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

Monografia de Final de Curso

Interação de Pósitrons com Moléculas: A Água Positrônica

Autor: Polyanna Bruna Alves de Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Antônio Canal Neto
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Denise da Costa Assafrão de Lima

Vitória, ES
Setembro - 2013

Polyanna Bruna Alves de Oliveira

Interação de Pósitrons com Moléculas: A Água Positrônica

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Canal Neto
Co-Orientadora: Prof^{a}. Dr^{a}. Denise da Costa Assafrão de Lima

Vitória, ES
Setembro - 2013

Polyanna Bruna Alves de Oliveira

Interação de Pósitrons com Moléculas: A Água Positrônica

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

Aprovada em 17 de Setembro de 2013

COMISSÃO EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Giuseppi Gava Camiletti
Universidade Federal do Espírito Santo

À amiga que partiu cedo e à melhor avó do mundo.

Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério (...) é que tem mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça.

Cora Coralina

Agradecimentos

À Deus, por desenhar cuidadosamente a minha estrada de tijolos dourados. E por nunca me deixar caminhar sozinha por ela.

À Profª Denise, pelo exemplo de competência e por ser a prova viva de que sucesso, felicidade e humildade podem coexistir. Também pela paciência infinita, por me doar um pouco do tempo do pequeno Jorge e por tudo que os dois anos de trabalho significaram na minha vida acadêmica e pessoal.

À minha mãe, pelo modo apaixonado de demonstrar que me ama a cada segundo. Porque sem ela minha dor seria dobrada e a minha alegria pela metade.

Ao meu pai pelo exemplo de integridade que me fez entender que a escolha correta é geralmente a mais difícil e que caminhos fáceis não conduzem a resultados satisfatórios, muito embora a felicidade não esteja no complexo.

À minha irmã, alvo do meu amor mais puro e dos meus melhores cruzados de direita. “I’ll be there for you, because you’re there for me to”.

Aos amigos Aysha, Rapha, Nicks, Gê e Nath por serem minha família em Vitória. Por não deixarem que eu me desconectasse do mundo real e por viajar comigo. À tia Fá, aquela linda. Ao Vinicius pelo escudo, pela força, por toda a risada e por todo o tempo dedicado. À “colega de quarto” Mariana, por fazer da minha casa um lugar mais divertido.

Aos amigos físicos, futuros físicos ou quase físicos por compartilharem comigo a incapacidade de solicitar uma “entrega” de pizza ou de escrever um “h” sem barra. Por saberem tanto quanto eu quanta força é necessária pra continuar. Em especial, Jaime e Victor, pela companhia na madrugada. A Amanda por estar sempre mais desesperada do que eu. Denilson, Mário, Ivan, Hamilton, Arthur e Luiz, pelo socorro sempre presente. A turma da Mostra de Física, por manter vivos os meus ideiais. A todos os professores que construíram o aprendizado dos últimos anos, em especial ao Jorge Luis pelas aulas freneticamente inspiradoras. Ao GOA, por mostrar o que é trabalhar com paixão. Ao Sandro pela sessão de planetário ao som de *Pink Floyd* que me ajudou a ficar todas as vezes que eu pensei em desistir. Ao André pela inspiração desde a primeira monitoria na sala de ondas e ótica. Ao Acácio, meu pombo preferido.

À todos que torceram e me ajudaram, de alguma forma, a chegar até aqui.

RESUMO

Apesar de fornecer resultados satisfatórios para um número relevante de fenômenos, a Aproximação Born-Oppenheimer não é apropriada para a descrição de determinados sistemas. A consideração de um núcleo imóvel com massa infinita exclui possibilidades, como a do estudo do positrônio. Para suprir esta demanda foi desenvolvida uma metodologia denominada Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), que incorpora os efeitos de massa na hamiltoniana eletrônica, permitindo o tratamento de sistemas onde a massa do núcleo não pode ser desprezada. Neste trabalho aplicamos esta metodologia a algumas moléculas e análogos deuterados (inclusive compostas por átomos de positrônio) para obter curvas de energia potencial e alguma predições sobre a hipotética água positrônica.

ABSTRACT

While provide satisfactory results for a relevant number of phenomena the Born and Oppenheimer approximation is not appropriate to describe certain systems. When consider a core at rest with infinit mass this approximation excludes possibilities such as the study of positronium. To meet this demand we have developed a methodology called Finite Nuclear Mass Correction that incorporates the effects from mass at the electronic hamiltonian, allowing the treatment of systems where the core mass must not be neglected. At this work we apply this methodology to some molecules and their deuterated analogues (inclusive composed by positronium atoms) for obtain potential energy curves and some predictions about the hypothetical positronic water.

Sumário

1 Introdução **1**

2 Água Positrônica **5**

2.1 O Pósitron 5

2.2 O Positrônio 8

2.3 A Água Positrônica 9

3 Metodologia **11**

3.1 Correção de Massa Nuclear Finita 11

3.1.1 A Teoria de Born-Huang 12

3.1.2 A Correção para Sistemas com Massa Nuclear Finita 15

3.2 Teoria de Perturbação 16

3.2.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schroedinger 17

3.2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset 18

3.2.3 A Correção de Segunda Ordem 20

3.3 As Contribuições Perturbativas em MPBT (2) e MP2 21

4 Substituição Isotópica **23**

5 Água Positrônica **32**

6 Conclusão **35**

A A Aproximação de Born **37**

B Hartree-Fock **40**

B.1 Teoria de Hartree 40

B.2 A verificação de Fock 42

C Bases Utilizadas **43**

Lista de Figuras

2.1 Representação pictórica do mar de elétrons de Dirac, seguida do par elétron-pósitron e da aniquilação. Fonte: Referência [12] 6
2.2 Imagem da trajetória do pósitron obtida pela câmara de Wilson no experimento de Anderson em 1932. Num experimento desse tipo, as partículas são identificadas pelas trajetórias (curvilíneas) observadas na fotografia. Fonte: Referência [3]. 7
2.3 Representação de um positrônio: um elétron e um pósitron giram em torno de um mesmo centro. Adaptada de http://www.daviddarling.info . 8
2.4 Desenho da possível configuração da molécula de água positrônica. Fonte: [32] 9

4.1 Curvas de energia potencial obtidas, em unidades atômicas, utilizando três diferentes bases para o ^{7}LiD. 24
4.2 Autofunções do 1º nível vibracional para a molécula ^{7}LiH 27
4.3 Autofunções do 3º nível vibracional para a molécula ^{7}LiH 27
4.4 Ilustração da aproximação do pósitron por diferentes direções em relação ao centro de massa da molécula de LiH. A esfera vermelha representa o e^+, a esfera cinza o átomo de lítio e a azul o hidrogênio. A origem foi colocada no centro de massa da molécula e todas as aproximações simuladas para o pósitron foram feitas no plano YZ. 28
4.5 Curva da Energia potencial ao longo da aproximação do pósitron. . . . 29
4.6 Gráficos da densidade eletrônica e população para cada um dos núcleos do sistema obtidos neste trabalho. 29
4.7 Curva da Energia potencial para o LiPs obtida neste trabalho. 30
4.8 Função de onda do primeiro nível vibracional do estado fundamental do sistema LiPs, obtida neste trabalho. 31

5.1 Representação do átomo de PsOH. Figura adaptada da referência [32] 33
5.2 Barreira de inversão da molécula de H_2O obtida neste trabalho. 34

5.3 Sobreposição das barreiras de inversão das moléculas de H_2O, HDO, D_2O, Ps_2O. As barreiras das primeiras três moléculas são praticamente coincidentes, enquanto a molécula de Ps_2O apresenta diferentes energias e o máximo deslocado para a direita. Os dados foram obtidos neste trabalho. 34

A.1 Coordenadas adequadas para a integração da equação (A.15). 39

Lista de Tabelas

2.1 Comparação entre algumas propriedades para o **Ps** e o **H**. Fonte: [29] . 9

4.1 Distância de Equilíbrio e Energias de Dissociação para o Hidreto de Lítio e seus análogos deuterados. As duas primeiras colunas são os resultados deste trabalho, enquanto a última mostra o resultado da referência [19]. 25

4.2 Momentos de dipolo para o hidreto e deutereto de lítio. 25

4.3 Niveis Vibracionais dos Isótopos do hidreto de lítio, em Hartree. Na tabela são apresentados os nossos resultados acompanhados à direita pelo resultado obtido pela referência [19]. 26

5.1 Distâncias interatômicas em ângstrons e ângulos formados pelas moléculas de H_2O, HDO, D_2O, Ps_2O 32

C.1 Base utilizada para o oxigênio. Disponível em [45]. 43

C.2 Bases utilizadas para o Hidrogênio e Deutério. 44

C.3 Comparação entre a energia total e a densidade eletrônica para o pósitron 44

C.4 Bases utilizadas para o Positrônio 44

Capítulo 1

Introdução

O pósitron é uma partícula com as mesmas propriedades do elétron, exceto o sinal de sua carga: é um elétron "positivamente carregado" [1]. Partículas com esta característica - semelhantes em tudo às usuais, exceto pela carga - compõem a antimatéria. Na tentativa de descrever a energia dos elétrons livres, o físico britânico Paul A. M. Dirac, em 1928, se deparou com um notável problema: havia duas soluções para a equação em que ele trabalhava, uma com energia positiva e outra com energia negativa. Para explicar este fato Dirac propôs corajosamente a existência de uma antipartícula, ideia publicada em seu artigo de 1930 [2], mas já discutida em conferências e debates desde o seu surgimento.

Até então, as novas teorias da física costumavam surgir da ineficiência das teorias vigentes quando aplicadas à observação de determinados fenômenos, ou seja, uma teoria em vigor não explicava algum fenômeno observado, como no efeito fotoelétrico ou no efeito Compton [1]. A interpretação de Dirac rompe com essa característica, propondo uma teoria independente de qualquer divergência com resultados experimentais, num contexto onde propor a existência de uma nova partícula era, por demais, inovador.

Para a surpresa da comunidade científica na época, Carl D. Anderson [3], em 1932, observou em uma fotografia de trajetórias de raios cósmicos, uma partícula com raio de curvatura semelhante à de um elétron, mas se movendo na direção oposta, o que indicava que aquela partícula possuía carga oposta à do e^-. A partícula descoberta foi denominada pósitron (*positive electron*) e sua descoberta deu a Anderson o Prêmio Nobel de 1936.

Atualmente, a antimatéria é um assunto recorrente na ciência. Pósitrons podem ser produzidos por fontes radioativas naturais, fabricadas ou enriquecidas, como o sódio radioativo ^{22}Na [4]. Grandes laboratórios como CERN (Organização Européia para a Pesquisa Nuclear) e o Fermilab (EUA) se dedicam ao estudo dos átomos exóticos [5]. A Física Atômica e Molecular tem avançado no estudo dos compostos de pósitron

(e^+) e Positrônio (P_s) - átomo exótico composto por um pósitron e um elétron - e fornecido previsões de estados ligados com átomos neutros. Na Astrofísica observa-se as distribuições de e^+ na Galáxia [6] e sua propagação e aniquilação no meio interestelar [7]. O pósitron está presente ainda no estudo de plasmas elétron-pósitron e no estudo de caracterização de materiais [8].

Em especial, podemos citar a importante aplicação do estudo da antimatéria na Física Médica, através da eficiente tecnologia utilizada na Tomografia por emissão de pósitrons (do inglês, *Positron Emission Tomography* - PET) [9]. Esta importante ferramenta, consiste no mapeamento da distribuição de um radiofármaco emissor de pósitrons em determinados cortes do corpo. O ^{18}F é um emissor de pósitron utilizado para marcar moléculas similares à glicose, e é administrado no paciente. O radiofármaco percorre a corrente sanguínea do paciente e é absorvido por regiões tumorais, ao passo que os pósitrons colidem com a matéria e formam pares elétron-pósitron. Esses pares são aniquilados e liberam radiação γ, que é detectada pelo tomógrafo fornecendo a informação de onde o fenômeno ocorreu para, finalmente, construir uma imagem. A Tomografia por Emissão de pósitrons (PET) é capaz de gerar imagens funcionais, exibindo a atividade metabólica no organismo [10]. Aliada à Tomografia Computadorizada (CT), é uma poderosa ferramenta de diagnóstico porque as duas imagens obtidas, quando superpostas, fornecem um mapa anatômico e fisiológico do paciente, identificando com precisão a localização e o contorno dos volumes tumorais.

Hoje no Brasil, existem 64 aparelhos de PET/CT em 62 clínicas e hospitais, 59$\%$ deles na região sudeste [11]. O exame é amplamente difundido e altamente recomendado, entretanto, nem todas as possibilidades de interação são levadas em conta ao longo da curta vida do positrônio. Interações relevantes do átomo exótico com os núcleos como um todo ou com os nucleons individualmente podem ocorrer em energias muito elevadas ($\sim$GeV), mas são desconsideradas na Física Médica por serem pouco prováveis nas energias usuais ($\sim$MeV) [12]. Contudo, essas interações, ainda que improváveis, não são satisfatoriamente compreendidas.

Existe porém, grande dificuldade no tratamento de sistemas com muitas partículas. Usualmente, nos modelos para estudo de átomos e moléculas, a massa dos núcleos é considerada infinita (quando comparada à do elétron), e os efeitos relativos à movimentação do núcleo são desprezados.

Porém, esta não é uma boa aproximação se o objeto de estudo for, por exemplo, um positrônio (P_s) visto que as massas do núcleo (um pósitron) e do elétron que o orbita são as mesmas. Para o estudo destes sistemas, uma teoria mais adequada, desenvolvida com base na Aproximação Adiabática, pode ser empregada. Esta teoria é uma generalização da Aproximação de Born-Openheimer (BO) e mantém a massa nuclear, bem como todos os efeitos de massa finita incorporados à Hamiltoniana Eletrônica

[13]. O método consiste na obtenção das cuvas (Potential Energy Curve - PEC) ou superfícies (Superfície de Energia Potencial - SEP) de energia potencial, a depender da geometria da molécula em estudo. A partir da construção destes potenciais são extraídas as informações acerca das interações relacionadas às propriedades eletrônicas do e^+.

Esta metodologia foi aplicada ao cálculo da taxa de aniquilação de e^+ com átomos [14] obtendo resultados comparáveis aos já reportados na literatura, mostrando ser esta uma ferramenta bastante eficiente na descrição dos processos de interação. Os resultados obtidos mostram que todas as propriedades eletrônicas dos complexos são muito bem descritas qualificando a metodologia para o estudo em sistemas maiores. Foi testado também o cálculo da relaxação de geometria para complexos de e^+ com as diatômicas LiH, NaH, KH e BeO e obtido um resultado satisfatório [15].

As diatômicas citadas possuem momento de dipolo superior ao valor crítico (1.65D), acima do qual as moléculas apresentam estados ligados com elétrons ou pósitrons [16]. Porém a molécula de água é uma exceção a essa regra e não aparenta possuir estados ligados com o e^+ apesar do seu momento de dipolo (aproximadamente 1.85D). Um estudo realizado em determinada classe de moléculas polares (compostas pelos elementos da família $7A$, carbono e hidrogênio) com o intuito de explicar as altas taxas de aniquilação esperadas para estes sistemas, descreve algumas observações realizadas através de um modelo teórico [17] que consiste na captura de um e^+, que por sua vez forma um estado ligado e tem sua energia absorvida, excitando um modo vibracional do composto. Surgem então as ressonâncias vibracionais de Feshbach, observadas no experimento, e ocorre a chamada aniquilação ressonante. Na molécula de H_2O, no entanto, não foram observadas as ressonâncias de Feshbach e, portanto, a molécula parece não apresentar um estado ligado com e^+. Por outro lado, a mudança nos modos de vibração no grupo de moléculas estudado [15] sugere uma forte interação do e^+ com o movimento molecular, indicando que os efeitos da relaxação da geometria são extremamente relevantes no entendimento dos mecanismos de ligação de e^+.

Observando a relação entre a aproximação do e^+ e as mudanças na geometria das moléculas, foi realizado um cálculo inédito para alterações conformacionais da molécula de água na presença de um e^+ [18]. Foi também constatado, notavelmente que, enquanto a aproximação entre um e^+ e as moléculas do grupo metil ocasiona um aumento no momento de dipolo, as mudanças decorrentes da aproximação entre e^+ e a molécula de água diminuem o momento de dipolo desta molécula, levando-o a um valor abaixo do valor crítico e impossibilitando, portanto, a formação de estados

ligados.

Expostas as utilidades práticas e recentes movimentações relativas ao estudo da antimatéria, este trabalho pretende desenvolver, através de um método aplicável ao pósitron, detalhamentos e previsões sobre a interação desta partícula com a matéria. Em especial, levando em consideração o fato do corpo humano ser composto majoritariamente por moléculas de água, uma atenção especial será dada à interação com esta molécula, vista a notável difusão do uso de pósitrons na medicina. Estudos preliminares e testes foram realizados aplicando a metodologia ao Hidreto de Lítio, obtendo resultados coerentes com a literatura [19] [20], o que respalda o desenvolvimento do estudo de sistemas de maior complexidade. Os capítulos estão organizados de modo que, no Capítulo 2 foram aprofundados os conceitos de Positrônio e Água Positrônica. No Capítulo 3, é explicada a metodologia para a correção da massa nuclear finita e outras ferramentas utilizadas. O Capítulo 4 descreve a substituição isotópica e expõe resultados de testes preliminares, enquanto o Capítulo 5 expõe os resultados deste trabalho. Finalmente, o capítulo 6 mostra as conclusões e perspectivas.

Capítulo 2

Água Positrônica

2.1 O Pósitron

Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984) propôs, por volta de 1928, o estudo dos efeitos sobre um elétron que se move em um campo eletromagnético, utilizando as teorias quântica e relativística simultaneamente, sem fazer hipótese alguma quanto às energias possíveis e levando em consideração todas as soluções obtidas. A ideia revolucionária de Dirac, já circulava no meio científico, e foi publicada em seu artigo de 1930 [2], contendo o seguinte raciocínio (tradução livre):

> *"O elétron com energia negativa se move em um campo externo como se carregasse uma carga positiva. Este resultado pode levar à errônea relacão entre o elétron de energia negativa e o próton ou o núcleo de hidrogênio. Não se pode, entretanto, assumir que o elétron de energia negativa seja um próton, isso levaria aos seguintes paradoxos:*
>
> 1. *A transição de um elétron de um estado de energia positiva para um estado de energia negativa deveria ser interpretada como uma transição de um elétron para um próton, o que violaria a lei da conservação da carga elétrica.*
> 2. *Embora um elétron com energia negativa mova-se num campo externo como se tivesse carga positiva, como pode-se constatar facilmente de uma consideração de conservação do momento, o campo que ele produz deve ser tal como se ele tivesse carga negativa, por exemplo, o elétron de energia negativa repelirá um elétron ordinário de energia positiva mesmo que ele próprio seja atraído pelo elétron de energia positiva.*
> 3. *Quanto mais rápido o elétron de energia negativa se mover, menos energia ele terá e precisará absorver energia para estar em repouso. Nenhuma partícula dessa natureza foi observada."*

O impacto das ideias de Dirac gerou uma enorme repercusão. Em julho de 1928, após uma conferência onde foi exposta a previsão de que um elétron livre poderia ter

energia negativa, Heisenberg expressa suas perturbações em uma carta a Bohr [21]: *"Essa situação é bastante absurda e por conta disso, quase num ato de desespero, tomei um outro campo (magnetismo)"*. E um mês depois, em uma carta para Pauli [22]: *"O capítulo mais triste da história da física moderna é e continua sendo a teoria de Dirac"*.

A argumentação perturbadora do artigo, conduzia às seguintes conclusões e interpretações:

- Existem estados de energia total negativa para o e^-. Dirac considerou esses estados possíveis e, pelo princípio de Pauli, eles estariam completamente preenchidos, sendo portanto, usualmente, não observáveis. Esse conjunto de estados ficou conhecido como *mar de elétrons de Dirac*.

- Uma perturbação desses estados pode trazer um elétron para um estado de energia total positiva (fazendo com que ele seja observável) e deixando um "buraco"no estado anterior. Esse buraco comporta-se como um antielétron.

- Inevitavelmente, um elétron voltará a ocupar o buraco (gerando o par elétron-buraco) que hoje chamamos de pósitron, dando origem ao fenômeno chamado aniquilação de pares, do qual se originam dois fótons de energias de, pelo menos, 511 KeV [12].

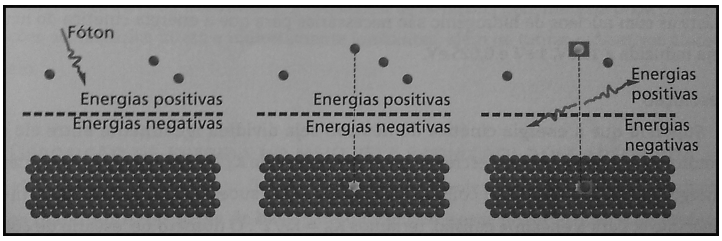


Figura 2.1: Representação pictórica do mar de elétrons de Dirac, seguida do par elétron-pósitron e da aniquilação. Fonte: Referência [12]

Pouco mais tarde, em 1932, durante um experimento de trajetórias de partículas de raios cósmicos, Carl David Anderson (1905-1991), descobriu uma partícula com massa igual à do elétron e carga positiva, a qual nomeou "pósitron" [23]. O experimento consistia em rastrear partículas que passavam por uma placa fina de chumbo imersa em uma câmara saturada com vapor e em um campo magnético perpendicular ao plano da imagem obtida [3]. O trabalho rendeu a Anderson o Prêmio Nobel em 1936, onde descreveu que as medições das ionizações específicas para partículas positivas ou negativas, indicavam que ambas deveriam possuir a mesma unidade de carga. As partículas de carga negativa foram imediatamente interpretadas como elétrons e as de carga positiva interpretadas, com alguma hesitação, como prótons já

que esta era a única partícula de carga positiva conhecida.

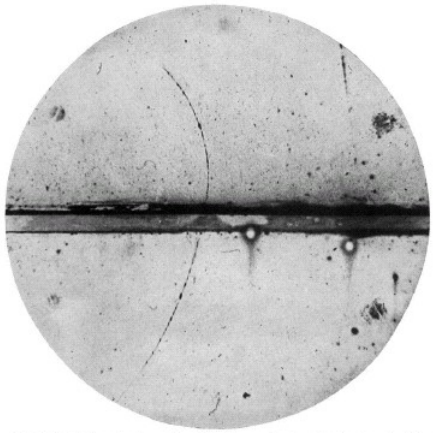


Figura 2.2: Imagem da trajetória do pósitron obtida pela câmara de Wilson no experimento de Anderson em 1932. Num experimento desse tipo, as partículas são identificadas pelas trajetórias (curvilíneas) observadas na fotografia. Fonte: Referência [3].

Entretanto, a ionização específica era extremamente pequena para ser atribuída a prótons. Tratava-se da primeira antipartícula descoberta, conferindo consistência à previsão teórica de Dirac [24].

O Prêmio Nobel foi conferido a Dirac [25] por sua teoria como um todo e não apenas pelo antielétron previsto e logo depois encontrado. Na prática, as partículas existem sempre aos pares com suas antipartículas. Dentre algumas regras de correspondência obedecidas pelos pares de matéria e antimatéria - energias iguais, massas iguais, cargas invertidas - o mais importante é que, quando entram em contato, a partícula e a antipartícula podem aniquilar-se e liberar a sua massa inteira em forma de energia [26]. Até mesmo as sem carga como o nêutron possuem o seu par. Os estudos agora precisam lidar com as dificuldades de observar esse “antiuniverso” e com todos os questionamentos a ele relacionados. Isso impulsiona o desenvolvimento tecnológico através de desafios como o aprisionamento de antipartículas - já que assim que se encontram com seus pares elas são aniquiladas - ou ainda a formação de átomos exóticos como o anti-hidrogênio e o positrônio. O anti-próton necessário para a formação do anti-hidrogênio só pode ser produzido em grandes aceleradores como CERN (Europeu) e Fermilab (Norte-Americano), enquanto o póstiron, 2 mil vezes mais leve, pode ser produzido por fontes radioativas naturais, enriquecidas ou produzidas [4]. O pósitron surge após um decaimento β^+, que ocorre quando um próton no nú-

cleo é convertido em um nêutron, um pósitron e um neutrino, sendo os dois últimos ejetados [12]. Dentre as fontes de pósitrons disponíveis, podemos citar o isótopo de sódio (^{22}Na) utilizado pela colaboração ALPHA (Antihydrogen Laser Physics Application) em suas pesquisas sobre a produção do anti-hidrogênio, enquanto a Medicina Nuclear utiliza, por exemplo, os isótopos do flúor (^{18}F) e do iodo (^{123}I) produzido, no Brasil, nos aceleradores do Instituto de Energia Nuclear (IEN) [27].

2.2 O Positrônio

Ao passar pela matéria, o pósitron perde energia em sucessivas colisões, até se combinar com um elétron formando um sistema ligado denominado positrônio (Ps), onde ambas as partículas giram em torno do centro de massa. A duração deste átomo exótico é de aproximadamente 10^{-10} segundos, antes da natural aniquilação do par [1].

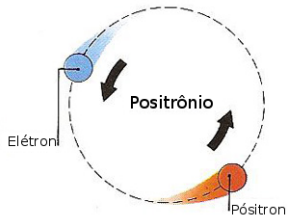


Figura 2.3: Representação de um positrônio: um elétron e um pósitron giram em torno de um mesmo centro. Adaptada de http://www.daviddarling.info

A idéia do Ps foi concebida por Arthur E. Ruark, em 1937. Em seu artigo de 1945 [28], ele explica que o espectro do positrônio deve possuir linhas e comprimentos de onda duas vezes maior do que as do hidrogênio e que a possibilidade de aniquilação dificultaria a detecção deste átomo. Desprezando momentaneamente a aniquilação, o raio atômico deveria ser duas vezes o raio do hidrogênio e as funções de onda aproximadas seriam as mesmas do hidrogênio com o raio de Bohr dobrado. Para o hidrogênio, o momento magnético do próton poderia ser negligenciado porque sua influência sobre o espectro é muito pequena. Já para a estrutura fina do positrônio, os spins das duas partículas deveriam ser considerados, havendo estado singleto e tripleto.

Ruark sugere ainda que o experimento para a obtenção do espectro deveria consistir em uma fonte intensa de pósitrons passando por um gás com baixo número atômico, preferencialmente o hélio. Para aumentar a intensidade do espectro, uma alternativa seria o aumento da pressão. Se a intensidade absoluta fosse suficiente,

Tabela 2.1: Comparação entre algumas propriedades para o **Ps** e o **H**. Fonte: [29]

Propriedades	**Ps**	**H**
Massa Atômica (u.m.a)	0,00110	1,0080
Massa Reduzida	1/2	0,99946
Raio de Bohr (nm)	0,106	0,053
Carga	0	0
Potencial de Ionização (eV)	6,803	13,598
Afinidade eletrônica (eV)	0,2	0,75
Magnetismo	Diamagnético	Paramagnético

permaneceria a questão dos espectros contínuos dos átomos de gás serem mais intensos do que as radiações procuradas. Num outro tipo de ensaio, poderia ser examinado o espectro modificado produzido por um líquido ou sólido, mas a radiação de Cherenkov introduziria uma complicação. A confirmação experimental da existência do positrônio foi feita por Martin Deutsch em 1951 [30].

Como previsto por Ruark, o Ps pode ser formado nos estados singleto, no caso de spins antiparalelos ($^1S_0$) ou tripleto no caso de spins paralelos ($^3S_0$) e são denominados *para*-positrônio (p-Ps) e *orto*-positrônio (o-Ps) respectivamente.

A multiplicidade (2S+1) define o peso estatístico de cada estado. Como o estado tripleto possui três possíveis números quânticos magnéticos (m_l=+1,0,-1) enquanto o singleto possui apenas um (m_l=0), a probabilidade de formação do o-Ps é três vezes maior do que a do p-Ps e os respectivos tempos de vida no vácuo são de 142 ns e 0,125 ns [29].

2.3 A Água Positrônica

A água positrônica (Ps_2O) é uma molécula com um átomo de oxigênio ligado a dois positrônios (Ps) no lugar dos dois átomos de hidrogênio. Sua existência foi prevista por David Schrader (Marquette University) [31].

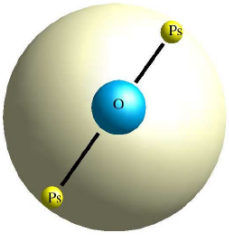


Figura 2.4: Desenho da possível configuração da molécula de água positrônica. Fonte: [32]

Esta molécula é um excelente cenário para a exploração de interações eletromagéticas em trios de partículas carregadas. Essas interações são muito raras em um átomo ou molécula comum, visto que todas as partículas carregadas fora do núcleo são elétrons que se repelem um ao outro. Aplicando a técnica de "Monte Carlo", foram testadas diversas configurações para os 10 elétrons e 2 pósitrons existentes na molécula de Ps_2O e sua energia estimada é de 1.27 eV. Essa energia é menor do que a dos sistemas dissociados Ps + PsO, o que sugere a possibilidade de formação de uma molécula estável de água positrônica, embora as ligações químicas sejam 4 vezes mais fracas do que as da molécula de água comum. O modelo prevê que o tempo de vida da molécula seria de 220 nanosegundos, porém, para construi-la experimentalmente, seriam necessárias fontes de pósitrons de maior concentração do que as disponíveis até o momento [33].

Neste trabalho, empregaremos uma metodologia que permite simular uma configuração da hipotética molécula de água positrônica, através da diminuição da massa do hidrogênio da molécula de água até que ela se torne equivalente à massa do pósitron, ou seja, reduzindo a massa do próton proveniente do átomo de hidrogênio até a dimensão de massa do elétron, chegamos a uma partícula com carga positiva e com a massa do elétron, de modo que, podemos tratar o átomo como um positrônio. Como esta metodologia não despreza a massa do núcleo, tratamos o pósitron como um núcleo leve e analisamos os efeitos decorrentes da interação com o com elétron ou com outros átomos.

Capítulo 3

Metodologia

A descrição da metodologia utilizada neste trabalho será baseada no segundo capíulo da tese de D. Assafrão [8], nos livros “Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular” [35], “Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional” [36], ”Quantum Mechanics: Concepts and Applications” [37] e na monografia de conclusão de curso de I. Capucho [38].

3.1 Correção de Massa Nuclear Finita

A equação de Schroedinger independente do tempo para uma molécula diatômica composta por n elétrons é escrita como:

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

onde H é o operador Hamiltoniano não relativístico, $\Psi(\vec{r},\vec{R})$ é a função de onda total do sistema, $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_n)$ e $\vec{R}$ são as coordenads dos n elétrons e dos núcleos, respectivamente. Essa equação não pode ser resolvida analíticamente, portanto é necessário utilizar uma aproximação. A aproximação de Born-Openheimer, por exemplo, consiste na separação dos movimentos eletrônicos e nucleares em dois Hamiltonianos distintos e é um caso particular de aproximação adiabática[1]. Tal separação é possível quando se leva em conta a diferença nas ordens de grandeza entre a massa do núcleo e a dos elétrons. A massa do núcleo é considerada “infinitamente” maior, sendo possível tratá-lo como um sistema de massa infinita e, consequentemente, energia cinética nula. Contudo, essa apresentação é inadequada para sistemas de massa finita - como um positrônio, por exemplo - e portanto, faremos uso do modelo de Correção de Massa Nuclear Finita (FNMC), que é uma generalização da aproximação Born-Openheimer.

[1] Os elétrons se adaptam instantâneamente ao movimento dos núcleos.

3.1.1 A Teoria de Born-Huang

A partir daqui, os índices minúsculos farão referência às propriedades dos elétrons, e os maiúsculos às dos núcleos.

O termo H presente na equação de Schroedinger (eq. 3.1) é o operador Hamiltoninano que pode ser escrito, nas coordenadas do laboratório como:

$$H = -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \frac{\nabla_B^2}{2M_B} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^{n} \frac{Z_B}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|}$$

$$+ \sum_{i=1}^{n} \sum_{j<i}^{n} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \tag{3.2}$$

Os dois primeiros termos da equação (3.2) representam as energias cinéticas dos núcleos A e B e o terceiro termo, a energia cinética dos elétrons. Os quatro últimos termos representam a atração elétron-núcleo e as repulsões elétron-elétron, núcleo-núcleo. O operador H pode ser dividido em dois operadores menores, um representando a energia cinética dos núcleos (T_N) e outro representando as interações eletrônicas e a repulsão nuclear (H_{ele}):

$$H = T_N + H_{ele} \tag{3.3}$$

A função de onda total $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ pode ser escrita como produto de duas funções que dependem parametricamente das coordenadas nucleares[2]:

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

onde as funções nucleares χ_l são os coeficientes de expansão. A mudança do sistema de coordenadas do laboratório para o centro da molécula simplifica o cálculo. Com a parametrização abandona-se as coordenadas[3] $\vec{r}$ e $\vec{R}$ adotando a coordenada $\vec{R}_{CM}$ referente ao centro de massa dos núcleos. tornando possível reescrever o operador como:

$$H_{mol} = -\frac{\nabla_R^2}{2\mu_A B} - \sum_{i,j} \frac{\vec{\nabla}_i . \vec{\nabla}_j}{2M} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2} + V \tag{3.5}$$

Aqui, M é a massa total do sistema, μ_{AB} é a massa reduzida dos núcleos, ∇_R é o operador laplaciano nas coordenadas do centro de massa e $V = V_{Ne} + V_{el} + \frac{Z_A Z_B}{R}$

[2]Os termos parametrizados estão sinalizados por linhas.

[3]Aqui, $\vec{r}$ é a distância entre os dois núcleos e $\vec{R}$, por sua vez dá as coordenadas do centro de massa.

envolve os termos de atração e repulsão coulombiana para núcleos e elétrons[4].

Substituindo a função de onda escrita na equação (3.4) e o hamiltoniano de (3.5) na equação de Schroedinger (3.1), obtemos:

$$-\frac{1}{2\mu_{AB}}\sum_l \nabla_R^2\chi_l\phi_l - \sum_{i,j}\frac{\vec{\nabla}_i\vec{\nabla}_j\chi_l\phi_l}{2M} - \sum_{i=1}^{n}\frac{\nabla_i^2\chi_l\phi_l}{2} + V\chi_l\phi_l = E\sum_l \chi_l\phi_l. \tag{3.6}$$

O laplaciano do produto de duas funções pode ser escrito como:

$$\nabla_R^2\chi\phi = \phi\nabla_R^2\chi + \chi\nabla_R^2\phi + 2\vec{\nabla}_R\phi\vec{\nabla}_R\chi, \tag{3.7}$$

o que, aplicado à expressão (3.6) resulta em:

$$-\frac{1}{2\mu_{AB}}\sum_l\Big\{\phi\nabla_R^2\chi + \chi\nabla_R^2\phi + 2\vec{\nabla}_R\phi\vec{\nabla}_R\chi\Big\} - \sum_{i,j}\frac{\vec{\nabla}_i\vec{\nabla}_j\chi_l\phi_l}{2M} - \sum_{i=1}^{n}\frac{\nabla_i^2\chi_l\phi_l}{2} + V\chi_l\phi_l$$

$$= E\sum_l \chi_l\phi_l. \tag{3.8}$$

Multiplicando por ϕ^* à esquerda e integrando sobre as coordenadas eletrônicas chegamos a:

$$-\frac{1}{2\mu_{AB}}\sum_l\Big\{\langle\phi_k|\phi_l\rangle\nabla_R^2\chi + \langle\phi_k|\nabla_R^2|\phi_l\rangle\chi_l + 2\langle\phi_k|\vec{\nabla}_R|\phi_l\rangle(\vec{\nabla}_R\chi_l)\Big\}$$

$$-\sum_{i,j}\frac{\langle\phi_k|\vec{\nabla}_i\vec{\nabla}_j|\rangle\phi_l\chi_l}{2M} - \sum_{i=1}^{n}\frac{\langle\phi_k|\nabla_i^2|\rangle\phi_l\chi_l}{2M} + \langle\phi_k|V|\phi_l\rangle\chi_l$$

$$= E\sum_l \chi_l\langle\phi_k|\phi_l\rangle, \tag{3.9}$$

e fazendo uso da ortogonalidade entre as bases de funções eletrônicas[5], temos:

$$\Bigg\{-\frac{1}{2\mu_{AB}}\Big[\nabla_R^2 + (\nabla_R^2)_{kk} + 2(\vec{\nabla}_R^2)_{kk}\vec{\nabla}_R\Big] - \Big[\sum_{i,j}\frac{\vec{\nabla}_i\vec{\nabla}_j}{2M}\Big]_{kk} - \Big[\sum_i\frac{\nabla_i^2}{2}\Big]_{kk} + V_{kk} - E\Bigg\}\chi_k =$$

$$\sum_{l\neq k}\Bigg\{\frac{1}{2\mu_{AB}}\Big[(\nabla_R^2)_{kl} + 2(\vec{\nabla}_R^2)_{kl}\vec{\nabla}_R\Big] - \Big[\sum_{i,j}\frac{\vec{\nabla}_i\vec{\nabla}_j}{2M}\Big]_{kl} - \Big[\sum_i\frac{\nabla_i^2}{2}\Big]_{kl} + V_{kl} - \Bigg\}\chi_l. \tag{3.10}$$

[4] O segundo termo do lado direito mistura operadores eletrônicos e a massa nuclear total e é conhecido como **termo de polarização de massa.**

[5] $\langle\phi_k|\phi_l\rangle = \delta_{kl}$.

Agrupando os termos da equação acima, é possível reescrevê-la como:

$$\left\{-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_{AB}} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk}\vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} + H_{kk} - E\right\}\chi_k = \sum_{l\neq k}\left\{\frac{(\vec{\nabla}_R)_{kl}\vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} - H_{kl}\right\}\chi_l. \tag{3.11}$$

A solução exata dessas equações forneceria as funções nucleares e as energias totais de cada estado molecular. Para tanto, faz-se necessária a escolha de um hamiltoniano eletrônico que torne a solução possível.
Considerando os estados eletrônicos como completamente desacoplados, ou seja tomando a somatória da equação (3.4) sobre apenas um termo, vale a consequência imediata da anulação dos termos de acoplamento, ou:

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

que equivale à equação de Schroedinger para uma partícula de massa μ_{AB} se movendo sob um potencial:

$$U_k(R) = H_{kk} - \frac{(\vec{\nabla}_R)_{kk}.\vec{\nabla}_R}{\mu_{AB}} \tag{3.13}$$

com

$$H_{kk} = -\frac{(\nabla_R^2)_{kk}}{2\mu_{AB}} - \sum_{i,j}\frac{(\vec{\nabla}_i.\vec{\nabla}_j)_{kk}}{2M} - \frac{(\sum_i \nabla_i^2)_{kk}}{2} + V_{kk}. \tag{3.14}$$

As ϕ_k formam uma base ortogonal e o segundo termo do potencial acima é nulo, de modo que:

$$U_k k(R) = H_{kk}(R) \tag{3.15}$$

O hamiltoniano acima pode ser composto por uma parte eletrônica e uma outra cinética, a depender da escolha do que seria o hamiltoniano eletrônico H_{el}. Para tanto é necessário escolher uma base, o que leva a diferentes aproximações adiabáticas, sendo a mais usual dentre elas a consideração do núcleo como detentor de uma massa infinita - a aproximação Born-Oppenheimer:

$$H_BO = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + V \tag{3.16}$$

que desconsidera os termos que envolvem as massas nucleares. Para que elas possam ser consideradas, existe a Correção Diagonal de Born-Openheimer (DBOC),

dada por:

$$DBOC(\vec{R}) = \Big(-\frac{\nabla_R^2}{2\mu_A B} - \sum_i \frac{\nabla_i^2}{2M} - \sum_{i\neq j} \frac{\vec{\nabla}_i.\vec{\nabla}_j}{2M}\Big) \tag{3.17}$$

na qual os efeitos da correção adiabática são inseridos apenas depois de montadas as superfícies de energia potencial. As funções eletrônicas não carregam informações sobre o movimento nuclear.

3.1.2 A Correção para Sistemas com Massa Nuclear Finita

O Hamiltoniano utilizado neste trabalho introduz os efeitos da correção na função eletrônica e melhora a aproximação através de uma abordagem na qual o Hamiltoniano total é transformado em uma forma puramente eletrônica, incluindo o termo que depende das massas nucleares:

$$H_lab = -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_i^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V_{mol} = -\sum_A^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + H_{BO} \tag{3.18}$$

Nas coordenadas da molécula, assumindo que podemos eliminar o movimento do centro de massa de cada átomo separadamente fazendo:

$$\vec{\nabla}_A = -\sum_i^{n_A} \vec{\nabla}_i \quad ; \quad \nabla_A^2 \cong -\sum_i^{n_A} \nabla_i^2 \tag{3.19}$$

temos que a FNMC é então baseada numa Hamiltoniana eletrônica [39] dada por:

$$H_{ele} = \sum_A^M \Big(-\sum_1^n P_A \frac{\nabla_i^2}{2} M_A P_A\Big) - \sum_1^n \frac{\nabla_i^2}{2} + V \tag{3.20}$$

em unidades atômicas. Na expressão, M_A representa a massa dos núcleos (inclusive se ele for um e^+); $P_A = |\varphi_A\rangle\langle\varphi_A|$ projeta sobre os espaço das funções de onda $|\varphi_A\rangle$ centradas no núcleo A e V incorpora os termos de atração e repulsão. Se tratamos o e^+ como núcleo A, ou seja, cada elétron num orbital centrado em e^+, o primeiro termo passa a ser relevante nos cálculos, pois a massa do núcleo é idêntica a massa dos elétrons. Este termo é responsável tanto pela correção adiabática da superfície de energia potencial quanto pela quebra de simetria que responsável pelos efeitos isotópicos. A forma da equação (3.20) torna fácil a sua implementação computacional.

As funções de onda eletrônicas são obtidas de:

$$E_{ele}(R) = \frac{\langle\varphi_A|H_{ele}|\varphi_A\rangle}{\langle\varphi_A|\varphi_A\rangle} \tag{3.21}$$

Essa equação evidencia como a energia e as funções de onda eletrônicas são corrigidas. Isso permite a obtenção dos efeitos isotópicos sobre propriedades moleculares, como o momento de dipolo. A superfície de energia potencial (SEP) é obtida através de $U_{SEP}(R) = E_{ele}(R) + V_A$, onde V_A se refere a repulsão nuclear. Com essas superfícies é possível encontrar propriedades tais como a energia de dissociação, energia de equilíbrio e polarizibilidade.

O modelo FNMC (*Finite Nuclear Mass Correction*) pode ser aplicado a métodos de cálculo molecular que fazem uso da Combinação Linear de Orbitais Atômicos como, por exemplo, o Método de Hartree Fock (HF) e os métodos que incluem correlação eletrônica, tais como Método de Interação de Configurações (CI), o Método de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), podendo ser implementado com o programa ISOTOPE [40] em qualquer código computacional de estrutura eletrônica.

Os cálculos das SEP's são implementados através de um código derivado do original utilizado pelo software livre GAMESS para cálculos *ab initio* em química quântica molecular, enquanto os autovalores de energia são encontrados como no método FGH (*Fourier Grid Hamiltonian*) [33] que requer a avaliação do potencial em alguns pontos e retorna a amplitude das autofunções nesses pontos.

3.2 Teoria de Perturbação

Concebida por Schroedinger em 1926 com o intuito de explicar o chamado *Efeito Stark*, a teoria de perturbação descreve a energia do sistema através de um hamiltoniano composto por uma parte cujos autovalores e auto-estados são conhecidos, acrescida de uma outra que descreve efetivamente a perturbação desse sistema inicial:

$$H = H_0 + V, \tag{3.22}$$

onde H_0 é o hamiloniano de um sistema inicial conhecido e V descreve a perturbação sofrida por este sistema. Admite-se que a perturbação seja pequena, no sentido de que a solução exata não seja muito diferente da solução perturbada. A energia do sistema perturbado é expressa como uma soma de infinitas contribuições - chamadas ordem de perturbação - envolvendo V. Como a perturbação é pequena, é esperado que a soma das perturbações seja convergente, de forma que apenas as conribuições de menor ordem sejam relevantes. Por não ser um método variacional, a teoria de perturbação pode, a princípio conduzir a resultados com energias mais baixas do que

a energia exata, mas processos físicos dependem de diferenças de energia e, além disso, o método apresenta a vantagem de que a energia obtida varia corretamente com o número de partículas.

3.2.1 Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schroedinger

A equação de Schroedinger:

$$H_0|\phi_i^0\rangle = E_i^0|\phi_i^0\rangle, \qquad i = 0, 1, 2, ... \tag{3.23}$$

pela Teoria de Perturbação de Rayleigh-Schroedinger é resolvida exatamente.

A fim de sistematizar a ordem de perturbação, a equação (3.22) é usualmente escrita como:

$$H = H_0 + \lambda V, \tag{3.24}$$

de modo que, quando $\lambda = 0$, a equação assume a forma (3.22). Por hipótese,

$$E_0 = E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + ... \tag{3.25}$$

e

$$|\psi_0\rangle = |\psi_0^0\rangle + \lambda|\psi_0^1\rangle + \lambda^2|\psi_0^2\rangle + ... \tag{3.26}$$

A teoria tem por objetivo expressar energia e autofunção exatas em termos de parcelas que dependam dos elementos da matriz de perturbação V na base $|\phi_i^{(0)}\rangle$. Calcula-se então as correções de primeira ordem $E_0^{(1)}$ e $\psi_o^{(1)}$, de segunda ordem $E_0^{(2)}$ e $\psi_o^{(2)}$, e assim sucessivamente, de modo que, retomando a equação de autovalor e utilizando $\psi_0^{(0)}\rangle = |\phi_0^{(0)}\rangle$, é possível obter:

$$(H_0 + \lambda V)(|\phi_n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi_n(2)\rangle + ...) =$$

$$(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ...(|\phi_n\rangle + \lambda|\psi_n^{(1)} + \lambda^2|\psi_n^(2) + ...) \tag{3.27}$$

E agrupando os termos de mesma ordem, obtemos:

- Para ordem zero em λ:

$$H_0|\phi_n\rangle = E_n(0)|\phi_n\rangle, \tag{3.28}$$

- Para primeira ordem em λ:

$$H_0|\psi_n^{(1)}\rangle + V|\phi_n^{(1)} = E_n^{(0)}|\psi_n(1)\rangle + |\phi_n\rangle \tag{3.29}$$

- Para segunda ordem em λ:

$$H_0|\psi_n^{(2)}\rangle + V|\psi_n^{(1)} = E_n^{(0)}|\psi_n^{(2)}\rangle + E_n^{(1)}|\psi_n^{(1)}\rangle + E_n^{(2)}|\phi_n\rangle \tag{3.30}$$

ou de modo geral:

$$(H_0 - E_0^{(0)})|\psi_0^{(n)}\rangle + (V - E_0^{(1)}|\psi_0^{(n-1)} + ... - E_0^{(n)}|\phi_0^{(0)}\rangle = 0. \tag{3.31}$$

Contudo, como escritas acima, as equações não determinam as funções $\psi_0^{(n)}$ unívocamente - qualquer função que seja equivalente à soma de $|\psi_n(n)\rangle$ e $k|\phi_0^{(0)}\rangle$ também é solução, para qualquer k, ou seja, se acrescentarmos qualquer múltiplo da função de onda não perturbada a qualquer $|\psi_n(n)\rangle$ temos uma nova solução, de modo que as soluções para às equações acima são infinitas. Para fixar uma solução, é conveniente utilizar uma normalização intermediária. Para tanto, devemos observar que correções de qualquer ordem são ortogonais à função de estado não perturbada $|\phi_0^{(0)}\rangle$, mas não necessariamente ortogonais entre si. Estabelecida esta condição, a normalização intermediária é:

$$\langle\phi_0^{(0)}|\psi_0\rangle = 1 \tag{3.32}$$

que utilizada em conjunto com $\langle\phi_0^{(0)}|$ multiplicada à direita, fornece os resultados:

$$E_0^{(1)} = \langle\phi_0^{(0)}|V|\phi_0^{(0)}\rangle \tag{3.33}$$

$$E_0^{(2)} = \langle\phi_0^{(0)}|V|\psi_0^{(1)}\rangle \tag{3.34}$$

$$E_0^{(3)} = \langle\phi_0^{(0)}|V|\psi_0^{(2)}\rangle \tag{3.35}$$

$$\vdots$$

$$E_0^{(n)} = \langle\phi_0^{(0)}|V|\psi_0^{(n-1)}\rangle \tag{3.36}$$

3.2.2 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset

Baseada na teoria de Rayleigh-Schroedinger, a teoria de Møller-Plesset é usualmente utilizada na resolução de problemas de perturbação de muitos corpos, sendo

comumente chamada de teoria de perturbação de Møller-Plesset (MPPT). Nesta teoria o hamiltoniano não perturbado é a soma de operadores de Fock,

$$H_0 = \sum_{\mu=1}^{N} F(\mu) = \sum_{\mu=1}^{N} \Big\{ h(\mu) + \sum_{\mu=1}^{N} [J_j(\mu) - K_j(\mu)] \Big\}, \tag{3.37}$$

enquanto a perturbação é obtida por:

$$V = H - H_0 = \sum_{\mu=1}^{N} \Big\{ \sum_{(\nu>\mu} \frac{1}{r_\mu \nu} + \sum_{\mu=1}^{N} [J_j(\mu) - K_j(\mu)] \Big\} =$$

$$\sum_{\mu=1}^{N} \Big\{ \sum_{(\nu>\mu} \frac{1}{r_\mu \nu} - V^{HF}(\mu) \Big\}, \tag{3.38}$$

com V^{HF} sendo o operador de Hartree-Fock:

$$V^{HF}(\mu) = \sum_j \langle j || j \rangle = \sum_j [J_j(\mu) - K_j(\mu)] \tag{3.39}$$

A hamiltoniana não perturbada, possui uma função de onda Φ_0 do estado de referência, que é autoestado de H_0 com autovalor $E_0^{(0)}$ dado pela soma das energias dos orbitais de todos os spin-orbitais $|\psi_a^{(\mu)}\rangle$ ocupados:

$$H_o|\Phi_o\rangle = \sum_{\mu=1}^{N} F(\mu)|\psi_1^{(1)}, \psi_2^{(2)}, ..., \psi_N^{(N)}\rangle^A =$$

$$(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + ... + \varepsilon_n)|\psi_1^{(1)}, \psi_2^{(2)}, ..., \psi_N^{(N)}\rangle^A = \sum_{a=1}^{N} \varepsilon_a |\Phi_0\rangle = E_0^{(0)}|\Phi_0\rangle \tag{3.40}$$

A base de soluções não perturbadas $\{|\phi_i^{(0)}\}$ é formada pela função de referência de Hartree-Fock e pelas excitações $|\Phi_a^r\rangle, \Phi_{ab}^{rs}, ..., \Phi_{ab...}^{rs...}$. Isso, aplicado à teoria de Rayleigh-Schroedinger, possibilita o cálculo de várias correções para um sistema multieletrônico. A correção de primeira ordem, por exemplo, seria:

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0^{(0)} | V | \Phi_0^{(0)} \rangle \tag{3.41}$$

Utilizando as regras de Condon-Slater[6] para o operador de duas partículas e o operador de uma partícula, é possível observar que a energia é a mesma obtida pelo método Hartree-Fock, e a correção só se apresenta a partir da segunda ordem.

[6] As regras de Condon-Slater podem ser encontradas na referência [35]

3.2.3 A Correção de Segunda Ordem

A correção de segunda ordem para a energia pela Teoria de perturbação é dada por:

$$E_0^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \phi_0^{(0)} | V | \phi_n^{(0)} |^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}}. \tag{3.42}$$

No caso da partição de Møller-Plesset, é necessário o cálculo dos elementos de matriz envolvendo o estado de referência de Hartree-Fock e as excitações.
Para excitações simples, temos:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_a^{(r)} \rangle = \langle \Phi_0 | H | \Phi_a^{(r)} \rangle - \langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_a^{(r)} \rangle \tag{3.43}$$

Pelo teorema de Brillouin, o primeiro termo do lado direito é nulo e o segundo é dado por:

$$\langle \Phi_0 | H_0 | \Phi_a^{(r)} \rangle = \sum_j \varepsilon_j \langle \Phi_0 | V | \Phi_a^r \rangle, \tag{3.44}$$

de modo que:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_a^r \rangle = 0 \tag{3.45}$$

Já as excitações triplas ou superiores, a correção de Møller-Plesset requer a inclusão de excitações duplas. Como V contém apenas operadores de uma partícula ou duas partículas, temos:

$$\langle \Phi_0 | V | \Phi_{abc}^{rst} \rangle = \langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab...}^{rs...} \rangle = 0 \tag{3.46}$$

e a energia corrigida é:

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} \rangle}{E_0^{(0)} - E_{\substack{ab \\ rs}}^{(0)}}, \tag{3.47}$$

com:

$$E_0^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad \text{e} \quad E_{\substack{ab \\ rs}}^{(0)} = \sum_n \varepsilon_n \tag{3.48}$$

Usando as regras de Condon-Slater temos:

$$|\langle \Phi_0 | V | \Phi_{ab}^{rs} |^2 = |\varphi_a \varphi_b | \varphi_r \varphi_s \rangle|^2 = |\langle ab || rs \rangle|^2. \tag{3.49}$$

Assim,

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \tag{3.50}$$

Se notarmos que a soma é simétrica em a e b e em r e s, e que ela se anula em $a = b$ ou $r = s$, a expressão acima pode ser escrita como uma soma livre tal como:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} \frac{|\langle ab||rs\rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \tag{3.51}$$

conhecida como *forma de Brandow*, ou ainda, na forma:

$$E_0^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle ab|rs\rangle\langle rs|ab\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s} - \frac{1}{2} \sum_{abrs} \frac{\langle ab|sr\rangle\langle rs|ab\rangle}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_r - \varepsilon_s}, \tag{3.52}$$

conhecida como *forma de Goldstone*. As duas formas acima dão origem aos diagramas de Brandow e Goldstone[7], uteis para a construção de regras, ou vice-versa. São obtidos então diagramas *linked* e *unlinked*. Os termos da expansão da energia que dependem linearmente do número de partículas são denominados *linked* enquanto os que dependem de forma não-linear são *unlinked* e estão associados a termos físicos e não-físicos respectivamente. A teoria de Rayleigh-Schroedinger permite identificar termos linearmente dependentes do número de partículas e termos proporcionais a N^2, N^3, etc. Os termos que dependem linearmente são físicamente aceitáveis e os outros não[8]. É a existência desses termos não físicos e seu eventual não cancelamento que leva a teorias que não satisfazem a propriedade de extensividade[9]. A teoria MPPT, comumente chamada MBPT [10] considera apenas diagramas *linked* e é um método extensivo em qualquer nível, embora não seja variacional. Outro resultado importante é que apenas excitações duplas contribuem para segunda e terceira ordem.

3.3 As Contribuições Perturbativas em MPBT (2) e MP2

Neste trabalho, os cálculos relativos às moléculas de água, água mono e bideuterada e água positrônica foram realizados utilizando a MBPT(2) ou MP(2)[11] De acordo

[7] A descrição dos diagramas foge do escopo deste trabalho, mas pode ser encontrada na referência [36].

[8] Foi Goldstone quem demonstrou pela primeira vez que o cancelamento dos termos não-físicos ocorre em baixas ordens de correção. Brueckner demonstrou que o cancelamento ocorre em todas as ordens [36].

[9] As grandezas relacionadas ao sitema dependem do número de partículas e do volume.

[10] Do inglês *Many Body Perturbation Theory* ou Teoria de Perturbação de Muitos Corpos.

[11] Møller-Plesset 2.

com esta teoria, a energia de correlação é expandida numa série de perturbações:

$$E_{corr} = \sum_{k=2}^{\infty} E_k \tag{3.53}$$

onde E_1, E_2,... são correções de correlação em segunda ordem, terceira, e assim sucessivamente. Cada contribuição de ordem k pode ser particionada em um número finito de termos que podem ser geradas da função de referência. A correção de ordem n pode ser escrita como $E_n = \delta E_{corr}(n) = E_n^S + E_n^D + E_n^T + ...$ onde S, D e T se referem a substituições simples, duplas, triplas e etc. A contribuição da energia de correlação para $n = 2$ é dada por:

$$\delta E_{corr}(2) = E_2^D, \tag{3.54}$$

ou seja,

$$MP(2) = E_{HF} + E_2^D \tag{3.55}$$

pois em segunda ordem, apenas as substituições duplas contribuem.

No próximo capítulo, introduziremos a utilização da metodologia aqui descrita, aumetando gradualmente a complexidade dos sistemas.

Capítulo 4

Substituição Isotópica

Os isótopos são nuclídeos com igual número de prótons, mas número diferente de nêutrons. Tomando como exemplo o hidrogênio, são ditos seus isótopos o ^1H, com um próton no núcleo e perfazendo um total de 99,985% da ocorrência deste elemento na natureza, o ^2H, com um próton e um nêutron, denominado deutério e o ^3H chamado trítio ou trício, com um próton e dois nêutrons em seu núcleo. Os isótopos não podem ser separados quimicamente, uma vez que têm a mesma estrutura eletrônica e, portanto, sofrem as mesmas reações químicas. Entretanto, possuem massas diferentes e, quando necessário, podem ser separados em um processo de ultracentrifugação [12].

Com o intuito de testar a metodologia, foram realizados testes preliminares cujos resultados poderiam ser comparados com dados disponíveis na literatura. Os cálculos foram realizados para simulações com o hidreto de lítio (LiH), para seus análogos deuterados e para os efeitos decorrentes da aproximação de um pósitron.
Foram feitos cálculos das geometrias de equilíbrio e propriedades elétricas como momento de dipolo e resolvemos a equação nuclear para a obtenção dos níveis vibracionais. Os resultados são listados a seguir e podemos observar a excelente conformidade dos nossos resultados com dados disponíveis na literatura.

Curva de energia potencial (PEC) para os sistemas

Para a obtenção dos níveis vibracionais é importante que a PEC do sistema seja muito bem descrita. Por essa razão simulamos a PEC para os sistemas ^{7}LiH, ^{7}LiD, ^{6}LiH e ^{6}LiD com diferentes bases[1]. A figura a seguir mostra as curvas obtidas na nossa simulação. Vejam que a energia na dissociação possui diferentes valores para diferentes bases. Escolhemos a base que melhor descreve a energia de dissociação,

[1] Nesta simulação foram utilizadas as bases cc-pVDZ, cc-pVQZ e cc-pVTZ.

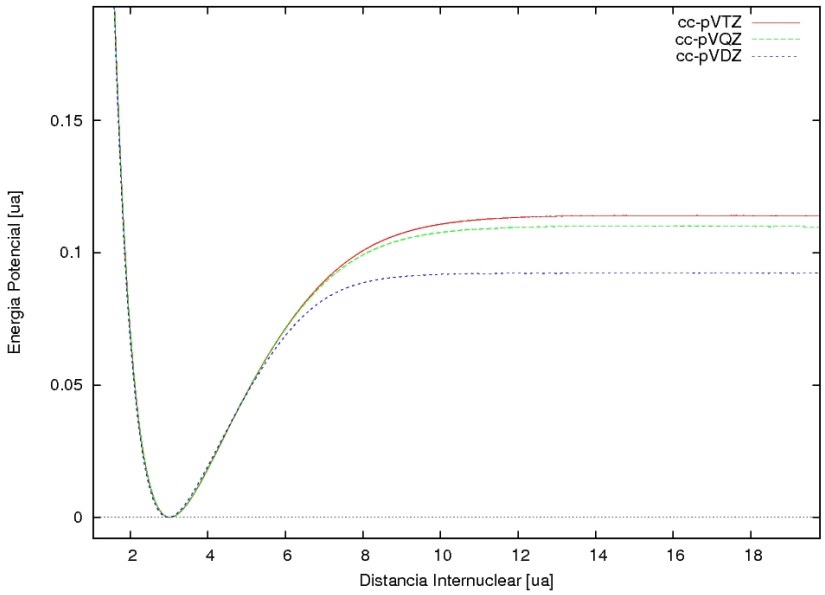


Figura 4.1: Curvas de energia potencial obtidas, em unidades atômicas, utilizando três diferentes bases para o ^{7}LiD.

uma vez que esta propriedade se mostra determinante no cálculo dos níveis vibracionais.

Comparação entre as energias de dissociação obtidas.

Tabela 4.1: Distância de Equilíbrio e Energias de Dissociação para o Hidreto de Lítio e seus análogos deuterados. As duas primeiras colunas são os resultados deste trabalho, enquanto a última mostra o resultado da referência [19].

Molécula	R_{eq}(u.a.)	D_e(cm^{-1})	D_e(cm^{-1}) [19]
^{7}LiH	3.0165	20154.6	20288.1
^{7}LiD	3.0211	20996.6	20294.0
^{6}LiH	2.9754	20252.1	20288.3
^{6}LiD	2.9814	20996.8	20294.2

Propriedades elétricas: Momento de dipolo

A tabela abaixo mostra o momento de dipolo calculado no mínimo da PEC para os sistemas ^{7}LiH e ^{7}LiD. Como se pode notar, nosso resultado (coluna 2) está muito próximo daquele obtido experimentalmente (coluna 3).

Tabela 4.2: Momentos de dipolo para o hidreto e deutereto de lítio.

Isótopos	μ Calculado	μ Experimental [41]
^{7}LiH	5.89	5.88
^{7}LiD	5.89	5.86

Momento de Dipolo Mediado (^{7}LiH) = 5.92

O momento de dipolo mediado é dado por:

$$\int_0^{20} \psi^*(x)\mu(x)\psi(x)dx \tag{4.1}$$

No nosso cálculo obtemos os autoestados para várias distâncias entre os átomos, bem como o momento de dipolo para cada um desses pontos. Visto que a nossa ψ é real, o momento de dipolo mediado foi obtido por:

$$\sum_{i=0}^{298} \psi_i^2(x)\mu_i(x). \tag{4.2}$$

Energias dos Níveis Vibracionais

Uma vez obtida a PEC podemos resolver a equação de Schrodinger nuclear e obter os autovalores e autofunções para este potencial. Neste cálculo utilizamos o método Hamiltoniano Grade de Fourier[2] [42], que consiste em avaliar o potencial apenas em alguns pontos, retornando diretamente a amplitude das autofunções nestes pontos. As figuras 4.2 e 4.3 mostram as autofunções obtidas para os dois estados de mais baixa energia para a molécula ^{7}LiH.

A tabela abaixo mostra o cálculo dos níveis vibracionais obtidos. Como se pode observar nossos resultados se comparam muito bem aos dados correspondentes na referência [19]. O pequeno desvio encontrado se deve ao fato de que o trabalho descrito na referência [19] inclui a diferença de massa nuclear dos isótopos de H e Li apenas na solução da equação nuclear enquanto nosso trabalho inclui esta correção ainda nas funções eletrônicas, o que torna o cálculo ainda mais preciso.

Tabela 4.3: Niveis Vibracionais dos Isótopos do hidreto de lítio, em Hartree. Na tabela são apresentados os nossos resultados acompanhados à direita pelo resultado obtido pela referência [19].

Nível	^{7}LiD	^{7}LiD [19]	^{6}LiH	^{6}LiH[19]	^{6}LiD	^{6}LiD[19]
1	1 237.87	1 029.62	1 421.39	1 374.24	1 247.64	1 048.07
3	3 296.30	3 012.57	4 151.28	3 985.81	3 342.22	3 065.10
5	5 236.69	4 896.40	6 674.58	6 420.76	5 314.59	4 979.44
7	7 068.57	6 683.88	9 012.04	8 684.91	7 174.81	6 793.97
9	8 799.65	8 377.30	11 176.94	10 781.96	8 930.87	8 511.09
11	10 435.20	9 978.28	13 175.71	12 712.54	10 588.19	10 132.46
13	11 978.40	11 487.64	15 008.53	14 472.53	12 149.96	11 658.83
15	13 430.70	12 905.04	16 668.07	16 049.64	13 617.35	13 089.68
17	14 791.20	14 228.51	18 135.91	17 417.89	14 989.45	14 422.62
19	16 057.20	15 453.65	19 375.74	18 527.94	16 262.71	15 652.54
21	17 222.50	16 572.50	20 322.22	19 293.34	17 430.07	16 770.23
23	18 276.60	17 571.81	20 872.61		18 479.38	17 760.33
25	19 202.60	18 430.44			19 391.05	18 598.37
29	20 553.30				20 667.13	(19 653.44)c

[2]Fourier Grid Hamiltonian (FGH).

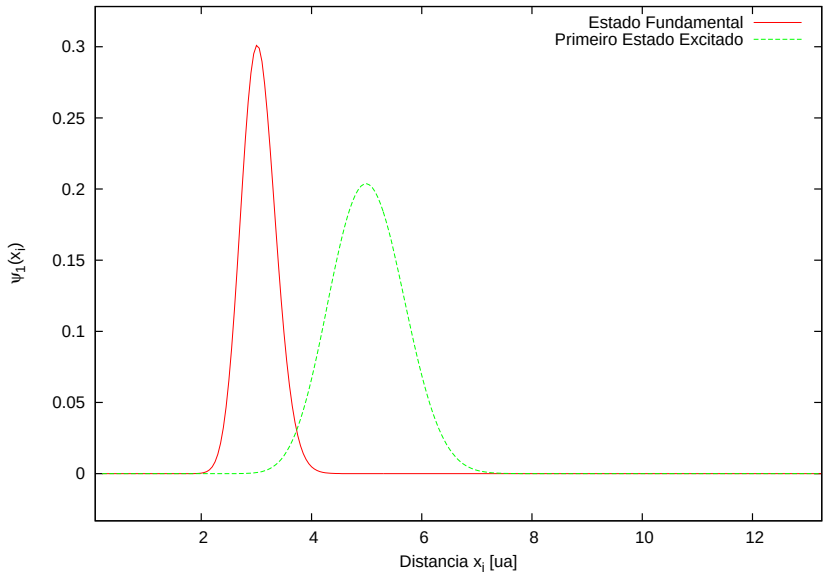


Figura 4.2: Autofunções do 1º nível vibracional para a molécula ^{7}LiH

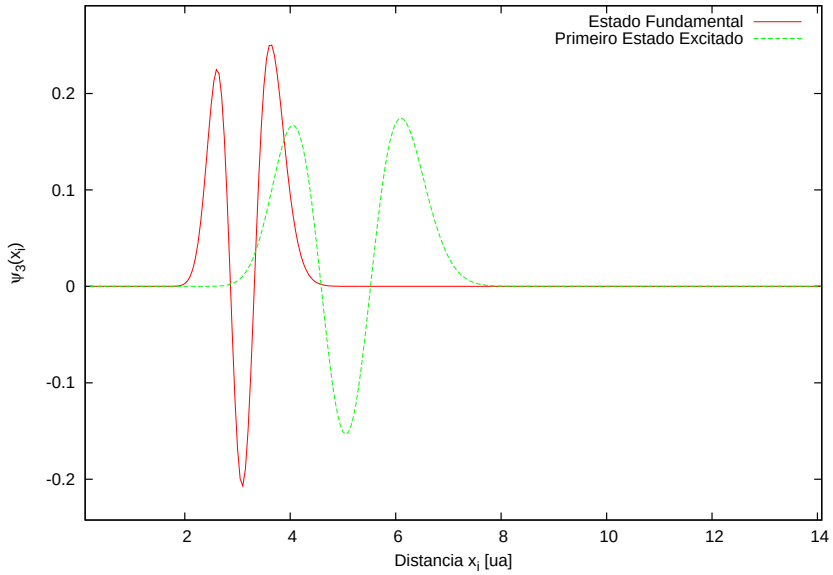


Figura 4.3: Autofunções do 3º nível vibracional para a molécula ^{7}LiH

Aproximação de um pósitron

Em nossa metodologia, o pósitron é considerado um núcleo leve, o que possibilita a aplicação da correção de massa nuclear finita. Os resultados acima ilustram a confiabililidade do método e respaldam a sua aplicação em sistemas de maior complexidade, tornando possível o início das simulações com o pósitron.

Ainda com a molécula de LiH, foi simulada a aproximação do pósitron em diferentes direções com relação ao centro de massa da molécula, como ilustrado na figura (4.4).

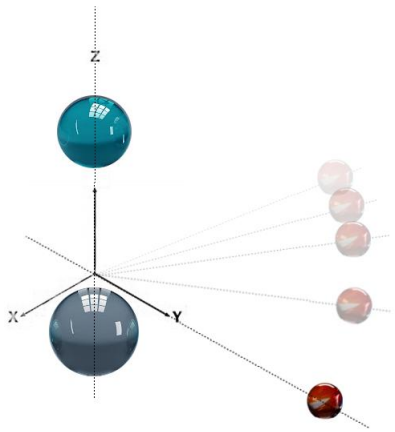


Figura 4.4: Ilustração da aproximação do pósitron por diferentes direções em relação ao centro de massa da molécula de LiH. A esfera vermelha representa o e^+, a esfera cinza o átomo de lítio e a azul o hidrogênio. A origem foi colocada no centro de massa da molécula e todas as aproximações simuladas para o pósitron foram feitas no plano YZ.

Através da simulação computacional da aproximação do e^+ na direção do centro de massa da molécula do hidreto de lítio com os núcleos fixos, foi traçada a curva de energia potencial do sistema, cujo menor valor identificado ocorreu quando o pósitron se encontrava a $1.7(u.a)$, como mostra a figura (4.5):

Foram obtidas também curvas de densidade e população decorrentes da aproximação do e^+, mostrados na figura (4.6). A parte (b) da figura (4.6) mostra que, nas proximidades do eixo que passa pelos núcleos do hidreto de lítio o hidrogênio arranca parte da nuvem eletrônica do lítio e o pósitron mantém sua população próxima do zero. No intervalo de 0 a 10(u.a.), é possível notar que o pósitron atrai parte da nuvem eletrônica, mas não atinge uma população igual a 1, o que indicaria a formação do positrônio.

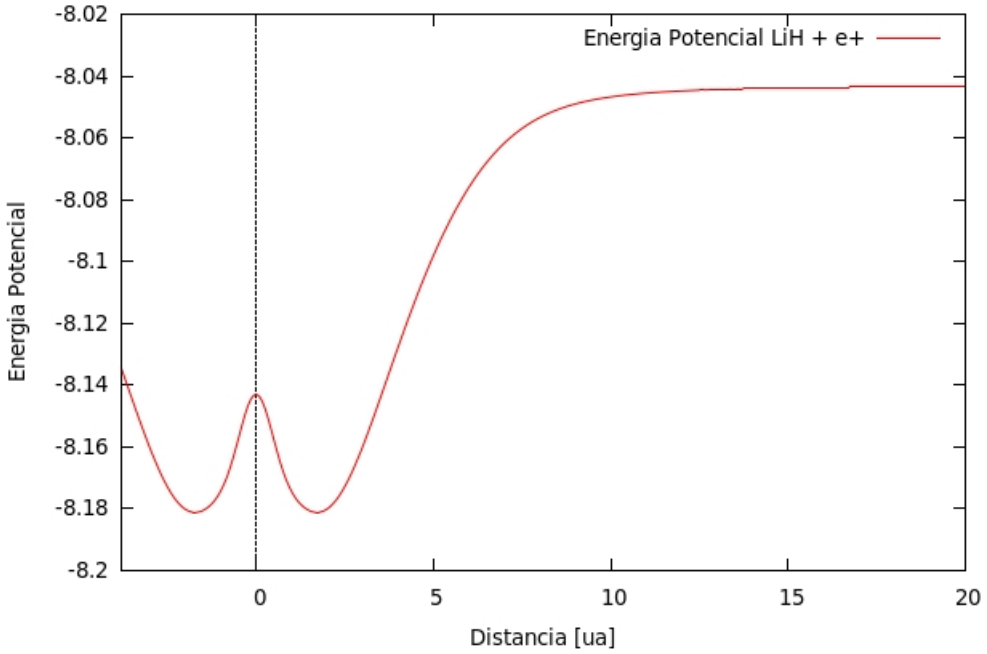
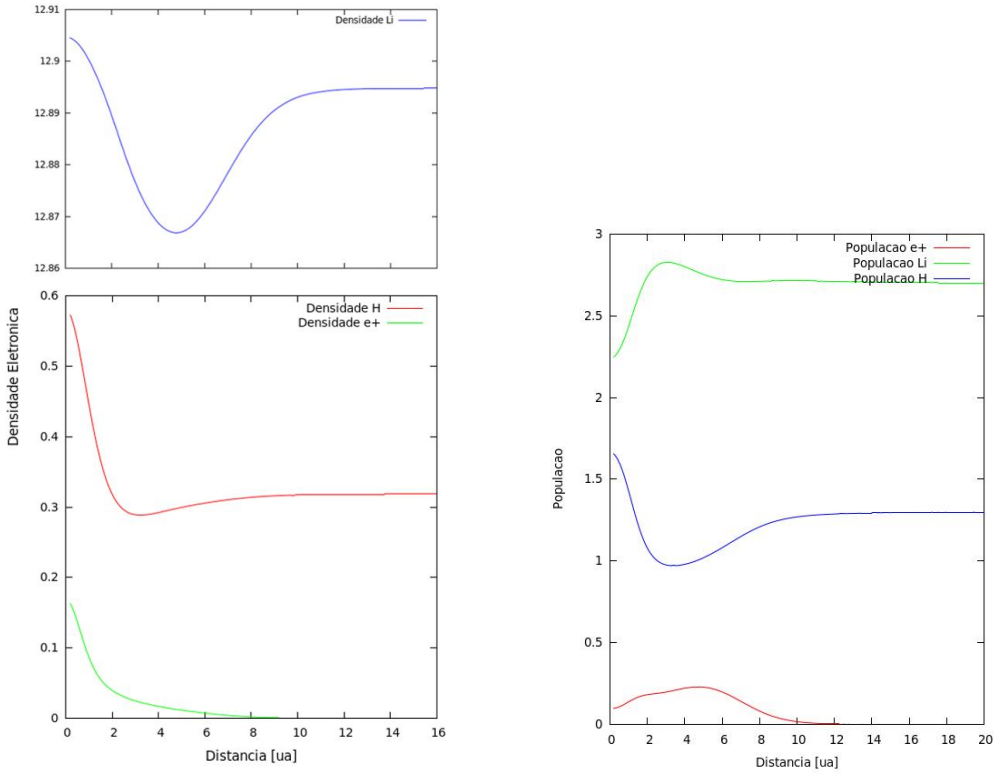


Figura 4.5: Curva da Energia potencial ao longo da aproximação do pósitron.



(a) Densidade (b) População

Figura 4.6: Gráficos da densidade eletrônica e população para cada um dos núcleos do sistema obtidos neste trabalho.

Observada a compatibilidade dos resultados com a literatura, partimos para a simulação de positrônios - pósitrons como núcleos leves orbitados por um elétron. Começando pelos cálculos para o $LiPs$ curva de energia potencial obtida nesta simulação está representada na figura (4.7). Especula-se que deve existir um estado ligado para o sistema LiPs cuja energia é de 0.33293u.a [34]. Resolvemos a equação nuclear para o potencial obtido e calculamos o estado ligado para este sistema. Este resultado é facilmente obtido resolvendo a equação

$$E_b = E_{diss} - E_{aut} \tag{4.3}$$

na qual E_b é a energia do estado ligado, E_{diss} é a energia na dissociação (E_{diss} = -4.1391877776 u.a., calculada neste trabalho) e E_{aut} é a energia do primeiro autovalor (E_{aut} = -4.2117135886 u.a., neste trabalho). Em nosso trabalho encontramos E_b= 0.072526u.a. Este resultado é muito menor quando comparado ao dado da literatura e a razão desta diferença deverá ser estudada com mais detalhes. Acreditamos que esta discrepância se deve ao fato de que nossa PEC possui um "poço" muito raso. Para melhorar a descrição do potencial vamos usar bases maiores e que incluem mais funções de polarização ou ainda funções difusas, uma vez que nesta região estas funções devem ser importantes. Pretendemos também investigar os resultados decorrentes do uso de bases mais parecidas entre si para os átomos e partículas envolvidos. A figura 4.8 mostra a função de onda para o primeiro nível vibracional do estado fundamental do sistema LiPs.

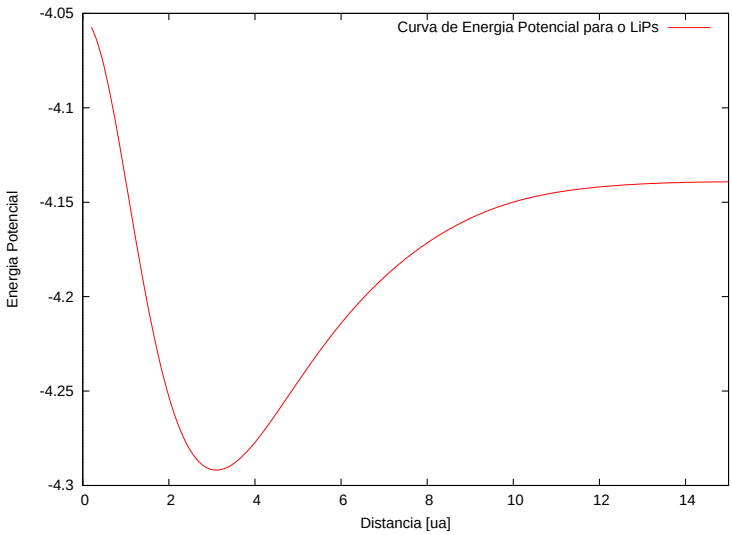


Figura 4.7: Curva da Energia potencial para o LiPs obtida neste trabalho.

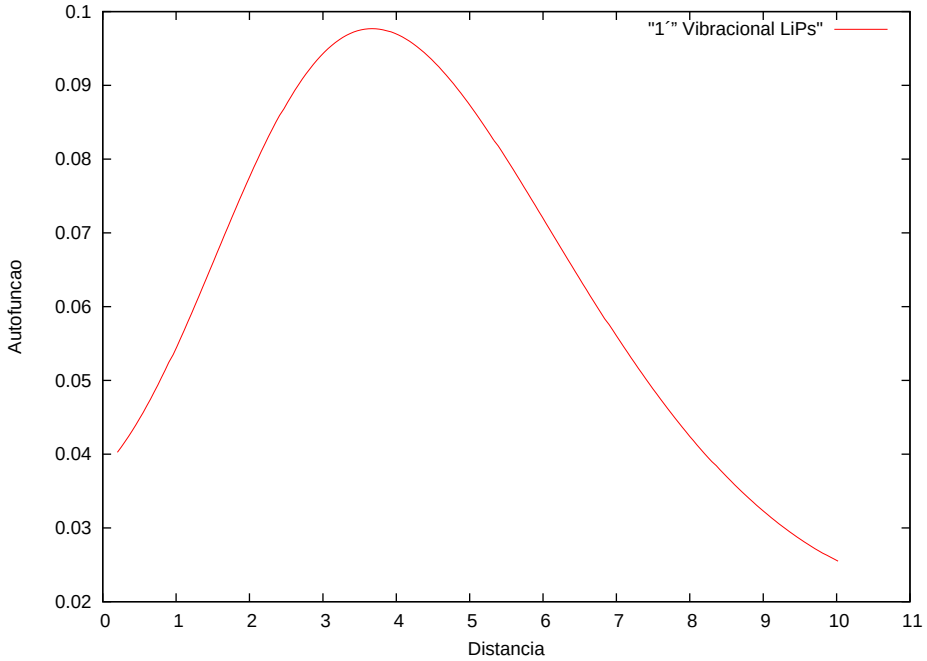


Figura 4.8: Função de onda do primeiro nível vibracional do estado fundamental do sistema LiPs, obtida neste trabalho.

Capítulo 5

Água Positrônica

Visto que podemos simular tanto o aumento da massa quanto sua diminuição, este capítulo traz os resultados dos cálculos realizados para as moléculas de H_2O, HDO, D_2O, Ps_2O. As três primeiras moléculas possuem estruturas semelhantes entre si, com a massa nuclear do H aumentada para HDO e D_2O devido à presença de um Neutron no núcleo. A molécula Ps_2O pode ser simulada a partir da primeira através da diminuição da massa do hidrogênio, até que a massa do próton seja equivalente a massa do pósitron para este átomo. Sendo assim, a nova molécula é composta pelo átomo de oxigênio e, no lugar dos átomos de hidrogênio, temos positrônios, formando assim a água positrônica.

A tabela (5.1) mostra a semelhança entre as geometrias das moléculas de H_2O, HDO, D_2O, com valores de ângulos e distâncias interatômicas muito próximos de uma molécula para outra. Os resultados para a geometria da água mostram excelente conformidade com outras previsões teóricas (104,5°, [32]) e resultados experimentais (104,4°[43]). Dados os resultados preliminares, que atestam a confiabilidade para análogos deuterados, simulamos também a geometria da água mono e bideuterada e da água positrônica.

Tabela 5.1: Distâncias interatômicas em ângstrons e ângulos formados pelas moléculas de H_2O, HDO, D_2O, Ps_2O

	H_2O	$103,62°$			HDO	$103,60°$	
	$H_{(1)}$	$H_{(2)}$	O		H	D	O
$H_{(1)}$	-	1.51401	0.96314	H	-	1.51369	0.96318
$H_{(2)}$	1.51401	-	0.96314	D	1.51369	-	0.96302
	D_2O	$103,60°$			Ps_2O	$111,10°$	
	$D_{(1)}$	$D_{(2)}$	O		$Ps_{(1)}$	$Ps_{(2)}$	O
$D_{(1)}$	-	1.51358	0.96303	$Ps_{(1)}$	-	1.53139	0.92853
$D_{(2)}$	1.51358	-	0.96303	$Ps_{(2)}$	1.53139	-	0.92853

A molécula de água é composta por um átomo mais pesado (oxigênio), dois átomos mais leves (hidrogênio) e possui momento de de 1,65D. Na configuração da água positrônica, os átomos nas extremidades da molécula são muito mais leves do que o átomo de oxigênio, portanto é de se esperar que sua geometria revele um ângulo de abertura mais condizente com o de uma estrutura planar.
A figura (5.1) mostra a possível geometria de uma molécula de PsOH. A geometria do grupo acima é semelhante esta. A fim de especular sobre a possibilidade de uma vibração angular, foram realizados os cálculos para obtenção da barreira de inversão da molécula, ou seja, qual a energia necessária para que a molécula seja invertida, como se espelhada em relação à linha vermelha, por exemplo.

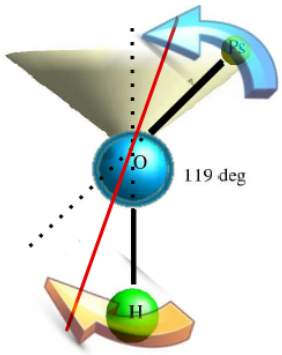


Figura 5.1: Representação do átomo de PsOH. Figura adaptada da referência [32]

Calculadas as energias para vários ângulos de abertura, foram obtidas as barreiras de inversão para cada uma das quatro moléculas. A figura (5.2) mostra a barreira de inversão para a água:

A figura (5.3) mostra a superposição das barreiras obtidas para as moléculas de H_2O, HDO, D_2O, Ps_2O:

É possível notar que a mudança no ângulo de abertura da molécula com geometria otimizada resulta num deslocamento dos pontos de máximo e mínimo da barreira de inversão. Cálculos mais cuidadosos [32] prevêem que o ângulo correto para a molécula de Ps_2O é de 180°. Neste caso a molécula tem os seus mínimos de energia ainda mais deslocados com relação aos mínimos da água.

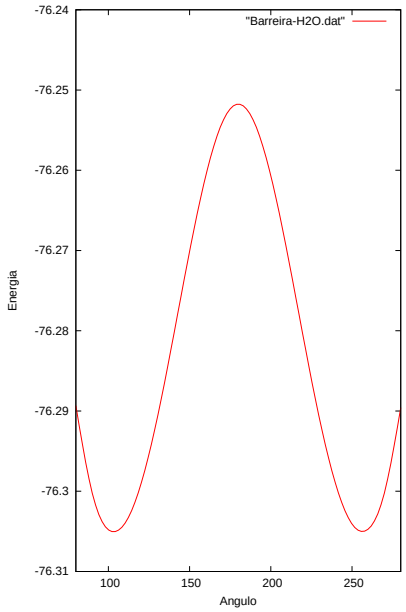


Figura 5.2: Barreira de inversão da molécula de H_2O obtida neste trabalho.

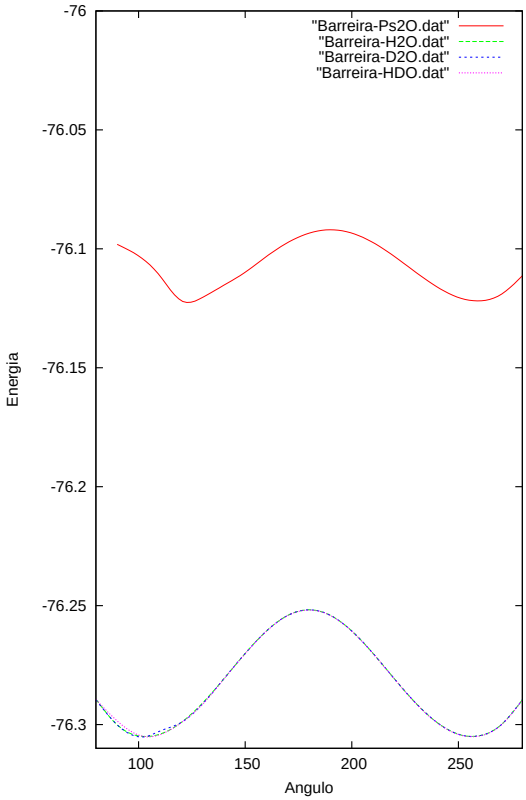


Figura 5.3: Sobreposição das barreiras de inversão das moléculas de H_2O, HDO, D_2O, Ps_2O. As barreiras das primeiras três moléculas são praticamente coincidentes, enquanto a molécula de Ps_2O apresenta diferentes energias e o máximo deslocado para a direita. Os dados foram obtidos neste trabalho.

Capítulo 6

Conclusão

A difusão de tecnologias envolvendo o estudo a antimatéria e o ávido interesse científico em compreender sua natureza foram os principais motivadores deste trabalho.

Generalizando a aproximação Born-Oppenheimer, a metodologia aqui utilizada (FNMC) e engloba sistemas para os quais a consideração sobre o núcleo de massa infinita não é apropriada. Por consequência da aproximação adiabática é possível discretizar os estados e obter a energias correspondentes a cada estado desacopladas entre si. As informações acerca de estados ligados, níveis vibracionais, barreira de inversão e geometria foram obtidas a partir da construção de curvas de energia potencial.

Os resultados obtidos são satisfatórios tanto para as moléculas quanto para seus análogos deuterados. Como esta metodologia não despreza a massa do núcleo, tratamos o pósitron como um núcleo leve e analisamos os efeitos decorrentes das interaçãos e simulamos a Ps_2O, tratando o positrônio como um isótopo do hidrogênio.

Foram obtidas as curvas de energia potencial para o hidreto de lítio e seus isótopos e a partir delas foram construídas tabelas com os níveis vibracionais obtidos, bem como comparações entre as energias de dissociação e ligação obtidas em outros trabalhos, além do momento de dipolo para o Li^7.
Nas simulações envolvendo pósitrons plotamos curvas de densidade e população com o intuito de analisar como a aproximação do pósitron afeta as nuvens eletrônicas dos demais átomos, por várias direções de aproximação. Foram obtidas também as barreiras de inversão para a água, água monodeuterada, bideuterada e positrônica.

É possivel notar que metodologias mais apropriadas para a descrição de sistemas envolvendo pósitrons são recentes e sua aplicação pode fornecer detalhamentos que esclareçam a interação de antipartículas com a matéria usual. Entretanto, a difusão

das tecnologias envolvendo pósitrons é muito mais rápida do que a pesquisa. Não há por exemplo, resultados experimentais que confirmem a possibilidade do positrônio se ligar ao oxigênio de modo a formar água positrônica, bem como não há resultados teóricos que mostrem que essa ligação não é possível. Ainda assim, a eficiência das tecnologias (envolvendo pósitrons) propicia a expansão de sua aplicação, ainda que as interações decorrentes dela não sejam tão bem compreendidas.

A continuação natural deste trabalho visa simular de forma cada vez mais precisa a interação do pósitron com moléculas de água, e a possibilidade de formação da água positrônica, passando por uma melhor descrição do potencial, através de testes incluindo funções de base que contenham mais funções de polarização, que contenham funções difusas, ou ainda utilizar bases mais parecidas entre si para cada átomo dos sistemas em estudo. Obtidos resultados mais precisos, pretende-se avançar para estudos mais profundos sobre as propriedades da água positrônica.

Apêndice A

A Aproximação de Born

A equação de Schroedinger independente do tempo é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \tag{A.1}$$

Multiplicando todos os termos por $\frac{2m}{\hbar^2}$, podemos reescrevê-la como:

$$\nabla^2\psi + \frac{2mE}{\hbar^2}\psi = \frac{2mV}{\hbar^2}\psi \tag{A.2}$$

e fazendo $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ e $Q = \frac{2mV}{\hbar^2}\psi$, obtemos:

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = Q \tag{A.3}$$

que tem a forma da equação de Helmholtz. É possivel encontrar a **função de Green** $G(\mathbf{r})$ que resolve a equação de Helmholtz com uma "fonte" *função delta*:

$$(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r}) \tag{A.4}$$

o que permite expressar ψ como uma integral:

$$\psi(\mathbf{r}) = \int G(\mathbf{r} - \mathbf{r_0})Q(\mathbf{r_0})d^3\mathbf{r_0} \tag{A.5}$$

que é solução da equação de Schroedinger na forma (A.3):

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(\mathbf{r}) = \int \Big[(\nabla^2 + k^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r_0})\Big]Q(\mathbf{r_0})d^3\mathbf{r_0} = \int \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r_0})Q(\mathbf{r_0}d^3\mathbf{r_0} = Q(\mathbf{r}) \tag{A.6}$$

Resolver a equação (A.4) para $G(\mathbf{r})$ é uma tarefa mais simples quando se faz uso

da transformada de Fourier:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} g(\mathbf{s}) d^3\mathbf{s} \tag{A.7}$$

Como o laplaciano atua apenas sobre a variável **s**,

$$\nabla^2 e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} = -s^2 e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} \tag{A.8}$$

O **teorema de Plancherel** diz que:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(k) e^{ikx} dk \Leftrightarrow F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx \tag{A.9}$$

onde $F(k)$ é a transformada de Fourier e $f(x)$ é a transformada de Fourier inversa. Fazendo $f(x) = \delta(x)$, temos:

$$F(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) e^{-ikx} dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{A.10}$$

e portanto,

$$f(x) = \delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx} dk \tag{A.11}$$

ou seja,

$$\delta^3(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^3} \int e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} d^3\mathbf{s}. \tag{A.12}$$

Substituindo (A.8) e (A.12) em (A.4),

$$\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \int (-s^2 + k^2) e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} g(\mathbf{s}) d^3\mathbf{s} = \frac{1}{2\pi^3} \int e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} d^3\mathbf{s}. \tag{A.13}$$

Então,

$$g(\mathbf{s}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}} (k^2 - s^2)}, \tag{A.14}$$

que substituído em (A.7) resulta em:

$$G(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\mathbf{s}.\mathbf{r}} \frac{1}{(k^2 - s^2)} d^3\mathbf{s}. \tag{A.15}$$

Como a integração é em $\vec{s}$ e $\vec{r}$ é fixo, podemos integrar em coordenadas esféricas (s, θ, ϕ) com o eixo polar ao longo de $\vec{r}$, e então $\vec{r}.\vec{s} = srcos\theta$:

$$G(\vec{r}) \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{2}{r} \int_0^{\infty} \frac{ssen(sr)}{k^2 - s^2} ds = \frac{1}{4\pi^2 r} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{ssen(sr)}{k^2 - s^2} ds \tag{A.16}$$

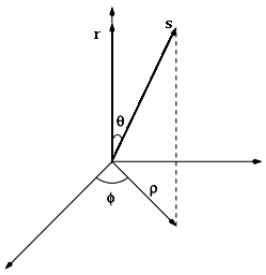


Figura A.1: Coordenadas adequadas para a integração da equação (A.15).

A integral acima pode ser resolvida utilizando o teorema de resíduo cujo resultado leva a:

$$G(\vec{r}) = -\frac{e^{ikr}}{4\pi r} \tag{A.17}$$

que é a solução da equação de Helmholtz em questão.

Apêndice B

Hartree-Fock

B.1 Teoria de Hartree

Sistemas de átomos multieletronicos podem ser tratados através de aproximações. Para descrever o sistema de uma maneira bem geral, as interações mais fortes são consideradas e, para caminhar na direção de uma descrição mais exata, interações mais fracas passam a ser incluídas sucessivamente.

Uma primeira aproximação consiste em considerar a interação coulombiana entre cada um dos Z elétrons de carga e^- para um átomo com carga do núcleo igua a $+Ze$, tratando o movimento dos elétrons como independentes entre si. Deste modo, a equação de Schroedinger pode ser separada em um conjunto de equações que dependem apenas da posição dos elétrons, e resolvida com facilidade.

O trabalho iniciado por Douglas Hartree e colaboradores a partir de 1928 se propõe a resolver a equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema de Z elétrons, se movendo independentemente no átomo.
A equação de Schroedinger independente do tempo para um elétron é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2\psi(r,\theta,\phi) + V(r)\psi(r,\theta,\phi) = E(r,\theta,\phi). \tag{B.1}$$

A soma de todas as energias encontradas para cada um dos elétrons, fornece a energia total do átomo. A autofunção total do átomo é o produto das Z autofunções que descrevem os elétrons independentes.
A forma do potencial atuando sobre um elétron típico é, inicialmente, desconhecida, mas pode ser determinada através de um tratamento autoconsistente caracterizado pelas seguintes etapas:

1. Como primeira aproximação, o potencial é tomado como:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{quando} \quad r \to 0, \quad \text{ou} \quad -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{quando} \quad r \to \infty. \tag{B.2}$$

   Esses potencias mostram que, se o elétron está muito próximo do núcleo, a predominância será do potencial atrativo do núcleo. Se o elétron está longe do núcleo, o potencial é atrativo, mas "blindado" por Z-1 elétrons. Os valores intermediários são uma interpolação razoável dependente de r.

2. A equação de Schroedinger independente do tempo (eq. B.1) é resolvida para este potencial (item 1) determinando as autofunções dos elétrons, que são listadas em ordem crescente de energia:

$$\begin{aligned} &\psi_\alpha(r,\theta,\phi), \quad \textit{com autovalor correspondente} \quad E_\alpha \\ &\psi_\beta(r,\theta,\phi), \quad \textit{com autovalor correspondente} \quad E_\beta \\ &\psi_\gamma(r,\theta,\phi), \quad \textit{com autovalor correspondente} \quad E_\gamma \\ &\qquad\qquad\vdots \end{aligned}$$

   Com $E_\alpha < E_\beta < E_\gamma < ....$ Os símbolos α,β e γ se referem a um conjunto completo de três números quânticos espaciais e um número quântico de spin para o elétron.

3. Os estados são preenchidos em ordem crescente de energia, obedecendo à condição fraca do princípio de exclusão de Pauli.

4. Com as funções de onda da etapa precedente, são calculadas as distribuições de carga como o produto da carga do elétron ($-e$) pela sua função densidade de probabilidade, ou seja, a probabilidade de encontrar a carga nas diferentes regiões do átomo. Para obter a distribuição de carga total do átomo visto pelo elétron, são adicionadas as distribuições dos $Z-1$ elétrons e a de uma carga pontual $+Ze$ situada na origem.

5. Utilizando a Lei de Gauss, calcula-se o campo elétrico gerado pela distribuição total de carga obtida na etapa anterior. A integração do campo calculado fornece uma estimativa mais precisa do potencial resultante sobre um elétron típico.

6. De um modo geral, o potencial obtido na **etapa 5** é diferente do potencial do início do processo (**etapa 1**). Se essa diferença é apreciável, todo o procedimento é repetido a partir da **etapa 2**, utilizando o novo potencial. O processo é repetido

o quanto for necessário até que seja obtido um potencial essencialmente igual ao primeiro de todos, ou seja, o potencial autoconsistente, e as autofunções calculadas a partir deste potencial descrevem os elétrons no estado fundamental do átomo multieletrônico.

B.2 A verificação de Fock

A utilização da condição fraca do princípio de exclusão de Pauli é adequada para situações em que apenas um elétron ocupa um estado quântico e as autofunções anti-simétricas não são utilizadas. O efeito principal da utilização dessas autofunções seria aumentar a distância entre certos pares de elétrons e diminuir entre outros, o que, de um modo geral, não altera significativamente a distribuição média de carga eletrônica do átomo. Como essa distribuição é a grandeza central na teoria de Hartree, ignorar as particularidades da simetria/antissimetria da autofunção não introduz erros significativos nos resultados obtidos, o que foi verificado por Vladimir Fock, por volta de 1930. Entretanto, uma descrição precisa de átomos em seu estado excitado exige que seja levada em conta a simetria ou não da autofunção.

Apêndice C

Bases Utilizadas

As seguintes bases foram utilizadas nos cálculos para obtenção dos resultados expostos no Capítulo 5:

Tabela C.1: Base utilizada para o oxigênio. Disponível em [45].

O		8.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
	S		8		
		1	15330.0000000000	.0005080000	
		2	2299.0000000000	.0039290000	
		3	522.4000000000	.0202430000	
		4	147.3000000000	.0791810000	
		5	47.5500000000	.2306870000	
		6	16.7600000000	.4331180000	
		7	6.2070000000	.3502600000	
		8	.6882000000	-.0081540000	
	S		8		
		1	15330.0000000000	-.000115000	
		2	2299.0000000000	-.000895000	
		3	522.4000000000	-.004636000	
		4	147.3000000000	-.018724000	
		5	47.5500000000	-.058463000	
		6	16.7600000000	-.136463000	
		7	6.2070000000	-.175740000	
		8	.6882000000	.603418000	
	S		1		
		1	1.7520000000	1.000000000	
	S		1		
		1	.2384000000	1.000000000	
	P		3		
		1	34.4600000000	.015928000	
		2	7.7490000000	.099740000	
		3	2.2800000000	.310492000	
	P		1		
		1	.7156000000	1.000000000	
	P		1		
		1	.2140000000	1.000000000	
	D		1		
		1	2.3140000000	1.000000000	
	D		1		
		1	.6450000000	1.000000000	
	F		1		
		1	1.4280000000	1.000000000	

Tabela C.2: Bases utilizadas para o Hidrogênio e Deutério.

H	1.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
S	3			
1		13.0107003000	0.0334855000	
2		1.9622571000	0.2347219000	
3		0.4445380000	0.8137703000	
S	1			
1		0.1219496000	1.0000000000	
P	3			
1		2.8606730000	0.1288560000	
2		0.8881900000	0.6197488000	
3		0.3037760000	0.3731129000	

A base para o e^+ foi construída de modo a reproduzir os valores da energia total e densidade eletrônica do estado fundamenal do Ps. O fator de escala usado é de 0,25. A tabela abaixo mostra os resultados para a energia total e densidade eletrônica obtidos e os compara às referências [39] (energia total) e referência [44] (densidade eletrônica).

Tabela C.3: Comparação entre a energia total e a densidade eletrônica para o pósitron

	Energia Total (Hartree)	Densidade Eletrônica (u.a.)
Referências	-0.250	0.0398
Este Trabalho	-0.249	0.0336

A base a seguir foi utilizada nos cálculos envolvendo pósitrons:

Tabela C.4: Bases utilizadas para o Positrônio

Ps	1.0	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
S	3			
1		3.2526750000	0.0334855000	
2		0.4905643000	0.2347219000	
3		0.1111345000	0.8137703000	
S	1			
1		0.0304874000	1.0000000000	
P	3			
1		0.7151682000	0.1288560000	
2		0.2220475000	0.6197488000	
3		0.0759440000	0.3731129000	

Referências Bibliográficas

[1] R. Eisberg e R. Resnick, **Fisica Quântica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Elsevier. p. 928, (1979).

[2] P. A. M.Dirac, **Proc. Camb. Phil. Soc.**. p.26, 361. (1930).

[3] C. D. Anderson, **Phys. Rev.** p. 43, 491 (1933).

[4] **Ciência Hoje**, vol 48, 288 (2011).

[5] **Antimatter Search**. Disponível em: <http://home.web.cern.ch/about/physics/search-antimatter/> Acessado em 02/08/2013.

[6] G. Weidenspointner; G. Skinner; P. Jean; J. Knodlseder; P. von Ballmoos; G. Bignami; R. Diehl; A. W. Strong; B.Cordier; S. Schanne; C. Winkle. **Nature**, v.451, p.159 (2008).

[7] J. C. Higdon; R. E. Lingenfelter; R. E. Rothschild. **Astrophysical Journal**, v.698, p.350 (2009).

[8] D. C. Assafrão, **Aplicações do modelo molecular no estudo de complexos de pósitron: taxas de aniquilação, relaxação molecular e espalhamento**, TESE DE DOUTORADO, Departamento de Física, UFMG (2009).

[9] M. MacManus; U. Nestle; K. E. Rosenzweig; I. Carrio; C. Messa; O. Belohlavek; M. Danna; T. Inoue; E. Deniaud-Alexandre; S. Schipani; N. Watanabe; M. Dondi; B. Jeremic. **Radiotherapy and oncology**,v.91, p.85 (2009).

[10] I. S. Oliveira, **Física Moderna para Iniciados, Interessados e Aficionados**, São Paulo: Livraria da Física, p. 60, Vol. 2, ISBN 9788588325440. (2005).

[11] **Centro Regional de Ciências Nucleares - PET/CT no Brasil**. Disponível em: <http://www.crcn.gov.br/siteCRCN/pet/pet.html/> Acessado em 03/08/2013.

[12] E. Okuno, E. Yoshimura, **Física das Radiações**, São Paulo: Oficina de Textos. ISBN 978-85-7975-005-2. (2013)

[13] J. R. Mohallem, **J. Mol. Stuct. THEOCHEM**, 709 - 11. (2004).

[14] D. Assafrão, H. R. J. Walters and J. R. Mohallem, **Nucl. Instrum. Meth. B**, 266 - 491. (2008).

[15] D. Assafrão e J. R. Mohallem, **Journal of Physics. Conference Series (Online)**, 199 - 012014. (2010).

[16] R. F. Wallis, R. Herman and H. W. Milnes, **J. Mol. Spectry**. p.4 - 51 (1960).

[17] G. F. Gribakin and C. M. R. Lee, **Phys. Rev. Lett**. p.97 193201 (2006).

[18] D. Assafrão e J. R. Mohallem, **J. Phys. BB:At.Mol.Opt.Phys**. p.43 155204 (2010).

[19] F. Holka et al. **The Jornal Chem. Phys**. p.134, 094306 (2011).

[20] W. Tung, M. Pavanello e L. Adamowicz. **The Jornal Chem. Phys**. p.134, 064117 (2011).

[21] G. Farmelo, **The Hidden Life of Paul Dirac, Mystic of the Atom**, New York: Basic Books - A member of Perseus Books Group, p. 150. ISBN 978-0-465-01827-7 (2009).

[22] B. N Kursunoglu, E. P. Wigner, **Paul Adrien Maurice Dirac: Riminiscences about a Great Physicist**, Cambridge: Cambridge University Press, p. 99. ISBN 0 521 34013 6. (1987).

[23] **Carl D. Anderson - Facts**. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/physics/laureates/1936/anderson-facts.html> Acessado em 04/08/2013.

[24] C. D. Anderson, **The production and properties of positrons**. Nobel Lecture, December 12, (1936).

[25] P. A. M. Dirac, **Theory of electrons and positrons**. Nobel Lecture, December 12, (1933).

[26] R. P. Feynman, R. B. Leighton e M. Sand; tradução A. V. R da Silva [et al.] **Lições de Física de Feynman**. Porto Alegre: Bookman, p. 52-11 ISBN 978-85-7780-255-5 (2008).

[27] **Instituto de Energia Nuclear** Disponível em: <http://www.ien.gov.br/produtos/radiof.php>. Acessado em 04/08/2013.

[28] A. E. Ruark. Phys. Rev, v.278. p.68. (1945).

[29] C. Oliveira, **Estudo Da Interação Pósitron-Matéria Em Sólidos Supramoleculares Orgânicos e Sistemas Aromáticos Substituídos**, TESE DE DOUTORADO, Departamento Química, UFMG (2011).

[30] **Annual Review of Nuclear and Particle Science**, *Introduction*, Vol. 30, Disponível em: <DOI: 10.1146/annurev.ns.30.120180.002551> , December (1980). Acessado em 01/08/2013.

[31] P. F. Schewe, B. Stein. **American Institue of Physics** 404 (Story 1), November 30, (1998).

[32] F. Rolim and J.R. Mohallem, **ACTA PHYSICA POLONICA A**, No. 4, Vol. 107 (2005).

[33] N. Jiang e D. M. Schrader, **Phys. Rev. Lett.** 81, 23, (1998).

[34] **The binding of positronium to alkali atoms.** Disponível em: http://www.cs.cdu.edu.au/homepages/jmitroy/workdesk/psatom.htm. Acessado em 04/08/2013

[35] Vários Autores. Editores: N. H. Morgon, K. Coutinho, **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**, São Paulo: Livraria da Física. ISBN 978-85-88325-87-6, (2007).

[36] J. D. M., Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional**, São Paulo: Livraria da Física. ISBN 85-88325-16-0 , (2004).

[37] N. Zettili, **Quantum Mechanics: Concepts and Applications**, West Sussex, UK: John Wiley & Sons Ltd, ISBN 978-0-470-02678-6 , (2009).

[38] I. M. Capucho, **Espalhamento de Pósitron por Átomos e Moléculas: Aplicação ao Átomo de He e a Molécula de H_2**, Monografia de Conclusão de Curso, Departamento de Física, UFES (2013).

[39] J. Mitroy, M. W. J. Bromley e G. G. Ryzhikh, **J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys** 35 R81, (2002).

[40] D. Assafrão e J. R. Mohallem, **J. Phys. B:At.Mol.Opt.Phys.**, 40 - F1, (2007).

[41] M. Cafiero and L. Adamowicz, **Physical Review Letters**, vol.88, number 3 (2002)

[42] C. C. Marston, G. G. BalintKurti **J. Chem. Phys.**, p 91, 3571 (1898).

[43] **Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase**. Disponível em: http://cccbdb.nist.gov/. Acessado em 12/05/2013.

[44] R. A. Ferrel, **Rev. Mod. Phys.** 28 , 308 (1956).

[45] **Basis Set Exchange**. Disponível em: https://bse.pnl.gov/bse/portal. Acessado em 12/05/2013.

.