é auto-estado de H_{elePP} . Uma vez que o operador Q projeta o estado de espalhamento sobre a componente discreta, a solução geral da Eq. 2.10 coincide com a solução particular da equação não-homogênea, já que a solução da equação homogênea é nula. Como o nosso interesse está no comportamento ressonante do espalhamento, iremos procurar uma solução para $|\Psi_Q\rangle$. Primeiramente, devemos observar que:

$$|\Psi_Q\rangle = |\Phi_d\rangle \langle \Phi_d | \Psi_Q\rangle = |\Phi_d\rangle |\xi\rangle \quad (2.12)$$

onde a componente ξ é o estado vibracional do composto Ps-molécula, resultado da integral $\langle \Phi_d | \Psi_Q \rangle$ sobre as coordenadas eletrônicas e Ps-ônicas e

$$|\Phi_d\rangle = |\phi_d^{Ps}\rangle |\phi_a\rangle |\Phi_0\rangle \quad (2.13)$$

sendo $|\phi_d^{Ps}\rangle$ o estado localizado do centro de massa do Ps, $|\phi_a\rangle$ um estado interno do Ps e $|\Phi_0\rangle$ é o estado fundamental eletrônico do alvo. Utilizando (2.11) em (2.10) obtemos a seguinte expressão,

$$(E - H)_{QQ} |\Phi_d\rangle |\xi\rangle = H_{QP} |\phi_{\vec{K}}\rangle |\eta_\nu\rangle + G_P H_{PQ} |\Phi_d\rangle |\xi\rangle \quad (2.14)$$

onde definimos $G_P = [(E - H)_{PP}]^{-1}$.

Projetado a equação 2.14 sobre o estado discreto, além de utilizar $\langle \Phi_d | \Phi_d \rangle = 1$ e $\langle \Phi_d | Q = \langle \Phi_d |$ obtemos:

$$[E - \epsilon_d - V_0 - T_N] |\xi\rangle = U_{\vec{K}} |\eta_\nu\rangle + \langle \Phi_d | H_{QP} G_P H_{PQ} | \Phi_d \rangle |\xi\rangle \quad (2.15)$$

sendo o operador $(E - H)_{QQ} = E - \epsilon_d - V_0$, onde V_0 é a superfície de energia potencial do alvo isolado e ϵ_d é operador¹ que caracteriza a interação elétron-pósitron, definido por $\epsilon_d = \langle \Phi_d | H_{ele} | \Phi_d \rangle - V_0$. O operador $U_{\vec{K}} = \langle \Phi_d | H_{QP} | \Phi_{\vec{K}} \rangle$ é a amplitude de acoplamento contínuo-discreto e está relacionado com o tempo de vida do estado ressonante. O operador que aparece do lado direito da equação 2.15 e que age sobre a componente vibracional do composto, é escrito como

$$\langle \Phi_d | H_{QP} G_P H_{PQ} | \Phi_d \rangle = \Delta(E - H_N) - \frac{i}{2} \Gamma(E - H_N), \quad (2.16)$$

sendo $\Delta(E - H_N)$ e $\Gamma(E - H_N)$ operadores não-locais. Desta forma, com as equações 2.15 e 2.16, podemos encontrar a seguinte expressão para o pacote de onda $|\xi\rangle$:

$$|\xi\rangle = \frac{U_k}{E - T_N - V_{opt}} |\eta_\nu\rangle \quad (2.17)$$

¹ ϵ_d é um operador pois depende parametricamente das coordenadas nucleares.

sendo $V_{opt} = \epsilon_d + V_0 + \Delta - \frac{i}{2}\Gamma$ um potencial conhecido como potencial óptico que é complexo, não-local e sobre o qual os núcleos são lançados.

Voltando para ϵ_d , esta grandeza pode ser interpretada como a energia de ligação do Ps ao alvo molecular

$$\begin{aligned}
 -\text{PBE} = \epsilon_d &= \langle \Phi_d | H_{ele} | \Phi_d \rangle - V_0 \\
 &= \langle \Phi_d | H_{ele} | \Phi_d \rangle + T_N - (T_N + V_0) \\
 &= E_{N+2} - E_N + 6.8 \text{ eV},
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

onde E_{N+2} é a energia total do sistema Ps-alvo, E_N é a energia total do alvo isolado e $\langle \Phi_d | V_{Ps} | \Phi_d \rangle = 6.8 \text{ eV}$.

2.3 Any Particle Molecular Orbital Method

O par elétron-pósitron pode ser entendido como um sistema fortemente correlacionado. Em termos de Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, a adequada descrição da energia de correlação elétron-pósitron exige termos de ordem superior (maior ou igual a três) [48]. Além disso, cálculos precisos exigem uma boa descrição da cúspide elétron-pósitron da função de onda [49].

Dessa forma, sistemas positrônicos desafiam métodos convencionais de estrutura eletrônica, exigindo a princípio metodologias computacionalmente mais caras (por exemplo, Monte Carlo Quântico [50] ou funções de onda explicitamente correlacionadas [51]). Nesta trabalho, abordaremos sistemas cuja descrição seria muito difícil - ou mesmo inviável - utilizando tais métodos. Em geral, realizaremos cálculos que subestimam a energia de correlação elétron-pósitron (em valor absoluto), exigindo cautela em sua interpretação. Todavia, na maioria dos casos a interação dos pósitrons se dará com um ânion molecular, fazendo com que a forte interação eletrostática (termo de Coulomb) torne a energia de correlação menos importante em termos relativos.

O método *Any Particle Molecular Orbital* implementado no programa LOWDIN permite a realização de cálculos de estrutura eletrônica para sistemas com diferentes tipos de partículas quânticas, sejam bósons ou férmions, e em diferentes níveis, tais como Hartree-Fock (HF), teoria de perturbação Møller-Plesset (MP2) de segunda ordem, Propagadores Eletrônicos e *Configuration Interaction* (CI).

A hamiltoniana utilizada para tratar um sistema composto por N^{e^-} elétrons, um único pósitron e N^C partículas clássicas é escrita, em unidades atômicas, como:

$$\begin{aligned}
 H_{tot} = & - \sum_i^{N^{e^-}} \left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_p^{N^C} \frac{Q_p}{r_{ip}} \right] - \left[\frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_p^{N^C} \frac{Q_p}{r_{kp}} \right] \\
 & + \sum_i^{N^{e^-}} \sum_{j>i}^{N^{e^-}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{N^{e^-}} \frac{1}{r_{ik}} + \sum_p^{N^C} \sum_{q>p}^{N^C} \frac{Q_p Q_q}{r_{pq}}
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

onde i e j são os índices dos elétrons, k é o índice do pósitron e p e q são os índices dos núcleos. Q_p e Q_q são as cargas nucleares. As partículas clássicas (núcleos) são tratados como cargas pontuais. A função de onda total do sistema é composta pelo produto das funções de onda associadas a cada espécie quântica que em nosso caso são os elétrons e o pósitron,

$$\Phi_0 = \Phi^{e^-} \Phi^{e^+}. \tag{2.20}$$

Uma vez que elétrons e pósitrons são férmions, as funções de onda de cada uma dessas partículas presente na Eq. 2.20 devem ser antissimétrica diante a troca de coordenadas de dois férmions idênticos. Uma forma de satisfazer tal condição é a utilização do determinante de Slater para cada espécie quântica, o que garante tanto a antissimetria da função de onda como satisfaz o princípio de exclusão de Pauli.

2.3.1 APMO/HF

Os spin-orbitais utilizados para a construção dos determinantes de Slater são obtidos resolvendo a equação de Fock:

$$f^\alpha(i) \psi_i^\alpha = \epsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha, \quad \alpha = e^-, e^+, \quad (2.21)$$

sendo ϵ_i^α a energia do i -ésimo orbital da espécie α . Os operadores de Fock $f^\alpha(i)$ eletrônicos e positrônicos são expressos, respectivamente, como:

$$f^{e^-}(i) = h^{e^-}(i) + \sum_j^{N^{e^-}} [J_j^{e^-} - K_j^{e^-}] - J^{e^+}, \quad (2.22)$$

$$f^{e^+}(i) = h^{e^+}(i) + \sum_j^{N^{e^-}} J_j^{e^-}. \quad (2.23)$$

Nas equações acima, a hamiltoniana de uma partícula é dada por

$$h^\alpha(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_p^{N^C} \frac{Q^p Q^\alpha}{r_{ip}}, \quad (2.24)$$

onde Q^α é a carga do elétron ou do pósitron, enquanto os operadores de Coulomb (J) e Troca (K) são dados por:

$$J_j^\alpha(1) \psi_i^\beta(1) = Q^\alpha Q^\beta \left[\int dr_2 \psi_j^{\alpha*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j^\alpha(2) \right] \psi_i^\beta(1) \quad (2.25)$$

$$K_j^{e^-}(1) \psi_i^{e^-}(1) = \left[\int dr_2 \psi_j^{e^-*}(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^{e^-}(2) \right] \psi_j^{e^-}(1). \quad (2.26)$$

Na Eq. 2.23, não temos o termo de troca $K_j^{e^+}$, pois nos sistemas estudados há a presença de um único pósitron. Na metodologia APMO/HF, os operadores de Coulomb e Troca eletrônicos têm a mesma interpretação da teoria HF usual. O operador de Coulomb surge devido a existência de uma densidade de carga, enquanto o operador de troca é uma consequência direta da mecânica quântica devido a indistinguibilidade das partículas e da exigência da antissimetrização da função de onda, não tendo análogo clássico.

A energia total HF do sistema é dada por:

$$E_{HF} = h_k^{e^+} - \sum_i^{N^{e^-}} \langle ik | ik \rangle + \sum_i^{N^{e^-}} h_i^{e^-} + \frac{1}{2} \sum_i^{N^{e^-}} \sum_j^{N^{e^-}} \langle ij || ji \rangle \quad (2.27)$$

onde

$$h_j^\alpha = \int dr_1 (\psi_j^{\alpha*}(r_1) h^\alpha(1) \psi_j^\alpha(r_1)), \quad (2.28)$$

$$\langle ik | ik \rangle = \int dr_1 dr_2 \psi_i^{e-*}(r_1) \psi_i^{e-*}(r_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i^{e-}(r_1) \psi_i^{e-}(r_2) \quad (2.29)$$

e

$$\langle ij || ij \rangle = \langle ij | ij \rangle - \langle ij | ji \rangle. \quad (2.30)$$

Outra grandeza de extrema importância é energia dos orbitais positrônicos e eletrônicos, que é dada por

$$\epsilon_k^{e+} = h_k^{e+} - \sum_j^{N^{e-}} \langle kj | kj \rangle \quad (2.31)$$

$$\epsilon_i^{e-} = h_i^{e-} + \sum_j^{N^{e-}} \langle ij || ij \rangle - \langle ik | ik \rangle \quad (2.32)$$

Estas energias têm uma interpretação física interessante por meio do Teorema de Koopmans: a energia para ionizar um elétron ou pósitron presente no orbital j é justamente a energia deste orbital, porém com sinal contrário.

2.3.2 APMO/MP2

No código computacional LOWDIN, também estão implementados alguns métodos pós-HF onde é utilizada a hamiltoniana APMO como base. Seguindo o esquema APMO, a energia do sistema molecular constituído por N^{e-} elétrons e um pósitron, à nível MP2 é dada por [52]

$$E^{APMO/MP2} = E^{(0)} + E^{(2),e^-e^-} + E^{(2),e^+e^-}, \quad (2.33)$$

onde $E^{(0)}$ é a energia em nível Hartree-Fock, $E^{(2),e^-e^-}$ é a energia de correlação elétron-elétron e $E^{(2),e^+e^-}$ é a energia de correlação elétron-pósitron.

As energias de correlação elétron-elétron e elétron-pósitron são obtidas por meio da Teoria de Perturbação Rayleigh e Schrödinger, usando o seguinte particionamento da hamiltoniana do sistema

$$H = H_0 + W \quad (2.34)$$

onde

$$H_0 = f^{e^+}(1) + \sum_{i=1}^{N^{e^-}} f_i^{e^-}(1) \quad (2.35)$$

é a soma de todos os operadores de Fock e

$$W = \left[\sum_{i < j}^{N^{e^-}} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^{N^{e^-}} \nu_{e^-e^-}^{HF}(i) \right] - \left[\sum_i^{N^{e^-}} \frac{1}{r_{ik}} - \sum_i^{N^{e^-}} \nu_{e^-e^+}^{HF}(i) \right] \quad (2.36)$$

é a perturbação. Na equação acima, $\sum_i^{N^{e^-}} \nu_{e^-e^-}^{HF}(i)$ representa toda a interação de Coulomb-Troca entre os elétrons do sistema e $\sum_i^{N^{e^-}} \nu_{e^-e^+}^{HF}(i)$ é a interação coulombiana do pósitron com os elétrons. Desta forma, a correção de segunda ordem para energia HF total do sistema é:

$$E^{(2),e^-e^-} = \frac{1}{4} \sum_{a^{e^-}}^{O^{e^-}} \sum_{b^{e^-}}^{O^{e^-}} \sum_{r^{e^-}}^{V^{e^-}} \sum_{s^{e^-}}^{V^{e^-}} \frac{|\langle a^{e^-} b^{e^-} || r^{e^-} s^{e^-} \rangle|^2}{\epsilon_a^{e^-} + \epsilon_b^{e^-} - \epsilon_r^{e^-} - \epsilon_s^{e^-}}, \quad (2.37)$$

$$E^{(2),e^+e^-} = \sum_{a^{e^-}}^{O^{e^-}} \sum_{a^{e^+}}^{O^{e^+}} \sum_{r^{e^+}}^{V^{e^+}} \sum_{r^{e^-}}^{V^{e^-}} \frac{|\langle a^{e^+} a^{e^-} | r^{e^+} r^{e^-} \rangle|^2}{\epsilon_a^{e^+} + \epsilon_a^{e^-} - \epsilon_r^{e^+} - \epsilon_r^{e^-}}. \quad (2.38)$$

Nas equações acima, O^α e V^α , representam respectivamente o número de orbitais ocupados e virtuais da espécie quântica $\alpha = e^-, e^+$. Vale notar que a correlação eletrônica (Eq. 2.37) é constituída por excitações eletrônicas duplas e que a correlação elétron-pósitron (Eq. 2.38) é composta por duas excitações simples, uma eletrônica e a outra positrônica.

2.3.3 APMO/P2

A energia do p -ésimo orbital ocupado da espécie quântica α , ϵ_p^α é obtida por meio da solução das equações de Fock (Eq. 2.21). Uma vez que nestas equações

as partículas quânticas sentem umas as outras por meio de um campo médio, efeitos de relaxação e correlação não são contabilizados. A utilização de propagadores eletrônicos [53] permite resgatar a energia devido a correlação e relaxação não contabilizadas no nível HF. O código LOWDIN permite a correção das energias dos orbitais ocupados por meio do uso de propagadores eletrônicos em diversos níveis de aproximação, como segunda ordem (P2) e terceira ordem (P3).

Na aproximação de quasi-partícula, onde somente os termos diagonais da auto-energia são contabilizados, a energia corrigida do orbital p , da espécie quântica α é

$$\omega_p^\alpha = \epsilon_p^\alpha + \Sigma_{pp}(\omega_p^\alpha), \quad (2.39)$$

sendo ϵ_p^α a energia HF do orbital p . Desta forma a energia do p -ésimo orbital ocupado da espécie quântica α é dada por

$$\omega_p^\alpha = \epsilon_p^\alpha + \Sigma_2^{\alpha\alpha}{}_{pp}(\omega_p^\alpha) + \sum_{\beta \neq \alpha}^{N^Q} \Sigma_2^{\alpha\beta}{}_{pp}(\omega_p^\alpha), \quad (2.40)$$

onde N^Q é o número de espécies quânticas e o segundo e terceiro termos são respectivamente, as contribuições intra-espécies e inter-espécies expressos por

$$\Sigma_2^{\alpha\alpha}{}_{pp}(\omega_p^\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{r^\alpha, a^\alpha, b^\alpha} \frac{|\langle p^\alpha r^\alpha | a^\alpha b^\alpha \rangle|^2}{\omega_p^\alpha + \epsilon_r^\alpha - \epsilon_a^\alpha - \epsilon_b^\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{a^\alpha, r^\alpha, s^\alpha} \frac{|\langle p^\alpha a^\alpha | r^\alpha s^\alpha \rangle|^2}{\omega_p^\alpha + \epsilon_a^\alpha - \epsilon_r^\alpha - \epsilon_s^\alpha}, \quad (2.41)$$

$$\Sigma_2^{\alpha\beta}{}_{pp}(\omega_p^\alpha) = \sum_{a^\alpha} \sum_{r^\beta, a^\beta} \frac{|\langle p^\alpha r^\beta | a^\beta a^\alpha \rangle|^2}{\omega_p^\alpha + \epsilon_r^\beta - \epsilon_a^\beta - \epsilon_a^\alpha} + \sum_{r^\alpha} \sum_{r^\beta, a^\beta} \frac{|\langle p^\alpha a^\beta | r^\alpha r^\beta \rangle|^2}{\omega_p^\alpha + \epsilon_a^\beta - \epsilon_r^\beta - \epsilon_r^\alpha}. \quad (2.42)$$

onde os índices a^α , b^α (r^α , s^α) representam os orbitais ocupados (virtuais) da espécie α e os índices a^β , b^β (r^β , s^β) representam os orbitais ocupados (virtuais) da espécie β . No caso do sistema formado por N^{e^+} e um único pósitron, a energia do orbital SOMO (*Singly Occupied Molecular Orbital*) positrônico corrigida pela auto-energia

$$\omega_p^{e^+} = \epsilon_p^{e^+} + \Sigma_{2pp}^{e^+e^-}(\omega_p^{e^+}), \quad (2.43)$$

onde o termo intra-espécie não aparece uma vez que estamos considerando um único pósitron. No programa LOWDIN, a solução da equação 2.39 é obtida procurando a raiz da equação:

$$g(\omega_p^\alpha) = \omega_p^\alpha - \epsilon_p^\alpha - \Sigma_{pp}(\omega_p^\alpha), \quad (2.44)$$

pelo método Newton-Rhapson.

2.3.4 APMO/CI

Outro método utilizado para recuperar a energia de correlação é o CI (*Configuration Interaction*). Neste método, a função de onda total do sistema é expandida na base dos determinantes de Slater construídos a partir das excitações das partículas quânticas de nosso sistema. O estado formado por todas as excitações possíveis é dado por:

$$|\Psi^{FCI}\rangle = |\Psi^0\rangle + \sum_a \sum_r^{occ\ vir} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{b>a} \sum_{s>r}^{occ\ vir} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (2.45)$$

onde $|\Psi^0\rangle$ é o estado de referência, usualmente o estado HF, $|\Psi_a^r\rangle$ é o estado construído pela promoção de um elétron do spin-orbital ϕ_a para o spin-orbital ϕ_r , $|\Psi_{ab}^{rs}\rangle$ é o estado formado pela promoção de dois elétrons, dos spin-orbitais ϕ_a e ϕ_b para ϕ_r e ϕ_s . A energia do estado fundamental, assim como a energia dos estados excitados são obtidas diagonalizando a matriz $\langle \Psi^{FCI} | H | \Psi^{FCI} \rangle$. Para sistemas moleculares de tamanho moderado tal expansão é inviável do ponto de vista computacional, sendo necessário truncá-la. O nível do cálculo CI realizado é dado pelos termos de maior ordem presentes na expansão. Em nossos cálculos, utilizamos o CISD implementado no LOWDIN. Este CISD é constituído por todas as excitações simples eletrônicas e positrônicas, todas as excitações duplas eletrônicas e por excitações duplas compostas por uma simples eletrônica e uma simples positrônica, como pode ser observado na Eq. 2.46,

$$\begin{aligned}
|\Psi^{CISD}\rangle = & |\Psi^0\rangle + \sum_{a_e}^{occ_e} \sum_{r_e}^{vir_e} C_{a_e}^{r_e} |\Psi_{a_e}^{r_e}\rangle + \sum_{a_p}^{occ_p} \sum_{r_p}^{vir_p} C_{a_p}^{r_p} |\Psi_{a_p}^{r_p}\rangle \\
& \sum_{b_e > a_e}^{occ_e} \sum_{s_e > r_e}^{vir_e} C_{a_e b_e}^{r_e s_e} |\Psi_{a_e b_e}^{r_e s_e}\rangle + \sum_{a_p}^{occ_p} \sum_{r_p}^{vir_p} \sum_{a_e}^{occ_e} \sum_{r_e}^{vir_e} C_{a_p a_e}^{r_p r_e} |\Psi_{a_p a_e}^{r_p r_e}\rangle. \quad (2.46)
\end{aligned}$$

Nesta equação, os índices $a_{e(p)}$ e $r_{e(p)}$ indicam os orbitais ocupados e virtuais do elétron (pósitron), respectivamente. Além de truncar a equação 2.45 para considerar até excitações duplas, a redução do espaço ativo também se faz necessária para a diminuição do custo computacional. Esta redução é realizada desconsiderando os orbitais ocupados internos (de menor energia) e os orbitais desocupados mais externos (maior energia).

2.4 Energia de Ligação Positrônica

A energia de ligação do pósitron, ou PBE (*Positron Binding Energy*) é, em nível HF, definida pela expressão

$$\text{PBE}^{HF} = E_M^{HF} - E_{M-e^+}^{HF}, \quad (2.47)$$

onde E_M^{HF} é a energia total da espécie neutra e $E_{M-e^+}^{HF}$ é a energia total do sistema positrônico. Da equação 2.47, define-se que o pósitron forma um estado ligado com a molécula se PBE for positiva. Além da equação 2.47, a energia de ligação do pósitron pode ser obtida utilizando-se Teorema de Koopmans (KT), por meio da energia do orbital SOMO positrônico

$$\text{PBE}^{KT} = -\epsilon_{SOMO}^{e^+}. \quad (2.48)$$

Os métodos pós-HF implementados no LOWDIN, permitem melhorar a PBE incorporando contribuições de relaxação e correlação. No nível APMO/MP2, a energia de ligação é expressa como:

$$\begin{aligned}
\text{PBE}^{MP2} &= E_M^{MP2} - E_{M-e^+}^{MP2} \\
&= [E_M^{HF} + E_M^{(2),e^-}] - [E_{M-e^+}^{HF} + E_{M-e^+}^{(2),e^-} + E_{M-e^+}^{(2),e^-e^+}] \\
&= \text{PBE}^{HF} + E_{relax}^{(2),e^-} - E_{M-e^+}^{(2),e^-e^+}
\end{aligned} \tag{2.49}$$

sendo $E_{relax}^{(2),e^-}$ a contribuição devido a relaxação dos orbitais por conta da presença do pósitron e $E_{M-e^+}^{(2),e^-e^+}$ é a energia de correlação elétron-pósitron.

No nível P2, a energia obtida pelo Teorema de Koopmans é melhorada por meio da expressão

$$\text{PBE}^{P2} = -\omega_p^{e^+} = -[\epsilon_p^{e^+} + \Sigma_{2pp}^{e^+e^-}(\omega_p^{e^+})]. \tag{2.50}$$

A PBE obtida no nível P2 apresenta diversas vantagens quando comparada com a obtida no nível MP2. Do ponto de vista computacional, o APMO/MP2 escala com N^5 enquanto o APMO/P2, com N^4 , sendo N o número de funções base. Outro ponto a se destacar é que para a obtenção da PBE no nível P2 é necessário um único cálculo, enquanto que para o nível MP2, dois cálculos são necessários.

Capítulo 3

Ressonâncias Ps-ônicas

Moléculas que possuem ressonâncias de forma eletrônicas, tais como N_2 e CO_2 , são capazes de formar estados ressonantes Ps-molécula [21, 22, 27]. As ressonâncias Ps-ônicas podem ser entendidas como consequência da captura eletrônica com o pósitron situado longe da molécula, polarizando o positrônio. Surge então a questão: seria possível a formação de ressonâncias Ps-ônicas sobre outros tipos de estados eletrônicos, como um estado ligado ou uma ressonância de Feshbach eletrônica? O estudo da pBQ (figura 5) pode nos auxiliar a responder tal pergunta, uma vez esta molécula além de possuir um ânion ligado, também tem ressonâncias de forma e de Feshbach em baixas energias. Neste capítulo iremos apresentar resultados obtidos neste trabalho, iniciando pelo estudo das energias de ligação positrônica da pBQ neutra e aniônica. Em seguida procuraremos identificar as ressonâncias Ps-ônicas da pBQ oriundas de ressonâncias eletrônicas, utilizando o método CISD implementado no programa LOWDIN.

3.1 Energia de Ligação Positrônica

3.1.1 Detalhes Computacionais

Para o estudo da pBQ, a geometria da molécula isolada foi otimizada por meio do programa Gaussian09 [54], utilizando uma base eletrônica aug-cc-pVDZ e o método MP2. Nos cálculos que envolviam o pósitron, foram utilizadas a mesma geometria e base eletrônica da molécula isolada e como base positrônica uma $7s7p7d$. Optamos por utilizar a base $7s7p7d$ pois o uso desta apresenta um bom balanço entre custo computacional e acurácia, como o apontado por Romero *et al.* [55]. O centro de expansão da base positrônica foi situado sobre os dois oxigênios seguindo a sugestão das referências [56–59], onde os autores recomendam situar o centro de expansão da base positrônica sobre o átomo mais eletronegativo.

As bases positrônicas utilizadas neste trabalho foram construídas a partir de expoentes de funções base eletrônicas seguindo o esquema *even-tempered* [55, 59]

$$\xi_{k,l} = \alpha_l \beta_l^k, \quad \beta_l^k = 10^{i/2}, \quad (3.1)$$

onde o k -ésimo expoente de momento angular l é gerado por meio de parâmetros α_l e

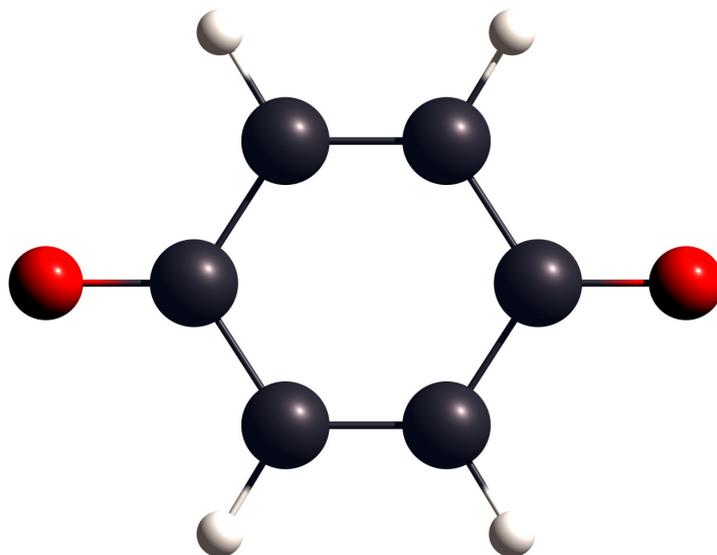


Figura 5 – Representação esquemática da pBQ. Os carbonos, oxigênios e hidrogênios são indicados por cinza, vermelho e branco, respectivamente.

β_l^k . O parâmetro α_l é o expoente mais difuso das funções gaussianas do tipo s , p e d do conjunto de base eletrônico do elemento sobre o qual está centrada a base positrônica. Em nossos cálculos, estes expoentes mais difusos foram extraídos do conjunto de funções-base aug-cc-pVDZ do oxigênio. Já o parâmetro β_l^k é calculado através da relação $10^{i/2}$, onde i corresponde a $\{-n, -n+1, \dots, 0, \dots, n-1, n\}$ satisfazendo as $2n+1$ funções gaussianas do tipo s , p e d [55]. Neste trabalho, o índice i corresponde a $\{-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3\}$ uma vez que a base positrônica utilizada foi uma $7s7p7d$.

3.1.2 pBQ Neutra

A parabenzoquinona (pBQ) é uma molécula apolar e por conta disto não deveria ter uma afinidade positrônica significativa. Porém, devido à presença de duas ligações polares (C=O) e aos pares de elétrons não ligantes em cada átomo de oxigênio, existe a possibilidade desta molécula formar um estado ligado com o pósitron. Essa possibilidade é interessante por si, uma vez que a maioria das moléculas que ligam pósitrons são polares [17]. Há moléculas apolares que ligam pósitrons, como o benzeno [60], a pirazina [61] e o aleno [62], mas a necessidade de descrever a correlação elétron-pósitron de curto alcance com grande precisão torna o cálculo muito custoso, por exemplo, a descrição precisa da correlação elétron-pósitron para o cianeto exigiu a metodologia Monte Carlo Quântica [63]. Assim, a pBQ, apolar mas com sítios que podem acomodar bem o pósitron, é um caso interessante a ser investigado. Além disso, altas afinidades positrônicas devem contribuir para a formação de ressonâncias Ps-ônicas, que também são objeto de interesse deste trabalho. Os resultados teóricos presentes na literatura não são conclusivos em relação à PBE da pBQ. Madia *et al.* [64] a partir de cálculos semiempíricos CNDO sugerem que o composto e^+ -pBQ seja eletronicamente estável, com energias de ligação que variam de 13.1 a 31.3 meV a depender dos parâmetros utilizados no cálculo. Por outro lado, resultados reportados por Schrader e Wang [65], pouco tempo depois utilizando o mesmo método, porém com aprimoramento dos parâmetros utilizados,

indicaram um resultado na direção oposta, sugerindo a não existência do estado ligado e^+ -pBQ. Um dos objetivos deste trabalho foi averiguar se tal estado ligado poderia ser descrito nos níveis de cálculo disponíveis. Inicialmente, foram realizados cálculos no nível HF e MP2 para a pBQ neutra e com a espécie positrônica, e^+ -pBQ. Estes cálculos foram realizados na geometria otimizada da espécie neutra, geometria esta que pode ser observada na tabela 2 e na figura 5.

Tabela 2 – Geometria otimizada da parabenzoquinona neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	0.000	1.448
C	0.000	1.274	0.680
C	0.000	1.274	-0.680
C	0.000	0.000	-1.448
C	0.000	-1.274	-0.680
C	0.000	-1.274	0.680
O	0.000	0.000	-2.689
O	0.000	0.000	2.689
H	0.000	2.197	1.268
H	0.000	2.197	-1.268
H	0.000	-2.197	1.268
H	0.000	-2.197	-1.268

Na figura 6 apresentamos as densidades eletrônica e positrônica assim como o orbital SOMO positrônico obtido no nível APMO/HF. Verifica-se que este orbital tem caráter difuso, tendo Oz como eixo de simetria, porém afastado da molécula. Este comportamento diverge do obtido por Madia et al. [64], uma vez que a densidade positrônica situava-se nas ligações C-H da pBQ, um comportamento inesperado em vista das cargas parciais negativas dos átomos de oxigênio.

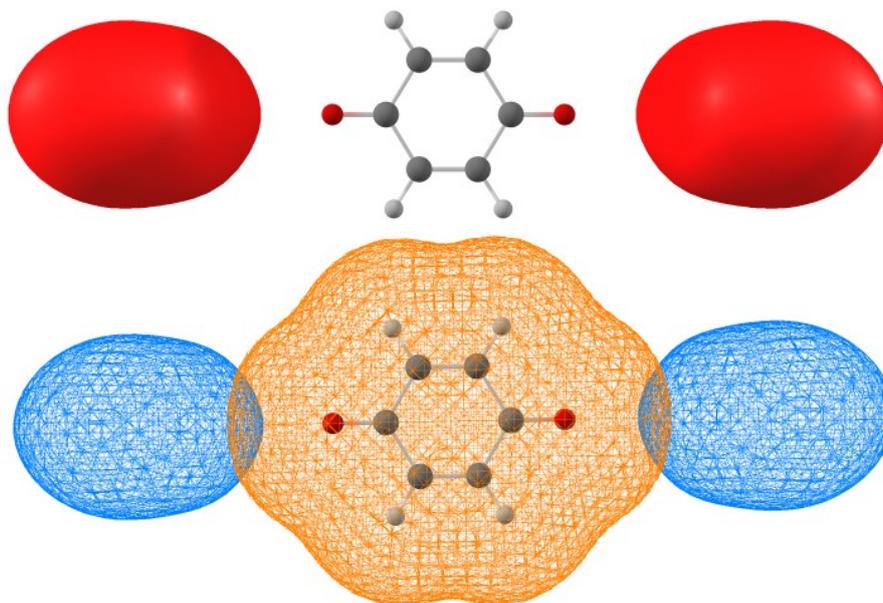


Figura 6 – Painel superior: orbital SOMO positrônico e^+ -pBQ . Painel inferior: densidade eletrônica (laranja) e densidade positrônica (azul) do sistema e^+ -pBQ.

Nos cálculos HF e APMO/HF, obtivemos a energia total de -379.278 Hartree para a pBQ neutra e -379.275 Hartree para a e^+ -pBQ. Usando estes resultados na equação 2.47 obtivemos para energia de ligação positrônica -70.3 meV, isto é, não há ligação do pósitron no nível HF. Já nos cálculos MP2, a energia total calculada para pBQ foi -380.522 Hartree e para e^+ -pBQ, -380.519 Hartree. A energia de ligação positrônica da pBQ em nível MP2 foi de -55.9 meV, sendo a contribuição da relaxação -4.2 meV, bem menor do que a contribuição devido à correlação, que foi de -18.6 meV, ambas obtidas conforme Eq.2.49.

Tabela 3 – Energia do SOMO positrônico (meV) utilizando o método de propagadores: Teorema de Koopmans (*Koopmans Theorem*, KT), propagadores de segunda ordem (P2) e as diferentes aproximações para propagadores de terceira ordem descritas por Romero et al. [55], denominadas P3, PP3, OVGf-A (*Outer Valence Green's Function*), OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.

Método	ϵ_{SOMO}	P.S.
KT	71.7	
P2	47.5	0.9988
P3	34.8	0.9974
PP3	40.8	0.9974
OVGF-A	40.6	0.9974
OVGF-B	40.4	0.9974
OVGF-C	40.6	0.9974
REN-P3	34.7	0.9974

Já utilizando metodologia P2, obtivemos para a PBE um valor de -47.5 meV, indicando que, também neste nível de cálculo, o pósitron não forma um estado ligado com a pBQ, ainda que o limite inferior para PBE tenha aumentado em 0.01eV quando comparado com o resultado obtido no nível MP2. Considerando os resultados obtidos com os propagadores de terceira ordem, podemos destacar o método REN-P3, que assim como no trabalho de Romero et al. [55], nos trouxe resultados melhores, ou seja, diminuiu ainda mais o limite inferior da PBE.

Em geral, métodos que descrevem a energia de correlação em segunda ou terceira ordem subestimam significativamente a energia de ligação de pósitrons a moléculas poliatômicas [55]. Assim, é certo que os cálculos reportados aqui para a pBQ também subestimam a afinidade positrônica. A conclusão negativa sobre a possibilidade de ligar o pósitron deve ser posta em perspectiva, sendo entendida como provável deficiência dos métodos utilizados. Infelizmente, cálculos em nível mais alto seriam muito dispendiosos. Assim, passaremos ao objetivo principal de investigar interações Ps-pBQ.

3.1.3 Energia de Ligação Ps-ônica

Em vista da baixa afinidade positrônica, não seria de esperar que a pBQ possa ligar um átomo de Ps, formando a molécula Ps-pBQ, ainda que sua afinidade eletrônica seja alta. Todavia, investigar sua afinidade Ps-ônica se justifica por dois argumentos: (i) há cálculos anteriores para realizar uma comparação; e (ii) as estimativas auxiliam na compreensão das ressonâncias Ps-ônicas, principal objetivo deste estudo. Sendo assim, calculamos a energia de ligação do Ps por meio da equação:

$$\text{PsBE} = \text{EA}(\text{pBQ}) + \text{PBE}(\text{pBQ}^-) - 6.8\text{eV} \quad (3.2)$$

onde $\text{EA}(\text{pBQ})$ é a afinidade eletrônica da pBQ neutra e $\text{PBE}(\text{pBQ}^-)$ é a energia de ligação do pósitron à pBQ^- . O valor de 6.8 eV aparece em 3.2 representando a energia de ionização do Ps.

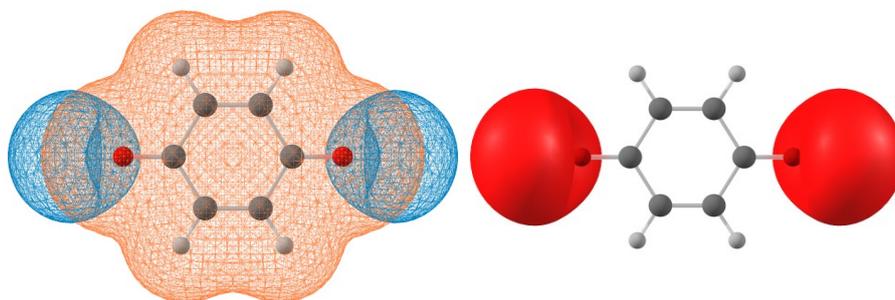


Figura 7 – À esquerda: densidade eletrônica (laranja) e densidade positrônica (azul) do sistema $e^+\text{-pBQ}^-$. À direita: orbital SOMO positrônico $e^+\text{-pBQ}^-$.

A $\text{PBE}(\text{pBQ}^-)$ no nível HF foi 2.83 eV, enquanto no nível MP2, 2.57 eV. Deste modo a PsBE calculada em nível HF foi de -2.82 eV, enquanto que em nível MP2 -2.71 eV. Estes resultados diferem dos presentes na literatura uma vez que Madia *et al.* [64] reportaram valores que variavam de -0.02 a 0.28 eV. Já os cálculos de Schrader [65], que utilizaram o método semi-empírico CNDO, tiveram resultados bem mais próximos aos nossos, -1.88eV. Embora o resultado aponte a inexistência do estado ligado Ps-pBQ, tal como esperado, também foram exploradas as aproximações

P3 implementadas no código LOWDIN. Os resultados mostrados na tabela 4 indicam PsBE em torno de -2.44 eV a -1.58 eV, sendo que a aproximação REN-P3, que se mostrou mais confiável em estudos anteriores de sistemas poliatômicos [55], indica -1.58 eV. Assim, embora ainda longe de apontar a existência do estado ligado, os métodos P3 parecem oferecer descrição mais robusta da correlação elétron-pósitron do que o cálculo semi-empírico. É interessante perceber que a principal barreira à formação de estados ligados Ps-molécula é a alta energia de ligação do Ps isolado (6.8 eV), que exige afinidades positrônica e eletrônica muito altas para que a ionização do Ps seja evitada. A afinidade Ps-ônica da pBQ não deixa de ser notável, reiterando o interesse em explorar as ressonâncias Ps-ônicas para esse sistema.

Tabela 4 – Energia de ligação do Ps à molécula em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pvdz.

Método	ϵ_{SOMO}	PsBE
KT	-2.51	-2.44
P2	-3.08	-1.87
P3	-3.35	-1.60
PP3	-3.27	-1.68
OVGF-A	-3.29	-1.66
OVGF-B	-3.31	-1.64
OVGF-C	-3.29	-1.66
REN-P3	-3.37	-1.58

3.2 Ressonâncias Ps-ônicas

Apesar de não termos encontrado um estado ligado Ps-molécula com a pBQ, podemos investigar a possibilidade de tal sistema suportar estados ressonantes. A ferramenta ideal para esse tipo de estudo seria um método de espalhamento, do qual não dispomos - a rigor, não temos notícia de ferramentas computacionais que permitam simular colisões entre átomos de Ps e moléculas poliatômicas. Além disso, os métodos utilizados nas Seções anteriores, limitados à descrição do estado fundamental, também seriam pouco úteis. Pretendemos explorar a relação entre diferentes ressonâncias eletrônicas (forma, Feshbach) e Ps-ônicas, e essas ressonâncias

podem ser entendidas como estados excitados do sistema Ps-pBQ. A única ferramenta implementada no código LOWDIN que permite estudar estados fundamental e excitados de moléculas positrônicas é o método CISD, que inclui excitações simples e duplas eletrônicas, simples do pósitron, e duplas que correspondem a excitações simples concomitantes de um par elétron-pósitron. Apesar dessa limitação metodológica, acreditamos que o estudo se justifique pelo fato de que ressonâncias Ps-ônicas para sistemas poliatômicos jamais terem sido estudadas teoricamente ou experimentalmente, e também pela possibilidade de indicar a existência de ressonâncias Ps-ônicas construídas sobre ressonâncias eletrônicas de Feshbach, o que constituiria resultado inédito. Para verificar essa hipótese, realizamos cálculos CISD para pBQ⁻ com o programa LOWDIN, a fim de identificarmos as ressonâncias eletrônicas e compará-las com resultados existentes na literatura. Podemos utilizar métodos de estado ligado para a caracterização das ressonâncias da pBQ, pois esta apresenta estruturas estreitas na seção de choque indicando um acoplamento discreto-contínuo fraco, implicando tempos de vida longos, fazendo dos estados CI uma boa aproximação para a componente discreta do espalhamento.

Primeiramente, foram realizados cálculos puramente eletrônicos com o LOWDIN no nível CISD. O espaço ativo utilizado foi composto de 7/43 orbitais ocupados/desocupados para os elétrons α e 6/44 orbitais ocupados/desocupados para os elétrons β . Cálculo CISD foi realizado, onde todas as excitações possíveis no espaço ativo mencionado foram consideradas. Os estados construídos pela promoção do elétron do orbital SOMO para um orbital de valência com maior energia podem ser identificados como uma ressonância de forma, enquanto que se um elétron oriundo de um orbital duplamente ocupado for promovido para o orbital SOMO, temos uma ressonância de Feshbach. Na figura 8 está apresentado um esquema das ressonâncias obtidas por meio do cálculo CISD, evidenciando as configurações mais importantes para cada estado.

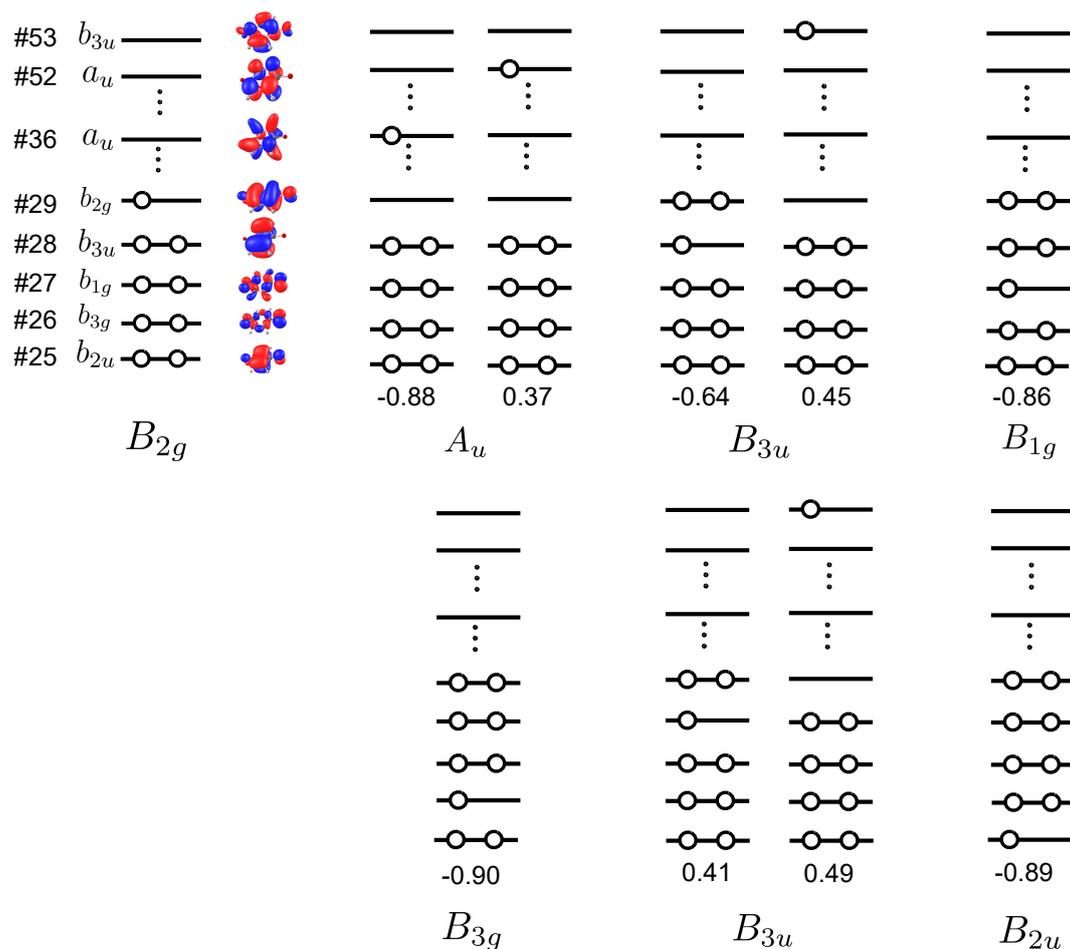


Figura 8 – Figura esquemática das seis ressonâncias identificadas com o CISD do Lowdin. Embaixo de cada estado está indicado o valor do coeficiente do cálculo CISD. Indicamos somente os estados com coeficiente maior do que 0.3. Os orbitais buraco e partícula mais importantes para este cálculo também estão indicados.

O resultado CISD é apresentado na tabela 5 assim como os valores obtidos por Honda pelo método SAC/CI (*Symmetry Adapted Cluster/Configuration Interaction*) [66], pelo método de espalhamento SMC [67] obtido por nosso grupo. Além disso, são apresentados os resultados experimentais para a posição das ressonâncias obtidos por experimento ETS (*Electron Transmission Spectroscopy*) realizados por Modelli e Burrow [68]. O espaço ativo do SAC/CI utilizado por Honda difere do nosso e é constituído de 20 orbitais ocupados e 256 desocupados onde todas as excitações simples são consideradas e somente algumas excitações duplas selecionadas por meio de um método de seleção perturbativo [69].

Tabela 5 – Resultado do cálculo CISD eletrônico utilizando o programa LOWDIN. Apresenta-se também os resultados obtidos pelo método de espalhamento SMC [67], os resultados de Honda *et. al* obtidos pelo método SAC-CI [66], os resultados obtidos por meio do método de matriz R [70], cálculos XMCQDPT2 [71] e resultados experimentais ETS, obtidos por Modelli e Burrow [68]. Entre parênteses está indicado o caráter das ressonâncias identificadas: forma (S), Feshbach (F) ou misto forma-Feshbach (M).

Simetria	CISD (LOWDIN)	SMC	SAC-CI	CC	XMCQDPT2	ETS
B _{2g}	-2.26	-2.30	-1.57	-1.57	-1.75	-
A _u	1.55(S)	0.79(S)	0.83(S)	1.10(S)	0.56(S)	0.69(S)
B _{3u}	1.97(M)	1.79(S)	1.79(S)	1.90(S)	1.43(M)	1.41(S)
B _{3u}	2.95(M)	3.07(M)	3.07(F)	2.67(M)	2.14(F)	2.11(F)
B _{1g}	2.63(F)	3.22(F)	-	2.35(M)	1.73(F)	-
B _{2u}	2.96(F)	3.60(F)	-	1.70(F)	0.68(F)	-
B _{3g}	2.82(F)	3.81(F)	-	1.75(F)	0.70(F)	-
B _{2g}	-	5.45(M)	-	5.76(M)	-	-

As energias das ressonâncias foram obtidas utilizando como referência a energia do estado fundamental da molécula neutra. Em um primeiro momento, realizamos a diferença das energias CISD dos estados excitados do ânion e a energia CISD da molécula neutra para a obtenção das energias das ressonâncias, porém os resultados obtidos indicavam uma possível sobre correlação do estado fundamental da molécula neutra. Observamos que nos cálculos de espalhamento eletrônico realizados com o método SMC, a molécula-alvo isolada é tratada no nível HF, enquanto o estado de espalhamento é expandido em uma base que envolvem configurações de (N+1) elétrons do tipo $|\Phi_\mu\varphi_\nu\rangle$, onde Φ_μ é uma excitação simples do alvo e φ_ν o orbital do elétron adicional (à parte a antissimetriação). Nessa medida, utilizar o estado HF como referência pode ser visto como compatível com os cálculos de espalhamento, embora o procedimento seja aqui adotado em vista da mencionada sobre correlação do estado fundamental.

O estado aniônico ligado B_{2g} obtido com o CISD é compatível com o resultado do SMC, ainda que ambos difiram significativamente dos valores obtidos com outros métodos, provavelmente em razão da ausência de correlação na molécula neutra. A concordância da energia se mantém quando consideramos os estados com

a simetria B_{3u} , apesar do caráter das ressonâncias serem diferentes. Para as energias das ressonâncias A_u , B_{1g} , B_{2u} e B_{3g} não há uma concordância entre os métodos, sendo a diferença de energia de mais de 2 eV para a ressonância B_{2u} quando comparamos os nossos resultados com aqueles obtidos pelo método XMCQDPT2.

As dificuldades encontradas na descrição do sistema eletrônico, delineadas acima, estão relacionadas ao método CI implementado no código LOWDIN. Uma vez que o método CI é a única alternativa disponível para o estudo dos estados excitados da pQB positrônica, prosseguimos com o estudo, voltando o foco à comparação entre os estados obtidos para o sistema aniônico e a molécula positrônica neutra. Deste modo, identificados os estados CISD associados a ressonâncias eletrônicas, iniciamos os cálculos para o sistema $e^+ \text{-pBQ}^-$ no nível APMO/CISD. Foi utilizada a mesma base positrônicas dos cálculos HF e MP2 (*7s7p7d*), assim como os mesmos centros de expansão. O primeiro cálculo APMO/CISD foi realizado empregando um espaço ativo com o mesmo número de orbitais eletrônicos utilizados no cálculo anterior, além de 50 orbitais positrônicos. Nesse cálculo foi constatado que os estados excitados de mais baixa energia eram constituídos majoritariamente de excitações positrônicas simples, provavelmente associadas a orbitais pseudo-contínuos, não envolvendo excitações eletrônicas. Sendo o nosso objetivo verificar a relação das ressonâncias Ps-ônicas com as ressonâncias eletrônicas tivemos que diminuir o espaço ativo positrônico, permitindo que apenas algumas poucas excitações positrônicas fossem possíveis. Um segundo cálculo foi realizado e desta vez somente 10 orbitais positrônicos foram considerados para reduzir o número de estados CISD computados.

No primeiro cálculo APMO/CISD, estados de menor energia do composto positrônico tinham como configuração preponderante aquela com a excitação positrônica simples. No cálculo com 10 orbitais positrônicos, puderam ser identificados estados do sistema positrônico construídos sobre as excitações eletrônicas descritas anteriormente. Vale ressaltar que a mudança do espaço ativo positrônico entre os dois cálculos, ao que tudo indica, não tem grande influência nas energias totais, uma

vez que a energia do estado fundamental do composto difere 0.08eV entre os cálculos.

A comparação das configurações mais importantes para o estados ressonantes do cálculo eletrônico e Ps-ônico podem ser observados na tabela 6. O primeiro ponto a ser observado é que há uma mudança na ordem dos orbitais eletrônicos 52 e 53: no cálculo puramente eletrônico o orbital 52 tem simetria A_u e o 53 tem simetria B_{3u} , enquanto no cálculo Ps-ônico as simetrias destes orbitais se invertem. A identificação das ressonâncias Ps-ônicas fica evidente quando observamos os coeficientes dos cálculos CISD uma vez que seus valores são semelhantes nos cálculos CISD realizados para o ânion e a molécula positrônica.

Tabela 6 – Coeficientes dos cálculos APMO/CISD puramente eletrônico e com a presença do pósitron para o ânion da pBQ. Entre parênteses indicamos os orbitais envolvidos na promoção do elétron (buraco-partícula). Indicamos também o tipo de ressonância: forma (S), Feshbach (F) ou mista (M).

Simetria	Tipo	Ânion Molecular	Molécula Positrônica
A_u	S	-0.88(29-36)+0.37(29-52)	-0.87(29-36)+0.27(29-53)
B_{3u}	M	-0.64(28-29)+0.45(29-53)	0.66(28-29)-0.40(29-52)
B_{1g}	F	-0.86(27-29)	-0.69(27-29)
B_{3g}	F	-0.90(26-29)	0.85(26-29)
B_{3u}	M	0.41(28-29)+0.49(29-53)	0.57(28-29)+0.42(29-52)
B_{2u}	F	-0.89(25-29)	-0.82(25-29)

Na tabela 7 apresentamos os estados CISD que identificamos como ressonâncias no composto ânion-pósitron com o método APMO/CISD. Na segunda coluna reapresentamos as energias das ressonâncias eletrônicas obtidas neste trabalho, enquanto na terceira indicamos os valores obtidos para as energias do composto e^+ -pBQ $^-$ relacionadas às ressonâncias eletrônicas.

Para a obtenção das energias das ressonâncias Ps-ônicas utilizamos a seguinte expressão:

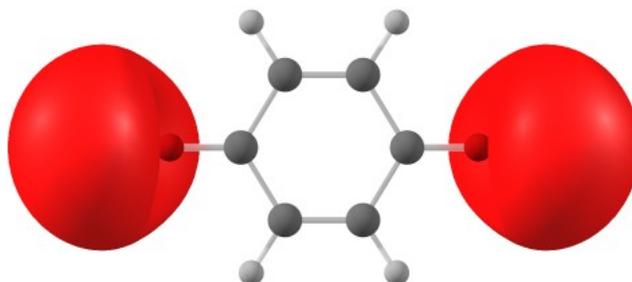
$$\begin{aligned}
 E_{Res}^{Ps} &= E^{N+2} - E^N + E_{Ps} \\
 &= E(e^+ - \text{pBQ}^-) + 6.8\text{eV},
 \end{aligned}
 \tag{3.3}$$

onde somamos 6.8 eV às energias dos estados anteriormente mencionados, uma vez que estes correspondem a diferença de energia do sistema de (N+2)-partículas e do sistema neutro. As ressonâncias Ps-ônicas estão na quarta coluna da tabela 7.

Tabela 7 – Resultados APMO/CISD obtidos para pBQ^- e e^+pBQ^- . Na segunda e terceira coluna indicamos as energias em relação ao estado fundamental da pBQ neutra, enquanto na quarta coluna apresentamos os valores obtidos para a ressonância Ps-ônica. E_{pol} é a energia relacionada com a polarização do Ps.

Simetria	$E(pBQ^-)$	$E(e^+pBQ^-)$	E_{Res}^{Ps}	E_{pol}
B_{2g}	-2.26	-5.01	1.79	-
A_u	1.55	-0.98	5.82	4.26
B_{3u}	1.97	-0.65	6.15	4.18
B_{1g}	2.63	-0.20	6.60	3.96
B_{3g}	2.82	-0.14	6.66	3.85
B_{3u}	2.95	-0.07	6.73	3.78
B_{2u}	2.96	0.36	7.16	4.22

Há uma ressonância abaixo de 2 eV, relacionada ao estado fundamental do composto e^+pBQ^- , construído sobre o estado fundamental B_{2g} do ânion, enquanto as outras seis ressonâncias têm energias acima de 5 eV. Os estados CISD identificados como ressonâncias Ps-ônicas, não tiveram contribuição significativa de excitações positrônicas, ou seja, o pósitron se manteve no orbital de menor energia (figura 9). Isto corrobora a ideia que as ressonâncias Ps-ônicas são construídas sobre ressonâncias eletrônicas. O deslocamento das ressonâncias Ps-ônicas em relação às ressonâncias eletrônicas nos permite obter a energia de polarização do Ps (E_{pol}) de maneira análoga ao realizado experimentalmente por Shipmann *et al.* [27]. Em nossos cálculos, obtivemos para a energia de polarização valores que variam entre 3.78 e 4.26 eV.

Figura 9 – SOMO positrônico do sistema $\text{pBQ}^- \text{-e}^+$.

Apesar das limitações metodológicas, tais como o espaço ativo reduzido do CISD e a sobre correlação do estado fundamental, os resultados sugerem a possibilidade de formação de ressonâncias Ps-ônicas em sistemas mais complexos do que N_2 ou CO_2 . Outro aspecto digno de nota está no início da formação de ressonâncias Ps-ônicas construídas sobre o estado ligado e ressonâncias de Feshbach eletrônicas.

Capítulo 4

Ressonâncias Vibracionais de Feshbach Ps-ônicas

O desenvolvimento de armadilhas magnéticas eficientes e de feixes de pósitrons quase-monoenergéticos permitiu que a energia de ligação de pósitrons a quase uma centena de moléculas tenha sido determinada [15–19], apontando de forma inequívoca a existência de moléculas positrônicas. O mecanismo de captura ressonante de um pósitron por uma molécula é estudado há algum tempo. Neste fenômeno, o pósitron incide sobre a molécula alvo, que inicialmente está no estado vibracional fundamental. A captura envolve a transferência de energia do pósitron para graus de liberdade vibracionais da molécula, formando um composto e^+ -molécula vibracionalmente excitado. O estado do composto é metaestável na medida em que pode decair por aniquilação ou por ejeção do pósitron, acompanhado de desexcitação vibracional, sendo este processo o principal limitador do tempo de vida.

Em geral, admite-se que a captura do pósitron não altere significativamente a superfície de energia potencial da molécula isolada [17], de forma que as energias de excitação vibracional do composto e da molécula isolada sejam próximas. Porém, os níveis vibracionais do composto são deslocados para o vermelho em relação aos níveis da molécula isolada, sendo que esse deslocamento corresponde à energia

de ligação do pósitron, como ilustrado na figura 10. Dessa forma, os compostos positrônicos podem ser entendidos como ressonâncias de Feshbach vibracionais.

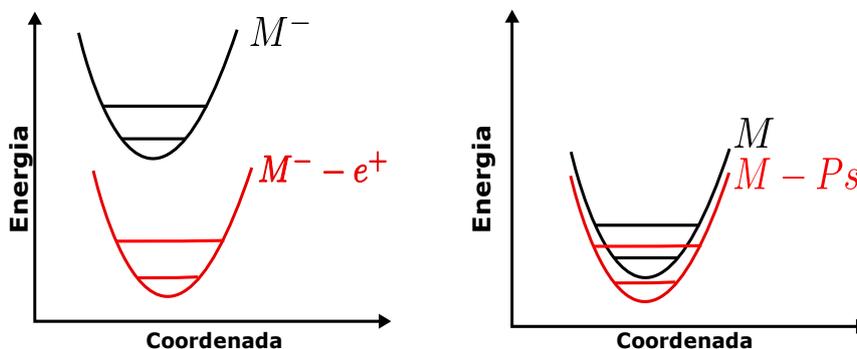


Figura 10 – Comparação das Superfícies de Energia Potencial (SEP) de uma molécula neutra, aniônica e positrônica. A grande distância entre a SEP da molécula aniônica e a SEP do sistema aniôn+ e^+ impede a formação de ressonâncias vibracionais de Feshbach.

Um aspecto essencial do mecanismo é o fato de que as energias de ligação são, tipicamente, da ordem de centenas de meV, sendo portanto da mesma ordem que as energias de excitação vibracional moleculares. Se não houver formação de estado ligado, não haverá formação de um composto positrônico estável. Por outro lado, se a energia do pósitron for muito maior que as energias fundamentais de excitação ($\eta_0 \rightarrow \eta_1$), o composto também não irá se formar, seja por causa de fatores de Franck-Condon desfavoráveis ou por exigir excitação para o contínuo vibracional. É essencial, portanto, que a energia do pósitron seja da mesma ordem que as excitações fundamentais da molécula isolada.

Um dos objetivos deste trabalho é propor um experimento capaz de observar a formação de ressonâncias vibracionais de Feshbach Ps-ônicas de modo similar ao observado no espalhamento de pósitrons. Esse experimento exigiria feixes de Ps com energias tão baixas quanto a dos feixes positrônicos (abaixo de 1 eV), ainda não disponíveis. Além disso é necessário encontrarmos moléculas com afinidades eletrônicas extremamente altas tendo em vista a necessidade de obtermos energias de ligação Ps-ônicas maiores que a energia de ligação do estado fundamental do Ps (6.8 eV). Neste trabalho pretendemos identificar moléculas que permitam, em

princípio, a realização experimental. Para tanto, são necessárias moléculas neutras com afinidades eletrônicas extremamente altas, de acordo com a Eq.3.2. Mesmo a pBQ, que tem alta afinidade eletrônica (≈ 1.85 eV), está longe de ser candidata à realização do experimento. A primeira etapa do estudo consistiu em identificar moléculas com afinidades inusualmente altas.

Em artigo publicado em 2014, Child *et al* [72] investigaram, utilizando DFT, uma classe de moléculas denominadas superhalogênios aromáticos. Tal classe de moléculas apresenta ânion com camada fechada e aromático, propiciando uma alta afinidade eletrônica. No presente trabalho, consideramos três candidatas entre as moléculas estudadas naquele trabalho: C_5H_5 , $C_2H_2N_3$ e $C_4N_5H_2$ (figura 11) .

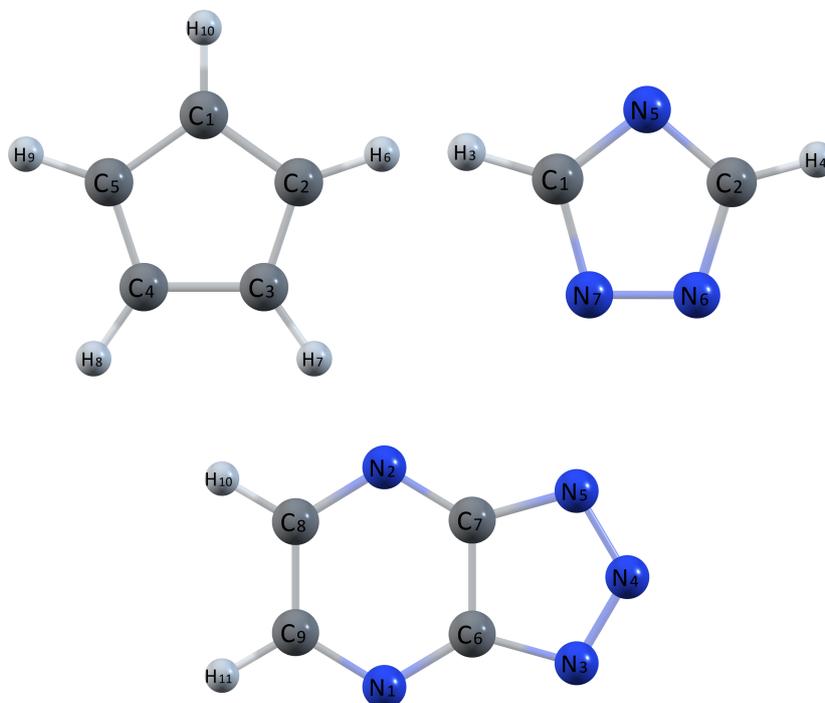


Figura 11 – Moléculas candidatas a formar VFR Ps-ônicas. No painel superior à esquerda C_5H_5 e à direita $C_2H_2N_3$. No painel inferior $C_4N_5H_2$.

4.1 Otimização de Geometria

Os sistemas escolhidos, como já mencionado, têm na espécie neutra um elétron desemparelhado. Além disso, o programa LOWDIN nos possibilita tratar

sistemas com mais de uma espécie fermiônica utilizando métodos baseados em função de onda, enquanto em seu estudo, Child *et al.* [72] utilizaram DFT, com o funcional B3LYP e a base 6-311+G*, que denotaremos por B3LYP/6-311+G*. Por conta disso, se fez necessário investigar, preliminarmente, a compatibilidade entre os métodos disponíveis no LOWDIN e os resultados B3LYP/6-311+G* reportados para os sistemas puramente eletrônicos. Especificamente, foram investigadas as geometrias dos estados fundamentais das formas neutras e as respectivas afinidades eletrônicas, utilizando teoria de perturbação de Moller-Plesset de segunda ordem (MP2) com as bases 6-311+G* e aug-cc-pVDZ, que indicaremos por MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ. Os cálculos de otimização foram realizados com o *software* Gaussian09 [54] e as geometrias podem ser consultadas no apêndice B. Embora as geometrias obtidas para as espécies neutras com os métodos DFT/B3LYP e MP2 tenham sido razoavelmente próximas, algumas diferenças chamaram atenção. Em especial, alguns dos comprimentos de ligação, destacados na tabela 8 (os símbolos atômicos são mostrados na figura 11).

Tabela 8 – Comprimentos de ligação (Å) das moléculas C₅H₅, C₂H₂N₃ e C₄N₅H₂, na geometria otimizada para as espécies neutras utilizando os métodos e bases indicados.

Molécula	Ligação	B3LYP/6-311+G*	B3LYP/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311+G*	MP2/aug-cc-pVDZ
C ₅ H ₅	C1-C2	1.436	1.440	1.392	1.400
	C2-C3	1.369	1.375	1.462	1.468
	C3-C4	1.482	1.485	1.374	1.384
C ₂ H ₂ N ₃	C1-N5	1.330	1.335	1.327	1.335
	C1-N7	1.422	1.425	1.408	1.415
	N6-N7	1.281	1.285	1.314	1.326
C ₂ H ₂ N ₃	N1-C6	1.305	1.308	1.323	1.363
	N1-C9	1.325	1.328	1.343	1.288
	N3-N4	1.275	1.282	1.247	1.463
	N3-C6	1.379	1.382	1.419	1.314
	N5-C7	1.379	1.382	1.419	1.425
	C6-C7	1.455	1.459	1.426	1.421

Para a C₅H₅, há uma diferença na ordenação dos comprimentos de ligação obtidos por cada método. Na otimização com o B3LYP com ambas as bases, a ligação C3-C4 é mais longa quando comparada com as outras ligações C-C. Tal

comportamento se inverte quando consideramos as geometrias obtidas com o método MP2 com ambas as bases. Nestes resultados, há um encurtamento da ligação C3-C4 quando comparada com os resultados B3LYP, sendo a a ligação de menor comprimento da C_5H_5 . A molécula $C_2N_2H_3$ apresenta resultados mais compatíveis entre os métodos, não havendo grandes diferenças nos comprimentos de ligação. Diferenças significativas não aparecem quando observamos os resultados obtidos para os comprimentos das ligações com o método B3LYP para a $C_4N_5H_2$, sendo a discordância sutil quando comparamos com os cálculos MP2/6-311+G*. Porém, os resultados MP2/aug-cc-pVDZ apresentam alguns comprimentos de ligação bem diferentes dos obtidos anteriormente. Esta discordância ocorre pois há uma quebra de simetria durante a otimização da geometria nos resultados MP2/aug-cc-pVDZ, deixando de ser C_{2V} . Esta quebra de simetria persistiu em diversas tentativas de otimização, com diferentes configurações iniciais de geometria e chutes iniciais para as funções de onda. Vale ressaltar que somente frequências vibracionais positivas foram obtidas nas geometrias otimizadas, indicando que encontramos mínimos locais em todos os casos.

4.2 Afinidade eletrônica

Na geometria otimizada das moléculas neutras, foram realizados cálculos *single-point* para a obtenção da energia da espécie neutra e aniônica. A diferença destas energias é uma afinidade eletrônica e será denominada neste trabalho por VAE (do inglês, *Vertical Attachment Energy*). Os cálculos foram realizados nos níveis Hartree-Fock (HF), Teoria de Pertubação Moller-Plesset de segunda (MP2), terceira (MP3) e quarta (MP4D, MP4DQ, MP4SDQ) ordem, além de Coupled-Cluster (CC) considerando excitações simples e duplas (CCSD) e excitações triplas (CCSD(T)) obtidas perturbativamente. Todos os cálculos foram realizados utilizando-se a mesma base da otimização de geometria.

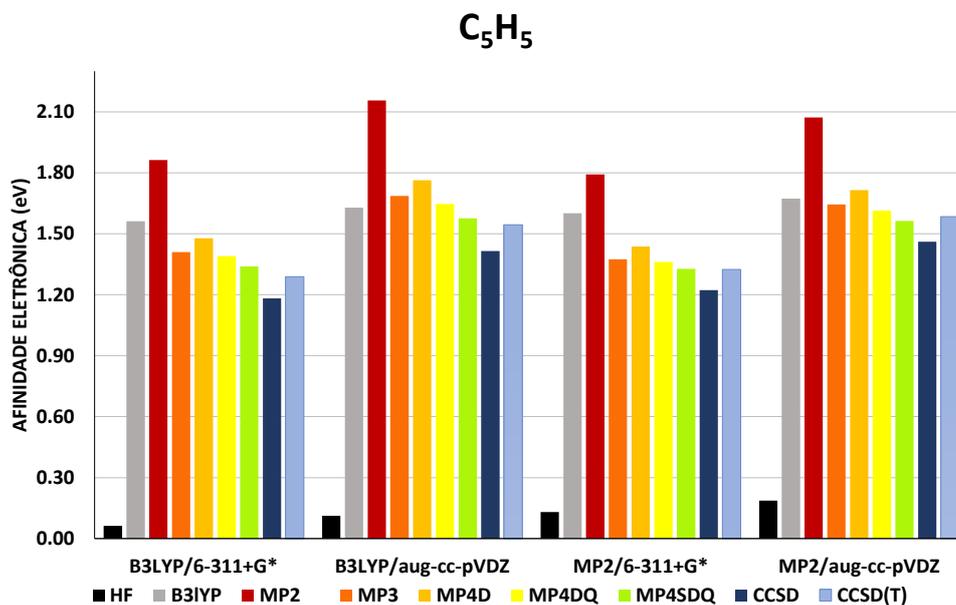


Figura 12 – Afinidade eletrônica (eV) da C₅H₅. As afinidades foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.

Na figura 12 apresentamos os resultados para a afinidade eletrônica da C₅H₅ calculada em diferentes níveis para cada uma das geometrias otimizadas discutidas na seção anterior. Os resultados numéricos encontram-se no Apêndice C. Podemos observar que a contribuição HF para a afinidade eletrônica é modesta. Na geometria B3LYP/6-311+G* corresponde a 0.062 eV enquanto que na geometria MP2/aug-cc-pVDZ a afinidade eletrônica HF é 0.187 eV. Analisando os métodos pós-HF, percebe-se que há uma compatibilidade maior dos resultados obtidos nas geometrias B3LYP/6-311+G* e MP2/6-311+G*, sendo esta compatibilidade também verificada para as afinidades eletrônicas calculadas nas geometrias B3LYP/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ. Todavia, os resultados MP2 apresentam uma discrepância significativa quando comparados aos demais métodos pós-HF. Em todas as geometrias, as afinidades MP2 excedem 1.80 eV, enquanto os resultados MP de maior ordem e CCSD(T)

estão cerca de 0.3 eV a 0.7 eV abaixo dos resultados MP2. Ademais, os resultados obtidos com os métodos mais refinados, MP4QSDQ e CCSD(T), concordam entre si, diferindo em menos de 0.06 eV em todas as geometrias consideradas. Todavia, a figura 12 ainda indica certa dependências das VAEs com relação à base utilizada nos cálculos. Tomando os resultados CCSD(T), percebemos que a utilização da base aug-cc-pVDZ prediz $VAE = 1.54$ eV, enquanto a base 6-311+G* resulta em $VAE = 1.29$ eV. Diferenças da mesma ordem, em torno de 0.23 eV a 0.30 eV também são observadas para os demais métodos pós-HF.

O resultado obtido no nível B3LYP com a geometria B3LYP/6-311+G* é o mesmo que seria obtido por Child *et al.* [72]. Isto porque no artigo não é reportado valores para VAEs e somente para afinidade eletrônicas adiabáticas (AEA), porém ao se realizar a otimização para a geometria do ânion, calculando a energia da espécie aniônica, obtemos para a AEA o mesmo resultado, indicando consistência entre os resultados reportados e os nossos cálculos. A concordância da AEA obtida neste trabalho com a reportada por Child *et al.*, não é de exclusividade da C_5H_5 e também foi verificada para as outras duas moléculas estudadas neste capítulo.

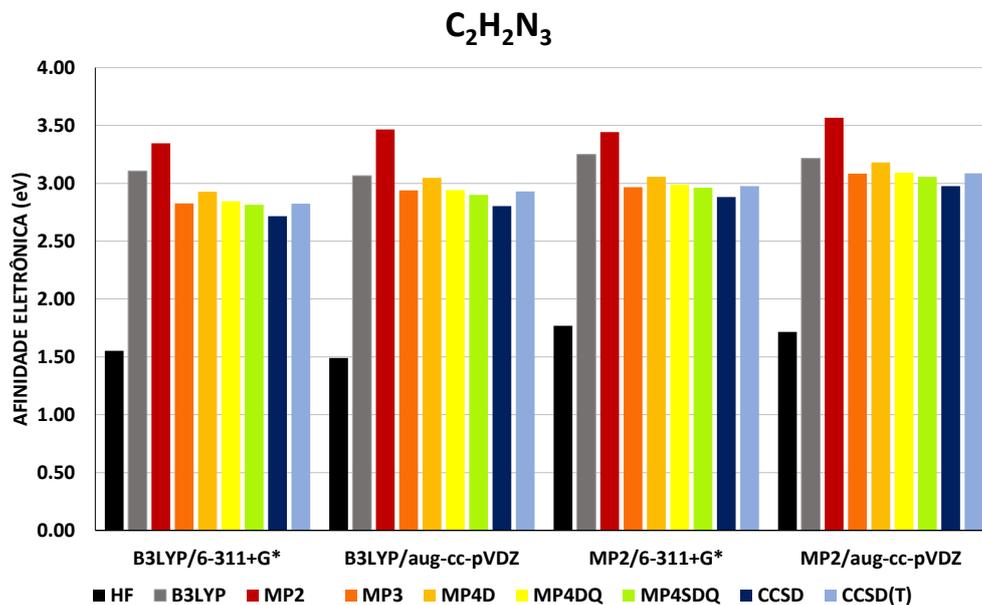


Figura 13 – Afinidade eletrônica (eV) da $C_2H_2N_3$. As afinidades foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.

As VAEs da molécula $C_2H_2N_3$ são mostradas na figura13, seguindo os mesmos procedimentos de cálculo descritos anteriormente. Uma vez mais, os resultados HF (VAE subestimada) e MP2 (VAE superestimada) mostram discrepâncias mais significativas, e serão deixados de lado. As VAEs obtidas em níveis de cálculo mais altos apresentaram pequenos desvios: a diferença das VAEs obtidas nas geometrias B3LYP/6-311+G* e B3LYP/aug-cc-pVDZ foi aproximadamente de 0.1 eV para os métodos MP de ordem mais elevada e para os resultados Coupled Cluster. Este resultado também é verificado para as VAEs oriundas das geometrias MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ. Há também uma concordância expressiva entre os dois métodos mais sofisticados, MP4SDQ e CCSD(T), para cada geometria considerada, sendo as diferenças de VAEs menores do que 0.03 eV. Os valores com B3LYP ficaram entre 3.06 eV e 3.22 eV, sendo maiores do que todos as VAEs obtidas com os métodos

pós-HF, com exceção do método MP2.

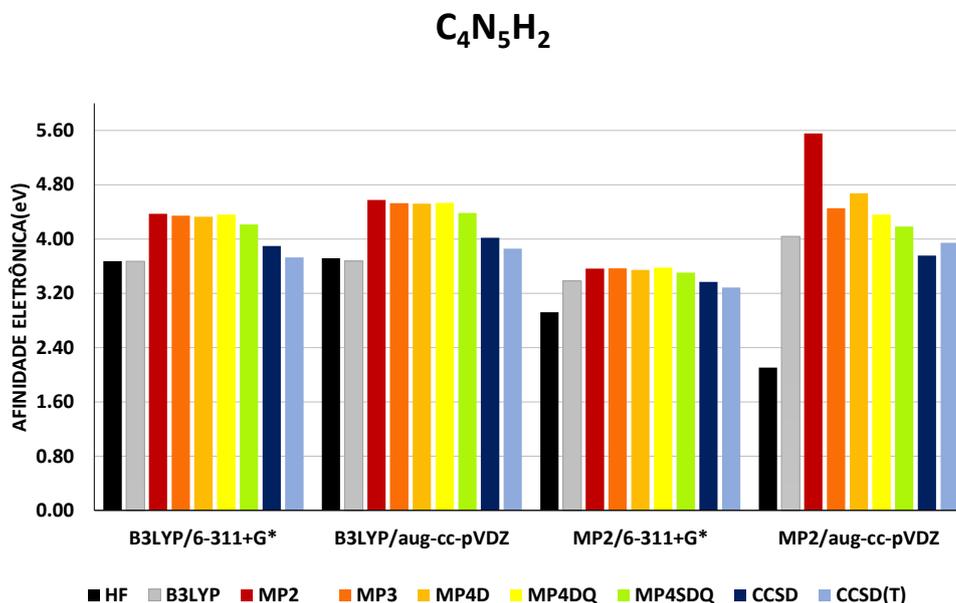


Figura 14 – Afinidade eletrônica (eV) da C₄N₅H₂. As afinidades foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.

A VAE da molécula C₄N₅H₂, mostrada na figura 14, mostra melhor concordância entre as afinidades eletrônicas HF obtidas na geometria B3LYP/6-311+G* e B3LYP/aug-cc-pVDZ, sendo a diferença menor do que 50meV. Algo semelhante ocorre para as VAEs B3LYP nessas duas geometrias, uma vez que os valores calculados são muito próximos das VAEs HF. Ao contrário do comportamento observado nas duas moléculas anteriores, as afinidades eletrônicas MP2 não excedem de forma tão significativa as VAEs obtidas com MP de ordens mais elevadas, diferindo em até 0.19 eV. Em relação aos resultados obtidos na geometria MP2/6-311+G*, percebe-se que a afinidade eletrônica calculada em determinado método é sistematicamente menor do que aquela obtida nas duas geometrias acima mencionadas, entre 0.65 eV e 1.01 eV. O que chama mais atenção, porém, são as VAEs obtidas na geometria

MP2/aug-cc-pVDZ, a única onde houve quebra de simetria no processo de otimização de geometria (ver Sec. 4.1). Nessa geometria, as afinidades HF e MP2 voltam a apresentar resultados discrepantes, como observado para as moléculas discutidas anteriormente, com VAEs respectivamente subestimadas e sobrestimadas nos níveis HF e MP2. Por outro lado, as VAEs estimadas na geometria MP2/aug-cc-pDZV estão em geral subestimadas em relação às obtidas com a otimização B3LYP, para ambas as bases. Já as afinidades obtidas nessas geometrias, B3LYP/6-311+G* e B3LYP/aug-cc-pDZV concordam razoavelmente bem entre si, quando comparamos as VAEs obtidas no mesmo nível de cálculo.

Embora não seja trivial entender em detalhe as discrepâncias entre as VAEs obtidas para os diferentes sistemas, geometrias e níveis de cálculo, algumas conclusões podem ser apontadas. Antes de mais nada, as geometrias otimizadas com o método B3LYP parecem mais confiáveis, seja por não terem levado a quebras de simetria, ou por terem reproduzido bem os comprimentos de ligação da molécula de C_5H_5 , como observado por Child et al. [72]. Tendo em vista que as diferenças entre as geometrias B3LYP/6-311+G* e B3LYP/aug-cc-pDZV são em geral pequenas (10^{-3} Å, ver tabela 8), as VAEs parecem sensíveis a pequenas variações nas geometrias. Para as três moléculas, a otimização B3LYP/aug-cc-pDZV leva a comprimentos de ligação ligeiramente maiores que B3LYP/6-311+G*, e as respectivas VAEs também tendem a ser maiores nas geometrias B3LYP/aug-cc-pDZV, se comparadas às VAEs obtidas com o mesmo método na geometria B3LYP/6-311+G*. Essas discrepâncias são mais significativas para C_5H_5 em relação às outras duas moléculas.

Uma vez que o funcional B3LYP não está livre do erro de auto-interação, também é razoável supor que métodos pós-HF de nível mais alto, como MP4SDQ e CCSD(T) sejam mais confiáveis para cálculo das afinidades eletrônicas. Considerando esses dois métodos nas duas geometrias otimizadas com B3LYP, observamos discrepâncias em torno de 0.3 eV para C_5H_5 , enquanto 0.1 eV para $C_2H_2N_3$ e $C_4N_5H_2$. Em resumo, acreditamos que as VAEs obtidas com os métodos de nível mais alto

nas geometrias otimizadas com B3LYP sejam mais confiáveis. Dentre os métodos MP4SDQ e CCSD(T), também tendemos a confiar mais na metodologia Coupled Cluster, mas as diferenças são modestas, especialmente para as duas moléculas maiores.

4.3 Energia de Ligação Positrônica

Utilizando o programa LOWDIN, foram obtidas as PBEs (*Positron Binding Energy*) dos três ânions estudados em diferentes níveis de cálculo: Teorema de Koopmans (Koopmans Theorem, KT), propagadores de segunda ordem (P2) e as diferentes aproximações para propagadores de terceira ordem descritas por Romero et al. [55], denominadas P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3. Para as moléculas C_5H_5 e $C_2H_2N_3$ os centros de expansão da base positrônica foram dispostos sobre os átomos do anel aromático, enquanto que para a $C_4N_5H_2$, a base positrônica foi expandida utilizando como centros a posição dos nitrogênios, de modo que para todos os sistemas, cinco centros de expansão foram considerados. Como discutido anteriormente (ver também Charry et al. [52]), posicionar os centros de expansão da base positrônica sobre os átomos com maiores cargas parciais negativas (tipicamente apresentando pares eletrônicos não ligantes), leva a bons resultados, e evita tanto problemas de dependência linear numérica quanto esforço computacional proibitivo. A base positrônica utilizada foi uma 7s5p3d enquanto a base eletrônica foi a mesma utilizada para a otimização de geometria. Embora as geometrias otimizadas com o método B3LYP tenham se mostrado mais confiáveis, como discutido anteriormente, abaixo discutiremos as PBEs dos ânions calculadas nas quatro geometrias obtidas para as espécies neutras.

As PBEs obtidas para a C_5H_5 nas diferentes geometrias podem ser observadas na figura 15. A simples observação do gráfico nos permite concluir que os resultados obtidos nas geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ e

MP2/aug-cc-pVDZ são próximos, se comparados no mesmo nível de cálculo. De fato, considerando os métodos de terceira ordem, a diferença entre as PBEs está situada entre 0.10 e 0.13 eV. Para as três geometrias mencionadas, as PBEs obtidas ficam entre 4.16 eV e 4.40 eV. Ademais, se considerarmos somente as geometrias B3LYP/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ, as PBEs obtidas em cada método diferem em menos de 1 meV. A qualidade destes cálculos, no que se refere as aproximações para a auto-energia, pode ser determinada pela força do polo (*pole strength*, PS) [55]. No apêndice D indicamos todos os valores dos PS e pode-se verificar que para as três geometrias citadas acima, os PS são muito próximos de 1. Isto não ocorre para as PBEs obtidas na geometria MP2/6-311+G*, onde a força dos polos ora é muito baixa, entre 0.68 a 0.87, ora é muito elevada com valor de 1.23, indicando que as aproximações realizadas para o cálculo da auto-energia não foram satisfatórias, embora não seja trivial entender as razões para a pior qualidade dos resultados. É reflexo deste fato, as PBEs tão discrepantes obtidas nesta configuração, com valores que chegam a ser até 0.8 eV menores do que aqueles obtidos nas outras geometrias.

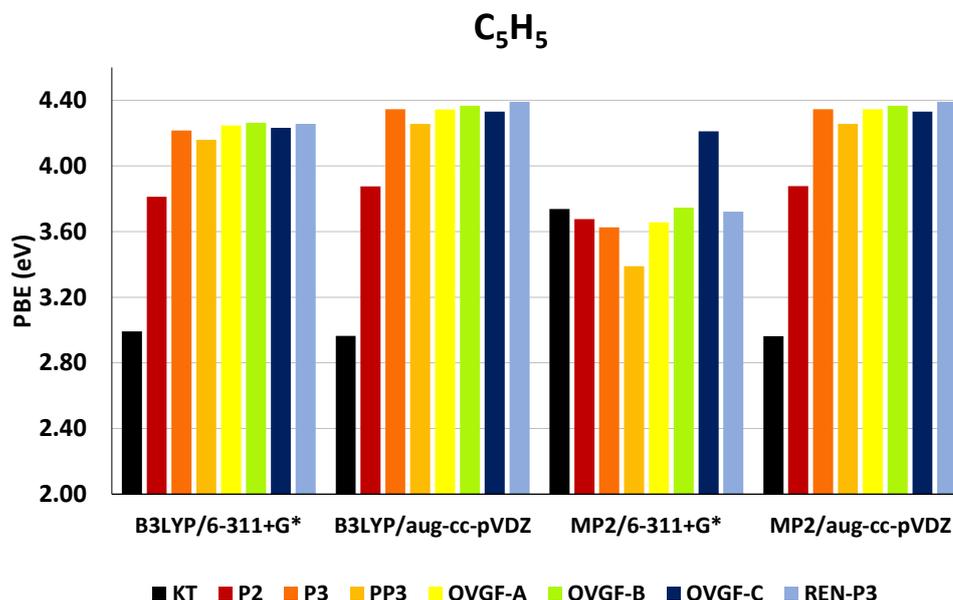


Figura 15 – Energia de ligação positrônica (eV) da C_5H_5 . As PBEs foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.

Analisando os resultados da $C_2H_2N_3$ (figura16) percebemos um melhor acordo entre as PBEs obtidas nas geometrias B3LYP/6-311+G* e MP2/6-311+G* quando consideramos cada método, com a maior diferença sendo de 0.03 eV para o método KT. Este mesmo comportamento ocorre para as PBEs calculadas nas geometrias B3LYP/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ, ou seja, resultados muito próximos foram obtidos quando bases iguais foram utilizadas. De maneira geral, a energia de ligação do pósitron à $C_2H_2N_3$, no nível P3 e suas correções, fica compreendida entre 4.00 eV e 4.25 eV, com PS superiores a 0.92.

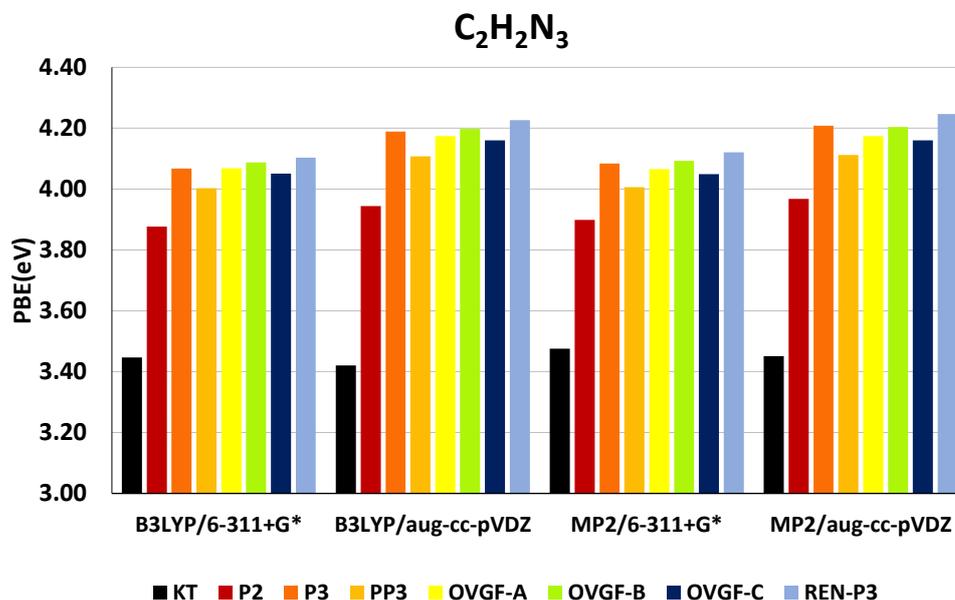


Figura 16 – Energia de ligação positrônica (eV) da $C_2H_2N_3$. As PBEs foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.

Análogo ao ocorrido para a $C_2H_2N_3$, as PBEs da $C_4N_5H_2$ seguem o mesmo padrão em relação às geometrias: os resultados obtidos nas geometrias B3LYP/6-311+G* e MP2/6-311+G* diferem em menos de 0.03 eV quando consideramos cada método isoladamente, comportamento também verificado para o par de geometrias B3LYP/aug-cc-pVDZ e MP2/aug-cc-pVDZ. É interessante notar que as PBEs obtidas na geometria MP2/aug-cc-pVDZ para a $C_4N_5H_2$, diferentemente do que ocorre para as VAEs, foram pouco sensíveis à quebra de simetria da geometria otimizada, seguindo claramente a mesma tendência observada nas outras geometrias.

De acordo com estudo realizado anteriormente para várias moléculas neutras [55], REN-PP3 fornece PBEs mais precisas (maiores), em comparação às demais aproximações de terceira ordem. Em geral, as PBEs crescem com o aumento da ordem da aproximação ($KT < P2 < \text{aproximações de terceira ordem}$). Embora haja

bom acordo entre as PBEs estimadas com as aproximações de terceira ordem (para uma dada molécula e geometria), em geral REN-PP3 fornece valores ligeiramente maiores. Esse comportamento também foi observado por Romero et al. [55], de forma que admitimos REN-PP3 ser o método mais confiável para as estimativas das PBEs.

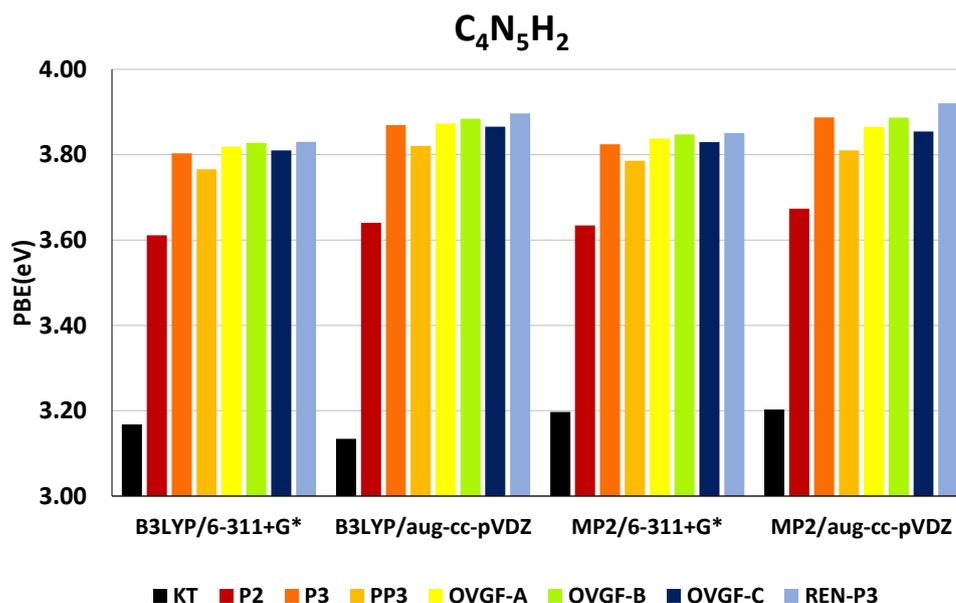


Figura 17 – Energia de ligação positrônica (eV) da $C_4N_5H_2$. As PBEs foram obtidas com os métodos indicados pelo código de cores utilizando as geometrias B3LYP/6-311+G*, B3LYP/aug-cc-pVDZ, MP2/6-311+G* e MP2/aug-cc-pVDZ indicadas no eixo horizontal.

4.4 Energia de Ligação Ps-ônica

Utilizando a Eq. 3.2 podemos calcular a energia de ligação do Ps. Nas Tabs. 9, 10, 11 indicamos os valores calculados para a PsBE (*Positronium Binding Energy*) da C_5H_5 , $C_2H_2N_3$ e $C_4N_5H_2$, respectivamente. Assim como proposto por Moncada et al. [37], a energia de ligação pode ser decomposta, tomando, no presente caso, as afinidades eletrônica (VAE) e positrônica (PBE) obtidas por diferentes métodos. Em especial, vamos considerar as VAEs calculadas com MP4SDQ e

CCSD(T) e PBE obtidas pelas aproximações de terceira ordem P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3. Todas as outras PsBEs, combinações de VAEs e PBEs, estão presentes no apêndice E.

Para a C_5H_5 as PsBEs são negativas, indicando que não há a formação de um estado ligado Ps-molécula. As PsBE ficaram entre -2.08 e -0.83 eV, sendo os valores negativos por conta da VAE não ser suficientemente elevada. Embora as maiores discrepâncias nas VAE e PBE tenham sido observadas para esse sistema, os erros podem ser vistos como menos importantes, pois todos os níveis de cálculo indicam que não haverá ligação de Ps, o que impediria a observação de VFRs.

Tabela 9 – Energia de ligação Ps-ônica da C_5H_5 considerando as quatro geometrias otimizadas. As afinidades eletrônicas foram as obtidas com os métodos MP4SDQ e CCSD(T) e para as energias de ligação positrônicas os métodos utilizado foram P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.

	B3LYP/6-311+G*	B3LYP/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311+G*	MP2/aug-cc-pVDZ
MP4SDQ//P3	-1.244	-0.878	-1.847	-0.890
MP4SDQ//PP3	-1.301	-0.968	-2.084	-0.980
MP4SDQ//OVGF-A	-1.214	-0.879	-1.817	-0.892
MP4SDQ//OVGF-B	-1.198	-0.857	-1.727	-0.870
MP4SDQ//OVGF-C	-1.228	-0.893	-1.262	-0.905
MP4SDQ//REN-P3	-1.203	-0.833	-1.751	-0.845
CCSD(T)//P3	-1.295	-0.910	-1.850	-0.869
CCSD(T)//P3	-1.352	-1.000	-2.086	-0.959
CCSD(T)//OVGF-A	-1.265	-0.911	-1.820	-0.871
CCSD(T)//OVGF-B	-1.249	-0.890	-1.730	-0.849
CCSD(T)//OVGF-C	-1.279	-0.925	-1.265	-0.884
CCSD(T)//REN-P3	-1.254	-0.865	-1.754	-0.825

Diferentemente do que ocorre para C_5H_5 , as outras duas moléculas apresentam PsBE positivas, indicando a formação de estado ligado Ps-molécula, fato por si notável, pois não conhecemos relatos de outras moléculas neutras com essa propriedade. Para $C_4N_5H_2$, as PsBEs (tabela 11) são notavelmente altas. Considerando as geometrias otimizadas com o método B3LYP, que acreditamos mais confiáveis, percebemos que as PsBEs estão na faixa de 0.69 eV a 1.46 eV. A despeito da sensibilidade do resultado em relação ao método de cálculo (geometria, VAE e PBE), percebemos que as PsBEs seriam muito altas para a realização experimental de VFRs. Como mostrado na tabela 13, os modos normais de vibração da molécula

têm excitações fundamentais ($\eta_0 \rightarrow \eta_1$) abaixo das PBEs calculadas. Isso significa que, ainda que ocorresse, a formação de VFRs dependeria de excitações envolvendo combinações ou overtones, processos de menor probabilidade (segunda ordem em teoria de Perturbação) que as excitações fundamentais (primeira ordem).

Tabela 10 – Energia de ligação Ps-ônica da $C_2H_2N_3$ considerando as quatro geometrias otimizadas. As afinidades eletrônicas foram as obtidas com os métodos MP4SDQ e CCSD(T) e para as energias de ligação positrônicas os métodos utilizado foram P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.

	B3LYP/6-311+G*	B3LYP/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311+G*	MP2/aug-cc-pVDZ
MP4SDQ//P3	0.082	0.289	0.247	0.464
MP4SDQ//PP3	0.017	0.208	0.169	0.367
MP4SDQ//OVGF-A	0.082	0.274	0.228	0.429
MP4SDQ//OVGF-B	0.102	0.298	0.255	0.460
MP4SDQ//OVGF-C	0.065	0.260	0.212	0.416
MP4SDQ//REN-P3	0.117	0.327	0.283	0.503
CCSD(T)//P3	0.092	0.318	0.260	0.494
CCSD(T)//PP3	0.027	0.237	0.182	0.398
CCSD(T)//OVGF-A	0.092	0.303	0.241	0.460
CCSD(T)//OVGF-B	0.112	0.327	0.268	0.490
CCSD(T)//OVGF-C	0.075	0.289	0.225	0.446
CCSD(T)//REN-P3	0.127	0.356	0.296	0.533

Tabela 11 – Energia de ligação Ps-ônica da $C_4N_5H_2$ considerando as quatro geometrias otimizadas. As afinidades eletrônicas foram as obtidas com os métodos MP4SDQ e CCSD(T) e para as energias de ligação positrônicas os métodos utilizado foram P3, PP3, OVGf-A, OVGf-B, OVGf-C e REN-P3.

	B3LYP/6-311+G*	B3LYP/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311+G*	MP2/aug-cc-pVDZ
MP4SDQ//P3	1.219	1.450	0.527	1.269
MP4SDQ//PP3	1.181	1.402	0.488	1.192
MP4SDQ//OVGF-A	1.234	1.454	0.541	1.246
MP4SDQ//OVGF-B	1.242	1.465	0.550	1.268
MP4SDQ//OVGF-C	1.225	1.447	0.532	1.236
MP4SDQ//REN-P3	1.245	1.478	0.553	1.302
CCSD(T)//P3	0.730	0.927	0.309	1.031
CCSD(T)//PP3	0.693	0.878	0.271	0.954
CCSD(T)//OVGF-A	0.745	0.930	0.323	1.009
CCSD(T)//OVGF-B	0.754	0.941	0.333	1.031
CCSD(T)//OVGF-C	0.736	0.923	0.315	0.998
CCSD(T)//REN-P3	0.757	0.954	0.336	1.064

Finalmente, iremos considerar as PsBEs da molécula $C_2H_2N_3$ (tabela 10).

Uma vez mais considerando as geometrias B3LYP e as PBEs de terceira ordem, as energias de ligação Ps-ônicas estão entre 0.02 eV e 0.36 eV. Dessa vez, as PBEs são

da mesma ordem que as energias das excitações fundamentais, mostradas na tabela 12. Se por um lado há incerteza importante quanto ao valor da PsBE, em vista das dificuldades já discutidas, também é verdade que métodos mais precisos (Monte Carlo Quântico, Gaussianas Explicitamente Correlacionadas, etc.) dificilmente poderiam ser aplicados a uma molécula tão grande quanto $C_2H_2N_3$, e não estariam livres das dificuldades relacionadas à otimização de geometria. Nessa medida, é improvável que outras metodologias disponíveis pudessem, hoje, oferecer estimativas mais precisas para PSBEs que as reportadas aqui. O fato de que as PBEs são comparáveis às energias das excitações fundamentais, aponta o super-halogênio $C_2H_2N_3$ como candidato à realização experimental de VFRs Ps-ônicas, a principal conclusão deste trabalho.

Tabela 12 – Energia dos modos vibracionais da $C_2H_2N_3$, em meV, para cada uma das geometrias otimizadas.

B3lyp/6-311+G*	B3lyp/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311+G*	MP2/aug-cc-pVDZ
65.1 (B ₁)	65.2 (B ₁)	66.2 (B ₁)	67.0 (B ₁)
68.3 (A ₂)	68.6 (A ₂)	68.5 (A ₂)	69.3 (A ₂)
88.3 (B ₂)	89.8 (B ₂)	110.0 (B ₁)	111.5 (B ₁)
94.1 (B ₁)	95.9 (B ₁)	113.7 (A ₂)	117.5 (A ₁)
106.7 (A ₂)	108.8 (A ₂)	119.8 (A ₁)	118.5 (B ₂)
117.4 (A ₁)	116.9 (A ₁)	120.5 (B ₂)	119.0 (A ₂)
121.2 (B ₂)	120.8 (B ₂)	134.4 (A ₁)	132.5 (A ₁)
124.8 (A ₁)	125.0 (A ₁)	143.4 (B ₂)	142.2 (B ₂)
147.7 (A ₁)	146.8 (A ₁)	157.0 (A ₁)	154.0 (A ₁)
148.0 (B ₂)	148.2 (B ₂)	159.2 (A ₁)	157.4 (B ₂)
159.5 (B ₂)	158.1 (B ₂)	159.8 (B ₂)	159.0 (A ₁)
168.3 (A ₁)	168.7 (A ₁)	193.1 (A ₁)	190.7 (A ₁)
186.6 (A ₁)	185.7 (A ₁)	406.4 (B ₂)	406.1 (B ₂)
401.1 (B ₂)	400.7 (B ₂)	407.3 (A ₁)	407.2 (A ₁)
401.7 (A ₁)	401.2 (A ₁)	465.6 (B ₂)	438.1 (B ₂)

Tabela 13 – Energia dos modos vibracionais da $C_4N_5H_2$, em meV, para cada uma das geometrias otimizadas.

B3lyp/6-311+G*	B3lyp/aug-cc-pVDZ
27.3 (B1)	27.2 (B1)
30.1 (A2)	30.0 (A2)
55.5 (A2)	56.5 (A2)
57.0 (B1)	57.1 (B1)
60.4 (B2)	59.9 (B2)
61.0 (A1)	60.4 (A1)
62.7 (B1)	61.6 (B1)
69.9 (B2)	69.0 (B2)
88.1 (A2)	91.5 (A2)
95.3 (A1)	95.1 (A1)
100.2 (B1)	99.9 (B1)
103.4 (B2)	102.5 (B2)
105.6 (A1)	104.8 (A1)
114.2 (A2)	115.0 (A2)
124.9 (A1)	124.7 (A1)
130.5 (A1)	130.1 (A1)
133.4 (B2)	133.1 (B2)
149.3 (B2)	149.2 (B2)
150.3 (A1)	150.5 (A1)
160.2 (B2)	159.0 (B2)
161.8 (A1)	160.4 (A1)
165.6 (A1)	166.5 (A1)
180.7 (B2)	179.5 (B2)
186.3 (A1)	186.6 (A1)
195.9 (B2)	196.2 (B2)
382.0 (B2)	382.5 (B2)
383.9 (A1)	384.3 (A1)

Capítulo 5

Conclusões

O primeiro objetivo deste trabalho foi a investigação da possibilidade de ressonâncias Ps-ônicas serem originadas de diferentes estados eletrônicos, e não somente de ressonâncias de forma. Escolhemos a parabenzoquinona para esta investigação, uma vez que esta molécula possui um rico espectro eletrônico tendo tanto ânion estável, quanto ressonâncias de forma e Feshbach em baixas energias. Primeiramente procuramos estabelecer limites inferiores para a energia de ligação do pósitron da parabenzoquinona, molécula apolar, que em princípio, não deveria formar um estado ligado positrônico. Cálculos no nível HF e MP2 para a espécie neutra e positrônica permitiram inferir que, pelo menos nestes níveis, a pBQ não liga o pósitron com $PBE^{HF} = -71$ meV e a $PBE^{MP2} = -56$ meV. Fazendo uso do método de propagadores eletrônicos também implementado no programa LOWDIN, conseguimos melhorar este resultado, estabelecendo como um limite inferior para a energia de ligação da pBQ o valor de -34 meV. Para a caracterização das ressonâncias Ps-ônicas, procuramos, de início, identificar as ressonâncias puramente eletrônicas utilizando o método CISD implementado no LOWDIN e comparamos os resultados obtidos com a literatura. Apesar das dificuldades inerentes em utilizar um método de estado ligado para a caracterização de estados ressonantes, foi possível identificar seis ressonâncias eletrônicas, sendo uma de forma, três de Feshbach e duas de caráter

misto, além do estado aniônico ligado. Uma vez obtidas as ressonâncias eletrônicas, foi iniciado o processo para identificação de possíveis ressonâncias Ps-ônicas. Por meio do método APMO/CISD, foram identificadas ressonâncias Ps-ônicas associadas às ressonâncias eletrônicas previamente mencionadas. As ressonâncias Ps-ônicas obtidas situavam-se em 1.79 eV (associada ao estado ligado aniônico), 5.82, 6.15, 6.60, 6.66, 6.73 e 7.16 eV. Essas energias devem carregar erros significativos, em especial por limitações da implementação CISD disponível no LOWDIN, que não reproduziu bem as energias dos estados eletrônicos subjacentes à formação dos estados Ps-ônicos. De qualquer forma, os resultados indicam que outros estados eletrônicos, não apenas ressonâncias de forma, podem originar ressonâncias Ps-ônicas.

O segundo grande objetivo deste trabalho foi identificar moléculas capazes de formar ressonâncias vibracionais de Feshbach Ps-ônicas que permitiriam a captura de átomos de Ps por mecanismo semelhante ao da captura de pósitrons, que produz as moléculas positrônicas observadas até hoje. Para que a existência VFRs Ps-ônicas seja possível, é necessário que a molécula neutra tenha uma afinidade eletrônica extremamente elevada, assim como a energia de ligação do pósitron ao ânion deve estar em uma faixa de 3.5 a 4.5 eV. Sistemas pertencentes a uma classe de moléculas com afinidades eletrônicas incomumente altas, denominadas superhalogênios aromáticos, foram estudados de modo a verificar a viabilidade de tais ressonâncias existirem. A otimização da geometria de três sistemas neutros - C_5H_5 , $C_2H_2N_3$ e $C_4N_5H_2$ - com o método DFT, utilizando o funcional B3LYP, e MP2, além das bases eletrônicas 6-311+G* e aug-cc-pVDZ indicaram que as geometrias otimizadas obtidas com B3LYP forneciam resultados mais robustos.

As afinidades eletrônicas calculadas para a C_5H_5 nos níveis HF e MP2 foram muito discrepantes quando comparadas com os resultados obtidos com B3LYP e outros métodos pós-HF. Resultados obtidos com os métodos mais sofisticados, MP4SDQ e CCSD(T), foram compatíveis, mesmo havendo uma pequena dependência em relação à base utilizada nos cálculos. O mesmo pode ser dito sobre a $C_2H_2N_3$,

onde as afinidades com maiores diferenças foram obtidas com HF e MP2, ainda que de maneira mais sutil. A dependência em relação à base utilizada também ocorre para esta molécula, porém é mais discreta quando comparada com o caso anterior. Já para $C_4N_5H_2$, as afinidades eletrônicas obtidas nas geometrias B3LYP tem boa concordância entre si, não havendo, como o ocorrido para os dois sistemas anteriores, grandes diferenças entre o método MP2 e métodos pós-HF de ordem superiores. Esta molécula evidencia a robustez das geometrias otimizadas com B3LYP frente àquelas otimizadas com MP2, uma vez que nestas últimas as afinidades eletrônicas diferem muito daquelas obtidas nas geometrias B3LYP, além de não serem compatíveis entre si.

No que se refere a energia de ligação positrônica, há uma variação menor do que a encontrada para a afinidade eletrônica, sendo que os resultados obtidos com propagadores de terceira ordem ficaram entre 3.63 e 4.39 eV. Deste modo podemos concluir que, pelo menos para os sistemas estudados, o fator determinante para a existência de um estado ligado Ps-molécula é a afinidade eletrônica. A C_5H_5 apresentou energia de ligação Ps-ônica negativa, não sendo capaz de formar um estado ligado com o Ps. Já os outros dois sistemas apresentaram estado ligado, porém a PsBE do $C_4N_5H_2$ é muito elevada quando comparada com a energia dos modos vibracionais, de modo que somente combinações de modos e *overtones*, fenômenos com uma probabilidade baixa de ocorrência, seriam capazes de capturar o Ps. Para a $C_2H_2N_3$, ainda que tenha incerteza seja grande, as PsBEs estão na faixa de energias dos modos vibracionais, de tal sorte que este sistema é um forte candidato a apresentar VFR Ps-ônicas em um futuro experimento. Estes resultados estão sendo organizados para uma publicação futura sobre VFRs Ps-ônicas.

Apêndices

APÊNDICE A

Bases Positrônicas

Tabela A.1 – Expoentes das bases positrônicas utilizadas.

Tipo	$7s7p7d$ - O	$7s5p3d$ - C	$7s5p3d$ - N	Contração
s	0.00249693	0.00148311	0.00193658	1.000000
s	0.00789600	0.00469000	0.00612400	1.000000
s	0.02496934	0.01483108	0.01936579	1.000000
s	0.07896000	0.04690000	0.06124000	1.000000
s	0.24969344	0.14831082	0.19365788	1.000000
s	0.78960000	0.46900000	0.61240000	1.000000
s	2.49693444	1.48310822	1.93657884	1.000000
p	0.00216806	0.00404100	0.00561100	1.000000
p	0.00685600	0.01277876	0.01774354	1.000000
p	0.02168058	0.04041000	0.05611000	1.000000
p	0.06856000	0.12778764	0.17743540	1.000000
p	0.21680576	0.40410000	0.56110000	1.000000
p	0.68560000	-	-	1.000000
p	2.16805756	-	-	1.000000
d	0.01049876	0.04775039	0.07273239	1.000000
d	0.03320000	0.15100000	0.23000000	1.000000
d	0.10498762	0.47750393	0.72732386	1.000000
d	0.33200000	-	-	1.000000
d	1.04987618	-	-	1.000000
d	3.32000000	-	-	1.000000
d	10.49876183	-	-	1.000000

APÊNDICE B

Geometrias Otimizadas

Tabela B.2 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	0.000	1.187
C	0.000	1.169	0.353
C	0.000	0.741	-0.947
C	0.000	-0.741	-0.947
C	0.000	-1.169	0.353
H	0.000	2.193	0.701
H	0.000	1.360	-1.835
H	0.000	-1.360	-1.835
H	0.000	-2.193	0.701
H	0.000	0.000	2.271

Tabela B.3 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	0.000	1.191
C	0.000	1.173	0.355
C	0.000	0.742	-0.951
C	0.000	-0.742	-0.951
C	0.000	-1.173	0.355
H	0.000	2.201	0.705
H	0.000	1.365	-1.843
H	0.000	-1.365	-1.843
H	0.000	-2.201	0.705
H	0.000	0.000	2.281

Tabela B.4 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	0.000	1.186
C	0.000	1.152	0.404
C	0.000	-1.175	0.316
C	0.000	-0.720	-0.981
C	0.000	0.741	-0.926
H	0.000	-0.033	2.270
H	0.000	-2.205	0.649
H	0.000	-1.316	-1.885
H	0.000	1.393	-1.793
H	0.000	2.172	0.763

Tabela B.5 – Geometria otimizada da C_5H_5 neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	1.158	0.406
C	0.000	-0.001	1.192
C	0.000	-1.181	0.319
C	0.000	-0.722	-0.987
C	0.000	0.744	-0.931
H	0.000	-0.034	2.283
H	0.000	-2.218	0.655
H	0.000	-1.322	-1.897
H	0.000	1.400	-1.804
H	0.000	2.185	0.767

Tabela B.6 – Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	1.030	0.362
C	0.000	-1.030	0.362
H	0.000	2.072	0.656
H	0.000	-2.072	0.656
N	0.000	0.000	1.203
N	0.000	-0.641	-1.005
N	0.000	0.641	-1.005

Tabela B.7 – Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	1.034	0.362
C	0.000	-1.034	0.362
H	0.000	2.081	0.657
H	0.000	-2.081	0.657
N	0.000	0.000	1.207
N	0.000	-0.643	-1.008
N	0.000	0.643	-1.008

Tabela B.8 – Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	1.023	0.358
C	0.000	-1.023	0.358
H	0.000	2.064	0.656
H	0.000	-2.064	0.656
N	0.000	0.000	1.203
N	0.000	-0.657	-1.002
N	0.000	0.657	-1.002

Tabela B.9 – Geometria otimizada da $C_2H_2N_3$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
C	0.000	1.029	0.359
C	0.000	-1.029	0.359
H	0.000	2.077	0.661
H	0.000	-2.077	0.661
N	0.000	0.000	1.210
N	0.000	-0.663	-1.007
N	0.000	0.663	-1.007

Tabela B.10 – Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
N	0.000	1.402	-0.846
N	0.000	-1.402	-0.846
N	0.000	1.100	1.599
N	0.000	0.000	2.244
N	0.000	-1.100	1.599
C	0.000	0.727	0.272
C	0.000	-0.727	0.272
C	0.000	-0.709	-1.974
C	0.000	0.709	-1.974
H	0.000	-1.258	-2.910
H	0.000	1.258	-2.910

Tabela B.11 – Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível DFT/B3LYP e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
N	0.000	1.403	-0.848
N	0.000	-1.403	-0.848
N	0.000	1.104	1.602
N	0.000	0.000	2.254
N	0.000	-1.104	1.602
C	0.000	0.729	0.273
C	0.000	-0.729	0.273
C	0.000	-0.711	-1.981
C	0.000	0.711	-1.981
H	0.000	-1.259	-2.923
H	0.000	1.259	-2.923

Tabela B.12 – Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica 6-311+G* no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
N	0.000	1.463	-0.842
N	0.000	-1.463	-0.842
N	0.000	1.124	1.629
N	0.000	0.000	2.186
N	0.000	-1.124	1.629
C	0.000	0.715	0.257
C	0.000	-0.715	0.257
C	0.000	-0.711	-1.965
C	0.000	0.711	-1.965
H	0.000	-1.254	-2.915
H	0.000	1.254	-2.915

Tabela B.13 – Geometria otimizada da $C_4N_5H_2$ neutra em Angstrom . Cálculo realizado em nível MP2 e com base eletrônica aug-cc-pVDZ no programa Gaussian09.

Átomo	X	Y	Z
N	0.000	-1.427	-0.928
N	0.000	1.463	-0.783
N	0.000	-1.199	1.468
N	0.000	-0.012	2.323
N	0.000	1.091	1.639
C	0.000	-0.727	0.242
C	0.000	0.693	0.271
C	0.000	0.769	-1.913
C	0.000	-0.669	-1.970
H	0.000	1.338	-2.847
H	0.000	-1.148	-2.954

APÊNDICE C

Afinidades Eletrônicas

Tabela C.1 – Afinidade eletrônica da C_5H_5 nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo

	B3lyp/6-311+G*	B3lyp/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311+G*	MP2/aug-cc-pVDZ
HF	0.06	0.11	0.13	0.19
B3lyp	1.56	1.63	1.60	1.67
MP2	1.86	2.15	1.79	2.07
MP3	1.41	1.69	1.38	1.65
MP4D	1.48	1.76	1.44	1.71
MP4DQ	1.39	1.65	1.36	1.61
MP4SDQ	1.34	1.58	1.33	1.56
CCSD	1.18	1.42	1.22	1.46
CCSD(T)	1.29	1.54	1.32	1.58

Tabela C.2 – Afinidade eletrônica (eV) da $C_2H_2N_3$ obtidas em diferentes níveis de cálculo e para as quatro geometrias otimizadas .

	B3lyp/6-311G+*	B3lyp/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311G+*	MP2/aug-cc-pVDZ
HF	1.55	1.49	1.77	1.72
B3LYP	3.11	3.06	3.25	3.22
MP2	3.35	3.47	3.44	3.57
MP3	2.83	2.94	2.97	3.08
MP4D	2.93	3.05	3.06	3.18
MP4DQ	2.84	2.94	2.99	3.09
MP4SDQ	2.81	2.90	2.96	3.06
CCSD	2,72	2,80	2.88	2.98
CCSD(T)	2.82	2.93	2.98	3.09

Tabela C.3 – Afinidade eletrônica da $C_4N_5H_2$ nas diferentes geometrias otimizadas e em diferentes níveis de cálculo.

	B3lyp/6-311G+*	B3lyp/aug-cc-pVDZ	MP2/6-311G+*	MP2/aug-cc-pVDZ
HF	3.67	3.72	2.92	2.10
MP2	4.37	4.57	3.56	5.55
MP3	4.34	4.52	3.56	4.45
MP4D	4.32	4.52	3.54	4.67
MP4DQ	4.35	4.53	3.58	4.36
MP4SDQ	4.21	4.38	3.50	4.18
CCSD	3.89	4.01	3.36	3.75
CCSD(T)	3.72	3.85	3.28	3.94

APÊNDICE D

Energias de Ligação Positrônicas

Tabela D.1 – Energia do orbital somo positrônico C_5H_5 nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo.

	B3LYP/6-311+G*		B3LYP/aug-cc-pVDZ		MP2/6-311+G*		MP2/aug-cc-pVDZ	
	ϵ_{SOMO}	P.S.	ϵ_{SOMO}	P.S.	ϵ_{SOMO}	P.S.	ϵ_{SOMO}	P.S.
KT	-2.99		-2.96		-3.74		-2.96	
P2	-3.81	0.96	-3.88	0.96	-3.68	0.87	-3.88	0.96
P3	-4.22	0.93	-4.35	0.93	-3.63	0.73	-4.35	0.93
PP3	-4.16	0.93	-4.26	0.92	-3.39	0.73	-4.26	0.92
OVSF-A	-4.25	0.92	-4.34	0.92	-3.66	0.86	-4.35	0.92
OVSF-B	-4.26	0.92	-4.37	0.92	-3.75	0.68	-4.37	0.92
OVSF-C	-4.23	0.92	-4.33	0.92	-4.21	1.23	-4.33	0.92
REN-P3	-4.26	0.93	-4.39	0.92	-3.72	0.71	-4.39	0.92

Tabela D.2 – Energia do orbital somo positrônico $C_2H_2N_3$ nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo.

	B3LYP/6-311+G*		B3LYP/aug-cc-pVDZ		MP2/6-311+G*		MP2/aug-cc-pVDZ	
	ϵ_{SOMO}	P.S.	ϵ_{SOMO}	P.S.	ϵ_{SOMO}	P.S.	ϵ_{SOMO}	P.S.
KT	-3.44		-3.42		-3.48		-3.45	
P2	-3.87	0.97	-3.94	0.96	-3.90	0.97	-3.97	0.96
P3	-4.07	0.94	-4.19	0.93	-4.08	0.94	-4.21	0.93
PP3	-4.00	0.94	-4.11	0.93	-4.01	0.94	-4.11	0.93
OVSF-A	-4.07	0.92	-4.17	0.92	-4.01	0.92	-4.17	0.92
OVSF-B	-4.09	0.93	-4.20	0.93	-4.10	0.93	-4.20	0.93
OVSF-C	-4.05	0.92	-4.16	0.92	-4.05	0.92	-4.16	0.92
REN-P3	-4.10	0.94	-4.23	0.93	-4.12	0.94	-4.25	0.93

Tabela D.3 – Energia do orbital somo positrônico $C_4N_5H_2$ nas diferentes geometrias e em diferentes níveis de cálculo.

	B3LYP/6-311+G*		B3LYP/aug-cc-pVDZ		MP2/6-311+G*		MP2/aug-cc-pVDZ	
	ϵ_{SOMO}	P.S	ϵ_{SOMO}	P.S	ϵ_{SOMO}	P.S	ϵ_{SOMO}	P.S
KT	-3.16		-3.13		-3.19		-3.20	
P2	-3.61	0.96	-3.64	0.96	-3.63	0.96	-3.67	0.96
P3	-3.80	0.93	-3.86	0.92	-3.82	0.93	-3.88	0.92
PP3	-3.76	0.93	-3.82	0.92	-3.78	0.93	-3.81	0.91
OVSF-A	-3.81	0.92	-3.87	0.91	-3.83	0.92	-3.86	0.90
OVSF-B	-3.82	0.93	-3.88	0.92	-3.84	0.93	-3.88	0.91
OVSF-C	-3.81	0.92	-3.86	0.91	-3.82	0.92	-3.85	0.90
REN-P3	-3.83	0.93	-3.89	0.92	-3.85	0.93	-3.92	0.92

APÊNDICE E

Energias de Ligação Ps-ônicas

Tabela E.1 – Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/6-311+G*

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-3.747	-2.925	-2.522	-2.578	-2.492	-2.475	-2.505	-2.481
MP2	-1.947	-1.125	-0.722	-0.778	-0.692	-0.675	-0.705	-0.681
MP3	-2.400	-1.578	-1.175	-1.231	-1.145	-1.128	-1.158	-1.134
MP4D	-2.331	-1.509	-1.106	-1.162	-1.075	-1.059	-1.089	-1.065
MP4DQ	-2.419	-1.598	-1.194	-1.251	-1.164	-1.148	-1.178	-1.153
MP4SDQ	-2.469	-1.648	-1.244	-1.301	-1.214	-1.198	-1.228	-1.203
CCSD	-2.628	-1.806	-1.403	-1.459	-1.373	-1.356	-1.386	-1.362
CCSD(T)	-2.520	-1.699	-1.295	-1.352	-1.265	-1.249	-1.279	-1.254

Tabela E.2 – Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/aug-cc-pvDZ

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-3.725	-2.812	-2.343	-2.432	-2.344	-2.322	-2.357	-2.298
MP2	-1.680	-0.768	-0.298	-0.388	-0.299	-0.277	-0.313	-0.253
MP3	-2.150	-1.238	-0.768	-0.858	-0.769	-0.747	-0.783	-0.723
MP4D	-2.073	-1.161	-0.691	-0.781	-0.692	-0.670	-0.706	-0.646
MP4DQ	-2.189	-1.277	-0.807	-0.897	-0.808	-0.787	-0.822	-0.762
MP4SDQ	-2.260	-1.348	-0.878	-0.968	-0.879	-0.857	-0.893	-0.833
CCSD	-2.422	-1.509	-1.039	-1.129	-1.041	-1.019	-1.054	-0.995
CCSD(T)	-2.292	-1.380	-0.910	-1.000	-0.911	-0.890	-0.925	-0.865

Tabela E.3 – Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada MP2/6-311+G*

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-2.932	-2.993	-3.043	-3.280	-3.013	-2.924	-2.458	-2.947
MP2	-1.271	-1.331	-1.382	-1.618	-1.352	-1.262	-0.797	-1.286
MP3	-1.689	-1.749	-1.800	-2.037	-1.770	-1.680	-1.215	-1.704
MP4D	-1.626	-1.687	-1.737	-1.974	-1.707	-1.618	-1.152	-1.641
MP4DQ	-1.701	-1.762	-1.812	-2.049	-1.782	-1.693	-1.227	-1.716
MP4SDQ	-1.736	-1.796	-1.847	-2.084	-1.817	-1.727	-1.262	-1.751
CCSD	-1.840	-1.901	-1.952	-2.188	-1.922	-1.832	-1.367	-1.855
CCSD(T)	-1.739	-1.799	-1.850	-2.086	-1.820	-1.730	-1.265	-1.754

Tabela E.4 – Energia de ligação do Ps à C_5H_5 em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pvdz

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-3.649	-2.736	-2.266	-2.356	-2.268	-2.246	-2.281	-2.222
MP2	-1.764	-0.851	-0.381	-0.471	-0.382	-0.360	-0.396	-0.336
MP3	-2.192	-1.279	-0.809	-0.899	-0.811	-0.789	-0.824	-0.765
MP4D	-2.122	-1.209	-0.739	-0.829	-0.740	-0.719	-0.754	-0.694
MP4DQ	-2.222	-1.310	-0.840	-0.929	-0.841	-0.819	-0.854	-0.795
MP4SDQ	-2.273	-1.360	-0.890	-0.980	-0.892	-0.870	-0.905	-0.845
CCSD	-2.376	-1.463	-0.993	-1.083	-0.995	-0.973	-1.008	-0.949
CCSD(T)	-2.252	-1.339	-0.869	-0.959	-0.871	-0.849	-0.884	-0.825

Tabela E.5 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/6-311+G*

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-1.801	-1.371	-1.180	-1.246	-1.180	-1.161	-1.197	-1.145
MP2	-0.007	0.423	0.614	0.549	0.614	0.634	0.597	0.649
MP3	-0.527	-0.096	0.094	0.029	0.095	0.114	0.077	0.130
MP4D	-0.426	0.005	0.195	0.130	0.195	0.215	0.178	0.230
MP4DQ	-0.509	-0.079	0.112	0.047	0.112	0.132	0.095	0.147
MP4SDQ	-0.539	-0.109	0.082	0.017	0.082	0.102	0.065	0.117
CCSD	-0.638	-0.208	-0.017	-0.082	-0.017	0.003	-0.034	0.018
CCSD(T)	-0.529	-0.099	0.092	0.027	0.092	0.112	0.075	0.127

Tabela E.6 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/aug-cc-pvDZ

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-1.889	-1.365	-1.120	-1.202	-1.135	-1.112	-1.149	-1.083
MP2	0.087	0.610	0.855	0.774	0.840	0.864	0.826	0.893
MP3	-0.440	0.084	0.329	0.247	0.314	0.337	0.300	0.367
MP4D	-0.333	0.191	0.436	0.354	0.421	0.444	0.407	0.474
MP4DQ	-0.438	0.086	0.331	0.249	0.316	0.339	0.302	0.369
MP4SDQ	-0.479	0.044	0.289	0.208	0.274	0.298	0.260	0.327
CCSD	-0.575	-0.052	0.193	0.112	0.178	0.202	0.164	0.231
CCSD(T)	-0.450	0.074	0.318	0.237	0.303	0.327	0.289	0.356

Tabela E.7 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/6-311+G*

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-1.555	-1.133	-0.947	-1.025	-0.966	-0.938	-0.982	-0.911
MP2	0.118	0.541	0.727	0.648	0.708	0.735	0.691	0.763
MP3	-0.358	0.065	0.251	0.173	0.232	0.259	0.216	0.287
MP4D	-0.267	0.156	0.341	0.263	0.322	0.350	0.306	0.377
MP4DQ	-0.336	0.087	0.273	0.195	0.254	0.281	0.238	0.309
MP4SDQ	-0.362	0.061	0.247	0.169	0.228	0.255	0.212	0.283
CCSD	-0.443	-0.020	0.166	0.088	0.147	0.174	0.131	0.202
CCSD(T)	-0.349	0.074	0.260	0.182	0.241	0.268	0.225	0.296

Tabela E.8 – Energia de ligação do Ps à $C_2H_2N_3$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pvdz

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-1.633	-1.116	-0.876	-0.972	-0.910	-0.880	-0.924	-0.837
MP2	0.218	0.735	0.975	0.878	0.940	0.971	0.927	1.014
MP3	-0.264	0.253	0.493	0.397	0.459	0.489	0.445	0.532
MP4D	-0.167	0.350	0.590	0.493	0.555	0.585	0.542	0.628
MP4DQ	-0.256	0.260	0.500	0.404	0.466	0.496	0.452	0.539
MP4SDQ	-0.293	0.224	0.464	0.367	0.429	0.460	0.416	0.503
CCSD	-0.372	0.144	0.384	0.288	0.350	0.380	0.336	0.423
CCSD(T)	-0.263	0.254	0.494	0.398	0.460	0.490	0.446	0.533

Tabela E.9 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/6-311+G*

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	0.04	0.48	0.68	0.64	0.69	0.70	0.68	0.70
MP2	0.74	1.18	1.37	1.34	1.39	1.40	1.38	1.40
MP3	0.71	1.15	1.35	1.31	1.36	1.37	1.35	1.37
MP4D	0.69	1.14	1.33	1.29	1.35	1.35	1.34	1.36
MP4DQ	0.73	1.17	1.36	1.32	1.38	1.38	1.37	1.39
MP4SDQ	0.58	1.03	1.22	1.18	1.23	1.24	1.23	1.25
CCSD	0.26	0.71	0.90	0.86	0.91	0.92	0.91	0.93
CCSD(T)	0.09	0.54	0.73	0.69	0.75	0.75	0.74	0.76

Tabela E.10 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada B3lyp/aug-cc-pVDZ.

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	0.05	0.56	0.79	0.74	0.79	0.80	0.78	0.81
MP2	0.91	1.41	1.64	1.59	1.65	1.66	1.64	1.67
MP3	0.86	1.37	1.60	1.55	1.60	1.61	1.59	1.63
MP4D	0.86	1.36	1.59	1.54	1.59	1.61	1.59	1.62
MP4DQ	0.87	1.37	1.60	1.55	1.61	1.62	1.60	1.63
MP4SDQ	0.72	1.22	1.45	1.40	1.45	1.47	1.45	1.48
CCSD	0.35	0.86	1.09	1.04	1.09	1.10	1.08	1.12
CCSD(T)	0.19	0.70	0.93	0.88	0.93	0.94	0.92	0.95

Tabela E.11 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/6-311+G*

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVGF-A	OVGF-B	OVGF-C	REN-P3
HF	-0.68	-0.25	-0.06	-0.09	-0.04	-0.03	-0.05	-0.03
MP2	-0.04	0.40	0.59	0.55	0.60	0.61	0.59	0.61
MP3	-0.04	0.40	0.59	0.55	0.60	0.61	0.59	0.62
MP4D	-0.06	0.38	0.57	0.53	0.58	0.59	0.57	0.59
MP4DQ	-0.02	0.41	0.60	0.57	0.62	0.63	0.61	0.63
MP4SDQ	-0.10	0.34	0.53	0.49	0.54	0.55	0.53	0.55
CCSD	-0.24	0.20	0.39	0.35	0.40	0.41	0.39	0.42
CCSD(T)	-0.32	0.12	0.31	0.27	0.32	0.33	0.31	0.34

Tabela E.12 – Energia de ligação do Ps à $C_4N_5H_2$ em eV e considerando a geometria otimizada MP2/aug-cc-pVDZ.

$e^- \backslash e^+$	KT	P2	P3	PP3	OVSF-A	OVSF-B	OVSF-C	REN-P3
HF	-1.49	-1.02	-0.81	-0.89	-0.83	-0.81	-0.84	-0.78
MP2	1.96	2.43	2.64	2.57	2.62	2.64	2.61	2.68
MP3	0.86	1.33	1.54	1.46	1.52	1.54	1.51	1.57
MP4D	1.08	1.55	1.76	1.68	1.74	1.76	1.73	1.79
MP4DQ	0.76	1.23	1.45	1.37	1.42	1.45	1.41	1.48
MP4SDQ	0.58	1.05	1.27	1.19	1.25	1.27	1.24	1.30
CCSD	0.16	0.63	0.84	0.76	0.82	0.84	0.81	0.87
CCSD(T)	0.35	0.82	1.03	0.95	1.01	1.03	1.00	1.06

Referências Bibliográficas

- [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.l.], 1928. v. 117, n. 778, p. 610–624.
- [2] ANDERSON, C. D. The positive electron. *Physical Review*, APS, v. 43, n. 6, p. 491, 1933.
- [3] BLACKETT, P. M. S.; OCCHIALINI, G. P. S. Some photographs of the tracks of penetrating radiation. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 139, n. 839, p. 699–726, 1933.
- [4] MOHOROVICIC, S. Möglichkeit neuer elemente und ihre bedeutung für die astrophysik. *Astronomische Nachrichten*, v. 253, p. 93, 1934.
- [5] KRAGH, H. From "electrum" to positronium. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 67, n. 3, p. 196, 1990.
- [6] DEUTSCH, M. Evidence for the formation of positronium in gases. *Physical Review*, APS, v. 82, n. 3, p. 455, 1951.
- [7] WHEELER, J. A. Polyelectrons. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Wiley Online Library, v. 48, n. 3, p. 219–238, 1946.
- [8] ORE, A. The existence of wheeler-compounds. *Physical Review*, APS, v. 83, n. 3, p. 665, 1951.
- [9] MILLS, A. P. Observation of the positronium negative ion. *Physical Review Letters*, APS, v. 46, n. 11, p. 717, 1981.
- [10] SCHRADER, D. et al. Formation of positronium hydride. *Physical review letters*, APS, v. 69, n. 1, p. 57, 1992.
- [11] CASSIDY, D. B.; MILLS, A. The production of molecular positronium. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 449, n. 7159, p. 195–197, 2007.
- [12] 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.
- [13] COLEMAN, P. G. et al. *Positron beams and their applications*. [S.l.]: World Scientific, 2000.

- [14] 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.
- [15] IWATA, K. et al. Measurements of positron-annihilation rates on molecules. *Physical Review A*, APS, v. 51, n. 1, p. 473, 1995.
- [16] 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.
- [17] GRIBAKIN, G.; YOUNG, J. A.; SURKO, C. Positron-molecule interactions: Resonant attachment, annihilation, and bound states. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 82, n. 3, p. 2557, 2010.
- [18] DANIELSON, J. et al. Plasma and trap-based techniques for science with positrons. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 87, n. 1, p. 247, 2015.
- [19] FAJANS, J.; SURKO, C. Plasma and trap-based techniques for science with antimatter. *Physics of Plasmas*, AIP Publishing LLC, v. 27, n. 3, p. 030601, 2020.
- [20] GRIBAKIN, G.; LEE, C. Positron annihilation in molecules by capture into vibrational feshbach resonances of infrared-active modes. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 19, p. 193201, 2006.
- [21] BRAWLEY, S. et al. Resonant scattering of positronium in collision with co 2. *Physical review letters*, APS, v. 105, n. 26, p. 263401, 2010.
- [22] BRAWLEY, S. et al. Electron-like scattering of positronium. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 330, n. 6005, p. 789–789, 2010.
- [23] LUDLOW, J.; WALTERS, H. R. J. (ps, e+e-). In: _____. *Many-Particle Spectroscopy of Atoms, Molecules, Clusters, and Surfaces*. Boston, MA: Springer US, 2001. p. 319–329. ISBN 978-1-4615-1311-7. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1311-7_26>.
- [24] STARRETT, C.; MCALINDEN, M. T.; WALTERS, H. Fragmentation of positronium. *Physical Review A*, APS, v. 72, n. 1, p. 012508, 2005.
- [25] WALTERS, H.; STARRETT, C.; MCALINDEN, M. T. Differential cross sections for fragmentation of positronium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 247, n. 1, p. 111–116, 2006.
- [26] STARRETT, C.; WALTERS, H. Ionization in positronium collisions with noble gases. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier, v. 161, n. 1-3, p. 194–198, 2007.
- [27] SHIPMAN, M. et al. Resonant scattering of positronium as a quasifree electron. *Physical Review A*, v. 95, n. 3, p. 1–5, 2017. ISSN 24699934.
- [28] ZAMMIT, M. C.; FURSA, D. V.; BRAY, I. Convergent-close-coupling formalism for positron scattering from molecules. *Physical Review A*, APS, v. 87, n. 2, p. 020701, 2013.

- [29] NAKAI, H. Nuclear orbital plus molecular orbital theory: Simultaneous determination of nuclear and electronic wave functions without born–oppenheimer approximation. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 107, n. 14, p. 2849–2869, 2007.
- [30] ISHIMOTO, T.; TACHIKAWA, M.; NAGASHIMA, U. Review of multicomponent molecular orbital method for direct treatment of nuclear quantum effect. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 109, n. 12, p. 2677–2694, 2009.
- [31] 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.
- [32] PAVOSEVIC, F.; CULPITT, T.; HAMMES-SCHIFFER, S. Multicomponent quantum chemistry: Integrating electronic and nuclear quantum effects via the nuclear–electronic orbital method. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 120, n. 9, p. 4222–4253, 2020.
- [33] MOHALLEM, J. R. Evidences of molecular structure beyond the born–oppenheimer approximation: the model hamiltonian. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, Elsevier, v. 709, n. 1-3, p. 11–13, 2004.
- [34] ASSAFRAO, D. et al. Semiempirical potentials for positron scattering by atoms. *Physical Review A*, APS, v. 84, n. 2, p. 022713, 2011.
- [35] REYES, A.; MONCADA, F.; CHARRY, J. The any particle molecular orbital approach: A short review of the theory and applications. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 119, n. 2, p. e25705, 2019.
- [36] CHARRY, J.; VARELLA, M. T. d. N.; REYES, A. Binding matter with antimatter: The covalent positron bond. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 57, n. 29, p. 8859–8864, 2018.
- [37] MONCADA, F. et al. Covalent bonds in positron dihalides. *Chemical science*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 1, p. 44–52, 2020.
- [38] GOLI, M.; SHAHBAZIAN, S. On the nature of the positronic bond. *ChemPhys-Chem*, Wiley Online Library, v. 20, n. 6, p. 831–837, 2019.
- [39] ITO, S. et al. First-principles quantum monte carlo studies for prediction of double minima for positronic hydrogen molecular dianion. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 153, n. 22, p. 224305, 2020.
- [40] BRESSANINI, D. The stability of $e^+ h^- 2$. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 154, n. 22, p. 224306, 2021.
- [41] BRESSANINI, D. Two positrons can form a chemical bond in $(psh) 2$. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 155, n. 5, p. 054306, 2021.

- [42] BRESSANINI, D. e+ (psh) 2: A three-positron molecule with a positronic chemical bond. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing LLC, v. 156, n. 15, p. 154302, 2022.
- [43] MARTÍNEZ, J. A. C. et al. The three-center two-positron bond. *Chemical Science*, Royal Society of Chemistry, 2022.
- [44] FLORES-MORENO, R. et al. LOWDIN: The any particle molecular orbital code. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 114, n. 1, p. 50–56, 2014. ISSN 00207608.
- [45] FESHBACH, H. A unified theory of nuclear reactions. ii. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 19, n. 2, p. 287–313, 1962.
- [46] HAZI, A.; RESCIGNO, T.; KURILLA, M. Cross sections for resonant vibrational excitation of n 2 by electron impact. *Physical Review A*, APS, v. 23, n. 3, p. 1089, 1981.
- [47] O'MALLEY, T. Theory of dissociative attachment. *Physical Review*, APS, v. 150, n. 1, p. 14, 1966.
- [48] GRIBAKIN, G. F.; LUDLOW, J. Many-body theory of positron-atom interactions. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 70, p. 032720, Sep 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.70.032720>>.
- [49] STRASBURGER, K.; CHOJNACKI, H. On the reliability of the scf and ci wavefunctions for systems containing positrons. *Chemical Physics Letters*, v. 241, n. 5, p. 485–489, 1995. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000926149500695Z>>.
- [50] BRESSANINI, D.; MOROSI, G. Compact boundary-condition-determined wave function for positronium hydride (psh). *The Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 14, p. 7037–7042, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1605931>>.
- [51] MITROY, J. et al. Theory and application of explicitly correlated gaussians. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 85, p. 693–749, May 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.85.693>>.
- [52] CHARRY, J. et al. Calculation of positron binding energies of amino acids with the any-particle molecular-orbital approach. *Physical Review A*, v. 89, n. 5, p. 052709, may 2014. ISSN 1050-2947. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.89.052709>>.
- [53] ROMERO, J. et al. A generalized any particle propagator theory: Assessment of nuclear quantum effects on electron propagator calculations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 137, n. 7, p. 074105, 2012.
- [54] FRISCH, M. et al. *Gaussian 09, revision D. 01*. [S.l.]: Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

- [55] ROMERO, J. et al. Calculation of positron binding energies using the generalized any particle propagator theory. *The Journal of chemical physics*, v. 141, n. 11, p. 114103, 2014. ISSN 1089-7690. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25240341>>.
- [56] TACHIKAWA, M.; BUENKER, R. J.; KIMURA, M. Bound states of positron with urea and acetone molecules using configuration interaction ab initio molecular orbital approach. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 119, n. 10, p. 5005–5009, 2003.
- [57] TACHIKAWA, M.; KITA, Y.; BUENKER, R. J. Bound states of the positron with nitrile species with a configuration interaction multi-component molecular orbital approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 7, p. 2701–2705, 2011.
- [58] KOYANAGI, K.; KITA, Y.; TACHIKAWA, M. Systematic theoretical investigation of a positron binding to amino acid molecules using the ab initio multi-component molecular orbital approach. *The European Physical Journal D*, Springer, v. 66, n. 5, p. 121, 2012.
- [59] ADAMSON, P. E. et al. Modeling positrons in molecular electronic structure calculations with the nuclear-electronic orbital method. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 6, p. 1346–1351, 2008.
- [60] BARBOSA, A. S. et al. Theoretical study on positron scattering by benzene over a broad energy range. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 100, p. 042705, Oct 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.100.042705>>.
- [61] EDWARDS, D. et al. Positron scattering from pyrazine. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 104, p. 042807, Oct 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.104.042807>>.
- [62] BARBOSA, A. S.; SANCHEZ, S. d.; BETTEGA, M. H. F. Bound state in positron scattering by allene. *Physical Review A*, American Physical Society, v. 96, p. 062706, Dec 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.96.062706>>.
- [63] KITA, Y. et al. Ab initio quantum monte carlo study of the positronic hydrogen cyanide molecule. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 131, n. 13, p. 134310, 2009.
- [64] MADIA, W. et al. Approximate molecular orbital study of organic positron and positronium complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 78, n. 26, p. 2682–2686, 1974.
- [65] SCHRADER, D.; WANG, C. Approximate molecular orbital theory for positrons and positronium atoms bound to molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 80, n. 22, p. 2507–2518, 1976.

- [66] HONDA, Y. et al. Excited and ionized states of p-benzoquinone and its anion radical: Sac- ci theoretical study. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 106, n. 15, p. 3838–3849, 2002.
- [67] COSTA, R. da et al. An ab initio investigation for elastic and electronically inelastic electron scattering from para-benzoquinone. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 149, n. 17, p. 174308, 2018.
- [68] MODELLI, A.; BURROW, P. Electron transmission study of the negative ion states of p-benzoquinone, benzaldehyde, and related molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 88, n. 16, p. 3550–3554, 1984.
- [69] TOKITA, Y.; HASEGAWA, J.; NAKATSUJI, H. Sac-ci study on the excited and ionized states of free-base porphrin: Rydberg excited states and effect of polarization and rydberg functions. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 102, n. 10, p. 1843–1849, 1998.
- [70] LOUPAS, A.; GORFINKIEL, J. D. Resonances in low-energy electron scattering from para-benzoquinone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 28, p. 18252–18261, 2017.
- [71] KUNITSA, A. A.; BRAVAYA, K. B. First-principles calculations of the energy and width of the 2au shape resonance in p-benzoquinone: A gateway state for electron transfer. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 6, n. 6, p. 1053–1058, 2015.
- [72] CHILD, B. Z. et al. Aromatic superhalogens. *Chemistry–A European Journal*, Wiley Online Library, v. 20, n. 16, p. 4736–4745, 2014.