

# Dinâmica de Aniquilação de Póstrons em Gases Moleculares

Claudia Regina Campos de Carvalho

Dissertação apresentada ao  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
para obtenção do título de Doutora em Física

Banca Examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Pinheiro Lima (Unicamp)

Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos (Unicamp)

Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira (Unicamp)

Prof. Dr. Antônio José Roque da Silva (USP)

Prof. Dr. Sadhan Kumar Adhikari (IFT-UNESP)

DEQ - IFGW - UNICAMP

Campinas, 17 de Maio de 2000

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW – UNICAMP**

**C254d**

**Carvalho, Cláudia Regina Campos de**  
**Dinâmica de aniquilação de pósitrons em gases**  
**moleculares / Cláudia Regina Campos de Carvalho. –**  
**Campinas, SP : [s. n.], 2000.**

**Orientador: Marco Aurélio P. Lima.**

**Co-orientador: Euclimar Passos da Silva.**

**Tese (doutorado) – Universidade Estadual de**  
**Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.**

- 1 1. Pósitrons. 2. Aniquilação de pósitrons. 3. Pósitrons –**  
**2 Espalhamento. I. Lima, Marco Aurélio Pinheiro. II. Silva,**  
**3 Euclimar Passos da. III. Universidade Estadual de Campinas.**  
**4 Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.**

*Dedico este trabalho às pessoas que de  
alguma forma, em algum momento, contribuíram  
para minha formação como ser humano...*

---

*“Que ninguém se engane, só se consegue  
a simplicidade através de muito  
trabalho.”*

Clarice Lispector

---

## Agradecimentos

- Ao Prof. Marco Aurélio Pinheiro Lima, não só pela orientação deste trabalho, como por seu grande incentivo e amizade.
- Aos professores José Silvério E. Germano e Euclimar Passos da Silva, pela colaboração no estudo da molécula de  $C_2H_2$ .
- Ao colega e amigo Márcio Varella, que colaborou de forma importante durante as discussões necessárias para a execução deste trabalho.
- Aos demais colegas do grupo de Física Atômica e Molecular: Jorge, Romarly, David, Roberto, Alexandra e Bettega, pela amizade e companheirismo.
- Ao pessoal da secretaria de pós-graduação, pelo auxílio e atenção.
- Ao pessoal do Departamento de Eletrônica Quântica, na figura de seus professores e funcionários, por todo o suporte oferecido.
- Ao pessoal do Centro de Computação J. D. Rogers, em especial ao Sidney e Fabiano, por toda a ajuda dada quando as máquinas teimavam em não funcionar direito.
- Ao Paulo, pelo apoio, incentivo, paciência e compreensão em todos os momentos.
- À minha mãe e irmã que sempre estiveram presentes dando seu apoio e estímulo.

- Ao CENAPAD-SP e CENAPAD-NE pelo uso de suas máquinas em parte deste trabalho.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

## Resumo

Apresentamos neste trabalho aplicações do Método Multicanal de Schwinger adaptado para espalhamento de pósitrons de baixas energias, onde se compara dois sistemas moleculares isoeletrônicos: a molécula de acetileno e a molécula de nitrogênio. Estes sistemas são de grande interesse por apresentarem comportamentos díspares com relação ao parâmetro de aniquilação,  $Z_{\text{eff}}$ . Embora com um número de elétrons ligeiramente pequeno ( $Z = 14$ ), chegam a apresentar uma diferença de um fator de  $10^2$  em suas taxas de aniquilação.

Além disso, por apresentar um alto valor de  $Z_{\text{eff}}$ , a molécula de acetileno se torna um alvo extremamente interessante de ser estudado, por permitir abordar, utilizando cálculos *ab initio*, a dinâmica de aniquilação necessária para explicar os altos valores experimentais de  $Z_{\text{eff}}$  observados em alguns sistemas moleculares (geralmente moléculas orgânicas grandes), que, em sua maioria, são inviáveis computacionalmente aos nosso cálculos.

Através dos resultados de  $Z_{\text{eff}}$ , seções de choque integrais e diferenciais, autofases, dentre outros, introduziremos a importância do estado virtual e da mobilidade eletrônica na dinâmica de aniquilação. Verificaremos a formação de um estado virtual para o alvo de acetileno, inexistente no alvo de nitrogênio, que irá comandar a aniquilação ocasionando os altos valores de  $Z_{\text{eff}}$ .

# Abstract

We present applications of the Schwinger Multichannel Method adapted for low energy positron scattering, comparing two isoelectronic molecular systems: acetylene and nitrogen molecules. These systems awake great interest because they present different behavior for the  $Z_{\text{eff}}$  parameter. Although with small number of electrons ( $Z = 14$ ), they present values differing by a factor of  $10^2$  on their annihilation rates.

Further, for presenting a high value of  $Z_{\text{eff}}$ , the acetylene molecule becomes an interesting target to be studied since it allows us to approach, using *ab initio* calculations, the annihilation dynamics necessary to explain the high experimental values of  $Z_{\text{eff}}$  observed for many molecular systems (usually large organic molecules), which, in most cases, are computationally not feasible for our calculations.

Through results of  $Z_{\text{eff}}$ , integral cross sections, differential cross sections, eigenphases, and others, we will introduce the importance of the virtual state and of the electronic mobility to the annihilation dynamics. We confirm the formation of a virtual state for acetylene target, non-existent for nitrogen target, which will command the annihilation, causing the high values of  $Z_{\text{eff}}$ .

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>11</b>
1.1	A aniquilação de pósitrons no estudo da matéria condensada . . . . .	12
1.2	O feixe de pósitrons e o problema de espalhamento . . . . .	14
1.3	Motivação do trabalho . . . . .	15
1.4	Organização da tese . . . . .	17
<b>2</b>	<b>Técnicas Experimentais em Espalhamento e Aniquilação de Pósitrons</b>	<b>18</b>
2.1	Medidas de Seção de Choque Total . . . . .	18
2.1.1	Aparato Experimental . . . . .	19
2.1.2	Procedimento Experimental . . . . .	21
2.1.3	Análise de Dados . . . . .	23
2.2	Medidas de Seção de Choque Diferencial . . . . .	25
2.2.1	Procedimento Experimental para Medidas de Seção de Choque Diferencial Absoluta . . . . .	25
2.3	Medidas do Parâmetro de Aniquilação $Z_{eff}$ . . . . .	29
2.3.1	A ‘Armadilha’ de Pósitrons . . . . .	30
2.3.2	Medidas Experimentais de $Z_{eff}$ . . . . .	33
2.4	Medidas do Espectro de Energia de Raios- $\gamma$ Aniquilados . . . . .	36
2.4.1	Medidas de Distribuição de Momento . . . . .	36
2.4.2	Procedimento Experimental . . . . .	39
2.4.3	Tratamento de Dados . . . . .	41
<b>3</b>	<b>Seção de Choque e Parâmetro de Aniquilação</b>	<b>45</b>

3.1	Seção de Choque . . . . .	45
3.2	Parâmetro de Aniquilação . . . . .	47
<b>4</b>	<b>Método Multicanal de Schwinger para Póstrons (MMSP) de Baixas Ener-</b>	
	<b>gias e o Cálculo do Parâmetro de Aniquilação <math>Z_{eff}</math></b>	<b>49</b>
4.1	MMSP e Seção de Choque . . . . .	49
4.2	Parâmetro de Aniquilação . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Molécula de Acetileno</b>	<b>60</b>
5.1	Base Pequena (BP) . . . . .	61
5.1.1	Aproximação Estática (E) . . . . .	63
5.1.2	Aproximação Estática mais Polarização (EP) . . . . .	69
5.1.3	Primeiro Estado Excitado . . . . .	73
5.2	Base Grande (BG) . . . . .	79
5.2.1	Aproximação Estática (E) . . . . .	82
5.2.2	Aproximação Estática mais Polarização (EP) . . . . .	86
<b>6</b>	<b>Molécula de Nitrogênio</b>	<b>99</b>
6.1	Aproximação Estática (E) . . . . .	102
6.2	Aproximação Estática mais Polarização (EP) . . . . .	105
6.3	Variação da Distância Internuclear . . . . .	112
<b>7</b>	<b>Estudo Comparativo</b>	<b>115</b>
<b>8</b>	<b>Conclusões</b>	<b>126</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>129</b>
<b>A</b>	<b>Princípio Variacional de Schwinger na Forma Bilinear</b>	<b>134</b>
<b>B</b>	<b>Seções de Choque Diferenciais e de Transferência de Momento</b>	<b>136</b>
<b>C</b>	<b>Produção Científica</b>	<b>143</b>

# Lista de Figuras

2.1	Diagrama esquemático da montagem experimental e da eletrônica envolvida. . . . .	19
2.2	Detalhes do diagrama esquemático da montagem experimental. . . . .	20
2.3	Detalhes da fonte de pósitrons e da seqüência inicial. . . . .	21
2.4	Detalhes da célula de colisão e dos procedimentos necessários para a obtenção do feixe de pósitrons a baixas energias. . . . .	22
2.5	Espectrômetro TDV Texas usado para medidas de seções de choque diferenciais em espalhamento elástico de pósitrons. . . . .	26
2.6	Diagrama esquemático da montagem experimental usada em Detroit [31], para obtenção de seções de choque diferenciais absolutas. . . . .	28
2.7	(a) Estrutura da armadilha composta por três estágios, envolvendo bombas de vácuo, eletrodos e solenóides. O gás tampão é injetado no centro do eletrodo 1 e é retirado através das terminações da armadilha e através do centro do eletrodo 3; (b) Representação esquemática dos procedimentos de aprisionamento, mostrando os três estágios sucessivos de mais baixo potencial elétrico e excitações permissíveis durante o processo de confinamento de pósitrons.	31
2.8	Terceiro e quarto estágios da armadilha mostrados em detalhes. . . . .	32
2.9	Diagrama esquemático dos dois estágios finais da armadilha de pósitrons, acrescentados dos equipamentos usados para estudos de aniquilação. . . . .	34
2.10	Ilustração do momento $\mathbf{p}$ de um par elétron-pósitron aniquilando-se, e dos momentos de raios-gama resultantes $\gamma_1$ e $\gamma_2$ . O evento de aniquilação é medido através de dois detectores colocados a $180^\circ$ com respeito ao sítio de aniquilação, a uma distância $L$ (o ângulo de deflexão está majorado nesta figura). . . . .	36
2.11	Diagrama esquemático dos dois últimos estágios da armadilha de pósitrons e posicionamento do detector. . . . .	40

2.12	Espectro observado para $H_2$ ( $\circ$ ) e $Ne$ ( $\bullet$ ). Linha pontilhada representa a linha de 514.02 keV do $^{85}Sr$ , ajustada para 511 keV. O espectro está devidamente normalizado com relação ao pico.	43
5.1	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E). Linha tracejada: BP - todas as simetrias; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	64
5.2	Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E). Linha tracejada: BP - todas as simetrias; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	65
5.3	Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação E. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; $*$ : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	67
5.4	Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E), considerando todas as simetrias. Linha tracejada: BP - resultado anterior; $*$ : BP - resultado com flexibilização da base na simetria $B_{1g}$ ; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	68
5.5	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E), considerando todas as simetrias. Linha tracejada: BP - resultado anterior; $*$ : BP - resultado com flexibilização da base na simetria $B_{1g}$ ; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	69
5.6	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (resultados obtidos considerando todas as simetrias). Linha tracejada: BP - resultado anterior; $*$ : BP - resultado com flexibilização da base na simetria $B_{1g}$ ; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	71
5.7	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (resultados obtidos considerando todas as simetrias). Linha tracejada: BP - resultado anterior; $*$ : BP - resultado com flexibilização da base na simetria $B_{1g}$ ; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	72
5.8	Tempo de Colisão estimado usando a aproximação EP e considerando todas as simetrias. Linha tracejada: BP flexibilizada. . . . .	74
5.9	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria $A_g$ ). $\square$ : BP - molécula na configuração de equilíbrio; $*$ : BP - molécula na configuração excitada; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	75
5.10	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria $A_g$ ). $\square$ : BP - molécula na configuração de equilíbrio; $*$ : BP - molécula na configuração excitada; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	76

5.11	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (simetria $A_g$ ), considerando energia de incidência de 0.0257 eV. $\circ$ : BP (Posição de equilíbrio: $R_{CC} = 2.2734 a_0$ ). . . . .	78
5.12	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (simetria $A_g$ ), considerando energia de incidência de 0.0257 eV. $\circ$ : BP. . . . .	78
5.13	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E). Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias, incluindo a flexibilização na simetria $B_{1g}$ ; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	83
5.14	Soma de Autofases para alvos de $C_2H_2$ , considerando a Base Pequena. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; $*$ : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	84
5.15	Soma de Autofases para alvos de $C_2H_2$ , considerando a Base Grande. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; $*$ : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	85
5.16	Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E). Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias (incluindo flexibilização da base); $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	86
5.17	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP. Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP flexibilizada - todas as simetrias; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	88
5.18	Decomposição por simetria da Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP: (a) BG; (b) BP. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; $*$ : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	89
5.19	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (todas as simetrias). Linha cheia: BG ; linha tracejada: BP flexibilizada; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	90
5.20	Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP: (a) BG; (b) BP. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; $*$ : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	91
5.21	Tempo de Colisão estimado usando a aproximação EP e considerando todas as simetrias. Linha cheia: BG; linha tracejada: BP flexibilizada. . . . .	92
5.22	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria $A_g$ ). Linha cheia: BG - molécula na configuração de equilíbrio; linha tracejada: BG - molécula na configuração excitada; $\square$ : BP - molécula na configuração de equilíbrio; $*$ : BP - molécula na configuração excitada; $\bullet$ : dados experimentais da Ref. [51]. . . . .	93

5.23	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria $A_g$ ). Linha cheia: BG molécula na configuração de equilíbrio; linha tracejada: BG - molécula na configuração excitada; $\square$ : BP - molécula na configuração de equilíbrio; * : BP - molécula na configuração excitada; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	94
5.24	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (simetria $A_g$ ) à temperatura ambiente. $\square$ : BG; $\circ$ : BP (Posição de equilíbrio: $R_{CC} = 2.2734 a_0$ ). . . . .	95
5.25	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (simetria $A_g$ ) à temperatura ambiente. $\square$ : BG; $\circ$ : BP. . . . .	96
5.26	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (todas as simetrias). Linha cheia: BG ; linha tracejada: BP flexibilizada; $\Delta$ : BG, considerando distribuição Maxwelliana dos pósitrons incidentes; $\bullet$ : dado experimental da Ref. [33]. . . . .	97
5.27	Seção de Choque Diferencial (SCD) na aproximação EP. linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP flexibilizada - todas as simetrias; . . . . .	98
6.1	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E). Linha cheia: nossos resultados incluindo todas as simetrias; $\bullet$ : cálculo teórico na aproximação estática de Danby <i>et al.</i> [62].	102
6.2	Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E). Linha cheia: nossos resultados incluindo todas as simetrias; $\circ$ : dado experimental de Coleman <i>et al.</i> [57]; $\square$ : dado experimental de Heyland <i>et al.</i> [58]; * : dado experimental de Sharma <i>et al.</i> [59]; $\Delta$ : dado experimental de Tao [60]. . . . .	103
6.3	Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação E. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; * : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	104
6.4	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP. Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias; $\bullet$ : dados experimentais de Charlton <i>et al.</i> [28]; $\square$ : dados experimentais de Hoffman <i>et al.</i> [63]; * : dados experimentais de Sueoka e Hamada [27]. . .	106
6.5	Decomposição por simetria da Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; * : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	107
6.6	Molécula de Nitrogênio: diferença de fase da onda-s. . . . .	108

6.7	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP. Linha cheia: nossos resultados, incluindo todas as simetrias; $\diamond$ : nossos resultados, considerando a distribuição Maxwelliana de energia; $\circ$ : dado experimental de Coleman <i>et al.</i> [57]; $\square$ : dado experimental de Heyland <i>et al.</i> [58]; $*$ : dado experimental de Sharma <i>et al.</i> [59]; $\Delta$ : dado experimental de Tao [60]. . . . .	109
6.8	Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP. Linha cheia: simetria $A_g$ ; $\circ$ : simetria $B_{2u}$ ; $\square$ : simetria $B_{1u}$ ; $*$ : simetria $B_{2g}$ ; $\Delta$ : simetria $B_{1g}$ ; $\times$ : simetria $A_u$ . . . . .	110
6.9	Seção de Choque Diferencial (SCD). Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias na aproximação EP; linha tracejada: nossos resultados considerando todas as simetrias na aproximação E; $\bullet$ : dados experimentais de Przybyla <i>et al.</i> [64]. . . . .	111
6.10	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP - simetria $A_g$ (temperatura ambiente). $\square$ : nossos resultados. . . . .	113
6.11	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP - simetria $A_g$ (temperatura ambiente). $\square$ : nossos resultados. . . . .	113
6.12	Tempo de Colisão estimado usando a aproximação EP e considerando todas as simetrias. $\bullet$ : nossos resultados. . . . .	114
7.1	Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP: (a) $C_2H_2$ . Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias; $\bullet$ : resultados experimentais de Sueoka [51]. (b) $N_2$ . Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias; $\circ$ : dados experimentais de Charlton <i>et al.</i> [28]; $\square$ : dados experimentais de Hoffman <i>et al.</i> [63]; $*$ : dados experimentais de Sueoka and Hamada [27]. . . . .	116
7.2	Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP: (a) $C_2H_2$ . Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias; $\Delta$ : BG - todas as simetrias considerando a distribuição Maxwelliana de energia; $\bullet$ : resultado experimental de Iwata <i>et al.</i> [33]. (b) $N_2$ . Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias; $\circ$ : dado experimental de Coleman <i>et al.</i> [57]; $\square$ : dado experimental de Heyland <i>et al.</i> [58]; $*$ : dado experimental de Sharma <i>et al.</i> [59]; $\Delta$ : dado experimental de Tao [60]; $\diamond$ : nossos resultados considerando a distribuição Maxwelliana de energia. . . . .	117
7.3	Soma de Autofases para simetria $A_g$ para alvos de $C_2H_2$ e $N_2$ . $\circ$ : resultados para o acetileno (BG); $\square$ : resultados para o acetileno (BP); $*$ : resultados para o nitrogênio. . . . .	119

7.4	Espectro Eletrônico das moléculas de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> e N <sub>2</sub> . . . . .	120
7.5	Seções de Choque Integrais para espalhamento e <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . Linha sólida: BG - resultados considerando todas as simetrias; • : dados experimentais da Ref. [51]; * : BG - simetria A <sub>g</sub> ; □ : BG - simetria A <sub>g</sub> removendo as configurações π <sub>u</sub> <sup>3</sup> π <sub>g</sub> <sup>1</sup> . . . . .	121
7.6	Parâmetro de Aniquilação, Z <sub>eff</sub> , no espalhamento e <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> . Linha sólida: BG - resultados considerando todas as simetrias; • : dado experimental da Ref. [33]; * : BG - simetria A <sub>g</sub> ; □ : BG - simetria A <sub>g</sub> removendo as configurações π <sub>u</sub> <sup>3</sup> π <sub>g</sub> <sup>1</sup> . . . . .	122
7.7	Seções de Choque Integrais para espalhamento e <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> . Linha sólida: resultados considerando todas as simetrias; • : dados experimentais de Charlton <i>et al.</i> [28]; □ : dados experimentais de Hoffman <i>et al.</i> [63]; * : dados experimentais de Sueoka e Hamada [27]; Δ : simetria A <sub>g</sub> ; linha tracejada: - simetria A <sub>g</sub> removendo as configurações π <sub>u</sub> <sup>3</sup> π <sub>g</sub> <sup>1</sup> . . . . .	123
7.8	Parâmetro de Aniquilação, Z <sub>eff</sub> , no espalhamento e <sup>+</sup> -N <sub>2</sub> . Linha sólida: resultados considerando todas as simetrias; ○ : dado experimental de Coleman <i>et al.</i> [57]; □ : dado experimental de Heyland <i>et al.</i> [58]; * : dado experimental de Sharma <i>et al.</i> [59]; Δ : dado experimental de Tao [60]; ◇ : simetria A <sub>g</sub> ; linha tracejada: simetria A <sub>g</sub> removendo as configurações π <sub>u</sub> <sup>3</sup> π <sub>g</sub> <sup>1</sup> . . . . .	124

# Lista de Tabelas

2.1	Medidas dos valores de $Z_{eff}$ listados na literatura [23]. Todas as medidas foram feitas considerando temperatura ambiente. . . . .	29
5.1	Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas para o Alvo de Acetileno: Base Pequena.	61
5.2	Energias do Potencial de Ionização (PI) e de Formação de Positrônio (FP) para a Molécula de Acetileno, usando a Base Pequena. . . . .	63
5.3	Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas incluídas na simetria $B_{1g}$ para o Alvo de Acetileno: Base Pequena. . . . .	66
5.4	Espaço de Configurações de $(N+1)$ -partículas (número de configurações). . . . .	70
5.5	Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas para o Alvo de Acetileno: Base Grande.	80
5.6	Polarizabilidades para molécula de $C_2H_2$ (dados apresentados em unidades atômicas). . . . .	81
5.7	Energias do Potencial de Ionização (PI) e de Formação de Positrônio (FP) para a Molécula de Acetileno, usando a Base Grande. . . . .	82
5.8	Espaço de Configurações de $(N+1)$ -partículas (número de configurações). . . . .	87
6.1	Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas para o Alvo de Nitrogênio. . . . .	100
6.2	Polarizabilidades para molécula de $N_2$ (dados em unidades atômicas). . . . .	100
6.3	Energias do Potencial de Ionização (PI) e de Formação de Positrônio (FP) para a Molécula de Nitrogênio. . . . .	101
6.4	Espaço de Configurações de $(N+1)$ -partículas (número de configurações). . . . .	105
B.1	Espalhamento Elástico de $e^+-C_2H_2$ considerando a base grande. Seções de Choque Integrais (SCI), Diferenciais (SCD) e de Transferência de Momento (SCTM) - valores em unidades de $10^{-16} \text{ cm}^2$ . . . . .	137

B.2	Espalhamento Elástico de $e^+$ - $N_2$ . Seções de Choque Integrais (SCI), Diferenciais (SCD) e de Transferência de Momento (SCTM) - valores em unidades de $10^{-16} \text{ cm}^2$ . . . . .	140
-----	---	-----

# Capítulo 1

## Introdução

A descoberta do pósitron, antimatéria do elétron, previsto por Dirac [1], e confirmada posteriormente por Anderson [2] e Blackett e Occhialine [3], tornou-se um marco importante dentro da física moderna. Além de fornecer uma série de novas técnicas experimentais, complementares às técnicas já existentes envolvendo elétrons, permitiu crescentes avanços no entendimento da estrutura de materiais e da dinâmica envolvida no processo de espalhamento. Além disso, pósitrons têm sido usados em outros ramos da física e também na veterinária e na medicina. O uso da tomografia por emissão de pósitrons, por exemplo, tem sido responsável por um avanço notável no estudo e diagnóstico de algumas doenças e na compreensão da formação do corpo humano.

O pósitron, embora seja também uma partícula de spin  $1/2 \hbar$ , e tenha a mesma massa do elétron, por possuir carga de mesma magnitude, mas de sinal oposto à carga do elétron, apresenta propriedades bem características. A principal reside no fato destas partículas apresentarem uma tendência natural de se aniquilar com os elétrons, possuindo então um tempo de vida muito curto, causando emissão significativa de radiação decorrente destes processos.

A aniquilação torna-se, então, um dos principais aspectos pertinentes ao estudo de pósitrons e engloba inúmeras informações sobre fenômenos físicos ocorridos a cada etapa do processo. A partir de seu estudo, é possível introduzir novas formulações teóricas, bem como prever e sugerir novas técnicas experimentais que busquem elucidar aspectos ainda obscuros da dinâmica de aniquilação.

## 1.1 A aniquilação de pósitrons no estudo da matéria condensada

Nas últimas décadas, técnicas baseadas na aniquilação de pósitrons se tornaram poderosas ferramentas para investigar a estrutura e propriedades da matéria condensada [4, 5, 6]. Medidas de parâmetros de aniquilação característicos, como o tempo de vida do pósitron e o alargamento Doppler da linha de aniquilação de 511 keV, permitem descobrir uma série de informações sobre cristalização de superfícies [7], defeitos em semicondutores [8, 9], defeitos em sólidos [10], incluindo o caso de sólidos metálicos [11].

No caso do estudo da transição de fase em materiais amorfos [7], o uso de técnicas de aniquilação de pósitrons torna-se muito importante, pois estas técnicas são não-destrutivas, sendo capazes de fornecer dados sobre defeitos em redes cristalinas e interfaces. No caso de metais e em semicondutores, tornam-se únicas para a detecção de defeitos do tipo volume aberto. Como o pósitron é uma partícula de carga positiva, é repelido por caroços iônicos devido à interação Coulombiana. Se o sólido metálico, por exemplo, é perfeito, a aniquilação ocorre com elétrons próximos aos sítios intersticiais, longe do núcleo atômico. Quando apresentam defeitos, a aniquilação ocorre em vacâncias ou defeitos de volume aberto, que agem como centros atrativos, permitindo o ‘aprisionamento’ (transição de estados não localizados para estados localizados) do pósitron. Devido à menor densidade de elétrons existentes nestes defeitos, o tempo de vida dos pósitrons aumenta em comparação com a aniquilação em superfícies perfeitas (que não apresentam defeitos).

É possível também, através do uso destas técnicas, distinguir entre diferentes espécies de defeitos [12]. Medidas experimentais do tempo de vida de pósitrons em metais deformados indicam a formação de descontinuidades na rede, vacâncias, aglomerados de vacâncias e grandes ‘buracos’, durante a deformação, sendo que cada um destes defeitos corresponde a um tempo de vida específico.

O tempo de vida de um pósitron é monitorado através da *espectroscopia de tempo de vida de pósitron*, indicando a diferença temporal entre a origem da partícula na fonte radioativa (indicada através da emissão quase simultânea de um *quantum*  $\gamma$  de 1.27 MeV), e a aniquilação, resultante em raios- $\gamma$  com energia de 511 keV. O espectro será formado pela coleta de inúmeros eventos de aniquilação, consistindo em várias componentes de decaimento

exponencial, que podem ser numericamente separadas [9].

A *espectroscopia de alargamento Doppler*, por sua vez, se utiliza da conservação de momento linear durante a aniquilação. O momento total do pósitron e elétron é praticamente igual ao momento do elétron aniquilante [9]. Este momento é transferido aos *quanta* de aniquilação (maiores detalhes serão apresentados no Capítulo 2). A componente na direção de propagação,  $p_z$ , está diretamente relacionada ao alargamento, sendo  $\Delta E = p_z c/2$  ( $c$  é a velocidade da luz). O acúmulo de inúmeros eventos para um espectro Doppler completo em um sistema dissipativo de energia nos leva a obter a linha de alargamento Doppler, associada às contribuições dos momentos dos elétrons, considerando todas as direções espaciais.

A distribuição dos momentos dos elétrons torna-se distinta quando a aniquilação ocorre próxima a defeitos, refletindo em alterações características na largura de linha do espectro. Aniquilações com elétrons do caroço são associadas a altos valores de momento. Portanto, quando a aniquilação ocorre em defeitos do tipo vacância (onde a contribuição da aniquilação com elétrons do caroço diminui, aumentando a contribuição devida aos elétrons de condução), ocorre uma redução nestes valores de momento e como consequência o espectro passa a ser mais estreito.

As características da aniquilação irão depender então da competição entre transporte e captura. Depois de ser introduzido no sólido (semicondutor ou outro tipo de material), o pósitron perde energia em interações com o material, gerando vários processos ionizantes, como a criação de pares de elétron-buraco, e interações pósitron-fônon. Depois, os pósitrons irão conviver em equilíbrio térmico com o meio e seu estado evolui no espaço real como um processo de difusão, em que interações de pósitrons com fônons são quase-elásticas, ou seja, a distribuição de momento do pósitron é conservada. Durante a difusão os pósitrons interagem com os defeitos e seu ‘aprisionamento’ em estados localizados passa a ser passível de ocorrer. Um estado localizado do pósitron no defeito pode ter autovalor de energia menor que um estado não-localizado sobre toda a rede, e a transição do estado não-localizado para o estado localizado acarretará no aprisionamento do pósitron. Eventualmente, ocorre a aniquilação de um pósitron com um elétron, causando a liberação de raios- $\gamma$ .

## 1.2 O feixe de pósitrons e o problema de espalhamento

Embora técnicas de aniquilação de pósitrons já estivessem sendo usadas nos anos 60, até 1969 eram inúmeras as dificuldades em se obter feixes de pósitrons monoenergéticos de baixas energias. Os únicos processos existentes para a produção de pósitrons eram o uso de fontes radioativas e a produção de pares por radiação gama, utilizando aceleradores de elétrons e absorvedores para a moderação da energia dos pósitrons [13]. Não se acreditava ser possível moderar um número suficiente de pósitrons a uma energia suficientemente baixa, tornando proibitiva uma série de aplicações destas técnicas.

Com a observação experimental feita por Groce *et al.* [14], de que era possível moderar pósitrons a baixas energias, mantendo uma banda de energia da ordem de 1eV, e obtendo um número de pósitrons algumas ordens superior ao esperado inicialmente, inúmeros grupos experimentais buscaram desenvolver moderadores adequados, e com isso, utilizar diferentes técnicas para obter feixes mais estáveis, tornando possível seu uso em experimentos de espalhamento.

A melhoria crescente dos instrumentos de medida e da produção de feixes, tem permitido um avanço substancial no número de experimentos envolvendo colisão de pósitrons de baixas energias com átomos e moléculas. Este tipo de experiência de espalhamento torna-se interessante não só por envolver interações entre matéria e antimatéria, mas também por auxiliar numa melhor compreensão dos processos envolvidos no espalhamento por átomos e moléculas, que são de grande importância para diferentes campos da ciência e tecnologia, como a física de plasmas, desenvolvimento de lasers, astrofísica, dentre outros.

Comparações entre o espalhamento de pósitron-átomo (molécula) e elétron-átomo (molécula) revelam algumas diferenças e similaridades interessantes. A interação estática, associada ao campo Coulombiano da molécula/átomo não distorcida (o), ou seja, considerando o alvo ‘congelado’ durante o processo de colisão, é atrativa para elétrons e repulsiva no caso da partícula incidente ser um pósitron, enquanto que no caso da polarização, resultante da deformação da nuvem eletrônica devido à passagem da partícula incidente, a interação é atrativa para ambos. A interação de troca contribui para o espalhamento de elétrons (decorrente da indistinguibilidade entre o elétron incidente e os elétrons do alvo), não desempenhando nenhum papel no espalhamento de pósitrons.

O efeito da combinação das interações nas aproximações estática e polarizada é o de adicionar, para o caso do espalhamento de elétrons, e cancelar em se tratando de pósitrons. Em decorrência, iremos observar em geral, valores menores para as seções de choque totais, para baixas energias (a polarização é importante somente quando a energia do projétil incidente for suficientemente baixa para permitir a deformação da nuvem eletrônica do alvo molecular), para o caso de pósitrons, quando comparadas às de elétrons [15].

É importante ressaltar que processos de ionização, dissociação e excitação (eletrônica, rotacional ou vibracional), são análogos aos existentes no espalhamento por elétrons, ao considerarmos o problema de espalhamento de pósitrons [16]. Porém, neste caso, processos inexistentes no problema de espalhamento de elétrons passam a ser factíveis: a aniquilação do par pósitron-elétron em 2 ou 3 raios- $\gamma$ , a formação do positrônio (estado ligado pósitron-elétron) e a formação de compostos de positrônio.

### 1.3 Motivação do trabalho

O problema do espalhamento pósitron-átomo é de mais fácil solução do ponto de vista teórico quando comparado ao problema do espalhamento pósitron-molécula. Isto porque o potencial envolvido é esfericamente simétrico, enquanto que o potencial pósitron-molécula não é esfericamente simétrico, quando expresso em termos de coordenadas fixas na molécula. Dadas as inúmeras dificuldades associadas à solução do problema de espalhamento pósitron-alvo, a maioria dos cálculos realizados nesta área de espalhamento se faz valer de potenciais modelos. Cálculos *ab initio* só foram relatados na literatura a partir de 1979 [17] para alvos atômicos e 1986 [18] para alvos moleculares. Em 1992, foi desenvolvido um novo formalismo teórico [16], baseado no Método Multicanal de Schwinger, com o objetivo de estudar o espalhamento de pósitrons contra alvos moleculares de geometria arbitrária [19]. Suas primeiras aplicações [19, 20] se mostraram promissoras e motivaram o desenvolvimento de códigos computacionais [21, 22] para o cálculo das taxas de aniquilação a partir da função de onda do sistema estudado, obtida através do uso do Método Multicanal de Schwinger para o espalhamento de pósitrons (MMSP).

Uma das maiores dificuldades do método MMSP é a otimização de bases de expansão da função de  $(N+1)$  partículas ( $N$  elétrons e 1 pósitron). A razão disto é que a melhor base

de funções para os elétrons é obtida com funções centradas nos núcleos atômicos, enquanto que em caso de formação virtual de positrônio, a melhor base é obtida com funções das coordenadas relativas (centro de massa do par elétron-pósitron).

Até o presente trabalho, todos os cálculos feitos, utilizando o método MMSP, englobam a exploração até o limite, dos recursos computacionais disponíveis. Técnicas de redução do número de funções e o estabelecimento de linhas de raciocínio que nos permitam escolher *a priori*, de maneira eficaz e sistemática, as funções de base adequadas à descrição da molécula e do processo de espalhamento, são necessárias para permitir o estudo de sistemas mais complexos.

A motivação desta pesquisa é, então, estabelecer critérios que permitam esta otimização na escolha de funções de base, paralelamente ao estudo da relação entre estados ligados do composto pósitron-molécula e o problema de espalhamento.

Este segundo aspecto baseia-se no fato de que, ao longo dos últimos anos, resultados experimentais [23] mostraram que para alguns sistemas moleculares, o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , é muito maior do que o resultado esperado (proporcional ao número de elétrons da molécula,  $Z$ ). Surpreendentemente, para algumas moléculas, a taxa  $Z_{eff}/Z$  fica próxima de  $10^5$ , para temperaturas ambientes. Além disso, observou-se para algumas moléculas isoeletrônicas, dentre elas o nitrogênio e o acetileno,  $Z_{eff}$  muito diferentes. Quais as razões físicas para este comportamento? Quais são os processos dominantes durante o espalhamento? Podemos dizer que em alguns casos, as moléculas atuam como uma ‘armadilha’ para os pósitrons (como ocorre com os defeitos em semicondutores)? Quais são as propriedades eletrônicas estruturais à que se podem atribuir este fenômeno? Que conexões podemos estabelecer entre a dinâmica de aniquilação que ocorre no espalhamento de pósitrons por gases moleculares e a observada em processos de estado sólido?

Estes questionamentos permearam todo o trabalho aqui apresentado. Buscamos obter com os estudos e análise de nossos resultados, responder, ou ao menos, encontrar indicativos de possíveis respostas à estas questões.

## 1.4 Organização da tese

Esta tese terá sua apresentação dividida da seguinte maneira: no capítulo 2, introduziremos, a título de motivação e ilustração, alguns exemplos de técnicas e medidas experimentais que vêm sendo feitas ultimamente, utilizando pósitrons.

O capítulo 3 será dedicado a introduzir algumas noções teóricas, necessárias para a compreensão das grandezas que conseguimos calcular utilizando o Método Multicanal de Schwinger para Pósitrons.

No capítulo 4, apresentamos a formulação básica do Método Multicanal de Schwinger adaptado para pósitrons de baixas energias, além do uso da função de onda total obtida para o sistema alvo+pósitron incidente, na obtenção do parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ .

Nos capítulos 5, 6 e 7, apresentamos e discutimos os resultados obtidos, usando como alvos moleculares em nosso sistema, o acetileno e o nitrogênio. A escolha destas duas moléculas em específico, deve-se ao fato de que, embora se trate de sistemas isoeletrônicos, estas moléculas apresentam valores de  $Z_{eff}$  muito distintos, sendo 30 o valor para o nitrogênio e 3160 para o acetileno. Portanto, através de um estudo comparativo entre estes alvos, devemos ser capazes de encontrar ferramentas que expliquem as alterações envolvidas na dinâmica de aniquilação decorrentes da mudança do alvo molecular utilizado no processo de espalhamento.

Além disso, o acetileno, por apresentar um alto valor para o parâmetro de aniquilação, sendo no entanto um sistema molecular relativamente pequeno, nos faculta averiguar as razões físicas responsáveis pelos altíssimos valores de  $Z_{eff}$ , obtidos geralmente para moléculas orgânicas grandes. Infelizmente, sistemas moleculares grandes são computacionalmente inviáveis nos moldes atuais, para cálculos usando o método MMSP, e o estudo de sistemas menores que apresentem propriedades similares dos sistemas grandes torna-se extremamente importante para que possamos avançar na compreensão da dinâmica de aniquilação.

Um resumo de nossas conclusões, obtidas do estudo destes dois sistemas moleculares, será apresentado no capítulo 8.

## Capítulo 2

# Técnicas Experimentais em Espalhamento e Aniquilação de Pósitrons

A grande dificuldade em se obter feixes estáveis de pósitrons, conforme mencionado anteriormente, retardou por várias décadas o desenvolvimento de técnicas experimentais condizentes. Com o crescente avanço encontrado na produção de feixes e na obtenção de dispositivos experimentais, atualmente, são inúmeras e crescentes as técnicas comumente utilizadas.

Neste capítulo<sup>1</sup>, vamos introduzir algumas das técnicas experimentais utilizadas no estudo do espalhamento e aniquilação de pósitrons. Iremos nos ater aos trabalhos que possuam maior correlação aos cálculos teóricos desenvolvidos por nosso grupo de trabalho, restringindo à apresentação dos dispositivos experimentais associados às medidas usadas como base de comparação.

### 2.1 Medidas de Seção de Choque Total

Grupos experimentais liderados por *Griffith*, *Heyland* [13], *Stein* [15], *Kauppila* [24], dentre outros, trabalharam ao longo das últimas décadas obtendo medidas das seções de

---

<sup>1</sup>Este capítulo compôs a monografia de meu Exame de Qualificação de Doutorado, intitulado “Aspectos Experimentais do Processo de Aniquilação de Pósitrons em Gases Moleculares”, e por isso são apresentados aqui, tantos detalhes de cada uma das técnicas.

choque totais, resultantes da aniquilação de pósitrons em interações com átomos ou moléculas. Em particular, o grupo liderado pelo pesquisador Osamu Sueoka [25, 26, 27] tem conseguido obter medidas para valores de energia do pósitron incidente da ordem de eV e frações de eV, usando alvos moleculares de nosso interesse. Portanto, iremos centrar nossa discussão na descrição dos procedimentos adotados por este grupo em específico.

### 2.1.1 Aparato Experimental

Para se medir as seções de choque totais (SCT) para colisões elásticas ou inelásticas, entre pósitrons e gases moleculares, os dispositivos básicos utilizados são *a priori* os mesmos, mudando-se apenas as dimensões. O diagrama esquemático deste tipo de dispositivo está ilustrado na Figura 2.1.

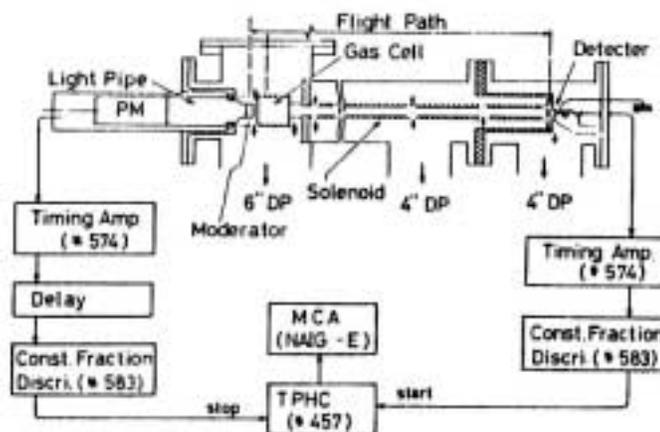


Figura 2.1: Diagrama esquemático da montagem experimental e da eletrônica envolvida.

As medidas são feitas usando um sistema de “tempo-de-vôo”, TDV, no qual pósitrons selecionados energeticamente viajam ao longo de um eixo, percorrendo um espaço pré-definido, submetidos a um alto campo magnético (a partir da medida do intervalo de tempo gasto pelo pósitron para percorrer o espaço pré-definido, é possível estimar sua velocidade e energia). A vantagem em se usar este dispositivo é que além dos pósitrons aniquilados, é possível observar de forma direta os pósitrons espalhados. Quando o sistema está evacuado, a distribuição obtida (número de contagens) consiste em um pico estreito devido aos pósitrons de energia conhecida somados ao ruído de fundo. Ao introduzirmos o gás molecular, a distribuição se torna

progressivamente mais distorcida, indicando assim, a contribuição dos pósitrons espalhados.

O sistema TDV utilizado por Sueoka *et al.* [26], consiste em um dispositivo similar a um tubo fino (vide Fig. 2.1), que possui um vão livre de comprimento ( $L$ ) variando entre 175 mm a 692 mm (dependendo da medida a ser feita), percorrível pelos pósitrons (conforme detalhado na Figura 2.2). A região do dispositivo onde ocorrem as colisões (célula de colisão) possui um comprimento ( $\ell$ ) que pode variar de 79.7 mm a 120 mm. Para eliminar efeitos do campo magnético terrestre, duas bobinas de Helmholtz foram introduzidas no aparato. Outros solenóides estão dispostos ao longo da célula de colisão e de todo o tubo, de forma a gerar um campo magnético responsável pelo transporte do feixe de pósitrons (o campo magnético pode chegar a 9 G na célula de colisão, enquanto que no restante do tubo, o campo é da ordem de 45 G). Dois sistemas distintos de bombeamento estão conectados a este dispositivo de forma a introduzir regiões evacuadas e regiões preenchidas com os gases correspondentes aos alvos moleculares.

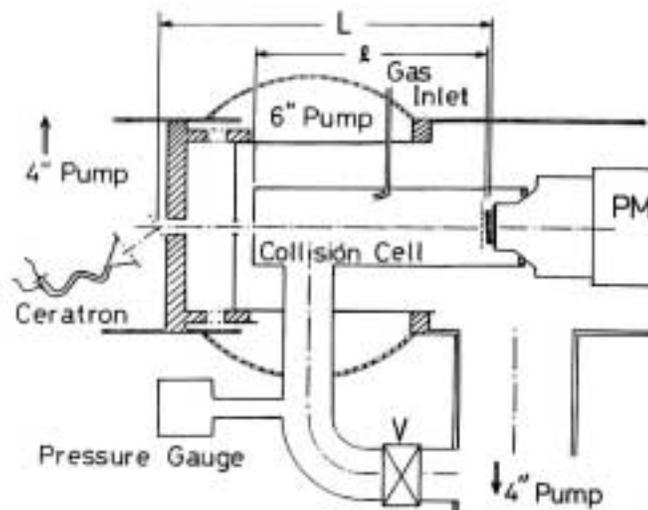


Figura 2.2: Detalhes do diagrama esquemático da montagem experimental.

Como estamos interessados na medida do intervalo de tempo entre a emissão dos pósitrons (fonte) e sua respectiva chegada no final do tubo do sistema TDV, iremos ter dois sistemas de detecção: o da fonte, feito por um cintilador acoplado a um fotomultiplicador; e a detecção no final do tubo, feita por um Ceratron (espécie de multiplicador contínuo de emissão secundária

de elétrons), colocado de forma a priorizar sua máxima eficiência (dada a baixa intensidade do feixe de pósitrons).

A pressão na célula de colisão é controlada, bem como a temperatura, e todas as medidas são feitas automaticamente através de uma eletrônica de contagem rápida, necessária para controlar a medida de tempo (por se tratar de um processo muito rápido, onde as medidas feitas são da ordem de micro-segundos). Esta eletrônica irá envolver além do cintilador, fotomultiplicador, Ceratron, analisador multicanal, cabos de “delay” (de forma a permitir medidas ao longo de todas as amplitudes de tempo do espectro), conversor tempo-amplitude e discriminadores. O uso de discriminadores associados ao fotomultiplicador permite manter a resolução no tempo ( $\sim 3.5$  ns).

### 2.1.2 Procedimento Experimental

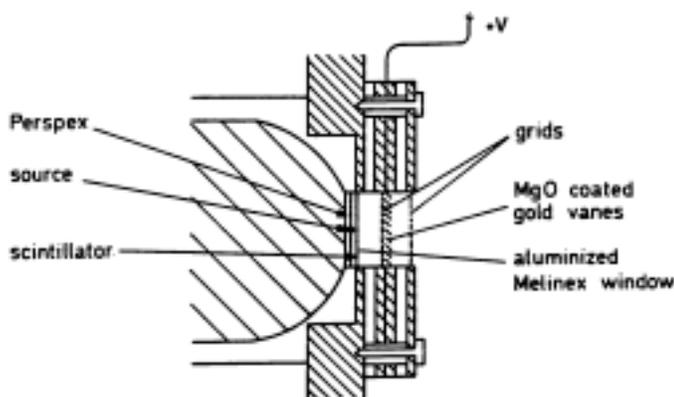


Figura 2.3: Detalhes da fonte de pósitrons e da seqüência inicial.

Os pósitrons a serem usados nestas medidas são provenientes de uma fonte pontual radioativa de  $^{22}\text{Na}$  depositada em um dos lados de uma placa plástica cintiladora usada para detecção dos pósitrons rápidos, conforme Figura 2.3. Esta placa cintiladora possui de 120 a 130  $\mu\text{m}$  de espessura, sendo que por trás da fonte é colocado um disco de Perspex que ficará em contato óptico com a terminação de um guia de luz usado como janela para um fotomultiplicador (vide Fig. 2.1 e Fig. 2.3). A outra face da placa é recoberta com alumínio evaporado para maior reflexão do cone de luz emitido (pulsos de luz gerados pelo pósitron ao atravessar o cintilador), sendo que estes pulsos serão detectados pelo fotomultiplicador e

após um retardamento adequado (para permitir que os pósitrons que atravessaram a placa cheguem ao final do tubo de vôo, para relacionarmos o intervalo de tempo entre os dois pulsos detectados, pulso de fonte e pulso do Ceratron) são usados como pulsos finais em uma seqüência de tempo usada pelo conversor tempo-amplitude.

Este conversor é responsável por transformar o intervalo de tempo entre dois pulsos elétricos relacionados em um pulso de amplitude proporcional ao intervalo de tempo medido [28]. Em outras palavras, a janela de melinex se abre, permitindo que pósitrons gerados pela fonte sejam “injetados” dentro do sistema TDV. É feita uma medida inicial de forma a disparar o cronômetro, sendo que a janela é fechada imediatamente de forma a impedir que outros pósitrons entrem no sistema durante a realização da medida.

Pósitrons emergentes da placa cintiladora são desacelerados por um moderador de tungstênio (dentre outros), dentro da região de vácuo, de forma a obtermos um feixe de pósitrons de baixa energia (os pósitrons rápidos são convertidos em pósitrons lentos através da perda de energia via múltiplas colisões “Coulombianas”) composto por uma pequena fração dos pósitrons incidentes (um pósitron em  $10^4$  deixa o moderador). Este feixe emergente do moderador é acelerado por um campo elétrico (desta forma é que se faz a seleção energética dos pósitrons que irão percorrer o dispositivo),  $E_{acc}$ , (conforme Figura 2.4) aplicado entre o moderador e uma grelha de cobre (denominada “Earth Grid” na Fig. 2.4), sendo então confinado por campos magnéticos e direcionado para a célula de colisão.

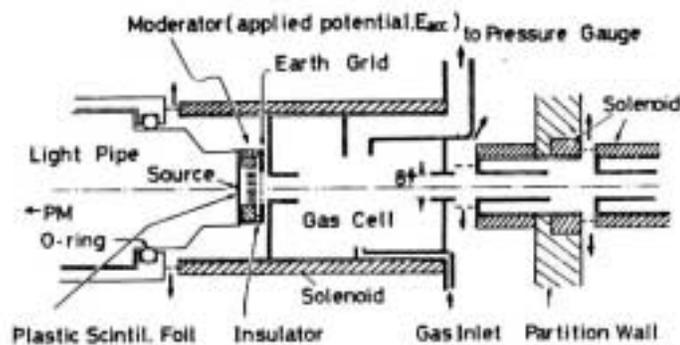


Figura 2.4: Detalhes da célula de colisão e dos procedimentos necessários para a obtenção do feixe de pósitrons a baixas energias.

Na célula de colisão, os pósitrons irão se deparar ou não (as medidas são feitas com e sem

a presença do gás de teste) com os alvos moleculares (bombeados através de uma válvula do tipo agulha), podendo então sofrer o processo de espalhamento, sendo posteriormente detectados pelo Ceratron no fim do percurso. Os pulsos detectados são usados como pulsos iniciais na seqüência de tempo. Note que com a presença do gás de teste, o tempo necessário para percorrer o tubo de vôo será maior quando comparado ao sistema evacuado, pois a componente longitudinal da velocidade será menor após a colisão.

O fato de se usar os pulsos medidos da fonte como pulsos finais e os pulsos de medida como iniciais irá gerar um espectro de “tempo-de-vôo” invertido. A escolha de quem será o inicial e quem será o final é baseada no fato de que ao invertermos esta escolha, em torno de 88% dos dados podem ser perdidos [28], tendo em vista a capacidade de armazenagem de dados dos equipamentos comerciais (cada pulso de amplitude é examinado por um analisador multicanal e armazenado na memória do canal correspondente à sua intensidade).

Para obter o espectro corretamente basta introduzir a correção de *coincidência acidental*, usando a fórmula introduzida por Coleman *et al.* [29] que permite transformar os pulsos medidos em pulsos ‘reais’ pois exclui os eventos originados de pulsos aleatórios. A correção de coincidência acidental irá garantir precisão suficiente em cada escala de energia de forma a não trazer necessidade de outras eventuais correções.

É importante destacarmos também, que a detecção dos póstrons lentos nem sempre se dá com o uso de um medidor do tipo Ceratron (este tipo de detecção, conhecida por detecção antes da aniquilação, é utilizada por alguns grupos experimentais). Em muitos casos, se utiliza a detecção com aniquilação, onde um alvo, usualmente um cintilador de iodeto de sódio, NaI, é colocado no final do tubo de vôo.

### 2.1.3 Análise de Dados

As medidas realizadas com o aparato anteriormente descrito são armazenadas num analisador multicanal, considerando diversos potenciais aceleradores. Para uma determinada energia incidente, o procedimento será: *início* da contagem de tempo – detecção da fonte; *fim* da contagem de tempo – detecção feita pelo Ceratron (*início* e *fim* reais), sendo que para um mesmo *início* teremos diferentes detecções finais, correspondentes aos diversos intervalos de tempo envolvidos. Cada *fim* corresponderá a um canal e nele será armazenado o número de contagens obtidas. Com isso, pode-se traçar um espectro da taxa de contagem pelo tempo

de vôo, na presença ou ausência do gás de colisão. A diferença de comportamento observada nestas duas situações irá fornecer a medida para a seção de choque, obtida através da razão da integração do número de contagens englobadas pelos picos (em ambos os casos). A seção de choque total,  $Q_t$ , será expressa em função das grandezas mensuráveis  $N_g$  e  $N_v$  como

$$Q_t = -\frac{1}{\rho l} \ln \left( \frac{N_g}{N_v} \right), \quad (2.1)$$

sendo

$$N_g = \sum n_{gi} \quad (2.2)$$

$$N_v = \sum n_{vi}. \quad (2.3)$$

Neste caso,  $n_{vi}$  são as contagens no sistema com o vácuo,  $i$  diz respeito ao  $i$ -ésimo canal,  $n_{gi}$  são as contagens no sistema com o gás molecular,  $\rho$  é a densidade do gás na célula de colisão e  $l$  é o comprimento efetivo da célula de colisão.

No caso em que a distorção entre os picos é muito pequena, se torna possível obter a seção de choque total através do gráfico do logaritmo do número total de contagens obtidas entre limites definidos no pico de distribuição, pela pressão do gás observada no tubo de “tempo-de-vôo”. Neste caso, podemos reescrever a expressão para a seção de choque total, em função da atenuação,  $A_i$ , necessária em cada canal, como sendo

$$\ln A_i = (Q_T)_i \int_0^L n(s) ds, \quad (2.4)$$

onde  $n(s)$  é a densidade pontual do gás,  $L$  é o comprimento total entre o moderador e o alvo (célula de colisão). A atenuação, por sua vez, é dada por

$$A_i = \frac{n_{vi}}{n_{gi}}. \quad (2.5)$$

É importante ressaltar que a seção de choque total não irá depender da pressão do gás. Este fato irá fornecer ferramentas experimentais para verificação de eventuais erros durante o processo, bastando para isso monitorar o valor da pressão do gás durante o desenrolar da experiência (o gráfico da seção de choque com relação a pressão deverá ser uma reta constante).

## 2.2 Medidas de Seção de Choque Diferencial

As primeiras medidas experimentais de seções de choque diferenciais (SCD) foram relatadas a partir de 1979 [30]. Usando o argônio como alvo, por possuir seções de choque relativamente grandes, se conseguiu a primeira coleta de dados experimentais relativos à seção de choque diferencial absoluta.

É necessário ressaltar que ao se falar em SCD, precisamos distinguir entre SCD absoluta e SCD relativa [31]. A SCD relativa se caracteriza por não fornecer a magnitude das SCDs, impedindo uma comparação direta com resultados teóricos. Ela apenas fornece um indicativo do comportamento da SCD com relação aos ângulos de espalhamento. Os valores apresentados para a SCD relativa são sempre obtidos com relação às curvas inicialmente traçadas, ao se considerar uma dada energia do pósitron incidente.

Na sua imensa maioria, quase todos os resultados obtidos para as seções de choque diferenciais, ao longo das últimas décadas, se referem à medidas relativas, por uma questão de maior simplicidade experimental. Porém, ao longo dos últimos anos [31], tem sido crescente o interesse pela obtenção de medidas absolutas. Dado o nosso interesse neste tipo de medida, iremos nos ater a apresentar aqui, o procedimento experimental usado para a obtenção de seções de choque diferenciais absolutas.

### 2.2.1 Procedimento Experimental para Medidas de Seção de Choque Diferencial Absoluta

Uma das primeiras técnicas [30] usadas para medir seções de choque diferenciais absolutas, se baseia no uso de sistemas de “tempo-de-vôo” (TDV). O uso de técnicas de TDV é particularmente conveniente para medidas de SCD, tendo em vista que a intensidade espalhada a ser medida pelo detector, considerando os pequenos ângulos sólidos envolvidos, pode

ser impraticavelmente baixa.

O diagrama esquemático do espectrômetro TDV utilizado nestes experimentos é mostrado na Figura 2.5, sendo muito similar, em alguns aspectos, ao aparato utilizado para obter as medidas de seção de choque total (por isso não apresentaremos tantos detalhes).

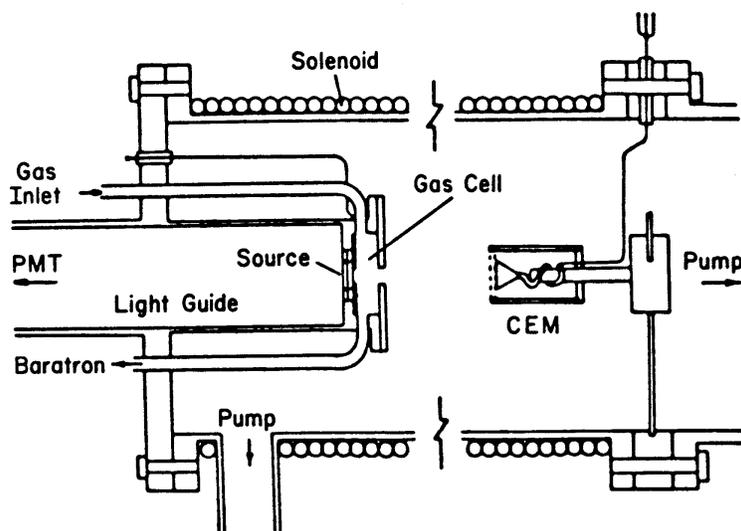


Figura 2.5: Espectrômetro TDV Texas usado para medidas de seções de choque diferenciais em espalhamento elástico de póstrons.

Nestes experimentos, póstrons provenientes de uma fonte de  $^{22}\text{Na}$ , ao passarem por um disco plástico cintilador, a exemplo das medidas de seção de choque total, disparam toda a eletrônica de contagem de tempo. Estes póstrons rápidos são reduzidos a póstrons lentos, por uso de moderadores, sendo depois acelerados axialmente através da aplicação de um potencial  $V$ . Passam então pela célula de colisão ('gas cell') de 1 cm de comprimento. Nesta célula ocorrerá o espalhamento, quando inserido o gás de teste.

Os póstrons lentos deixam a célula de colisão e viajam por aproximadamente 25 cm, em tubo fino evacuado, submetidos a um forte campo magnético axial, chegando a ser acelerados a 300 eV. São detectados no final do percurso por um detector CEM ('Channeltron electron multiplier' - multiplicador contínuo de emissão secundária de elétrons similar ao Ceratron). Sistemas de bombeamento compõem também o espectrômetro, de forma a introduzir regiões evacuadas e, para inserir o gás de teste na célula de colisão.

A medida da distribuição dos póstrons espalhados é feita alternando-se a coleta de dados

com o sistema evacuado, e com a inserção do gás de teste na célula de colisão. Tipicamente usa-se 60.000 s [30] para completar um ciclo de medidas. Para verificar a estabilidade do sistema, vários ciclos vácuo/gás-teste são feitos. A cada alteração do potencial acelerador  $V$ , espera-se em torno de 10 h para se iniciar nova tomada de medidas.

Um dos aspectos que pode ser observado através destas medidas, é que quanto maior o ângulo através do qual o pósitron é espalhado na célula de colisão, maior será o respectivo TDV entre os solenóides responsáveis pela aplicação do campo magnético axial.

Novamente, a distribuição temporal dos pósitrons espalhados é separada dos que não são espalhados por uma atenuação apropriada do espectro de vácuo, e então subtraída do espectro medido com o uso do gás de teste [30].

Com isso, a seção de choque diferencial absoluta,  $I$ , poderá ser expressa como

$$I(\theta_i) = \left( \frac{\Delta N_s}{\Delta t} \right)_i \left( \frac{T Q_T \sec^2 \theta_i}{2 N_s} \right) a_0^2. \quad (2.6)$$

Neste caso,  $T$  é o tempo de vôo de um pósitron não espalhado de energia  $\bar{E}$ ;  $\bar{E}$  é a energia média do pósitron lento incidente;  $Q_T$  é a seção de choque total de pósitrons espalhados com energia  $\bar{E}$ , em unidades de  $\pi a_0^2$ ;  $\theta_i$  é o ângulo de espalhamento;  $i$ , diz respeito ao  $i$ -ésimo canal;  $\Delta N_s$  é o número de pósitrons que após espalhados possuem tempo de vôo entre  $t_i$  e  $t_i + \Delta t$ ;  $\Delta t$  é a medida de tempo observado em cada canal e  $N_s$  é o número total de pósitrons espalhados.

É interessante notar que valores absolutos para a seção de choque diferencial só podem ser obtidos se a seção de choque total  $Q_T(\bar{E})$  é conhecida. Limita-se assim, os alvos moleculares/atômicos que podem ser usados como gás de teste.

Medidas de SCD podem ser feitas também, utilizando um outro tipo de aparato experimental [31], ilustrado na Figura 2.6. Neste caso, o feixe de pósitrons é cruzado com um feixe atômico ou molecular espalhado por dispositivos capilares, e detectores são usados para medir o feixe primário e os pósitrons espalhados. Pode-se medir simultaneamente os pósitrons espalhados em dois diferentes ângulos (separados por  $30^\circ$ ) dentro do alcance total compreendido entre  $30^\circ$  e  $135^\circ$ .

Elementos de retardo, que precedem cada um dos detectores, são usados para determinar a energia característica do feixe primário, e para distinguir dos póstrons espalhados aqueles que perderam mais de 1 eV, de forma a caracterizar os póstrons que são espalhados elasticamente (detectores 2 e 3).

Neste caso, a SCD absoluta é obtida através da comparação direta dos valores medidos para SCD relativa obtida no espalhamento de póstron, para cada alvo específico, com a correspondentes SCD relativa obtida do espalhamento de elétrons, usando-se o mesmo alvo e aparato experimental. As SCDs obtidas para o caso de elétrons são normalizadas de forma a priorizar os resultados teóricos e/ou experimentais.

Um exemplo de como isto é feito, pode ser observado para o caso do argônio [31]. Para obter as medidas de SCD absolutas, usando póstrons para o espalhamento, o grupo de Detroit fez diversas medidas de SCD relativas (para várias energias) e traçou comparação direta com os resultados obtidos no espalhamento de elétrons a 300 eV.

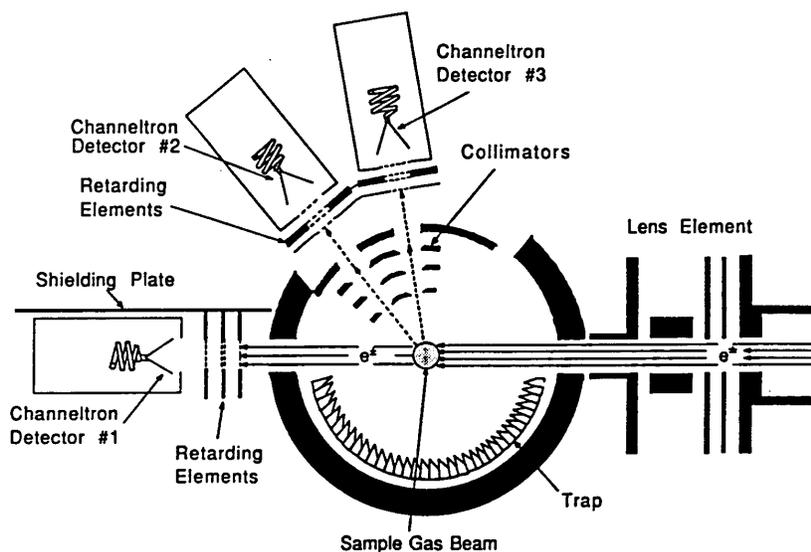


Figura 2.6: Diagrama esquemático da montagem experimental usada em Detroit [31], para obtenção de seções de choque diferenciais absolutas.

### 2.3 Medidas do Parâmetro de Aniquilação $Z_{eff}$

Um dos grupos experimentais mais atuantes na obtenção de medidas do parâmetro de aniquilação para alvos moleculares, incluindo moléculas orgânicas (conforme pode ser observado na Tabela 2.1), é o grupo liderado por C. M. Surko [23, 32, 33], que recentemente passou a obter medidas à várias temperaturas [34].

Molécula	Fórmula	Z	$Z_{eff}$	$Z_{eff}/Z$
Hélio	He	2	3.94	2.0
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	2	14.6	7.3
Neônio	Ne	10	5.99	0.6
Amônia	NH <sub>3</sub>	10	1300	130
Água	H <sub>2</sub> O	10	319	32
Metano	CH <sub>4</sub>	10	142	14
Acetileno	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	14	3160	225.7
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	14	30.5	2.2
Monóxido de Carbono	CO	14	38.5	2.8
Oxigênio	O <sub>2</sub>	16	36.7	2.3
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16	1200	75
Argônio	Ar	18	33.8	1.9
Dióxido de Carbono	CO <sub>2</sub>	22	54.7	2.5
Acetona	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	32	98400	3100
Kriptônio	Kr	36	90.1	2.5
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	42	15000	360
Xenônio	Xe	54	401	7.4

Tabela 2.1: Medidas dos valores de  $Z_{eff}$  listados na literatura [23]. Todas as medidas foram feitas considerando temperatura ambiente.

Para poder realizar este tipo de medida, Surko *et al.* desenvolveram nas últimas décadas, técnicas características de aprisionamento de póstrons [35, 36], distintas das usadas para as experiências de medida de seção de choque, de forma a conseguirem obter uma nuvem de

póstrons suficientemente lentos para que se tornem manipuláveis. O aparato experimental utilizado para confinar e acumular estes póstrons será aqui brevemente descrito, sendo que o confinamento axial acontece via barreira de potencial e o confinamento radial via campo magnético.

### 2.3.1 A ‘Armadilha’ de Póstrons

Os póstrons a serem utilizados são provenientes de uma fonte radioativa de  $^{22}\text{Na}$ , que emite póstrons com energias superiores a 545 keV. Parte destes póstrons são desacelerados a 42 eV por um moderador de transmissão de tungstênio ou de neônio sólido [35, 36], e guiados magneticamente para a região de aprisionamento (armadilha composta de três estágios).

Para que os póstrons possam ser definitivamente aprisionados na armadilha, via barreira de potencial, é necessário ainda que eles sofram nova desaceleração, ou seja, que percam mais energia cinética. Isso pode ser conseguido através de diferentes técnicas possíveis, dentre elas colisões inelásticas dos póstrons com átomos ou moléculas (ocasionando ionização, excitação eletrônica, excitação vibracional, transferência de momento, etc.). No caso desta armadilha em específico, os póstrons são confinados através de uma barreira de potencial eletrostático por colisões inelásticas com moléculas de  $\text{N}_2$  (gás tampão), no qual o processo dominante decorrente é a excitação eletrônica [36]. Eles incidem em direção à armadilha e são guiados para um conjunto de oito eletrodos (numerados de 0 a 7) de diferentes comprimentos e raios, que, juntamente com as bombas de vácuo, são capazes de gerar três regiões diferentes de potencial elétrico e pressão do gás  $\text{N}_2$ , regiões I, II e III (Figura 2.7).

Uma das bombas de vácuo é colocada no centro do eletrodo 3 (conforme figura) enquanto outras duas são colocadas nas terminações da armadilha. O gás  $\text{N}_2$  é bombeado através de um pequeno orifício no meio do eletrodo 1. O estágio I é formado pelo eletrodo 1 e possui pressão típica de  $10^{-3}$  Torr (região de alta pressão). No estágio II (região intermediária formada pelos eletrodos 2 e 3), a pressão típica é de  $10^{-4}$  Torr. A região final da armadilha (estágio III) que consiste na região onde os póstrons são capturados e armazenados opera tipicamente à  $10^{-6}$  Torr.

O campo magnético responsável pelo confinamento radial é gerado a partir de dois solenóides que estão dispostos ao longo da armadilha da seguinte forma: o primeiro gera um campo magnético ao longo dos eletrodos 0, 1 e 2, sendo capaz de gerar um campo de até

3000 G. O segundo solenóide responde pela geração de campo nos outros eletrodos podendo atingir a marca de 1500 G. Usualmente se opera os solenóides na faixa dos 700 G.

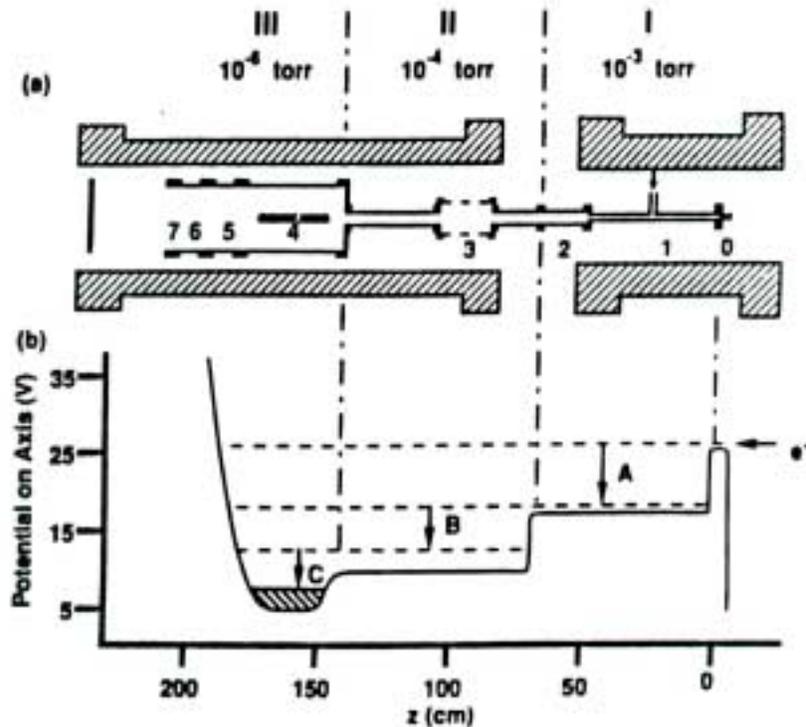


Figura 2.7: (a) Estrutura da armadilha composta por três estágios, envolvendo bombas de vácuo, eletrodos e solenóides. O gás tampão é injetado no centro do eletrodo 1 e é retirado através das terminações da armadilha e através do centro do eletrodo 3; (b) Representação esquemática dos procedimentos de aprisionamento, mostrando os três estágios sucessivos de mais baixo potencial elétrico e excitações permissíveis durante o processo de confinamento de pósitrons.

A pressão do  $N_2$  é ajustada no estágio I de tal forma que em média, os pósitrons sofram apenas uma colisão inelástica ao longo deste estágio (representado por A na Figura 2.7). A energia perdida em cada colisão é suficiente para que haja o confinamento (aliada à estrutura dos eletrodos). Outra colisão subsequente (B) consegue confinar o pósitron nos estágios II e III em menos de 1 ms, e, em 30 ms, após outra colisão (C), o póitron está totalmente confinado na região III. A pressão nos estágios II e III é alterada de forma a garantir duas condições: primeiramente, que os póitrons não sumirão por se aniquilarem com o gás tampão

(reduz o número de colisões); e depois, que no final do estágio III, os póstrons confinados neste estágio irão esfriar à temperatura ambiente (i.e., a temperatura do gás tampão) em poucos segundos, de modo a formar um plasma de fácil manipulação, que será usado para dar seqüência às experiências de aplicação.

É importante ressaltar que como o limiar de excitação eletrônica do  $N_2$  é próximo do limiar de formação do positrônio (por exemplo, a 11 eV estes dois processos podem ocorrer com igual probabilidade) existe um limite na taxa de aprisionamento de póstrons. Atualmente [32], este tipo de armadilha é capaz de aprisionar cerca de  $10^7$  póstrons por um tempo limitado apenas pela aniquilação destes póstrons com o gás tampão ou pela existência de impurezas. A limitação existente no tempo de confinamento se deve ao fato do confinamento de póstrons dentro da armadilha ser extremamente sensível à manipulação da câmara de vácuo. Um aquecimento brando nas paredes da câmara pode causar um decréscimo no tempo de confinamento característico,  $\tau$ , enquanto que a introdução de superfícies frias de nitrogênio líquido em região próxima ao estágio III da armadilha, provoca aumento significativo em  $\tau$  (pode-se ter uma variação de 1 para 150s, por exemplo).

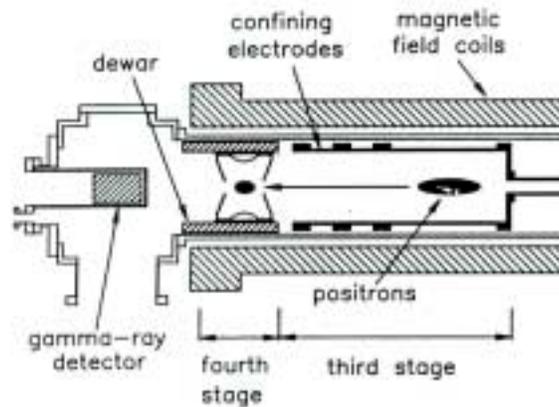


Figura 2.8: Terceiro e quarto estágios da armadilha mostrados em detalhes.

Recentemente [32], um quarto estágio foi introduzido para compor a armadilha de póstrons (Figura 2.8). Este novo estágio consiste de um eletrodo montado a partir de outros eletrodos cujos formatos são aproximadamente hiperbólicos (necessários para obter um potencial puramente quadrático) e que possui três funções básicas. Primeiramente, permite

estudar modos de mais baixa ordem no caso de plasmas esferoidais. Em segundo, permite demonstrar o acúmulo de pósitrons do terceiro para o quarto estágio. E, finalmente, pelo movimento da nuvem de pósitrons próxima ao detector de raios gama, ele permite medidas do espectro de aniquilação dos raios gama a partir de pósitrons aniquilados *in situ*.

Para reduzir os efeitos de impurezas sobre o tempo de confinamento, foi introduzido neste quarto estágio (conforme figura), dentro da câmara de vácuo, nitrogênio líquido armazenado dentro de um recipiente de metal (cujas paredes possuem espaços evacuados entre elas). Como o eletrodo hiperbólico é colocado entre duas cápsulas de nitrogênio líquido, o tempo de vida dos pósitrons passa a ser tipicamente de 45s (com o gás tampão presente) chegando a 1700s sem a presença do gás tampão (o fluxo de bombeamento de  $N_2$  é interrompido após uma fase de carga).

### 2.3.2 Medidas Experimentais de $Z_{eff}$

Para medir o parâmetro de aniquilação de gases, Surko *et al.* [37, 38, 39], inicialmente inseriam diretamente no estágio III da armadilha de pósitrons, diversos gases e vapores à baixa pressão. As taxas de aniquilação podiam então ser obtidas ao se medir o número de pósitrons remanescentes como função do tempo de aniquilação. O procedimento adotado era o de se acumular pósitrons por um determinado período de tempo pré-fixado (tempo de armazenagem), aguardando-se então (tempo variável) a aniquilação destes (tempo de aniquilação). Os pósitrons remanescentes eram por sua vez descarregados sobre uma placa metálica, e com o auxílio de um cintilador NaI(Tl) acoplado a um tubo fotomultiplicador e de circuitos eletrônicos de contagem de pulsos, media-se a radiação de aniquilação característica de 0.511 Mev. Neste tipo de cintilador, a amplitude do pulso de luz é proporcional ao número de pósitrons remanescentes.

Com a introdução do quarto estágio na armadilha de pósitrons, uma pequena modificação foi feita no procedimento experimental [23]. Agora, gases ou vapores a serem estudados são inseridos diretamente no estágio IV. Os pósitrons são acumulados (por um determinado período de tempo) no estágio III e espera-se 1s para que eles termalizem, sendo logo em seguida lançados no estágio IV, onde, a exemplo do procedimento anterior, espera-se por um período pré-fixado para que ocorra a aniquilação com o gás de teste. Depois disso, os pósitrons remanescentes são bombeados sobre uma placa metálica (Figura 2.9), e usa-se o

cintilador NaI(Tl) para medir a radiação de aniquilação característica.

O uso de gases de teste à baixa pressão é de suma importância, pois irá garantir que os processos envolvidos sejam binários, ou seja, irão envolver apenas um póstron e uma molécula (colisão única), de modo que as taxas de aniquilação possam ser medidas com boa precisão. O fato de se tratar de colisão única é fundamental, pois irá permitir a comparação dos nossos resultados diretamente com os obtidos experimentalmente.

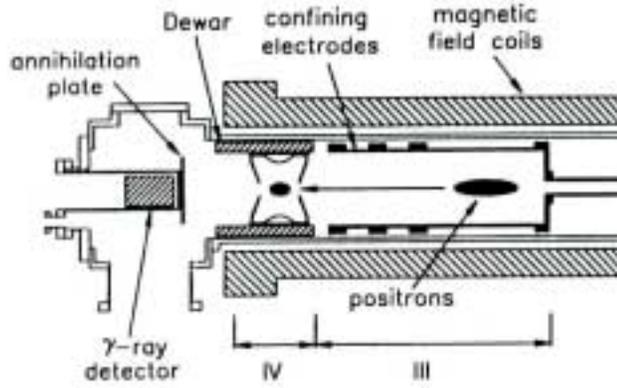


Figura 2.9: Diagrama esquemático dos dois estágios finais da armadilha de póstrons, acrescentados dos equipamentos usados para estudos de aniquilação.

No caso de processos binários, a taxa de aniquilação,  $\Gamma$ , pode ser expressa como uma função linear da densidade molecular, e está relacionada com a pressão do nitrogênio ( $P_{N_2}$ ) e com a pressão do gás de teste X ( $P_X$ ), ambas à temperatura ambiente, por

$$\Gamma = \Gamma_0 + AP_{N_2} + BP_X, \quad (2.7)$$

onde  $A$  e  $B$  são constantes proporcionais a  $Z_{eff}$  do nitrogênio e da molécula em estudo e  $\Gamma_0$  é a taxa de aniquilação de outras possíveis moléculas presentes na armadilha (agentes contaminadores).

Por sua vez, para moléculas e átomos pequenos, podemos correlacionar a taxa de aniquilação, com a taxa de aniquilação de Dirac [37] de póstrons num gás de elétrons livres,

$$\Gamma_X = BP_X = \pi(r_0)^2 cn_x Z_{eff}, \quad (2.8)$$

sendo  $r_0$  o raio clássico do elétron,  $c$ , a velocidade da luz e  $n_x$ , a densidade do átomo ou molécula. Para moléculas pequenas  $Z_{eff}$  é interpretado por Surko *et al.*, como sendo o número efetivo de elétrons que participam do processo de aniquilação.

Para moléculas grandes,  $Z_{eff} \gg Z$ , e a idéia de que póstrons interagem com moléculas em colisões isoladas de curta duração não é mais aceitável. Neste caso, a interpretação dada para a razão  $Z_{eff}/Z$  é a de que fornece aproximadamente a medida da duração média da ressonância póstron-molécula [37, 38] com relação à duração de uma colisão elástica simples. Nestas ressonâncias, o póstron gasta muito mais tempo nos arredores da molécula e, com isso, a probabilidade de aniquilação por colisão é correspondentemente maior. É importante ressaltar que embora Surko classifique o processo como sendo ressonante, o que ele chama de ressonância é, na verdade, uma medida, uma correlação com o tempo gasto pelo póstron nos arredores da molécula.

Para se obter medidas de  $Z_{eff}$  à várias temperaturas [34], pequenas alterações são feitas no procedimento experimental. No quarto estágio da armadilha, após os póstrons terem termalizado, e após o bombeamento de gás tampão ter sido interrompido, se bombeia o gás de teste permitindo que a pressão se estabilize por 8s. Os póstrons são então aquecidos através da aplicação de um pulso de ruído RF (banda larga) a um dos eletrodos de confinamento ( $\Delta f \approx 20$ Mhz.). Os póstrons aniquilados são medidos então pelo detector NaI(Tl).

Uma das dificuldades que se encontra neste tipo de medida é que, após o aquecimento dos póstrons, dois processos concorrentes passam a existir: a aniquilação destes com o gás de teste, e o resfriamento dos póstrons devido à presença do gás de teste. Para o caso de gases nobres, os póstrons e o gás de teste se resfriam à temperatura ambiente em um tempo típico de 5 a 10s. Para conseguir obter a medida, é necessário fazer uma medida inicial para que se possa ajustar o tempo de armazenagem dos póstrons de forma a se obter um número significativo de contagens.

Foi observado também que, quando se atinge uma determinada temperatura limite durante o aquecimento RF, os póstrons são expelidos do poço de confinamento, se aniquilando nas paredes da armadilha. Este processo ocorre até um curto intervalo de tempo após se ter desligado o pulso de aquecimento. O alto número de medidas observadas nos primeiros pontos obtidos se deve a este fato. Para se obter os valores relativos de  $Z_{eff}$  se torna necessário

normalizar o número de contagens obtidas a cada intervalo de tempo com relação ao número de póstrons presentes na armadilha durante aquele intervalo.

## 2.4 Medidas do Espectro de Energia de Raios- $\gamma$ Aniquilados

Uma das características principais da interação de póstrons com a matéria é o espectro de energia de raios-gama aniquilados [40]. Este espectro fornece informações das funções de onda dos póstrons e dos elétrons, dando indicativos dos sítios onde ocorre a aniquilação.

Quando um póstron se aniquila com um elétron, dois raios-gama de 511 keV são produzidos com momentos lineares iguais e opostos. Se o centro de massa do sistema elétron-póstron está se movendo, o espectro de raios-gama será alterado por efeito Doppler. O alargamento Doppler destes espectros é medido a partir da distribuição de momento dos pares póstron-elétron [33]. Para entendermos como é possível correlacionar o espectro de energia de raios-gama resultante da aniquilação de póstrons em interações com átomos ou moléculas, com as componentes do momento do par póstron-elétron aniquilado, precisamos entender inicialmente como são feitas as medidas de distribuição de momento.

### 2.4.1 Medidas de Distribuição de Momento

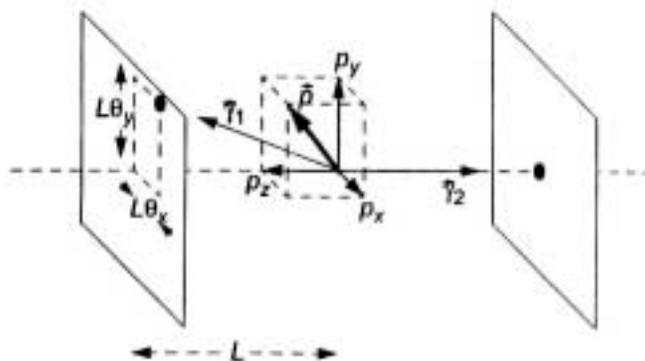


Figura 2.10: Ilustração do momento  $\mathbf{p}$  de um par elétron-póstron aniquilando-se, e dos momentos de raios-gama resultantes  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ . O evento de aniquilação é medido através de dois detectores colocados a  $180^\circ$  com respeito ao sítio de aniquilação, a uma distância  $L$  (o ângulo de deflexão está majorado nesta figura).

Um par elétron-póstron aniquila emitindo dois raios-gama de 511 keV cada um, a um ângulo de  $180^\circ$  com relação ao referencial do centro de massa das duas partículas. Ao considerarmos o referencial do laboratório, os raios-gama carregam consigo o momento inicial do centro de massa do par. Com isso, o ângulo de emissão dos fótons, um com relação ao outro, será diferente de  $180^\circ$  (conforme podemos observar na Figura 2.10), devido às componentes perpendiculares  $p_x$  e  $p_y$  do momento do par elétron-póstron. Neste caso, o ângulo de deflexão [33] será dado por (para se obter as expressões abaixo, basta considerarmos a conservação de momento linear e a conservação de energia)

$$\Theta = \left( \Theta_x^2 + \Theta_y^2 \right)^{1/2}, \quad (2.9)$$

sendo que, quando  $p_x, p_y \ll m_0 c$ ,

$$\Theta_j \simeq \frac{p_j}{m_0 c}. \quad (2.10)$$

Temos  $j = x$  ou  $y$ ,  $c$ , a velocidade da luz e  $m_0$ , a massa de repouso do elétron.

A alteração Doppler na energia dos raios-gama será devido à componente longitudinal do momento do par elétron-póstron,  $p_z$ , e poderá ser expressa como

$$\Delta E = \frac{p_z}{2m_0 c} E_0 = \frac{c p_z}{2}, \quad (2.11)$$

pois  $E_0 = m_0 c^2$ .

No caso em que o meio a ser investigado é um sólido cristalino,  $p_x$  e  $p_y$  podem ser distintos. Já para meios líquidos ou gasosos, as três componentes do momento são equivalentes (é tomada a média rotacional da distribuição de momento). Neste caso podemos reescrever  $\Delta E$  como

$$\Delta E = m_0 c^2 \frac{\Theta}{2}. \quad (2.12)$$

Sendo assim, precisamos determinar apenas uma das três componentes do momento, pois estamos interessados apenas em meios gasosos.

Técnicas experimentais distintas podem ser usadas para se obter esta medida. Para obter-se as componentes perpendiculares do momento de aniquilação do par elétron-póstron usa-se a medida da correlação angular dos dois raios-gama. A componente longitudinal pode ser medida, por sua vez, diretamente do alargamento Doppler, obtido do espectro de energia medido com o auxílio de detectores de estado-sólido de alta resolução, como por exemplo, detectores de germânio.

Vamos introduzir aqui os princípios destas duas técnicas, pois ambas são utilizadas por grupos experimentais distintos.

### Medidas de Correlação Angular de Raios- $\gamma$ Aniquilados

A técnica utilizada para se determinar as componentes perpendiculares do momento é denominada *correlação angular de radiação* (ACAR, em inglês). Pode ser usada em uma geometria unidimensional ou bidimensional. Para medidas unidimensionais, dois detectores de raios-gama são colocados atrás de fendas colimadoras em lados opostos da região de aniquilação. Um dos detectores é fixo e o outro móvel (em função do ângulo entre os detectores) sendo que apenas eventos coincidentes são registrados.

Embora seja um método que possui uma alta resolução (0.2 keV), ele impõe que as fendas devam ser colocadas o mais distante possível da célula de aniquilação (de forma a melhorar a resolução), o que resulta numa baixa contagem devido ao pequeno ângulo sólido subtendido pelo detector. Para se conseguir boa resolução aliada a um número de contagens apreciável, o método impõe como condição que tenhamos um número grande de póstrons passíveis de se aniquilar em um volume pequeno, o que é uma suposição admissível para alvos sólidos ou líquidos.

Para se conseguir medidas em alvos gasosos se torna necessário o uso de detectores bidimensionais, de forma a se obter um número significativo de contagens. Estes detectores são compostos de cristais de NaI combinados com detectores de posição que identificam a localização da cintilação produzida pelos raios-gama. Medidas em meios gasosos têm sido feitas por Coleman *et al.* [41].

### Medidas de Alargamento Doppler em Espectro de Raios- $\gamma$

Este método, que introduziremos agora, é um método alternativo para a obtenção do momento de aniquilação do par elétron-póstron, e é utilizado por Surko *et al.* [33, 40] em suas experiências. Nesta técnica, se mede diretamente o alargamento Doppler da linha de aniquilação através do uso de um detector de germânio em conjunto com um analisador multicanal. Com isso, é possível obter a componente longitudinal do momento e que, em meios isotrópicos (como os gases), é equivalente às outras componentes.

As vantagens desta técnica com relação a técnica ACAR são as seguintes:

- Alta taxa de contagens com detector próximo da região de aniquilação – consegue captar ângulos sólidos maiores;
- Equipamento compacto e de fácil instalação;
- Possível aplicação em estudos de aniquilação de póstrons em meios inter-estelares.

A desvantagem apresentada, com relação à técnica ACAR, consiste na baixa resolução obtida ( $\sim 1$  keV).

O procedimento experimental adotado para utilização desta técnica será agora detalhado.

#### 2.4.2 Procedimento Experimental

As medidas experimentais são feitas utilizando uma técnica similar à usada para se obter as taxas de aniquilação de póstrons. Póstrons provenientes de uma fonte radioativa de  $^{22}\text{Na}$  (espectro de energia acima de 540 keV), passam por um moderador de neônio, são acelerados a 30 eV, e guiados por um campo magnético para a armadilha de quatro estágios descritas na seção 2.3.1. O diagrama esquemático dos dois últimos estágios pode ser observado na Figura 2.11.

Após terem sido acumulados ao longo do terceiro estágio e de estarem devidamente termalizados, os póstrons são guiados ao quarto estágio da armadilha, onde são lançados numa região próxima ao detector de raios-gama. As substâncias possíveis de serem utilizadas para resfriar a armadilha durante este estágio (Figura 2.11) são o nitrogênio líquido (para experiências com gases que não condensam a 77K) e uma mistura fria de água e etanol. A grande

diferença será no tempo de vida dos póstrons quando na presença do gás tampão ( $N_2$ ): uma hora para o caso do nitrogênio, e alguns minutos para o caso da mistura de água e etanol.

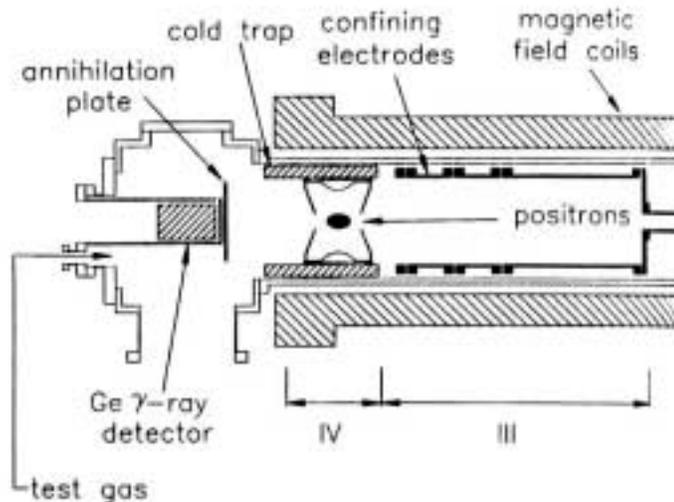


Figura 2.11: Diagrama esquemático dos dois últimos estágios da armadilha de póstrons e posicionamento do detector.

O experimento é realizado numa sucessiva série de ciclos de armazenagem e aniquilação de póstrons. Em cada ciclo, o processo básico envolvido é o seguinte:

- Póstrons são acumulados por um período de tempo de aproximadamente 5s, na presença do gás tampão bombeado continuamente;
- Gás tampão pára de ser bombeado;
- Póstrons são esfriados durante 1s (termalização com o gás tampão);
- Permite-se que a pressão do gás tampão caia durante 8s;
- Detector de Ge é acionado;
- Gás de teste é introduzido na armadilha;
- Espectro é acumulado no analisador multicanal por 5s na presença do gás de teste, e então, o gás de teste pára de ser bombeado.

Estes ciclos são repetidos por 12 horas de forma a acumular um grande número de contagens (cada ciclo será operado num intervalo de tempo de 1 hora em média). O número de póstrons presentes na armadilha e a pressão do gás de teste são ajustados para maximizar as contagens. A temperatura é medida separadamente através da medida do número de póstrons que escapam da armadilha [33]. É medido também, o espectro de radiação de fundo (ruído de fundo) com o feixe de póstrons “desligado”, de forma a ser subtraído dos dados experimentais.

A escala de energia do detector é calibrada usando-se linhas de raios-gama de 344.3 e 661.6 keV provenientes de fontes de teste de  $^{152}\text{Eu}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , respectivamente. Estas linhas são ajustadas por uma função apropriada (que será usada na análise dos dados) para obtenção dos centros de massa e da largura de linha dos dois picos. Os centros de massa são usados para calibrar a escala de energia do espectro, enquanto que as linhas são interpoladas de forma a determinar a resolução do detector para uma linha de 511 keV. Neste caso, a resolução é de 1.16 keV. A resposta do detector e a forma da linha variam pouco de um dia para outro ( $< 0.02$  keV), e um espectro de calibração é feito em separado após cada uso.

É possível de se utilizar também para calibração do detector, uma fonte de teste de  $^{85}\text{Sr}$ , com uma linha de raio-gama de 514.02 keV, convenientemente ajustada para uma linha de 511 keV [33]. Neste caso, a resolução do detector ainda será de 1.16 keV. Outra possibilidade [40], é o uso de linhas de raio-gama de 662 e 122 keV provenientes de fontes de  $^{137}\text{Cs}$  e  $^{57}\text{Co}$ , sendo que, neste caso, a resolução do detector será de 1.75 keV.

### 2.4.3 Tratamento de Dados

Uma função gaussiana [33] é utilizada para ajustar as curvas obtidas tanto para a calibração do detector como para o espectro de aniquilação. Ela contém componentes da função erro complementar ( $erfc(x)$ ) e uma constante devido à radiação de fundo ( $A_3$ ).

$$f(E) = A_1 \exp \left[ - \left( \frac{E - E_0}{a \Delta E_{fit}} \right)^2 \right] + A_2 \operatorname{erfc} \left( \frac{E - E_0}{a \Delta E_{fit}} \right) + A_3. \quad (2.13)$$

As outras grandezas envolvidas são:  $E$ , energia do raio- $\gamma$ ;  $\Delta E_{fit}$ , medida da largura total da linha à meia altura;  $A_1$  e  $A_2$  são as amplitudes e  $a = 1/(4 \ln 2)^{1/2}$ . Os parâmetros  $A_1$ ,

$A_2$ ,  $A_3$ ,  $E_0$  e  $\Delta E_{fit}$ , são obtidos através do ajuste.

Todas as curvas obtidas são ajustadas por esta função, supondo formatos de linhas Gaussianas, e, como o espectro correto está intrinsecamente relacionado à resolução do detector associada ao formato da linha de aniquilação, o alargamento Doppler será dado diretamente por

$$\Delta E = \left( \Delta E_{fit}^2 - \Delta E_{det}^2 \right)^{1/2}. \quad (2.14)$$

$\Delta E_{fit}$  é a largura de linha obtida experimentalmente e ajustada pela gaussiana, Eq.(2.13), e  $\Delta E_{det}$  é a resolução do detector.

Um espectro típico medido por este processo pode ser visto na Figura 2.12. As linhas de aniquilação mostradas, representam o espectro da molécula de  $H_2$  e o espectro do neônio (Ne). Estas linhas, dentre as diversas medidas feitas [33, 40], foram as que se apresentaram mais estreita, para o caso do  $H_2$ , e mais larga, para o caso do Ne (note que se não houvesse deslocamento Doppler, as larguras de linha obtidas para ambos os casos seriam equivalentes à largura de linha de 511 keV do  $^{85}Sr$ ).

É interessante observar que as linhas concordam com a conclusão obtida da análise de todos os resultados experimentais listados por Surko: de que a aniquilação ocorre predominantemente com os elétrons de valência dos átomos e moléculas.

Observou-se também, a possibilidade de ocorrer a aniquilação com elétrons de camada interna. Neste caso, uma pequena fração de póstrons tunelaria através do potencial repulsivo (potencial exercido pelo núcleo sobre os póstrons). A largura de linha obtida para estes casos será superior a 5 keV [33].

As diversas medidas [33] para cada grupo distinto de moléculas permitem obter então, uma série de informações relevantes ao entendimento do processo de aniquilação. É possível distinguir a aniquilação em sítios específicos nas moléculas [40], buscando associar larguras de linha características para cada tipo de ligação. Busca-se a transferibilidade de conhecimento à exemplo do que era feito inicialmente nos métodos de química quântica.

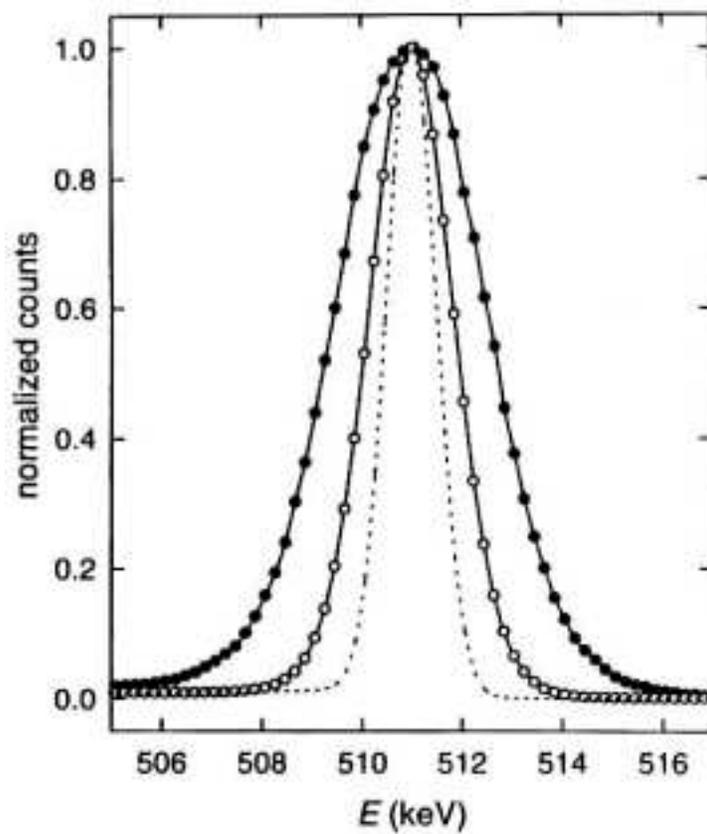


Figura 2.12: Espectro observado para  $H_2$  ( $\circ$ ) e  $Ne$  ( $\bullet$ ). Linha pontilhada representa a linha de 514.02 keV do  $^{85}Sr$ , ajustada para 511 keV. O espectro está devidamente normalizado com relação ao pico.

Através destes exemplos de técnicas experimentais, tentamos demonstrar a importância dos diversos estudos que estão sendo feitos ao longo dos últimos anos. Paralelamente, avanços na área teórica, com a obtenção de seções de choque e taxas de aniquilação (dentre outros) concordantes com os valores experimentais, têm permitido grandes contribuições para a compreensão dos processos físicos envolvidos durante o espalhamento de póstrons por alvos moleculares.

## Capítulo 3

# Seção de Choque e Parâmetro de Aniquilação

Ao estudarmos o processo de espalhamento de pósitrons por gases moleculares, nosso interesse se volta principalmente para os aspectos compreendidos durante a dinâmica de aniquilação. Para podermos analisar o processo físico em si, iremos focar o nosso trabalho no cálculo de algumas grandezas físicas, como a seção de choque e o parâmetro de aniquilação, por exemplo.

É importante ressaltarmos de antemão que iremos trabalhar sempre com pósitrons de baixa energia. Com isso, não iremos lidar inicialmente com o problema de formação de positrônio real.

Outro aspecto que devemos ter em mente é que, em um feixe de pósitrons livres, a taxa de aniquilação de pósitrons em 2 raios- $\gamma$  é aproximadamente 370 vezes maior que a taxa de aniquilação em 3 raios- $\gamma$  [21]. Portanto iremos considerar a descrição do processo de espalhamento assumindo que os pósitrons envolvidos irão se aniquilar apenas em 2 raios- $\gamma$ .

### 3.1 Seção de Choque

A seção de choque de aniquilação de um par pósitron-elétron (livre), aniquilado em dois raios-gama, pode ser escrita como<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Salvo quando explicitamente indicado, todas as expressões serão dadas considerando o uso do sistema de unidades atômicas.

$$\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 \frac{c}{v}. \quad (3.1)$$

Nesta expressão,  $v$  é a velocidade relativa entre o elétron e o pósitron,  $r_0$  é o raio clássico do elétron e  $c$  é a velocidade da luz.

Esta equação, obtida originalmente por Dirac, baseia-se em teoria de perturbação e considera que tanto o pósitron quanto o elétron podem ser descritos por ondas planas não perturbadas. Esta equação nos sugere também que, para que ocorra a aniquilação, o pósitron e o elétron devem estar dentro de distâncias sobre as quais a função de onda do par pósitron-elétron mude significativamente. Isso irá ocorrer quando pósitron e elétron estiverem sob distâncias infinitamente pequenas (distância relativa entre eles). Portanto, *a princípio*, podemos dizer que a aniquilação ocorre somente quando o pósitron ocupa a mesma posição do elétron.

A aproximação por ondas planas não perturbadas passa a não ser razoável quando trabalhamos com baixas energias. Neste caso, a atração Coulombiana que descreve a interação pósitron-elétron para  $v \ll c$ , mudará as funções de onda do elétron e do pósitron consideravelmente.

Com base nestas considerações, e sendo  $\Psi(\vec{r})$  a função de onda do par pósitron-elétron com relação ao centro de massa, normalizada a um quando  $\vec{r} \rightarrow \infty$ , podemos escrever a seção de choque em função da probabilidade de acharmos o pósitron e o elétron na mesma posição no espaço,

$$\sigma_{2\gamma} = 4\pi r_0^2 \frac{c}{v} |\Psi(0)|^2. \quad (3.2)$$

Considerando a média sobre os estados de spin iniciais, contribuição de 1/4 para estados singletos e 3/4 para tripletos, teremos

$$\sigma_{2\gamma} = \pi r_0^2 \frac{c}{v} |\Psi(0)|^2. \quad (3.3)$$

Porém, em nosso problema de espalhamento de pósitrons por alvos moleculares, estaremos trabalhando com um sistema que não envolve apenas um elétron, mas  $N$  elétrons. Introduzindo  $p$  como sendo o índice relativo à coordenada do pósitron, a seção de choque de aniquilação do sistema será

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{c}{v} \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \int d^3 r_p \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p)|^2. \quad (3.4)$$

É importante observar que para obtermos as seções de choque, precisamos conhecer a função de onda total do sistema de  $(N+1)$ -partículas, o que não pode ser considerado um problema de solução trivial.

### 3.2 Parâmetro de Aniquilação

A taxa de aniquilação em dois raios-gama, pode ser expressa em função da seção de choque de aniquilação [42], ou seja,

$$\Gamma_{2\gamma} = \sigma_{2\gamma} n v, \quad (3.5)$$

sendo  $n$  o número de elétrons por unidade de volume.

Ao considerarmos os elétrons como elétrons livres, é possível expressarmos a densidade de elétrons em função do número de elétrons, ou seja, considerando que temos  $N_n$  átomos ou moléculas por unidade de volume, com  $Z$  elétrons, a densidade de elétrons será  $n = N_n Z$ . Porém, como visto anteriormente, no processo de espalhamento de pósitrons por alvos atômicos ou moleculares, a aproximação por elétrons livres não é válida. Ao considerarmos que os elétrons não são livres, introduzimos um parâmetro dependente da velocidade,  $Z_{eff}(v)$ , conhecido como parâmetro de aniquilação, substituindo o número de elétrons do átomo ou molécula. Com isso, a densidade de elétrons será  $n = N_n Z_{eff}(v)$ .

Ao introduzirmos esta alteração na densidade de elétrons, a taxa de aniquilação, que no modelo de elétrons livres era escrita como

$$\Gamma_{2\gamma} = \pi r_0^2 c N_n Z, \quad (3.6)$$

passa a ser escrita [42] como

$$\Gamma_{2\gamma} = \pi r_0^2 c N_n Z_{eff}(v). \quad (3.7)$$

Usando a equação (3.7) na equação (3.5), conseguimos expressar a seção de choque de aniquilação do sistema, em função do parâmetro de aniquilação.

$$\sigma = \pi r_0^2 \frac{c}{v} Z_{eff}(v). \quad (3.8)$$

Sendo assim, ao consideramos o nosso sistema de  $(N+1)$ -partículas, podemos expressar o parâmetro de aniquilação em função da função de onda do sistema (bastando para isso, comparar as equações (3.4) e (3.8)),  $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p)$ ,

$$Z_{eff} = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \int d^3 r_p \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_p) |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p)|^2 \quad (3.9)$$

Note que se a função de onda for um produto da função de onda do alvo por uma onda plana, teremos  $Z_{eff}=Z$ , que é a taxa de Dirac, resultado esperado (proporcional ao número de elétrons do alvo), quando efeitos de correlação são desconsiderados.

Podemos, então, expressar tanto a seção de choque de aniquilação como o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , em função da função de onda total do sistema pósitron+alvo. Para obtermos esta função de onda total do sistema, usaremos o Método Multicanal de Schwinger para Pósitrons (MMSP).

## Capítulo 4

# Método Multicanal de Schwinger para Póstrons (MMSP) de Baixas Energias e o Cálculo do Parâmetro de Aniquilação $Z_{eff}$

O Método Multicanal de Schwinger para Póstrons (MMSP) [16, 19] é um método variacional que permite estudar o espalhamento de póstrons de baixas energias por alvos moleculares que possuam geometria arbitrária. Este método é variacional para a amplitude de espalhamento, e consegue lidar com diversos aspectos relevantes ao processo de espalhamento desde que mantenha-se a energia do póstron incidente abaixo da energia de formação do positrônio, tendo em vista que o canal de positrônio ainda não foi introduzido no método.

### 4.1 MMSP e Seção de Choque

Podemos escrever a equação de Schrödinger para o sistema de  $(N+1)$ -partículas (alvo molecular descrito pelas  $N$  primeiras partículas e póstron incidente descrito pela  $(N+1)$ -ésima partícula) como:

$$H\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = E\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \quad (4.1)$$

onde  $\vec{k}_i$  é o vetor de onda do póstron incidente (de coordenada espacial  $\vec{r}_p$ ), e o subíndice  $i$ , na função de onda do sistema, refere-se ao autoestado do alvo molecular  $\Phi_i$  ( $1, 2, \dots, N$ ), com autovalor  $E_i$ . A energia total do sistema é representada por  $E$ ,

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2}, \quad (4.2)$$

sendo a hamiltoniana dada por

$$H = [H_N + T_{N+1}] + V = H_0 + V, \quad (4.3)$$

onde  $T_{N+1}$  é o termo de energia cinética do póstron incidente,  $H_N$  a hamiltoniana do alvo molecular de  $N$  elétrons e  $N_n$  núcleos fixos, e  $V$  o potencial de interação entre o póstron e o alvo, ou explicitamente,

$$H_N = \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{i,j}} - \sum_{\alpha,i}^{N_n, N} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha,i}}, \quad (4.4)$$

$$V = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{i,p}} + \sum_{\alpha}^{N_n} \frac{Z_\alpha}{r_{\alpha,p}}. \quad (4.5)$$

Escrevendo a forma integral da equação de Schrödinger (equação de Lippmann-Schwinger) temos

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}, \quad (4.6)$$

sendo  $S_{\vec{k}_i}$  a solução da Hamiltoniana sem interação,  $H_0$ , dada por

$$S_{\vec{k}_i} = \Phi_i \frac{e^{(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_p)}}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (4.7)$$

$G_0^{(\pm)}$  é a função de Green associada com  $E-H_0$ ,

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} = \sum_{\ell}^f \frac{\int d^3 k |\Phi_{\ell} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\ell}|}{\frac{1}{2}k_{\ell}^2 - \frac{1}{2}k^2 \pm i\epsilon}. \quad (4.8)$$

A soma e integração em “ $\ell$ ” na expressão acima, leva em conta o espectro discreto e contínuo do alvo molecular, sendo que a última parte desta expressão é obtida com o auxílio do operador unitário do espaço do alvo ( $1_N$ ), e do operador unitário de uma partícula, dados por

$$1_N = \sum_{\ell}^f |\Phi_{\ell}\rangle \langle \Phi_{\ell}|, \quad (4.9)$$

$$1_{N+1} = 1_N \otimes \int d^3 k |\vec{k}\rangle \langle \vec{k}|, \quad (4.10)$$

É importante destacar que a função de Green desempenha um papel fundamental dentro do método, pois carrega consigo a condição de contorno padrão para a função de onda do sistema [19], ou seja,

$$\lim_{r_p \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + \sum_f^{abertos} f(\vec{k}_f, \vec{k}_i) \Phi_f \frac{e^{\pm i k_f r_p}}{r_p}, \quad (4.11)$$

onde  $f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)$  é a amplitude de espalhamento para a transição  $\Phi_i \rightarrow \Phi_f$  devido ao impacto de um pósitron que chega na região de espalhamento com vetor de onda  $\vec{k}_i$ , deixando a região com vetor de onda  $\vec{k}_f$  ( $|\vec{k}_f| = k_f$ ). O comportamento assintótico será então o de uma onda plana superposta a uma onda esférica (emergente ou incidente).

Com a introdução da função de Green, nossa função de onda não tem de satisfazer às condições de contorno de espalhamento. Estas condições de contorno serão impostas ao problema apenas via função de Green.

Por sua vez, podemos escrever a amplitude de espalhamento associada ao processo de espalhamento pósitron-alvo, como sendo dada por [16]

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (4.12)$$

Características físicas inerentes ao processo de espalhamento, como a deformação do alvo molecular e as possíveis excitações eletrônicas do alvo são obtidas, no método MMSP, via inclusão de pseudo-estados excitados do alvo (canais eletronicamente fechados), para a deformação do alvo, e canais eletronicamente abertos do alvo (estados energeticamente acessíveis do alvo) no caso das excitações. Para tanto, se faz necessário a introdução de dois operadores,  $P$  e  $Q$ , que são operadores de projeção (complementares) no espaço de canais abertos (P), e de canais fechados (Q). Em termos das autofunções de  $H_N$ , podemos escrever estes operadores como

$$P = \sum_{\ell}^{abertos} |\Phi_{\ell}(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_{\ell}(1, 2, \dots, N)|, \quad (4.13)$$

$$Q = \sum_q^{fechados} |\Phi_q(1, 2, \dots, N)\rangle \langle \Phi_q(1, 2, \dots, N)|, \quad (4.14)$$

sendo que,

$$1_N = P + Q. \quad (4.15)$$

Esta partição do espaço em termos de espaço aberto e fechado, nos permite escrever  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$  em uma forma simples,

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \sum_{\ell} \Phi_{\ell} \varphi_{\vec{k}_i}^{\ell(\pm)} + \sum_q \Phi_q \varphi_q, \quad (4.16)$$

onde  $\varphi_q$  são funções do tipo  $L^2$  e os diversos  $\varphi_{\vec{k}_i}^{\ell(\pm)}$  irão garantir a correta descrição do comportamento assintótico da função de onda,  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}$  (expresso por (4.11)), pois

$$\lim_{r_p \rightarrow \infty} \varphi_{\vec{k}_i}^{\ell(\pm)}(\vec{r}_p) = \delta_{il} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_p} + f(\vec{k}'_\ell, \vec{k}_i) \frac{e^{\pm i k_\ell r_p}}{r_p} \quad (4.17)$$

Dada a dificuldade em se obter uma correta descrição do contínuo, iremos introduzir manipulações algébricas que nos permitam retirar a componente contínua do espectro da função de Green.

Aplicando o projetor de canais abertos,  $P$ , na equação (4.6), a equação de Lippmann-Schwinger passa a ser escrita como

$$P\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_i} + G_p^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}. \quad (4.18)$$

Neste caso, a função de Green projetada será

$$G_p^{(\pm)} = P G_0^{(\pm)} = \sum_{\ell}^{aberto} \frac{\int d^3 k \mid \Phi_{\ell} \vec{k} \rangle \langle \vec{k} \Phi_{\ell} \mid}{\frac{1}{2} k_{\ell}^2 - \frac{1}{2} k^2 \pm i\epsilon}, \quad (4.19)$$

e estará definida apenas para os estados ligados do alvo com energias de impacto abaixo do limiar de formação real do positrônio.

Mas a função de onda total do sistema deve ser um autoestado da equação de Schrödinger, e não da equação projetada. Com isso, conseqüentemente, recuperamos o acoplamento proveniente do espaço de canais fechados, contidos na função de onda.

$$(E - H) 1_N \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \hat{H}(P + Q) \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0. \quad (4.20)$$

Usando a equação de Lippmann-Schwinger projetada, (4.18), temos

$$\hat{H}(S_{\vec{k}_i} + G_p^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} + Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)}) = 0. \quad (4.21)$$

Usando que,

$$\hat{H} = E - H = E - H_0 - V = \hat{H}_0 - V, \quad (4.22)$$

$$\hat{H}_0 S_{\vec{k}_i} = 0, \quad (4.23)$$

$$[\hat{H}_0, P] = 0, \quad (4.24)$$

$$\hat{H}_0 G_0 = 1, \quad (4.25)$$

podemos reescrever a equação (4.21) como

$$-V S_{\vec{k}_i} + P V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} - V G_p^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} + \hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = 0. \quad (4.26)$$

Com algumas outras manipulações [16] na equação (4.26), podemos deixá-la na forma conhecida como expressão multicanal,

$$A^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_i}, \quad (4.27)$$

onde o operador  $A^{(\pm)}$  será

$$A^{(\pm)} = Q \hat{H} Q + P V P - V G_p^{(\pm)} V. \quad (4.28)$$

O acoplamento entre os espaços de canais abertos e fechados é feito através do termo  $V G_p^{(\pm)} V$ .

Podemos obter agora (vide Apêndice A), com o uso da expressão multicanal, uma expressão variacional para a amplitude de espalhamento em função do operador  $A^{(\pm)}$ , da onda plana e da função de onda total do sistema:

$$[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (4.29)$$

Variações independentes de  $[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]$  com respeito a  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$  e também com relação a  $|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle$ , igualadas a zero, implicam na equação multicanal, equação (4.27), sendo  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$  [16].

Note que ainda temos todas as grandezas físicas associadas à função de onda do sistema global de  $(N+1)$ -partículas. Na prática, queremos poder escrever estas grandezas em função de contribuições individuais do alvo e do pósitron. Para isso, o que é feito usualmente em nosso procedimento, é expandir a função de onda (tentativa) total do sistema em um conjunto de funções de base, i. é.,

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = \sum_m a_m^{\pm}(\vec{k}_i) \Psi_m, \quad (4.30)$$

onde  $\Psi_m$  é um produto da função de onda do alvo pela função de onda do pósitron incidente. Usando esta expressão para a função de onda, é possível fazer variações arbitrárias da amplitude de espalhamento com respeito aos coeficientes  $a_m^{\pm}(\vec{k}_i)$ , de forma que possamos determiná-los [16]. Ou seja, usando (4.30) em (4.29), temos:

$$[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{1}{2\pi} \left[ \sum_m \langle S_{\vec{k}_f}^- | V | \Psi_m \rangle a_m^{(+)}(\vec{k}_i) + \sum_n a_n^{(-)}(\vec{k}_f) \langle \Psi_n | V | S_{\vec{k}_i}^- \rangle - \sum_{m,n} a_n^{(-)}(\vec{k}_f) \langle \Psi_n | A^{(+)} | \Psi_m \rangle a_m^{(+)}(\vec{k}_i) \right]. \quad (4.31)$$

Fazendo,

$$\frac{\partial [f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial a_m^{(+)}(\vec{k}_i)} = 0, \quad (4.32)$$

teremos

$$\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_m \rangle = \sum_n a_n^{(-)}(\vec{k}_f) \langle \Psi_n | A^{(+)} | \Psi_m \rangle. \quad (4.33)$$

Por sua vez, da condição

$$\frac{\partial [f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)]}{\partial a_m^{(-)}(\vec{k}_f)} = 0, \quad (4.34)$$

vamos encontrar que

$$\langle \Psi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\vec{k}_i) \langle \Psi_n | A^{(+)} | \Psi_m \rangle. \quad (4.35)$$

Com isso, a expressão para a amplitude de espalhamento em função de nossa base tentativa será

$$[f(\vec{k}_i, \vec{k}_f)] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \Psi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (4.36)$$

onde

$$d_{mn} = \langle \Psi_m | A^{(+)} | \Psi_n \rangle. \quad (4.37)$$

Todos os termos matriciais podem ser calculados analiticamente se usarmos uma base de funções Gaussianas Cartesianas para expandir  $\Psi_m$ , exceto o termo  $V G_p^{(\pm)} V$ , que é calculado numericamente.

Podemos determinar a função de onda  $\Psi_{k_i}^{(+)}$  por comparação direta com a expressão da amplitude de espalhamento, equação (4.12), obtida na região assintótica (grandes distâncias do alvo). Portanto,

$$\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} = \sum_{m,n} \Psi_m (d^{-1})_{mn} \langle \Psi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (4.38)$$

A expressão obtida para  $\Psi_{\vec{k}_f}^{(-)}$  é similar [16].

É interessante observar que, usando o método MMSP, conseguimos escrever a função de onda do sistema, expandida em funções Gaussianas Cartesianas (procedimento comum no estudo de estrutura eletrônica molecular).

A função de onda do sistema será bem descrita apenas na região onde o potencial de espalhamento é diferente de zero (condição de contorno via função de Green), ou seja, apenas na região molecular. Isso não acarretará nenhum problema maior pois, abaixo do limiar de formação do positrônio, a aniquilação ocorre dentro da nuvem eletrônica molecular.

Para calcularmos as seções de choque diferenciais, no caso de espalhamento elástico, basta nos lembrarmos de sua relação com a amplitude de espalhamento. A saber,

$$\frac{d\sigma_e}{d\Omega} = \int |f^{Lab}(\vec{k}_i, \vec{k}_f^*)|^2 d\vec{k}_i, \quad (4.39)$$

onde  $\vec{k}_f^*$  é o vetor de onda  $\vec{k}_f$  tomado com relação ao vetor  $\vec{k}_i$  (o que irá nos fornecer o ângulo de espalhamento).

É importante destacar que a amplitude de espalhamento é obtida originalmente no referencial da molécula (“body frame”) e para que possamos usá-la no cálculo das seções de choque diferenciais é preciso, antes de mais nada, transformá-la para o referencial do laboratório (“lab frame”) [43]. Os referenciais possuem origens comuns, que é o centro de massa do sistema pósitron-alvo, mas estão girados um com relação ao outro. O referencial do laboratório estará definido pela direção de incidência do pósitron ( $\hat{z} \equiv \vec{k}_i$ ), e a orientação molecular irá definir o referencial da molécula.

Além da mudança de referencial, para obtermos as seções de choque diferenciais de maneira correta, se faz necessário considerarmos a média sobre todas as orientações moleculares, de forma que para cada ângulo de espalhamento, levemos em conta todas as contribuições para a seção de choque diferencial.

## 4.2 Parâmetro de Aniquilação

Com a obtenção da função de onda total do sistema, podemos obter uma expressão para o parâmetro de aniquilação em função de nossa base tentativa [22], tendo em vista a relação existente (Eq. (3.9)) entre estas grandezas. Com isso,

$$Z_{eff}(\vec{k}_i) = \sum_{j=1}^N \sum_{m,n,m',n'} \langle \Psi_{n'} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \langle S_{\vec{k}_i} | V | \Psi_{m'} \rangle (d^{-1})_{mm'}^+ (d^{-1})_{nn'}^- \langle \Psi_m | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_n \rangle. \quad (4.40)$$

Note que podemos interpretar  $Z_{eff}$  como sendo uma medida da importância da polarização, pois fornece uma medida da influência das interações Coulombianas no processo de aniquilação.  $Z_{eff}$  corresponderia ao número de elétrons necessários para descrever o processo de aniquilação, considerando sua correta descrição como sendo dada por ondas livres.

Outro aspecto a ser destacado é que, como usualmente as medidas experimentais de  $Z_{eff}$  não são resolvidas angularmente, para que possamos comparar nossos resultados com os experimentais, é necessário que tomemos uma média do parâmetro teórico obtido ao longo de todas as possíveis orientações de  $\vec{k}_i$ , ou seja,

$$Z_{eff}(k) = \frac{\int d\Omega_{\vec{k}_i} Z_{eff}(\vec{k}_i)}{\int d\Omega_{\vec{k}_i}} \quad (4.41)$$

onde  $d\Omega_{\vec{k}_i}$  é o ângulo sólido envolvido.

Normalmente, costumamos apresentar nossos resultados de  $Z_{eff}$ , considerando que os póstrons possuem todos a energia associada ao *momento mais provável*. Ou seja, considerando a distribuição de Maxwell-Boltzmann [44, 45], podemos escrever que [46]:

$$\overline{Z}_{eff}(T) = \int_0^\infty Z_{eff}(k) \frac{\exp(-k^2/2k_B T)}{(2\pi k_B T)^{3/2}} 4\pi k^2 dk, \quad (4.42)$$

sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann.

O momento mais provável pode ser obtido através da condição

$$\frac{d}{dk}[\exp(-k^2/2k_B T)k^2] = 0. \quad (4.43)$$

Ou seja,

$$k = \sqrt{2k_B T}. \quad (4.44)$$

Considerando a relação entre energia e momento,

$$\varepsilon = k^2/2, \quad (4.45)$$

a energia correspondente ao momento mais provável será:

$$\varepsilon = k_B T. \quad (4.46)$$

Considerar que todos os póstrons estão associados ao momento mais provável passa a não ser uma aproximação razoável, principalmente quando o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , apresenta uma grande dependência com a energia do póstron incidente. Para tanto, podemos obter uma expressão similar à equação (4.42), considerando a distribuição Maxwelliana com relação à energia. Então, usando (4.45) em (4.42), teremos:

$$\bar{Z}_{eff}(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty Z_{eff}(\varepsilon) \frac{\exp(-\varepsilon/k_B T)}{(k_B T)^{3/2}} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \quad (4.47)$$

## Capítulo 5

# Molécula de Acetileno

A molécula de acetileno é uma molécula linear pertencente ao grupo pontual  $D_{\infty h}$  com o estado fundamental  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$ , representado pela seguinte configuração:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4. \quad (5.1)$$

Possuindo apenas 14 elétrons, ou seja, sendo um sistema molecular pequeno, o acetileno consegue apresentar altas taxas de aniquilação, sendo o seu  $Z_{eff}$  experimental da ordem de 3160 [33].

Em nossos procedimentos, usamos a aproximação Hartree-Fock para descrever o estado fundamental. Movimentos nucleares não são considerados e o alvo é mantido “congelado” em torno da geometria de equilíbrio do estado fundamental. Nós utilizamos as distâncias internucleares fixas  $R_{CC} = 2.273 a_0$  e  $R_{CH} = 2.003 a_0$ .

Para os cálculos envolvendo a molécula de acetileno, foram usadas duas bases distintas [47, 48, 49], onde foram introduzidos centros adicionais de forma a conseguir uma melhor descrição do positrônio virtual [50] delocalizado no campo molecular. As funções usadas em cada centro adicional foram escolhidas através da localização do mais baixo estado ligado do composto (pósitron+molécula).

## 5.1 Base Pequena (BP)

A primeira base [47] utilizada nos cálculos envolvendo alvos de acetileno, que chamaremos de base pequena (BP), mostrada na Tabela 5.1, possui centros adicionais colocados no centro de massa da molécula (CM) e nos vértices de um quadrado (B) de aresta  $1.44 a_0$ . Todos estes centros adicionais são desprovidos de carga.

Centro	Tipo	Expoente	Coefficiente
C	S	4232.61, 634.882, 146.097, 42.4974, 14.1892, 1.96655	.002029, .015535, .075411, .257121, .596555, .242517
C	S	5.14773	1.0
C	S	0.49624	1.0
C	S	0.15331	1.0
C	S	0.03	1.0
C	P	18.1557, 3.9864, 1.14293, 0.35945	.018534, .115442, .386206, .640089
C	P	0.1146	1.0
C	P	0.02	1.0
C	D	0.75	1.0
H	S	33.64, 5.058, 1.147	.025374, .189684, .852933
H	S	0.3211	1.0
H	S	0.1013	1.0
H	P	0.2	1.0
CM	S	0.05	1.0
CM	P	0.085	1.0
B	S	0.007	1.0
B	P	0.22	1.0

Tabela 5.1: Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas para o Alvo de Acetileno: Base Pequena.

Esta base foi usada para obter os orbitais moleculares, utilizados no cálculo de espalhamento, através do uso da técnica SCF. O procedimento adotado é o seguinte: como a molécula de acetileno apresenta 7 orbitais duplamente ocupados, sendo eles os orbitais  $1\sigma_g$ ,  $2\sigma_g$ ,  $3\sigma_g$ ,

$1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$ ,  $1\sigma_u$ ,  $2\sigma_u$ , iremos obtê-los no SCF através da combinação linear das funções de base (excluindo os centros adicionais dos vértices dos quadrados), onde os coeficientes da expansão são calculados variacionalmente pelo programa ALCHEMY.

São gerados também, os orbitais virtuais SCF, que representam as demais combinações possíveis geradas pela base utilizada. Ou seja, consideremos a base pequena. Temos 56 funções de base, que irão gerar 56 combinações possíveis. Como temos 7 orbitais ocupados, teremos 49 orbitais virtuais. Dentre estes 49 orbitais, usamos a técnica IVO (Improved Virtual Orbital) [16], para obter os orbitais das simetrias  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$  (Iremos apresentar nossos cálculos para a molécula de acetileno, usando a notação do grupo pontual  $D_{2h}$ , incluindo as contribuições de oito simetrias deste grupo. São elas:  $A_g$ ,  $A_u$ ,  $B_{1u}$ ,  $B_{2u}$ ,  $B_{3u}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$ ). A energia eletrônica neste caso, é de -101.624515 hartrees.

O uso da técnica IVO para descrever os orbitais das simetrias  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$ , foi introduzido de forma a melhorar a descrição dos orbitais moleculares. Discutiremos mais adiante, como se procedeu a escolha dos orbitais a serem “melhorados”, e a motivação existente para o uso desta técnica.

Portanto, de todos os orbitais moleculares construídos (agora incluindo os relativos aos vértices dos quadrados, que serão usados no MMSP), sejam ocupados ou não, teremos a seguinte distribuição com relação às simetrias:

Base Pequena (72 orbitais moleculares)

- simetria  $A_g$ : 19 orbitais
- simetria  $B_{2u}$ : 9 orbitais
- simetria  $B_{3u}$ : 9 orbitais
- simetria  $B_{1u}$ : 17 orbitais
- simetria  $B_{2g}$ : 6 orbitais
- simetria  $B_{3g}$ : 6 orbitais
- simetria  $B_{1g}$ : 4 orbitais
- simetria  $A_u$ : 2 orbitais

Outro aspecto importante a salientar é que, como não levamos em conta a formação do positrônio real, precisamos verificar inicialmente qual seria o limiar de energia neste caso. Considerando que a energia de formação do positrônio é de 6.803 eV, e levando em conta os valores do potencial de ionização obtidos no cálculo SCF (vide Tabela 5.2), observamos que a formação de positrônio ocorre em nosso modelo para energias acima de 4.39 eV.

Entre valores de energia de 4.39 eV e 11.77 eV, apenas elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$  e  $1\pi_{uy}$  contribuem para a formação do positrônio. Para energias entre 11.77 eV e 14.18 eV, elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$  e  $3\sigma_g$  podem contribuir. Da mesma forma, para energias entre 14.18 eV e 21.31 eV, elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$ ,  $3\sigma_g$  e  $2\sigma_u$  são importantes, e assim por diante.

Base	Orbital Buraco	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_{ux}$	$1\pi_{uy}$
BP	PI (eV)	306.22	306.12	28.11	20.98	18.57	11.19	11.19
	FP (eV)	299.42	299.32	21.31	14.18	11.77	4.39	4.39

Tabela 5.2: Energias do Potencial de Ionização (PI) e de Formação de Positrônio (FP) para a Molécula de Acetileno, usando a Base Pequena.

Com isso, nossos resultados aqui apresentados só serão pertinentes até energias de 4.39 eV. Acima destes valores, seria necessário a inclusão do canal de positrônio, ou seja, a introdução de espalhamento inelástico.

### 5.1.1 Aproximação Estática (E)

Quando fazemos nossos cálculos considerando a aproximação estática, não permitimos nenhuma deformação da nuvem eletrônica. Neste caso, o projetor de canais abertos,  $P$ , terá um único termo, dado pelo estado fundamental da molécula,  $|\Phi_1\rangle$ :

$$P = |\Phi_1\rangle \langle \Phi_1|. \quad (5.2)$$

O espaço de configurações irá incluir o produto do estado fundamental pelo orbital molecular,  $|\varphi_i\rangle$ , ou seja:

$$\{|\Psi_m\rangle\} \equiv \{|\Phi_1\rangle|\varphi_i\rangle\}. \quad (5.3)$$

Para esta base, BP, o espaço de configurações na aproximação estática irá incluir 72 configurações.

As seções de choque integrais (SCI) obtidas dentro desta aproximação estão apresentadas na Figura 5.1.

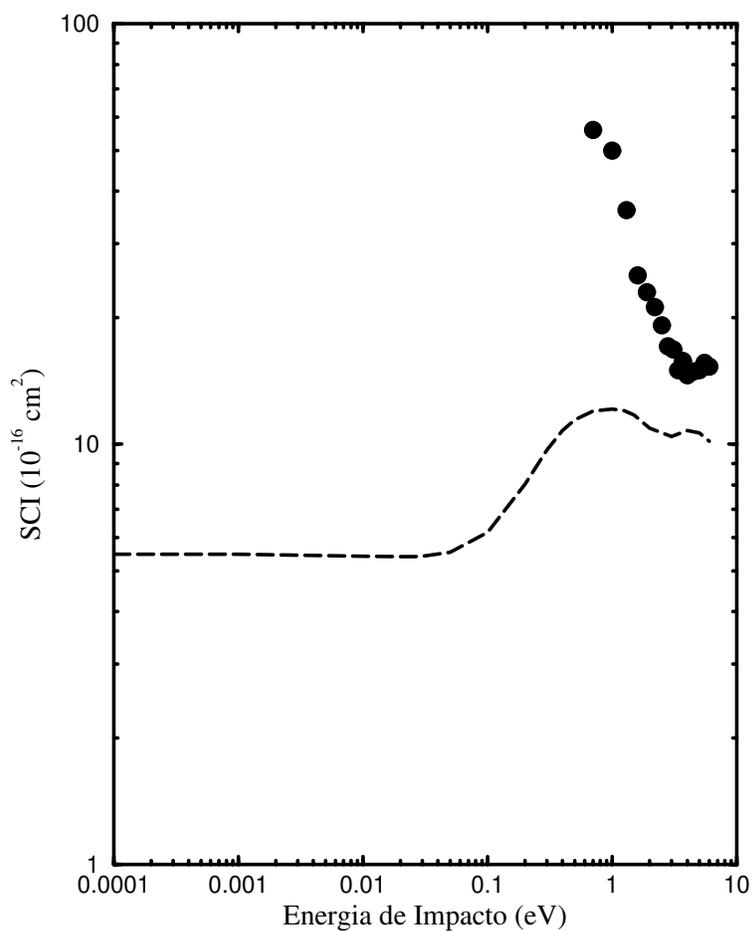


Figura 5.1: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E). Linha tracejada: BP - todas as simetrias; • : dados experimentais da Ref. [51].

Podemos observar que para baixas energias,  $E < 0.1$  eV, o comportamento da seção de choque é basicamente constante. Para energias acima de 0.1 eV, observamos valores de

SCI mais altos, embora não atinjam os valores experimentais. Portanto, podemos concluir que a aproximação estática não é uma boa aproximação, principalmente por não permitir a deformação da nuvem eletrônica do alvo, presente na vida real. Conseqüentemente, nossos resultados dentro desta aproximação devem diferir bastante das medidas experimentais. Outros cálculos teóricos usando este tipo de aproximação, que nos serviriam de base de comparação, ainda não foram feitos utilizando como alvo a molécula de acetileno.

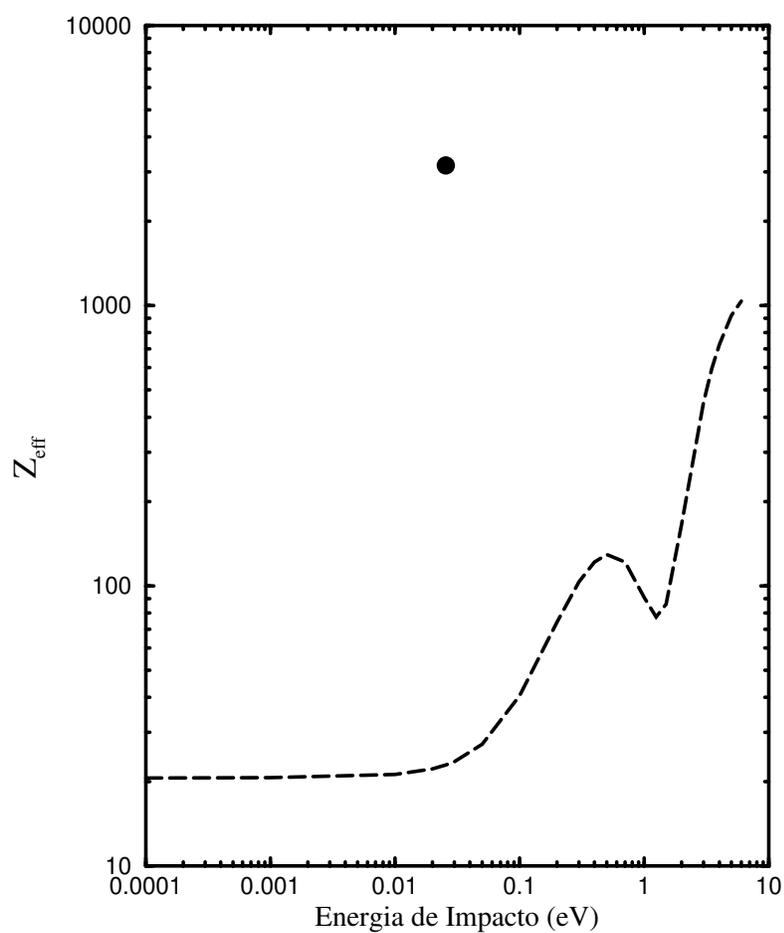


Figura 5.2: Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E). Linha tracejada: BP - todas as simetrias; • : dado experimental da Ref. [33].

Para o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , verificamos (Figura 5.2) a impossibilidade de se obter dentro da aproximação estática, o valor correto deste parâmetro. Este comportamento já era esperado, tendo em vista a importância, já observada [21, 22, 47, 50] em cálculos com outros alvos moleculares, de efeitos de polarização na aniquilação.

Podemos observar também, da Fig. 5.2, que à medida em que aumentamos a energia de impacto, o valor de  $Z_{eff}$  aumenta significativamente. Em princípio, como deformações na nuvem eletrônica não são permitidas dentro da aproximação estática, não devemos esperar obter valores tão altos para o parâmetro de aniquilação.

Para tentarmos descobrir o que está ocorrendo, fomos analisar o comportamento do parâmetro de aniquilação, separando as contribuições de cada simetria. Podemos observar da Figura 5.3, que a maior contribuição para este comportamento é proveniente da simetria  $B_{1g}$  (Nesta figura, não mostramos explicitamente as simetrias  $B_{3u}$  e  $B_{3g}$ , devido ao fato destas simetrias serem degeneradas com relação às simetrias  $B_{2u}$  e  $B_{2g}$ , respectivamente).

Como sabemos que  $Z_{eff}$  não é variacionalmente estável (o método MMSP garante estabilidade variacional apenas para a amplitude de espalhamento), este comportamento da simetria  $B_{1g}$ , apresentando altíssimos valores de  $Z_{eff}$  para energias de impacto acima de 1 eV, pode ser oriundo de erro introduzido devido à base escolhida. Para verificarmos se esta suposição é consistente, investigamos nossa base e observamos que esta contribuição para o caso estático é devido a funções do tipo  $\delta_{xy}$  e está associada à  $\ell = 2$ . Energias da ordem de 1 eV podem ser consideradas pequenas para contribuições do tipo  $\ell = 2$ . Desta forma, resolvemos acrescentar mais funções  $\delta_{xy}$ , apresentadas na Tabela 5.3, em nossa base, numa tentativa de corrigir o comportamento de  $Z_{eff}$  para energias acima de 1 eV.

Centro	Tipo	Expoente	Coefficiente
C	XY	0.15	1.0
CM	XY	1.60	1.0
CM	XY	0.40	1.0
CM	XY	0.05	1.0

Tabela 5.3: Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas incluídas na simetria  $B_{1g}$  para o Alvo de Acetileno: Base Pequena.

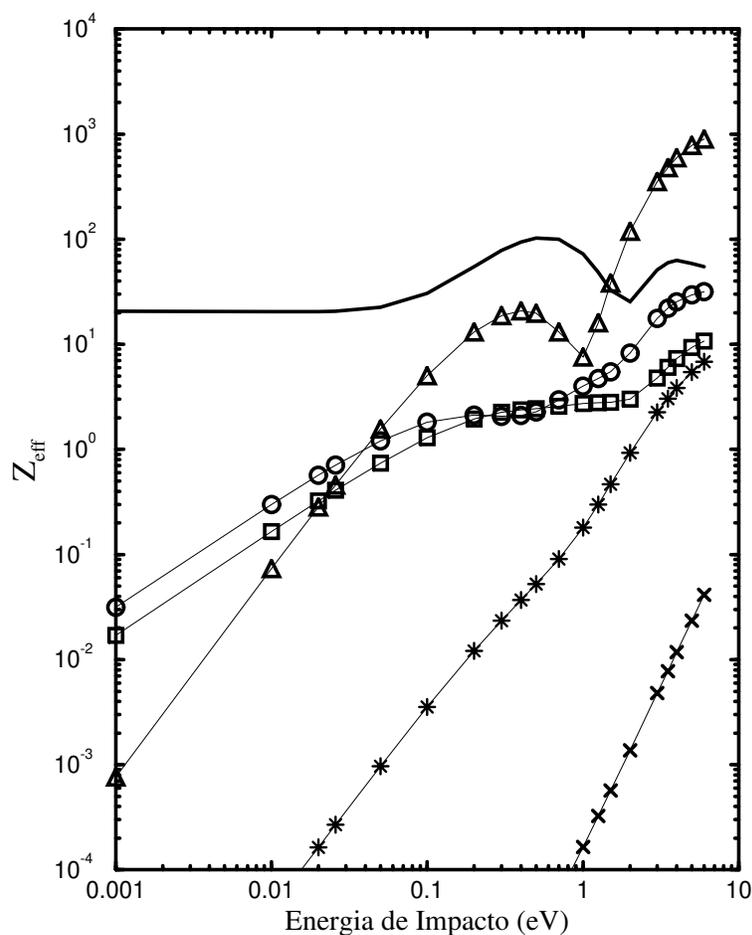


Figura 5.3: Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação E. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$  : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$  : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$  : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$  : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$  : simetria  $A_u$ .

Conforme podemos observar na Figura 5.4, ao fazermos esta “flexibilização” da base, verificamos que o crescimento apresentado pela simetria  $B_{1g}$ , era inconsistente e associado unicamente a uma escolha inadequada das funções de base. Ao acrescentarmos um número maior de funções tipo  $\delta_{xy}$ , passamos a obter valores mais apropriados para o parâmetro de aniquilação.

É importante ressaltarmos que, conforme esperávamos, dado ao fato deste comportamen-

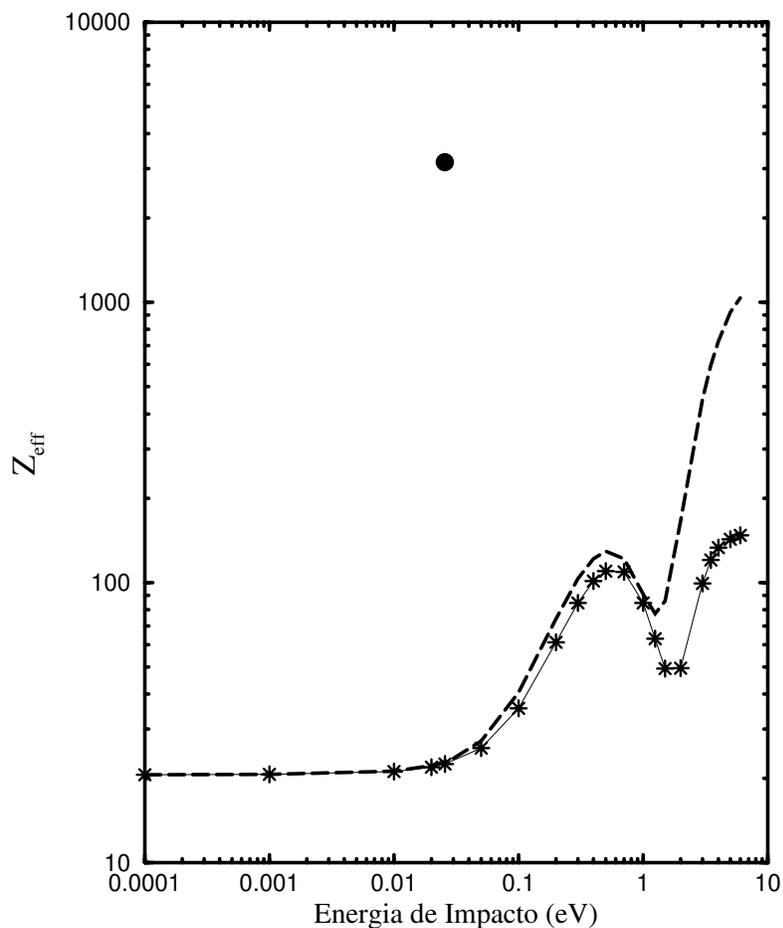


Figura 5.4: Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E), considerando todas as simetrias. Linha tracejada: BP - resultado anterior; \* : BP - resultado com flexibilização da base na simetria  $B_{1g}$ ; • : dado experimental da Ref. [33].

to ser inconsistente e diretamente associado ao parâmetro de aniquilação em específico, ao introduzirmos a flexibilização da base para a simetria  $B_{1g}$ , BP, as seções de choque não se alteram de forma significativa, conforme ilustrado na Figura 5.5.

Com isso, lembrando que em nosso método, a amplitude de espalhamento é que é variacionalmente estável, conseguimos comprovar que tal procedimento não compromete a correta

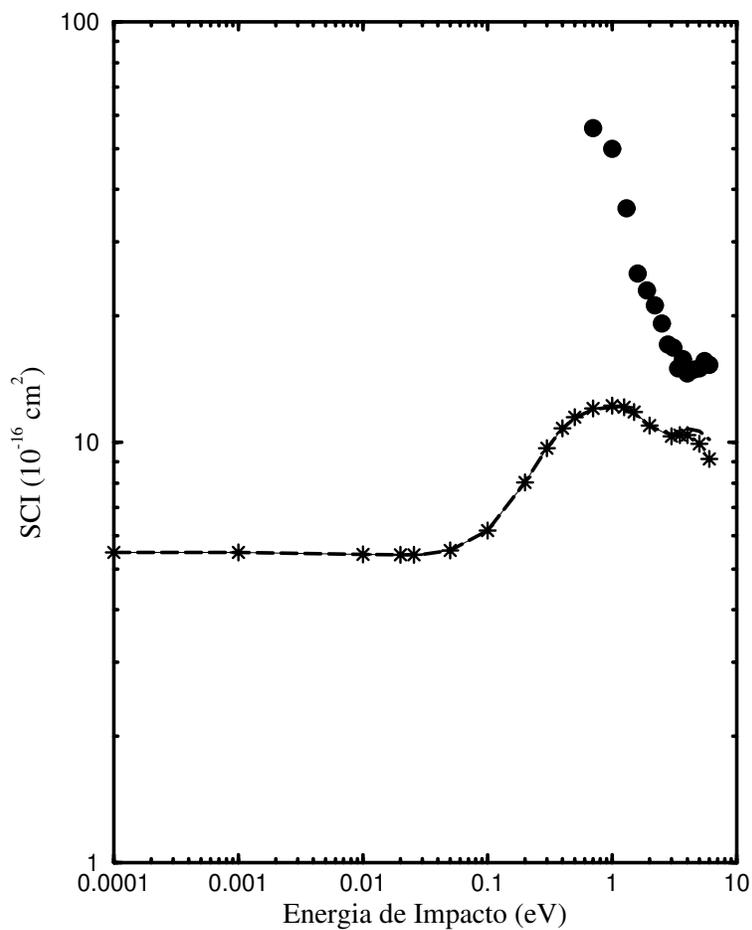


Figura 5.5: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E), considerando todas as simetrias. Linha tracejada: BP - resultado anterior; \* : BP - resultado com flexibilização da base na simetria  $B_{1g}$ ; • : dados experimentais da Ref. [51].

descrição do processo de espalhamento.

### 5.1.2 Aproximação Estática mais Polarização (EP)

Efeitos de polarização do alvo são introduzidos no MMSP, através de um número grande de configurações, que passam a compor o espaço de canais fechados. Nesta aproximação

teremos que o projetor de canais abertos,  $P$ , continuará sendo dado em função do estado fundamental do alvo, mas o espaço de configurações será agora dado por:

$$\{|\Psi_m\rangle\} \equiv \{|\Phi_1\rangle|\varphi_i\rangle\} \oplus \{|\Phi_j\rangle|\varphi_k\rangle\}, \quad j \geq 2. \quad (5.4)$$

Os  $\Phi_j$ ,  $j \geq 2$ , são os estados virtuais obtidos por excitações simples do alvo molecular.

Podemos então, introduzir um espaço suficientemente bem representado de forma a garantirmos uma melhor descrição do processo de espalhamento. Em nosso caso, o espaço de configurações, mostrado na Tabela 5.4, se torna substancialmente maior, quando introduzimos a polarização. Este espaço de configurações foi construído considerando-se excitações simples dos 5 orbitais ocupados mais externos, ou seja, orbitais do tipo  $2\sigma_g$ ,  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$  e  $2\sigma_u$ .

Base	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$B_{3g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$A_u$	Total
BP	3546	2947	2947	3492	2891	2406 <sup>†</sup>	2891	2352	23472

<sup>†</sup> Ao flexibilizarmos a base para a simetria  $B_{1g}$  passamos a ter 3077 configurações.

Tabela 5.4: Espaço de Configurações de  $(N+1)$ -partículas (número de configurações).

Para construir as configurações associadas ao espaço de canais fechados, teremos [16] que considerar que cada configuração está associada a:

$$[(\phi_b \rightarrow \phi_p)] \phi_s, \quad (5.5)$$

onde  $(\phi_b \rightarrow \phi_p)$  representa o pseudo estado excitado do alvo, e  $\phi_s$  é a função associada ao pósitron incidente.  $\phi_b$  é o orbital buraco, onde foi retirado um elétron,  $\phi_p$  é o orbital partícula, onde é colocado o elétron, e,  $\phi_s$  é o orbital de espalhamento.

Novamente, a exemplo da aproximação estática, se faz necessária a introdução da flexibilização na base pequena, simetria  $B_{1g}$ , para correção de efeitos inconsistentes associados ao parâmetro de aniquilação, conforme podemos observar na Figura 5.6 (seções de choque integrais) e Figura 5.7 (parâmetro de aniquilação).

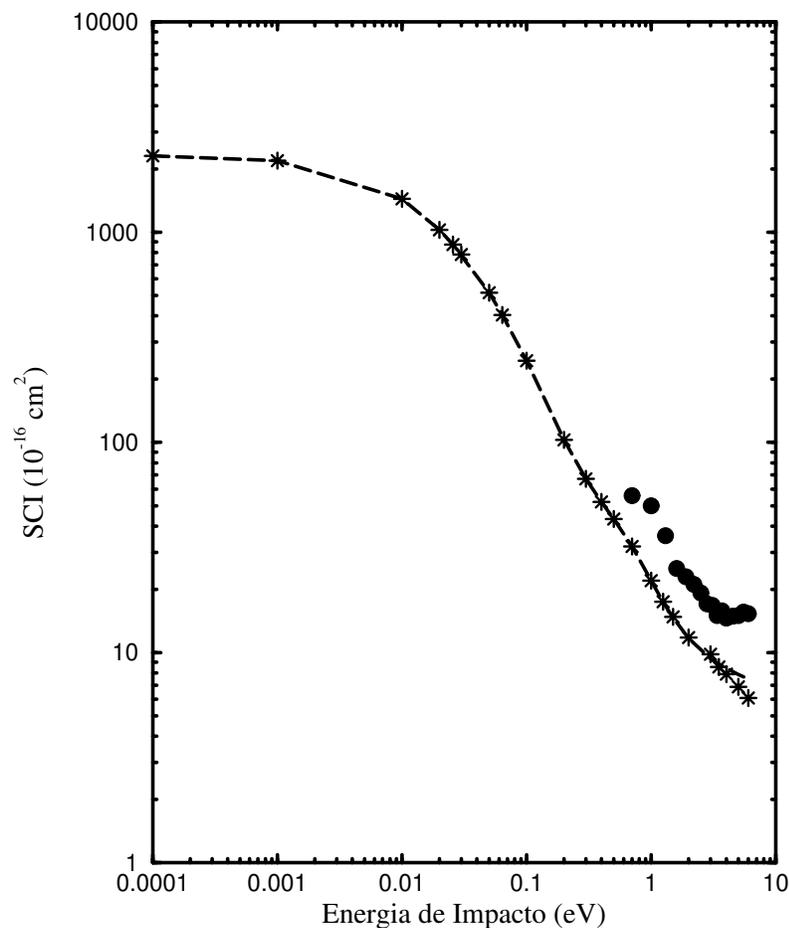


Figura 5.6: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (resultados obtidos considerando todas as simetrias). Linha tracejada: BP - resultado anterior; \* : BP - resultado com flexibilização da base na simetria  $B_{1g}$ ; • : dados experimentais da Ref. [51].

A introdução de um número grande de configurações na base pequena, aumentou expressivamente os valores obtidos para as seções de choque e o parâmetro de aniquilação, quando comparados aos resultados da aproximação estática, mas não conseguiu aproximar suficientemente os nossos resultados das medidas experimentais. Para temperatura ambiente, conseguimos obter  $Z_{eff} = 1172$ , ou seja, 38% do valor esperado.

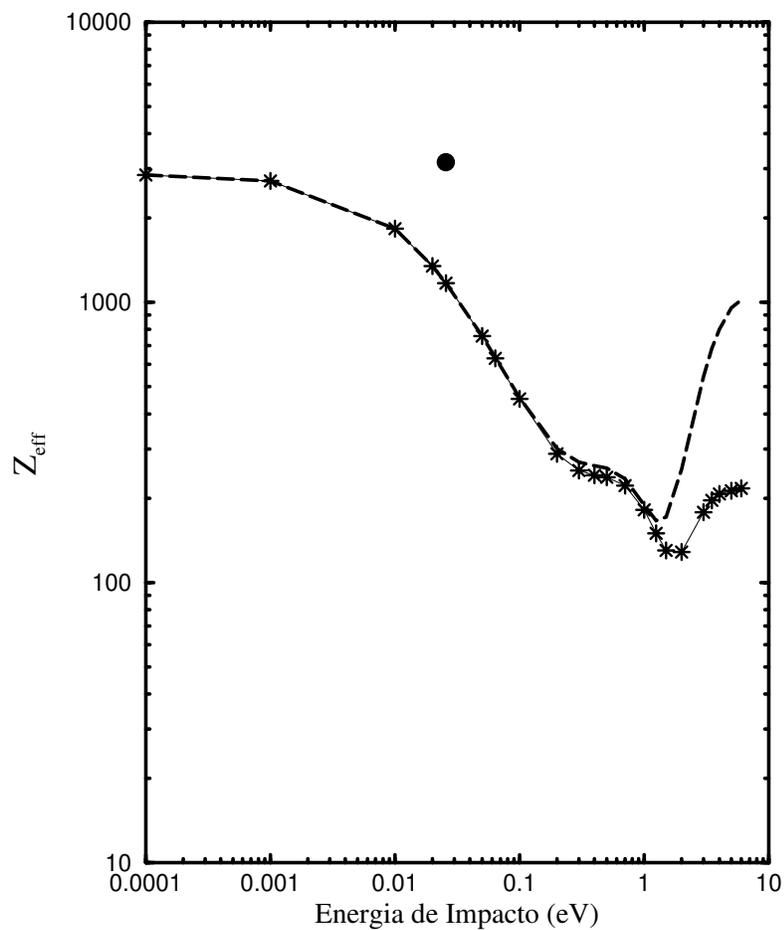


Figura 5.7: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (resultados obtidos considerando todas as simetrias). Linha tracejada: BP - resultado anterior; \* : BP - resultado com flexibilização da base na simetria  $B_{1g}$ ; • : dado experimental da Ref. [33].

O que está ocorrendo? Deixamos de levar em conta algum dos aspectos físicos envolvidos no processo de espalhamento? Será que movimento nuclear é importante neste caso?

Buscando responder algumas destas inquietações introduzimos alguns estudos sobre problemas vibracionais.

### 5.1.3 Primeiro Estado Excitado

Podemos estimar o tempo de colisão envolvido em nosso processo de espalhamento de pósitrons por alvos de acetileno, considerando

$$T = \Delta x/v, \quad (5.6)$$

sendo  $\Delta x$  o comprimento da região de espalhamento dado por,

$$\Delta x = 2R, \quad (5.7)$$

onde  $R$  é o raio de colisão/espalhamento.

Usando que a seção de choque elástica,  $\sigma$ , pode ser expressa por

$$\sigma = \pi R^2, \quad (5.8)$$

teremos:

$$T = 2 * 10^{-16} (\sigma/E)^{1/2}. \quad (5.9)$$

Onde  $\sigma$  é dada em  $(\text{Å})^2$  e  $E$  é dada em eV.

Considerando tempos vibracionais típicos da ordem de  $10^{-14}$ s, podemos observar da Figura 5.8 que nossos tempos de colisão são suficientemente “grandes” para permitir supormos ser possível a vibração nuclear em nosso alvo (o pósitron fica em torno da molécula tempo suficiente para permitir que a aniquilação ocorra durante o processo de movimento nuclear).

Mas como procederemos para abordar o problema do movimento nuclear dentro do MMSP? Inicialmente vamos recordar que ao considerarmos o problema de espalhamento de pósitrons por alvos de  $\text{C}_2\text{H}_4$  [52], foi observada a importância que determinados buracos têm no processo de aniquilação. E as partículas, será que algumas delas contribuem de maneira mais contundente? No caso do estudo de alvos de acetileno, resolvemos averiguar quais partículas apresentariam maior contribuição. Da teoria de perturbação já podemos antever que as partículas associadas à primeira excitação eletrônica devem ser as mais importantes.

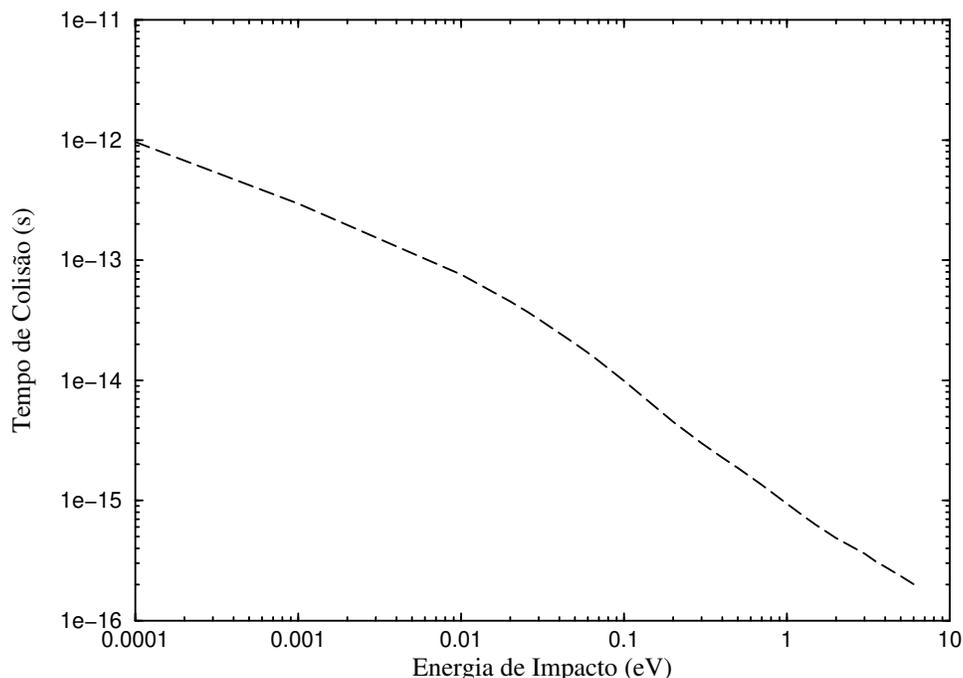


Figura 5.8: Tempo de Colisão estimado usando a aproximação EP e considerando todas as simetrias. Linha tracejada: BP flexibilizada.

Usando a técnica IVO, para tentar aproximar estados reais, comprovamos tal suposição. Como a primeira excitação eletrônica é proveniente de excitações  $\pi_u^3\pi_g^1$ , usamos a técnica IVO para descrever os orbitais moleculares das simetrias  $B_{2g}$  e  $B_{3g}$ .

E estas excitações “virtuais”,  $\pi_u^3\pi_g^1$ , será que elas podem estar associadas à excitações reais do alvo? Ao buscarmos respostas para esta dúvida, observamos [47] que o acetileno é uma molécula que se caracteriza por apresentar o primeiro estado excitado, com conformação geométrica distinta daquela de equilíbrio do estado fundamental. Este estado excitado é do tipo  $\tilde{A}^1A_u$ , pertencente ao grupo pontual  $C_{2h}$ , apresentando as ligações de hidrogênio inclinadas (a molécula passa a não ser mais linear), sendo proveniente, principalmente, de excitações  $\pi_u^3\pi_g^1$  e situado em torno de 5.2 eV [53] acima do estado fundamental.

Então, para considerarmos o movimento nuclear dentro do MMSP, inicialmente nós procuramos descrever da melhor maneira possível a configuração geométrica deste primeiro estado excitado do alvo, para estudarmos como seriam as seções de choque integrais e o parâmetro de aniquilação. Para isso, alteramos a distância internuclear  $R_{CC}$  para  $R_{CC} = 2.61 a_0$  (cor-

respondente a distância da ligação CC no primeiro estado excitado), e resolvemos manter fixas as distâncias  $R_{CH}$ . Embora não inclinemos nossas ligações de hidrogênio, esta modificação na geometria já nos deve fornecer uma idéia das alterações que devem ocorrer durante o espalhamento no caso do pósitron encontrar o alvo vibrando.

Com essas alterações na descrição do alvo molecular, iremos ter que o nosso primeiro estado excitado estará, aproximadamente, 6.5 eV acima do estado fundamental, apresentando uma energia eletrônica de -99.3081 hartrees (BP).

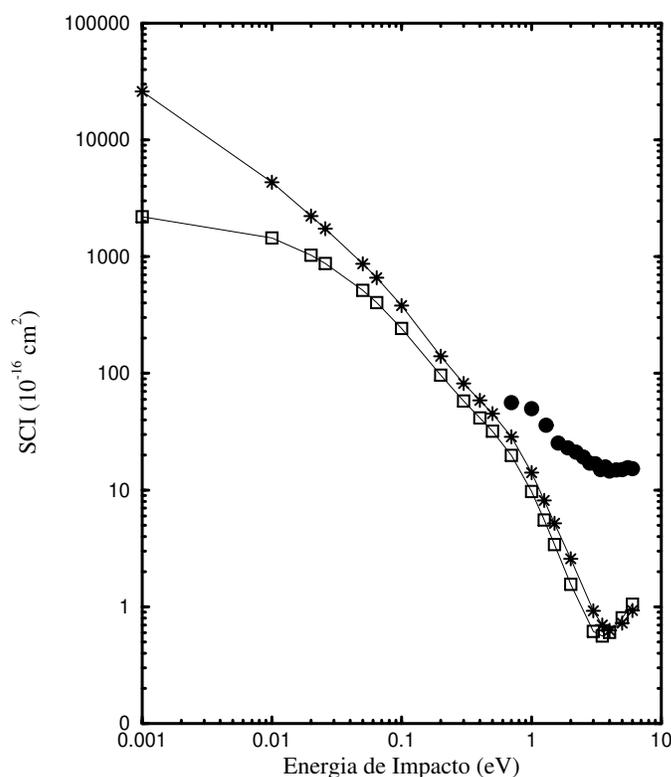


Figura 5.9: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria  $A_g$ ).  $\square$  : BP - molécula na configuração de equilíbrio;  $*$  : BP - molécula na configuração excitada;  $\bullet$  : dados experimentais da Ref. [51].

Ao analisarmos nossos dados, Figura 5.9 e Figura 5.10, podemos observar que tanto as seções de choque, como  $Z_{eff}$ , aumentam significativamente (energias menores que 0.1 eV)

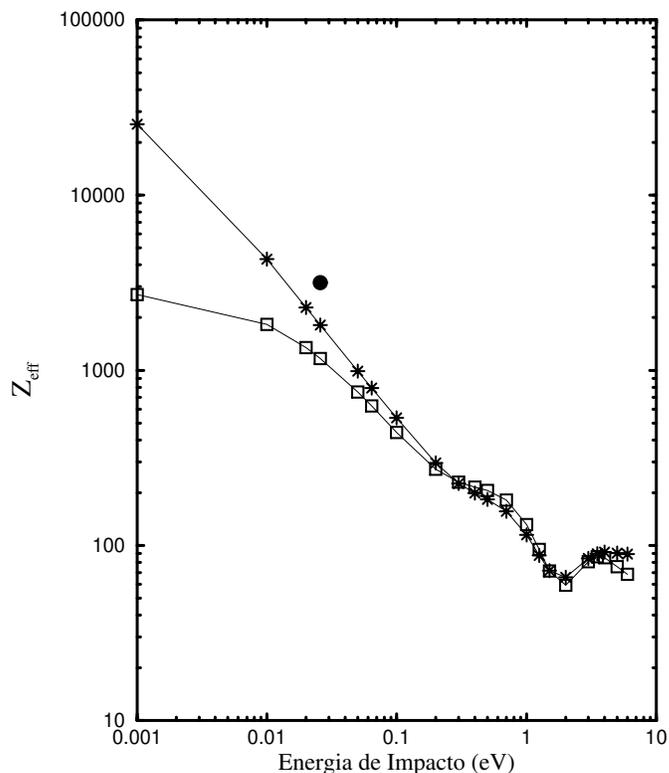


Figura 5.10: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria  $A_g$ ).  $\square$  : BP - molécula na configuração de equilíbrio;  $*$  : BP - molécula na configuração excitada;  $\bullet$  : dado experimental da Ref. [33].

seus valores ao espalharmos o pósitron pelo alvo na configuração excitada. Porém, mesmo ao considerarmos que nosso alvo possa se encontrar com configuração geométrica referente ao primeiro estado excitado (induzida pelo pósitron), durante o espalhamento, não conseguimos reproduzir o valor experimental do parâmetro de aniquilação (chegamos a atingir um valor de aproximadamente 58% do valor experimental).

Os cálculos foram feitos apenas considerando a simetria  $A_g$ , pois esta simetria domina completamente a região de baixas energias. Para aniquilar, o pósitron precisa estar suficientemente próximo da molécula e, para que isso ocorra, precisa vencer todas as barreiras de momento angular. A simetria  $A_g$  é a única simetria que permite ao pósitron chegar mais

próximo da nuvem eletrônica para energias de impacto baixas, devido à contribuição da onda parcial  $\ell = 0$  (sem barreira de momento angular).

Portanto, só a suposição de que o pósitron pode induzir movimentos nucleares no alvo, de forma a permitir que este se encontre em seu primeiro estado excitado, não dá conta de explicar os resultados experimentais. Mas, e se considerarmos apenas pequenas vibrações em torno da configuração de equilíbrio, como elas afetariam o parâmetro de aniquilação?

Um modelo simples que nos permite estimar um valor médio para o parâmetro de aniquilação à temperatura ambiente, devido à pequenas oscilações em torno da posição de equilíbrio, pode ser estabelecido ao imaginarmos que estas pequenas oscilações funcionam como um oscilador harmônico. Neste caso, usamos que

$$\bar{Z}_{eff} = \int_{-\infty}^{\infty} Z_{eff}(R_i) \Phi_0^2(R_i) dR_i, \quad (5.10)$$

onde  $\Phi_0$  é a função de onda do oscilador harmônico no estado fundamental, calculada na posição  $R_i$ .

Resolveremos a integral acima de forma numérica, usando a quadratura gaussiana de Gauss-Hermite [54]. Com isso, poderemos expressar nosso valor médio como:

$$\bar{Z}_{eff} = \sum_{i=1}^n Z_{eff}(R_i) \left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/2} w_i, \quad (5.11)$$

onde  $w_i$  são os pesos indicados por Abramowitz [55], e  $n$  o número de pontos a serem usados no cálculo da integral.

Para calcularmos nossos valores médios, precisamos obter os valores de  $Z_{eff}$  considerando diversas distâncias internucleares. Novamente iremos alterar os valores de  $R_{CC}$ , mantendo fixa a distância  $R_{CH}$ . Nossos resultados para estas diferentes configurações se encontram apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12. Foram incluídos nestas figuras, a título de ilustração, não só os pontos utilizados para o cálculo de  $\bar{Z}_{eff}$ , bem como pontos considerando outras configurações geométricas, de forma que possamos ter uma visão mais geral do comportamento das SCI e de  $Z_{eff}$ .

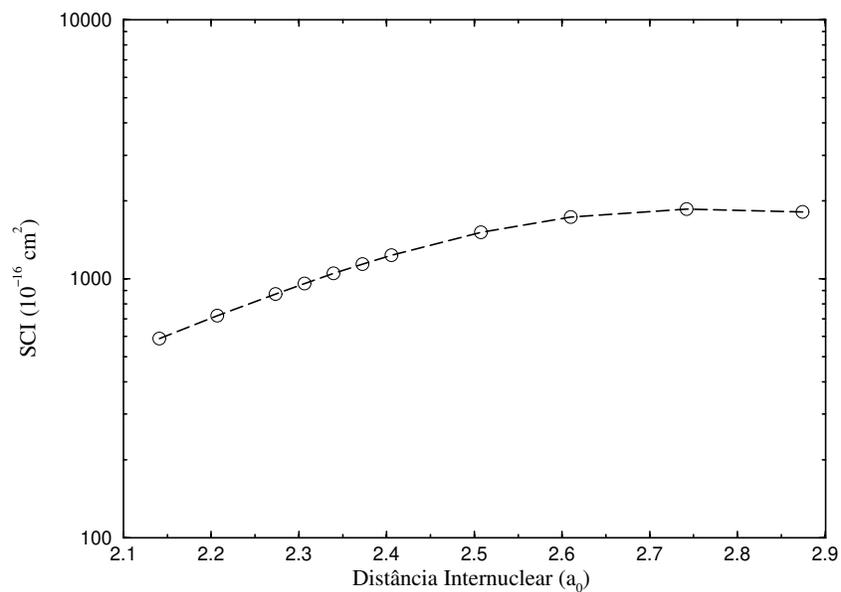


Figura 5.11: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (simetria  $A_g$ ), considerando energia de incidência de 0.0257 eV.  $\circ$  : BP (Posição de equilíbrio:  $R_{CC} = 2.2734 a_0$ ).

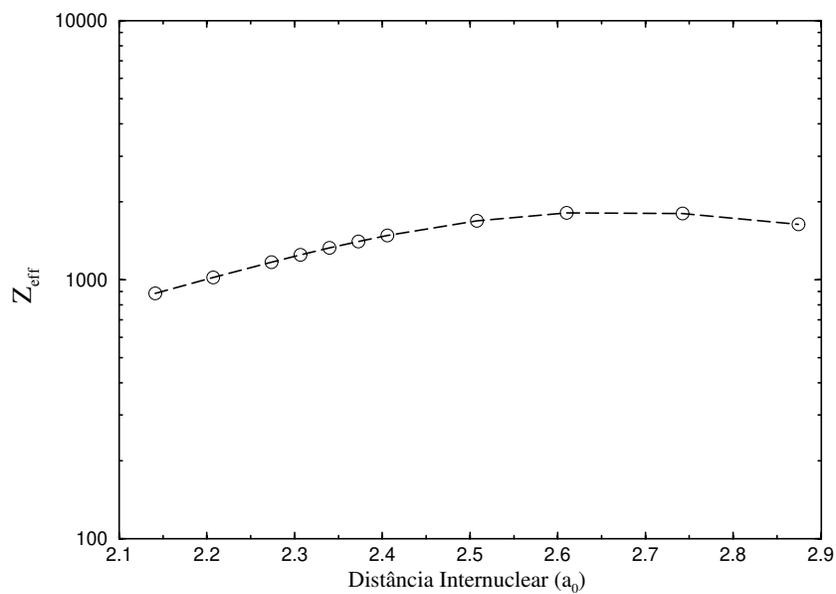


Figura 5.12: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (simetria  $A_g$ ), considerando energia de incidência de 0.0257 eV.  $\circ$  : BP.

Podemos observar (BP) que, à medida em que aumentamos a vibração, nossas seções de choque e parâmetros de aniquilação passam a apresentar valores maiores. Já considerando pequenas oscilações, estas grandezas apresentam pequenas variações. Quando “esticamos” suavemente nosso alvo, obtemos valores ligeiramente maiores do que os da posição de equilíbrio. Contudo, ao determinarmos nossos valores médios,  $\overline{Z}_{eff} = 1171$  (BP), contra valores iniciais de 1169 (BP), vemos que ao considerarmos pequenas oscilações, a variação nos resultados é suficientemente pequena de forma que possamos considerar apenas os resultados para a configuração de equilíbrio. Em outras palavras, ao considerarmos pequenas oscilações do alvo molecular, as alterações nas SCI e  $Z_{eff}$  decorrentes do processo vibracional, são pequenas, não invalidando nossa aproximação inicial de que o alvo se encontra “congelado” na configuração de equilíbrio do estado fundamental.

Como mesmo com considerações a respeito de vibrações não conseguimos reproduzir satisfatoriamente os dados experimentais do alvo de acetileno, partimos para uma nova tentativa, que era a de verificar a influência da base em nossos resultados.

## 5.2 Base Grande (BG)

A segunda base utilizada em nossos cálculos para alvos moleculares de acetileno, intitulada base grande (BG), apresentada na Tabela 5.5, possui, a exemplo da base pequena, centros adicionais colocados no centro de massa da molécula e nos vértices de um quadrado, cuja aresta agora é de  $2.06 a_0$ . Novamente utilizaremos o critério da localização do mais baixo estado ligado do composto (pósitron+molécula) para incluir estes centros adicionais.

No caso desta segunda base, para a escolha das funções de base, utilizamos como critério adicional, uma boa descrição da polarizabilidade do alvo molecular. Para tal, utilizamos o “software” comercial GAMESS que permite o cálculo das componentes da polarizabilidade.

O uso deste critério adicional para escolha de bases, foi introduzido em resposta à nossa necessidade de otimizar a escolha de funções de base. Boas polarizabilidades devem refletir em melhores seções de choque, tendo em vista a melhor descrição do potencial de longo alcance [47].

Os valores observados para as polarizabilidades em ambas as bases estão listados na Tabela 5.6. Podemos observar que a polarizabilidade da segunda base, BG, está bem mais

Centro	Tipo	Expoente	Coeficiente
C	S	2659.756, 398.697, 90.7551, 25.6365, 8.24590, 2.80519	.002177, .016603, .080228, .257700, .481962, .312283
C	S	5.155944, 0.475525, 0.149679	-.08484, .570024, .513154
C	S	0.49624	1.0
C	S	0.15331	1.0
C	S	0.03	1.0
C	P	18.6060, 4.09860, 1.18982, 0.380097, 0.120376	.014171, .087896, .291995, .500552, .341014
C	P	0.11	1.0
C	P	0.02	1.0
C	D	0.75	1.0
H	S	13.3615, 2.0133	.131844, .921539
H	S	0.4538	1.0
H	S	0.1233	1.0
H	P	0.65	1.0
CM	S	0.35	1.0
CM	P	0.075	1.0
CM	D	0.4	1.0
CM	D	0.05	1.0
B	S	0.005	1.0
B	P	0.22	1.0
B	D	0.15	1.0

Tabela 5.5: Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas para o Alvo de Acetileno: Base Grande.

Molécula	Tipo	$\alpha_{//}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{médio}$	$\Delta\alpha$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	experimental [56]	30.73	18.83	22.8	11.9
	BG	31.03	19.22	23.16	11.81
	BP	31.20	17.01	21.74	14.19

Tabela 5.6: Polarizabilidades para molécula de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (dados apresentados em unidades atômicas).

próxima dos valores experimentais, que a base pequena (BP).

A construção dos orbitais moleculares, seguiu o mesmo procedimento adotado para a base pequena, sendo que novamente, utilizamos a técnica IVO para obter os orbitais das simetrias B<sub>2g</sub> e B<sub>3g</sub>. Então, para esta nova base, teremos a seguinte distribuição dos orbitais com relação às simetrias:

Base Grande (108 orbitais moleculares)

- simetria A<sub>g</sub>: 29 orbitais
- simetria B<sub>2u</sub>: 13 orbitais
- simetria B<sub>3u</sub>: 13 orbitais
- simetria B<sub>1u</sub>: 19 orbitais
- simetria B<sub>2g</sub>: 10 orbitais
- simetria B<sub>3g</sub>: 10 orbitais
- simetria B<sub>1g</sub>: 10 orbitais
- simetria A<sub>u</sub>: 4 orbitais

sendo que a energia eletrônica é de -101.627925 hartrees (BG).

Para estabelecermos o limiar de energia de formação do positrônio real, iremos considerar os novos valores do potencial de ionização obtidos no cálculo SCF (vide Tabela 5.7), para a base grande. Podemos observar que a formação de positrônio ocorre em nosso modelo para energias acima de 4.39 eV, a exemplo da base pequena.

Base	Orbital Buraco	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_{ux}$	$1\pi_{uy}$
BG	PI (eV)	306.02	305.92	28.10	20.92	18.59	11.19	11.19
	FP (eV)	299.22	299.12	21.30	14.12	11.79	4.39	4.39

Tabela 5.7: Energias do Potencial de Ionização (PI) e de Formação de Positrônio (FP) para a Molécula de Acetileno, usando a Base Grande.

Neste caso, BG, elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$  e  $1\pi_{uy}$  contribuem para a formação do positrônio, para energias entre 4.39 eV e 11.79 eV. Para energias entre 11.79 eV e 14.12 eV, elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$  e  $3\sigma_g$  podem contribuir, e assim por diante.

### 5.2.1 Aproximação Estática (E)

Para esta segunda base, teremos que nosso espaço de configurações dentro da aproximação estática constará de 108 funções. Neste caso, dentro desta aproximação, nossas seções de choque integrais (SCI) serão dadas pela Figura 5.13.

Podemos observar que para baixas energias,  $E < 0.1$  eV, o comportamento da seção de choque é basicamente idêntico para as duas bases. Para energias entre 0.1 eV e 1.0 eV, observamos valores de SCI mais altos para BG quando comparado à BP. Acima de 1.0 eV, o comportamento das duas bases parece oscilar em torno de um ponto comum. Poderíamos tentar associar o pico das SCI's, no caso da base grande, a alguma espécie de ressonância de forma. Porém, ao analisarmos as autofases, Figuras 5.14 e 5.15, não conseguimos obter nenhuma resposta conclusiva, tendo em vista que os desvios de fase apresentados não indicam, em princípio, a presença de alguma ressonância.

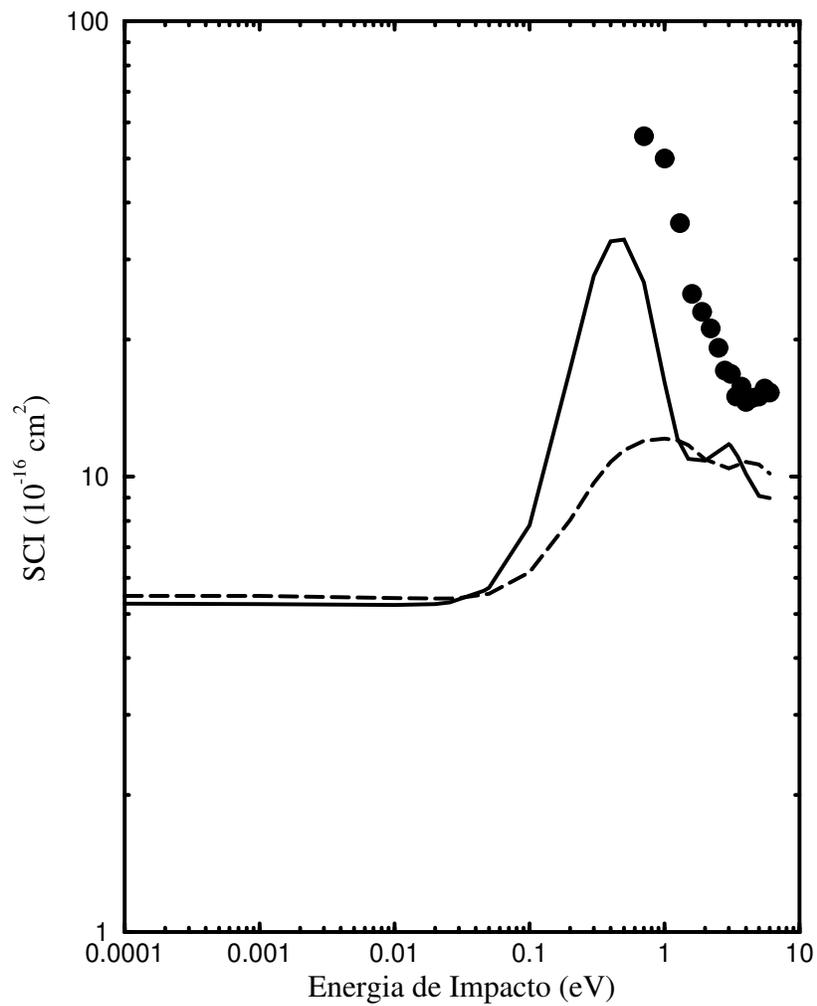


Figura 5.13: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E). Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias, incluindo a flexibilização na simetria  $B_{1g}$ ; • : dados experimentais da Ref. [51].

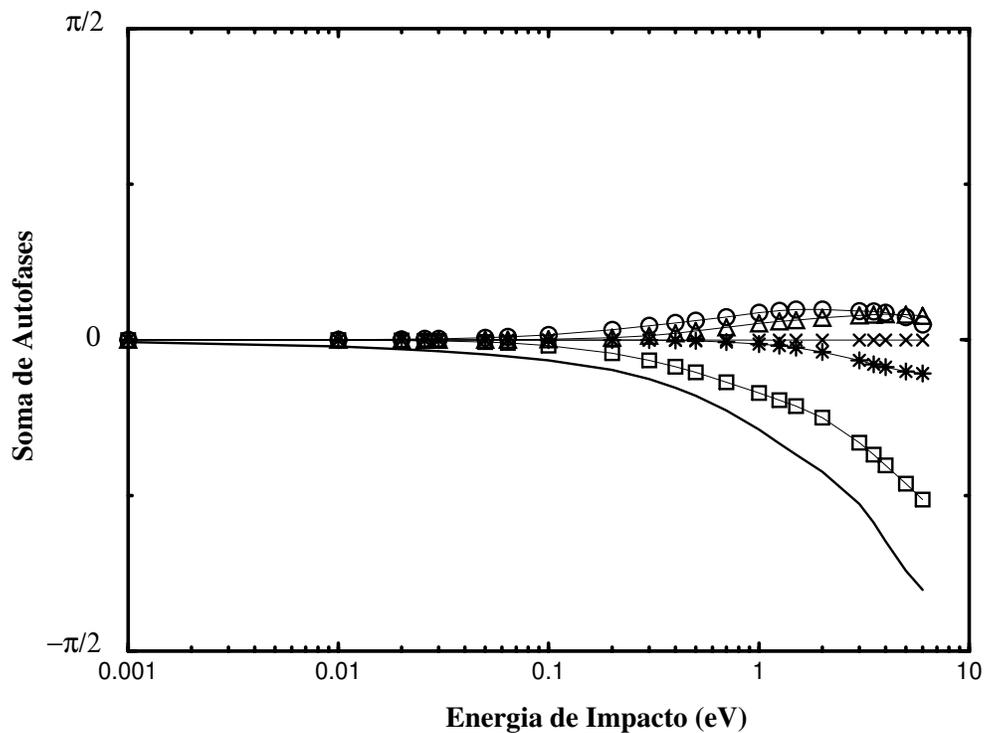


Figura 5.14: Soma de Autofases para alvos de  $C_2H_2$ , considerando a Base Pequena. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$  : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$  : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$  : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$  : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$  : simetria  $A_u$ .

Para o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , verificamos (Figura 5.16) a impossibilidade de se obter, dentro da aproximação estática, o valor correto deste parâmetro. Este comportamento já era esperado, tendo em vista a importância, já mencionada, de efeitos de polarização na aniquilação.

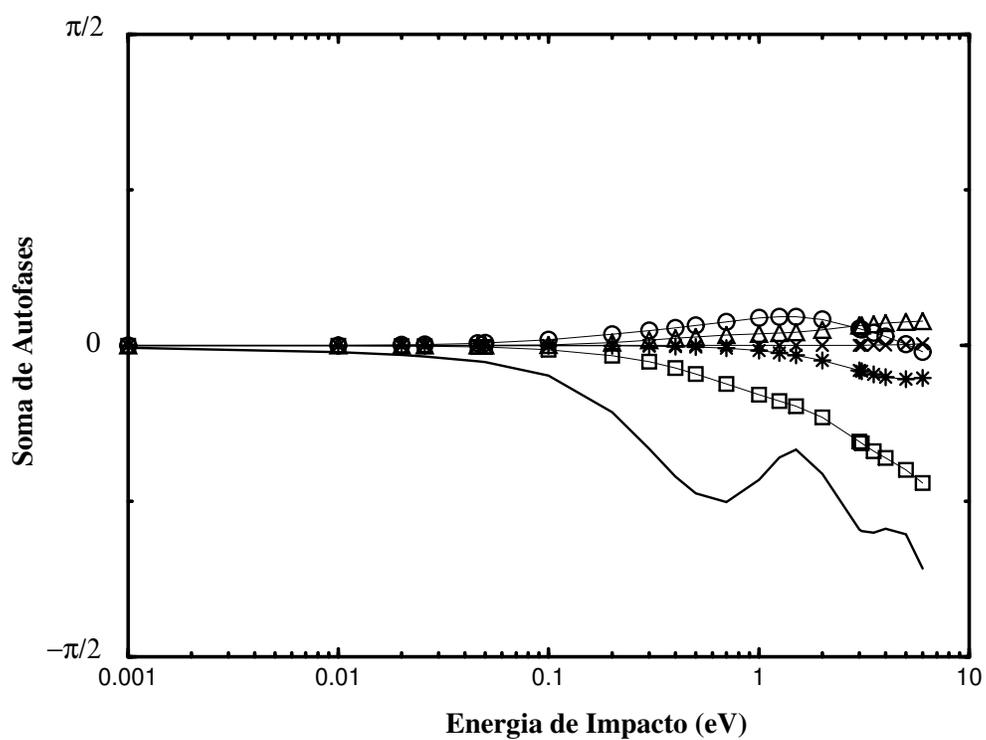


Figura 5.15: Soma de Autofases para alvos de  $C_2H_2$ , considerando a Base Grande. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$ : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$ : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$ : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$ : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$ : simetria  $A_u$ .

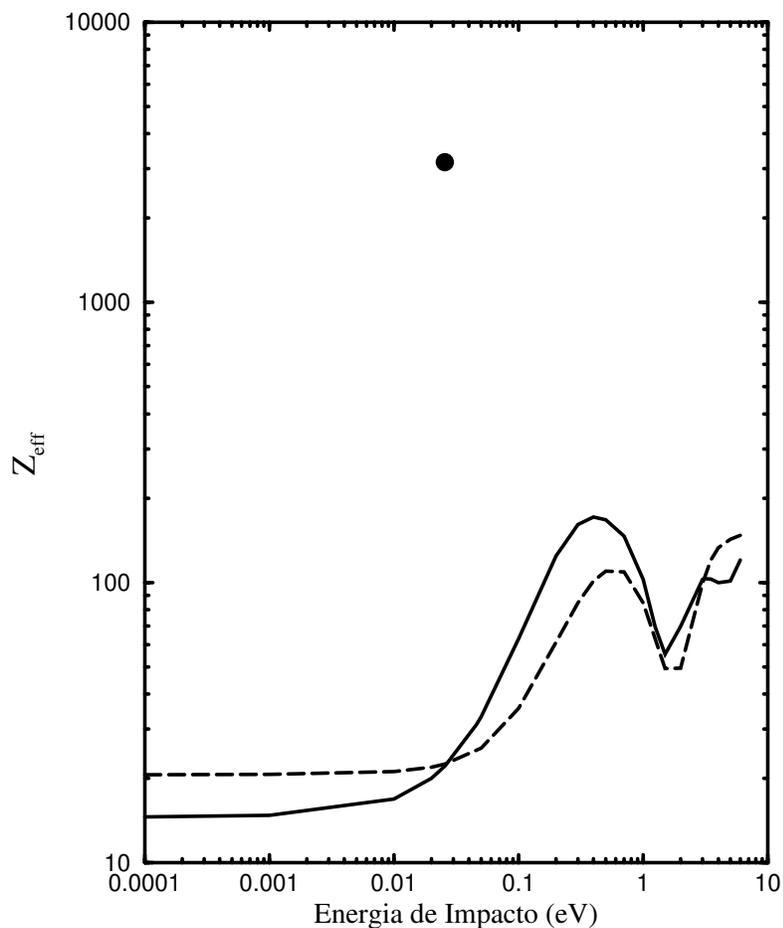


Figura 5.16: Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E). Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias (incluindo flexibilização da base); • : dado experimental da Ref. [33].

### 5.2.2 Aproximação Estática mais Polarização (EP)

Para construirmos nosso espaço de configurações, considerando a base grande, fizemos excitações simples dos 4 orbitais ocupados mais externos, ou seja, orbitais do tipo  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$  e  $2\sigma_u$ . Com isso, obtivemos um número de configurações (Tabela 5.8) elevado (praticamente o dobro de configurações da base pequena), o que tornou nossos cálculos mais caros computacionalmente falando.

Base	$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$B_{3g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$A_u$	Total
BG	6053	5599	5599	5889	5332	5048	5332	4888	43740

Tabela 5.8: Espaço de Configurações de  $(N+1)$ -partículas (número de configurações).

Tínhamos observado que a introdução de um número grande de configurações na base pequena, aumentou expressivamente os valores obtidos para as seções de choque e o parâmetro de aniquilação mas, não conseguiu aproximar suficientemente os nossos resultados das medidas experimentais.

Devemos obter resultados mais expressivos com os cálculos envolvendo a base grande, tendo em vista não só a descrição mais completa do espaço de canais fechados (dado o aumento de configurações), bem como devido à correção introduzida na polarizabilidade do alvo. Na Figura 5.17, podemos observar que esta nova base, BG, embora demande um esforço computacional expressivo, consegue reproduzir os valores experimentais das seções de choque para energias de impacto abaixo do limiar de formação do positrônio real.

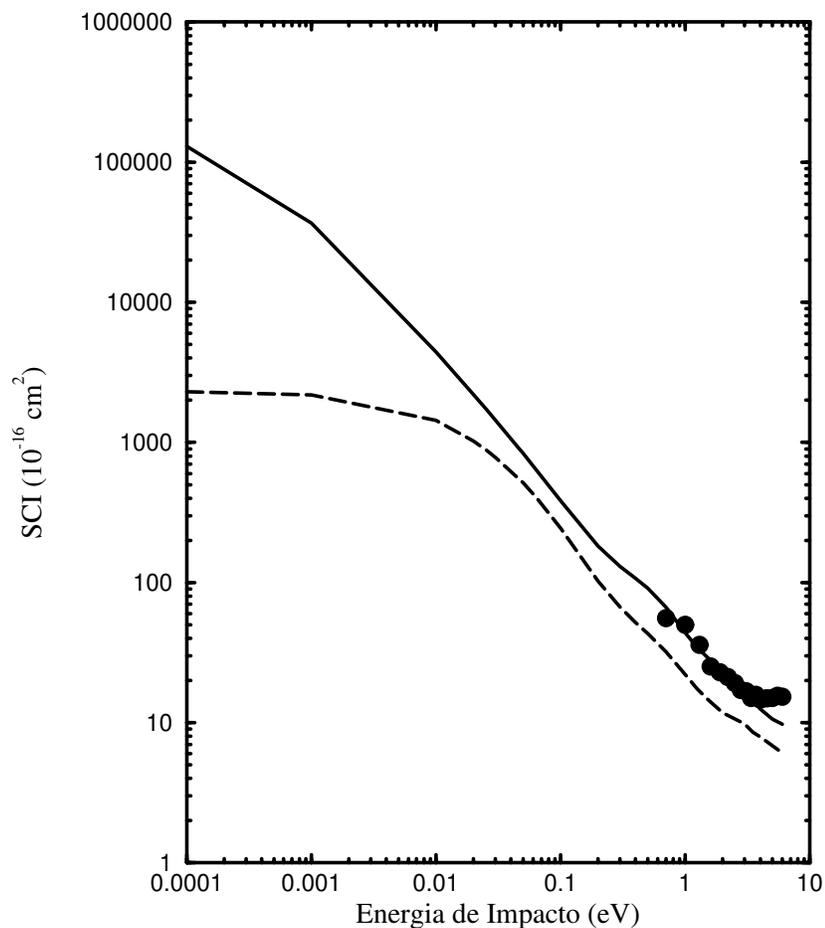


Figura 5.17: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP. Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP flexibilizada - todas as simetrias; • : dados experimentais da Ref. [51].

Só é possível obter tão boa concordância com as medidas experimentais, quando introduzimos a contribuição de todas as simetrias. Se analisarmos nossos resultados para a seção de choque, em função da contribuição individual de cada simetria, iremos observar (Figura 5.18) que para baixas energias, a simetria  $A_g$  é predominante, enquanto a simetria  $A_u$  fornece a menor contribuição.

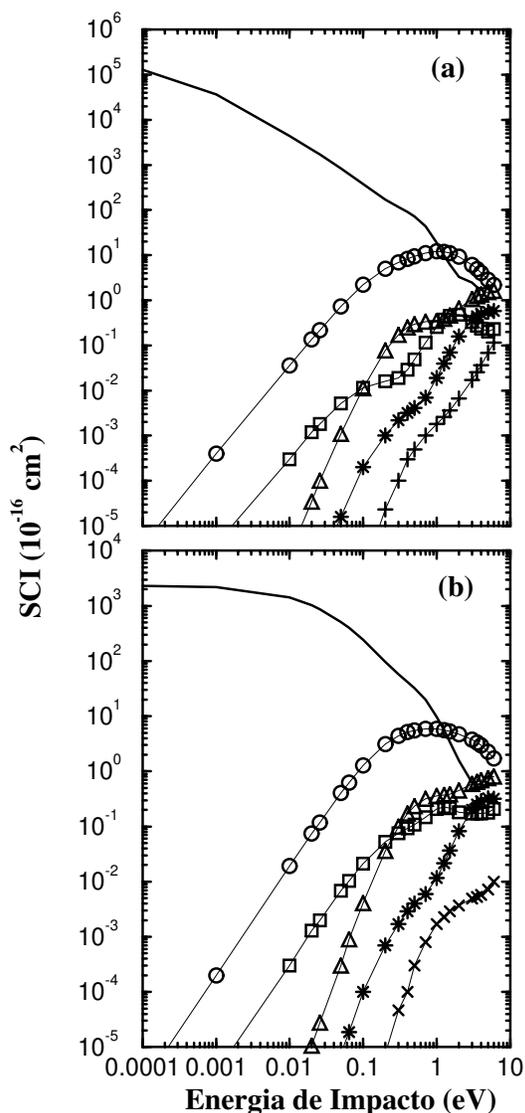


Figura 5.18: Decomposição por simetria da Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP: (a) BG; (b) BP. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$  : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$  : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$  : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$  : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$  : simetria  $A_u$ .

O uso da base BG, irá resultar em melhores valores para o parâmetro de aniquilação (Figura 5.19), embora não consigamos reproduzir o valor experimental, chegando a obter para a temperatura ambiente um valor de  $Z_{eff} = 2031$ .

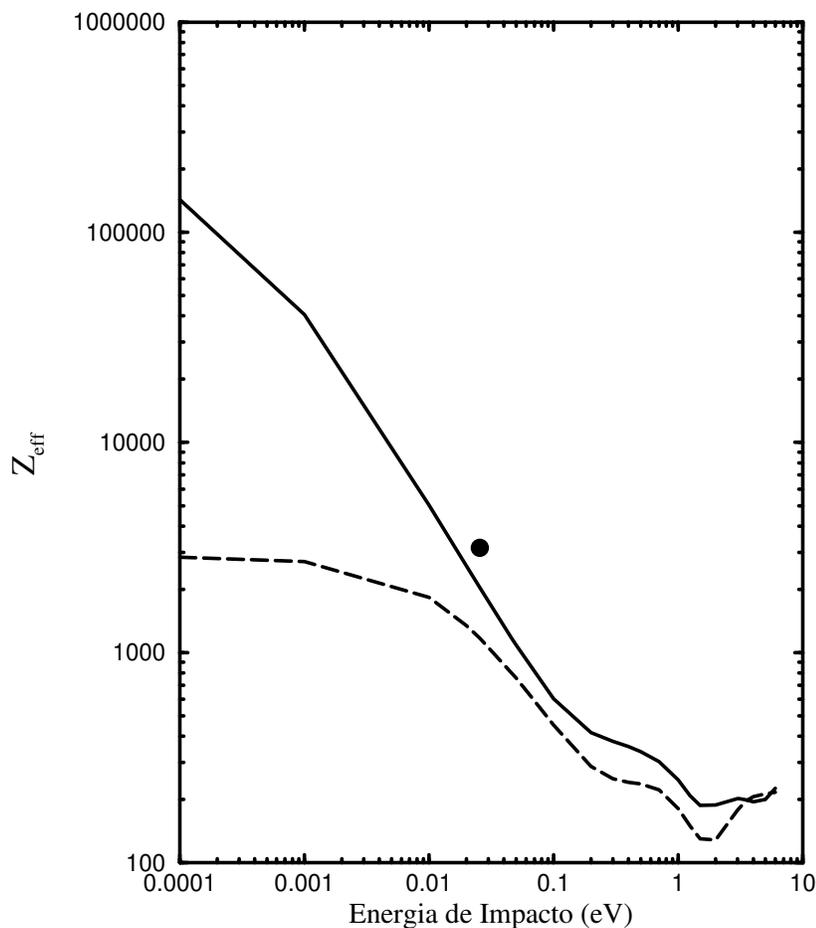


Figura 5.19: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (todas as simetrias). Linha cheia: BG ; linha tracejada: BP flexibilizada; • : dado experimental da Ref. [33].

A exemplo da seção de choque, as contribuições individuais de cada simetria (Figura 5.20) são insuficientes para nos dar resultados significativos. Apenas quando consideramos a contribuição somada de todas as simetrias é que nossos resultados passam a ser consideráveis.

Podemos observar que a simetria  $A_g$  domina completamente a região de baixas energias, como era esperado, e como havia sido observado para a base pequena. Para entender, basta lembrar que a simetria  $A_g$  é a única simetria que não apresenta barreira de momento angular.

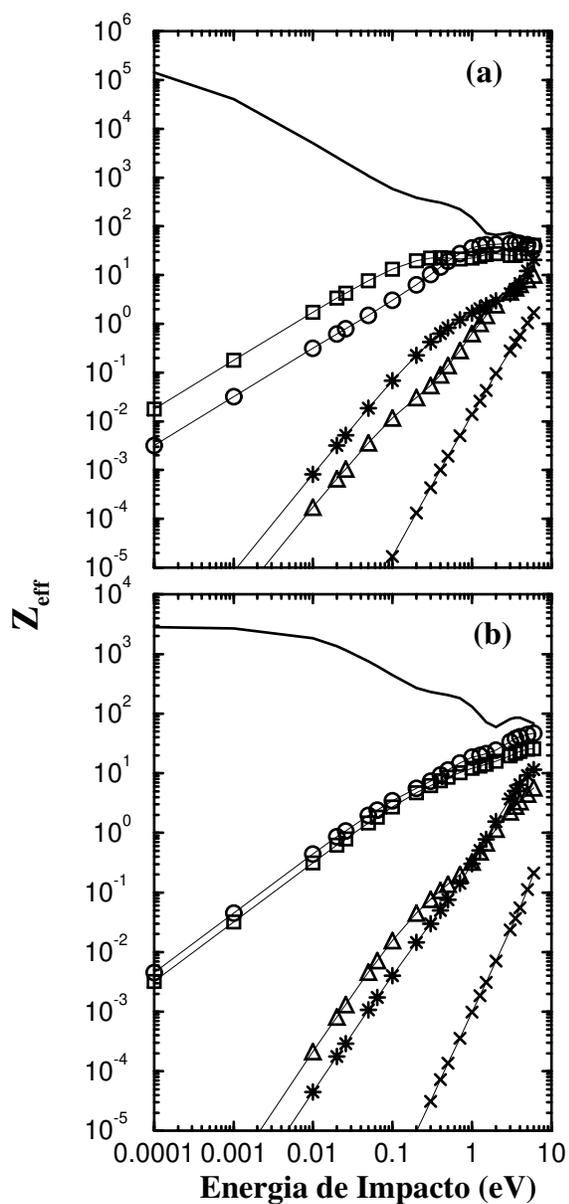


Figura 5.20: Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP: (a) BG; (b) BP. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$  : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$  : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$  : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$  : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$  : simetria  $A_u$ .

Com tudo isso, pudemos verificar que embora nossa segunda base seja suficientemente bem determinada, de forma a gerar boas seções de choque, ela não consegue nos fornecer valores para parâmetro de aniquilação tão satisfatórios. O que está ocorrendo? Será que

para este caso (BG), movimentos nucleares são relevantes à aniquilação?

Se formos analisar nossos tempos de colisão (Figura 5.21), veremos que ao usarmos a base grande, eles serão razoavelmente maiores que os obtidos com os cálculos envolvendo a base pequena, podendo indicar que a possibilidade do pósitron induzir movimentação do alvo de  $C_2H_2$ , podendo colocá-lo em alguns instante durante o processo de espalhamento, em sua configuração geométrica do primeiro estado excitado, possa ser maior.

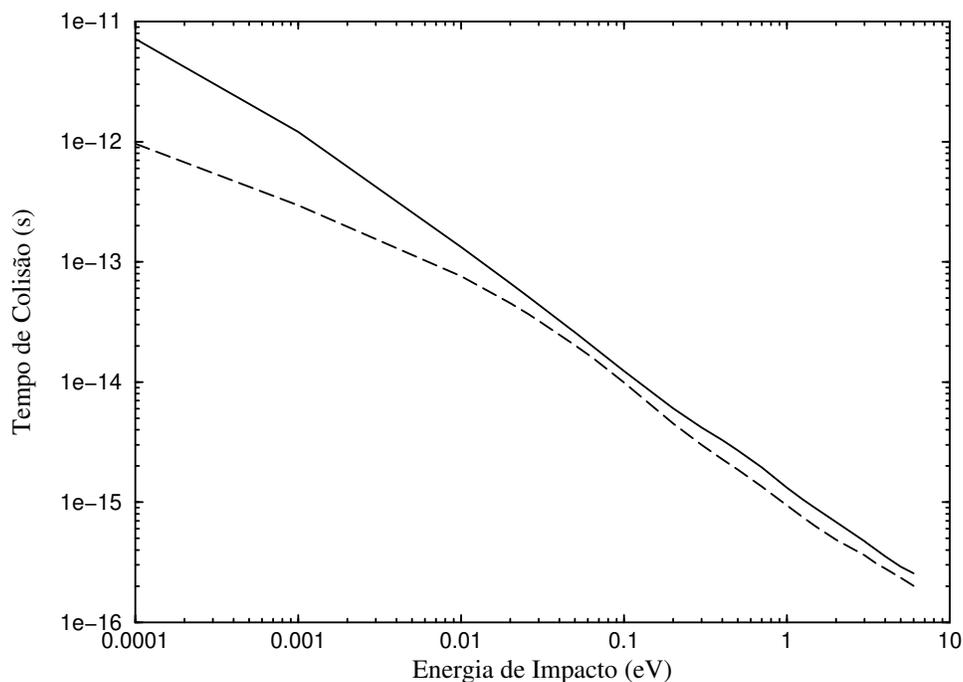


Figura 5.21: Tempo de Colisão estimado usando a aproximação EP e considerando todas as simetrias. Linha cheia: BG; linha tracejada: BP flexibilizada.

A exemplo do que foi feito para a base pequena, iremos considerar as distâncias internucleares,  $R_{CC} = 2.61 a_0$  e  $R_{CH} = 2.003 a_0$ , como caracterizantes do estado excitado, em um estudo do espalhamento do pósitron por alvo excitado. A energia eletrônica será então de -99.3089 hartrees.

Ao estudarmos nossos resultados, Figura 5.22 e Figura 5.23, observamos que tanto as seções de choque como  $Z_{eff}$ , apresentam resultados dependentes da base. Para a base pequena, tanto as seções de choque quanto o parâmetro de aniquilação, aumentavam significativamente (energias menores que 0.1 eV) seus valores. Já, ao considerarmos a base grande,

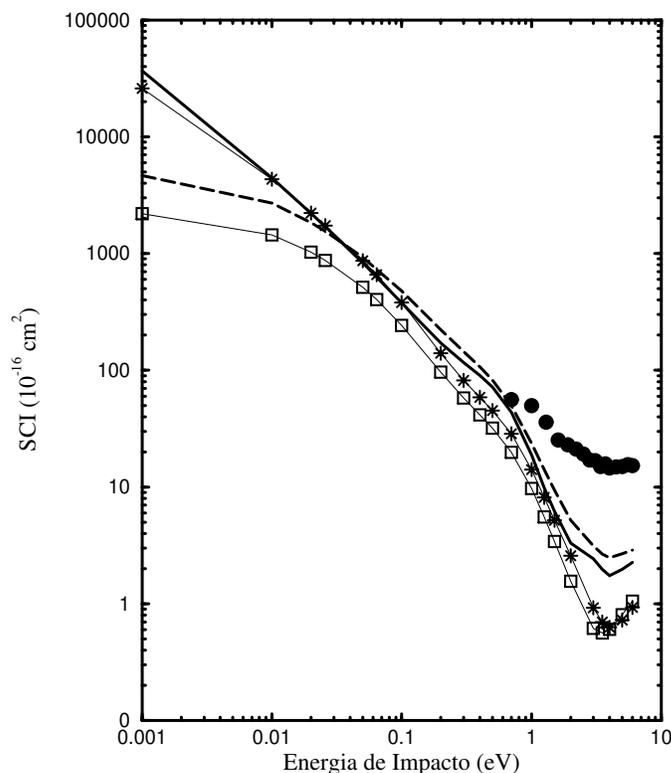


Figura 5.22: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria  $A_g$ ). Linha cheia: BG - molécula na configuração de equilíbrio; linha tracejada: BG - molécula na configuração excitada;  $\square$  : BP - molécula na configuração de equilíbrio; \* : BP - molécula na configuração excitada;  $\bullet$  : dados experimentais da Ref. [51].

vemos que estes resultados passam a apresentar valores mais baixos com relação aos obtidos com a configuração geométrica de equilíbrio. Temos de lembrar que a base grande é a que apresenta melhor polarizabilidade, descrevendo melhor o alvo molecular. Sendo assim, seus resultados serão sempre tratados por nós, como sendo os resultados mais aceitáveis. Portanto, ao espalharmos pósitrons por alvos de acetileno e permitirmos a indução da movimentação nuclear para a configuração geométrica excitada, devemos obter SCI e  $Z_{eff}$  numericamente inferiores aos obtidos com o alvo no seu estado fundamental, discordantes conseqüentemente, dos valores experimentais.

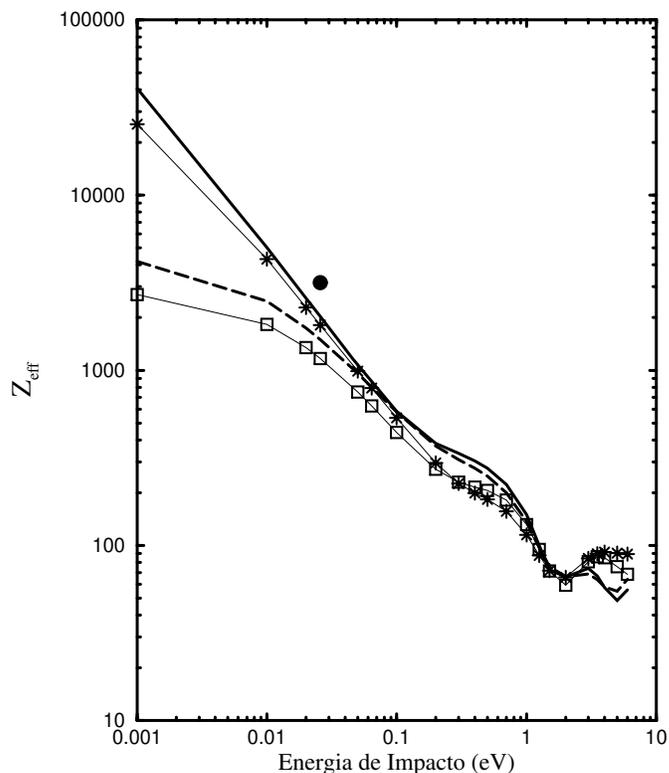


Figura 5.23: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (resultados obtidos considerando a simetria  $A_g$ ). Linha cheia: BG molécula na configuração de equilíbrio; linha tracejada: BG - molécula na configuração excitada;  $\square$  : BP - molécula na configuração de equilíbrio;  $*$  : BP - molécula na configuração excitada;  $\bullet$  : dado experimental da Ref. [33].

Mas se as vibrações forem mínimas, de forma que a geometria do alvo varie em torno da geometria de equilíbrio, como devemos esperar que isto afete o parâmetro de aniquilação?

Novamente iremos adotar o modelo do oscilador harmônico para ver o efeito que pequenas oscilações podem causar na aniquilação. Para calcularmos nossos valores médios, a exemplo da base pequena, iremos gerar inicialmente os valores de  $Z_{eff}$  considerando diversas distâncias internucleares (alteramos os valores de  $R_{CC}$ , mantendo fixa a distância  $R_{CH}$ ). Nossos resultados para estas diferentes configurações se encontram apresentados nas Figuras 5.24 e 5.25 (outra vez, apresentaremos não só os pontos utilizados para o cálculo de  $\bar{Z}_{eff}$ , como também

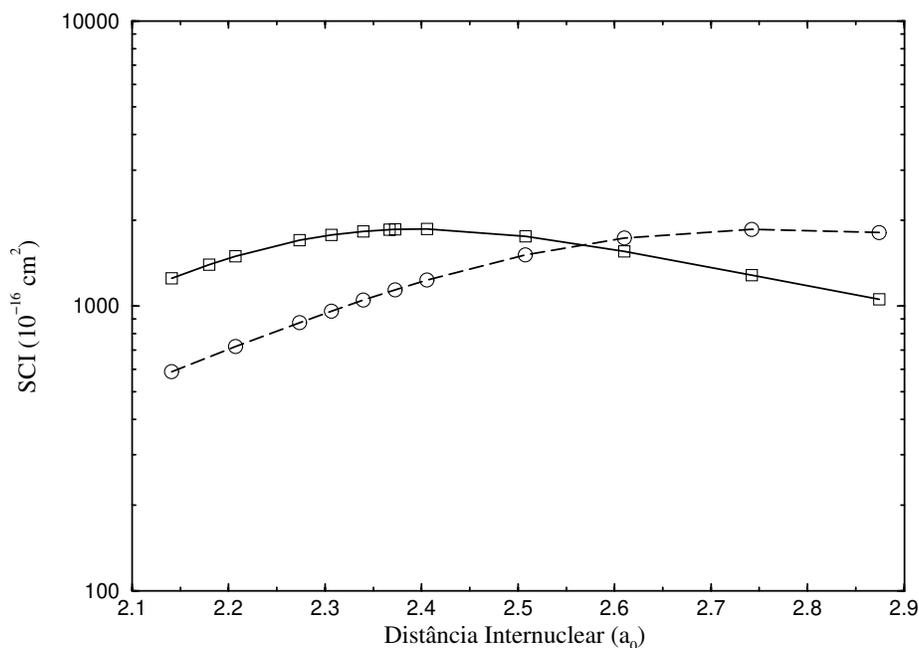


Figura 5.24: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP (simetria  $A_g$ ) à temperatura ambiente.  $\square$  : BG;  $\circ$  : BP (Posição de equilíbrio:  $R_{CC} = 2.2734 a_0$ ).

os resultados para outras configurações geométricas).

Podemos observar (BG) que à medida que aumentamos o comprimento de ligação dos carbonos, nossas seções de choque e parâmetros de aniquilação passam a apresentar valores menores. Já considerando pequenas oscilações, estas grandezas apresentam pequenas variações. Quando “esticamos” suavemente nosso alvo, obtemos valores ligeiramente maiores do que os da posição de equilíbrio. Contudo, ao determinarmos nossos valores médios,  $\bar{Z}_{eff} = 1995$  (BG) e  $\bar{Z}_{eff} = 1171$  (BP), contra valores iniciais de 2026 (BG) e 1169 (BP), vemos que ao considerarmos pequenas oscilações, a variação nos resultados é suficientemente pequena de forma que possamos manter nossa aproximação inicial de que o alvo se encontra “congelado” na configuração de equilíbrio do estado fundamental.

Se aspectos vibracionais não resolvem nosso problema com relação ao parâmetro de aniquilação, o que pode estar ocorrendo em nosso modelo que não nos permite obter o resultado experimental de forma tão acurada, como os obtidos para as seções de choque?

Conforme vimos no Capítulo 4, costumamos apresentar nossos resultados de  $Z_{eff}$  considerando que os pósitrons possuem todos a energia associada ao *momento mais provável*.

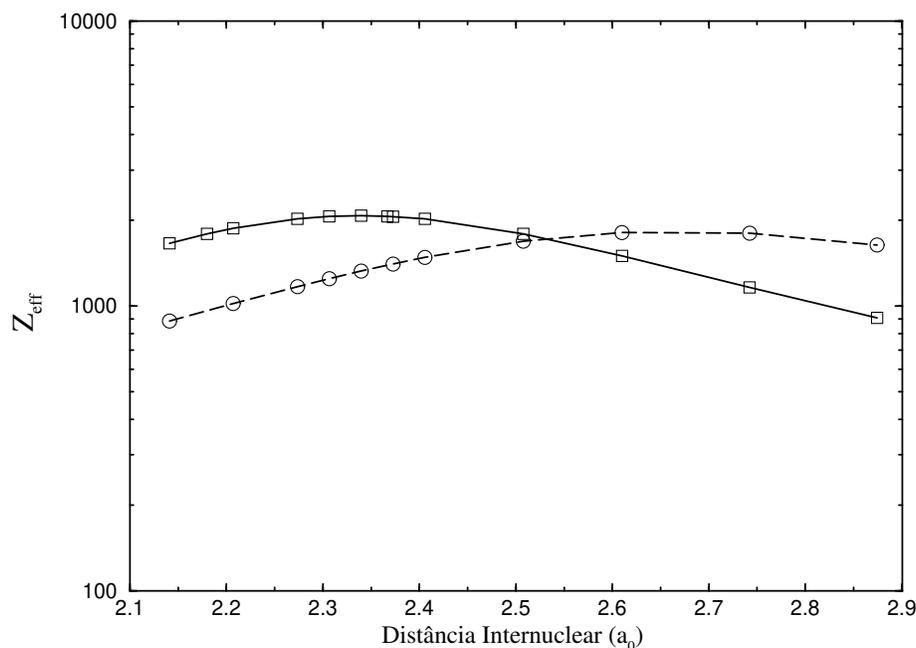


Figura 5.25: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (simetria  $A_g$ ) à temperatura ambiente.  $\square$  : BG;  $\circ$  : BP.

Porém, conforme já havíamos introduzido, esta passa a não ser uma aproximação razoável, principalmente quando o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , apresenta uma grande dependência com a energia do pósitron incidente (que é o caso do alvo de acetileno). Nestes casos, torna-se necessário considerar a distribuição Maxwelliana com relação à energia (Eq. (4.47)). Introduzindo esta distribuição pudemos verificar, Figura 5.26, que esta era a correção que faltava em nosso modelo, tendo em vista os excelentes resultados que passamos a obter para o parâmetro de aniquilação.

Não foram colocados na Figura 5.26 os resultados obtidos para a base pequena, considerando a distribuição Maxwelliana, tendo em vista que embora esta correção no modelo permita melhores resultados neste caso, (BP), ainda assim não consegue reproduzir o valor experimental, dada a menor dependência com a temperatura apresentada por esta base.

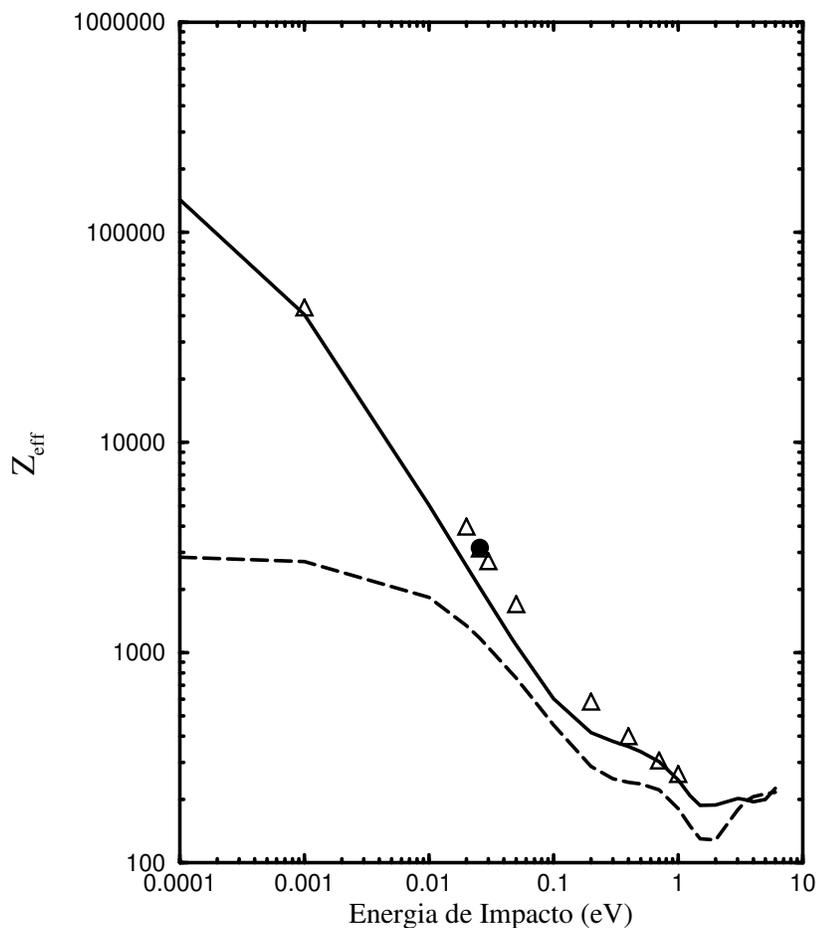


Figura 5.26: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP (todas as simetrias). Linha cheia: BG ; linha tracejada: BP flexibilizada;  $\Delta$  : BG, considerando distribuição Maxwelliana dos pósitrons incidentes;  $\bullet$  : dado experimental da Ref. [33].

Além das seções de choque integrais e do parâmetro de aniquilação, o método MMSP nos permite calcular, dentre outras coisas, as seções de choque diferenciais (SCD) e de transferência de momento (SCTM). Como não dispomos de valores experimentais que nos sirvam de base de comparação, no caso do espalhamento por alvo molecular de acetileno, deixaremos aqui registrado (Figura 5.27 e Apêndice B) os valores por nós obtidos, de forma a permitir

comparações futuras.

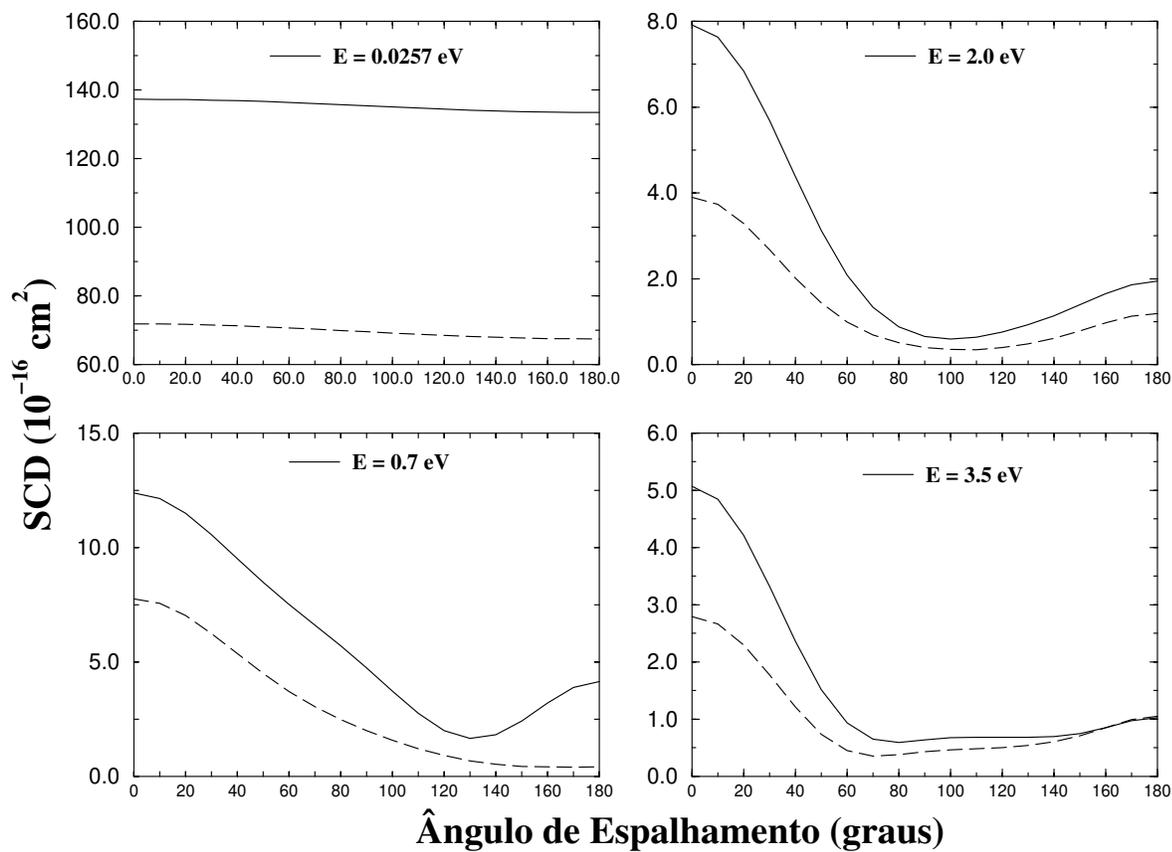


Figura 5.27: Seção de Choque Diferencial (SCD) na aproximação EP. linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP flexibilizada - todas as simetrias;

## Capítulo 6

# Molécula de Nitrogênio

A molécula de nitrogênio também é uma molécula linear pertencente ao grupo pontual  $D_{\infty h}$  com o estado fundamental representado pela configuração:

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4. \quad (6.1)$$

Isoeletrônica do acetileno, possui 14 elétrons e apresenta um  $Z_{eff}$  experimental da ordem de 30 [57, 58, 59, 60].

A exemplo do cálculo com o alvo de acetileno, utilizamos a aproximação Hartree-Fock para descrever o seu estado fundamental. Neste caso, as distâncias internucleares fixas serão  $R_{NN} = 2.068 a_0$ . Uma única base [48, 49] foi utilizada para o estudo do espalhamento de pósitrons por alvos de nitrogênio (vide Tabela 6.1) e, diferentemente das bases utilizadas para os alvos de acetileno, a base do nitrogênio não irá dispor de centros adicionais.

É importante destacar que diversas bases foram utilizadas em estudos preliminares, resultando na determinação da base que aqui será apresentada. O uso de centros adicionais, inclusive para a base que apresentaremos neste capítulo, não permitiu melhora significativa na polarizabilidade do alvo bem como não introduziu resultados mais significativos para as seções de choque e parâmetro de aniquilação. Tendo isso em vista, optei por não mostrar no corpo da tese estes estudos.

Conforme mencionei acima, o critério de boa descrição da polarizabilidade do alvo molecular foi usado também para a determinação desta base. Embora não consigamos obter

Centro	Tipo	Expoente	Coefficiente
N	S	5909.44, 887.451, 204.749, 59.8376,	.006240, .047669, .231317, .788869
N	S	19.9981, 2.6860	.792912, .323609
N	S	7.1927	1.0
N	S	0.70	1.0
N	S	0.2133	1.0
N	S	0.03882	1.0
N	P	26.7860, 5.9564, 1.7074	.038244, .243846, .817193
N	P	0.5314	1.0
N	P	0.1654	1.0
N	P	0.04427	1.0
N	D	0.53	1.0
N	D	0.26	1.0
N	D	0.125	1.0

Tabela 6.1: Conjunto de base de funções Gaussianas Cartesianas para o Alvo de Nitrogênio.

resultados tão próximos dos valores experimentais, neste caso, nossos resultados não chegam a diferir significativamente de forma a comprometer a base escolhida (a base que optamos por apresentar nesta tese é a que resultou em melhor polarizabilidade e melhores seções de choque). Os valores observados para as polarizabilidades estão listados na Tabela 6.2.

Molécula	Tipo	$\alpha_{//}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{médio}$	$\Delta\alpha$
N <sub>2</sub>	experimental [61]	14.78	10.26	11.74	4.52
	teórico	14.85	9.78	11.47	5.07

Tabela 6.2: Polarizabilidades para molécula de N<sub>2</sub> (dados em unidades atômicas).

Para esta base, o limiar de formação de positrônio real é de 10.04 eV (conforme Tabela 6.3). Entre valores de energia de 10.04 eV e 10.47 eV, apenas elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$  e  $1\pi_{uy}$  contribuem para a formação do positrônio. Para energias entre 10.47 eV e 14.36 eV,

elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$  e  $3\sigma_g$  podem contribuir. Da mesma forma, para energias entre 14.36 eV e 33.67 eV, elétrons retirados dos orbitais  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$ ,  $3\sigma_g$  e  $2\sigma_u$  são importantes, e assim por diante.

Orbital Buraco	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_{ux}$	$1\pi_{uy}$
PI (eV)	427.03	426.93	40.47	21.16	17.27	16.84	16.84
FP (eV)	420.23	420.13	33.67	14.36	10.47	10.04	10.04

Tabela 6.3: Energias do Potencial de Ionização (PI) e de Formação de Positronio (FP) para a Molécula de Nitrogênio.

Da mesma maneira que a molécula de acetileno, o nitrogênio apresenta 7 orbitais duplamente ocupados, sendo eles:  $1\sigma_g$ ,  $2\sigma_g$ ,  $3\sigma_g$ ,  $1\pi_{ux}$ ,  $1\pi_{uy}$ ,  $1\sigma_u$ ,  $2\sigma_u$ . Eles são obtidos no SCF através da combinação linear das funções de base, sendo que os coeficientes da expansão são calculados variacionalmente pelo programa ALCHEMY. Os demais orbitais, orbitais virtuais (para o nitrogênio, não iremos utilizar a técnica IVO), são obtidos no SCF através das demais combinações possíveis geradas pela base utilizada. A energia eletrônica é de -132.6538 hartrees.

Com isso, a distribuição dos orbitais com relação às simetrias se dará da seguinte forma:

Base Atual (72 orbitais moleculares)

- simetria  $A_g$ : 19 orbitais
- simetria  $B_{2u}$ : 7 orbitais
- simetria  $B_{3u}$ : 7 orbitais
- simetria  $B_{1u}$ : 19 orbitais
- simetria  $B_{2g}$ : 7 orbitais
- simetria  $B_{3g}$ : 7 orbitais
- simetria  $B_{1g}$ : 3 orbitais
- simetria  $A_u$ : 3 orbitais

## 6.1 Aproximação Estática (E)

Quando fazemos nossos cálculos considerando a aproximação estática, as seções de choque integrais (SCI) obtidas através do método MMSP (Figura 6.1), concordam relativamente bem com o cálculo teórico feito por Danby *et al.* [62], usando o método da *Matriz R*. Em geral, para as energias abaixo de 4.5 eV, o comportamento da seção de choque é basicamente linear, apresentando maiores variações para energias acima de 5 eV.

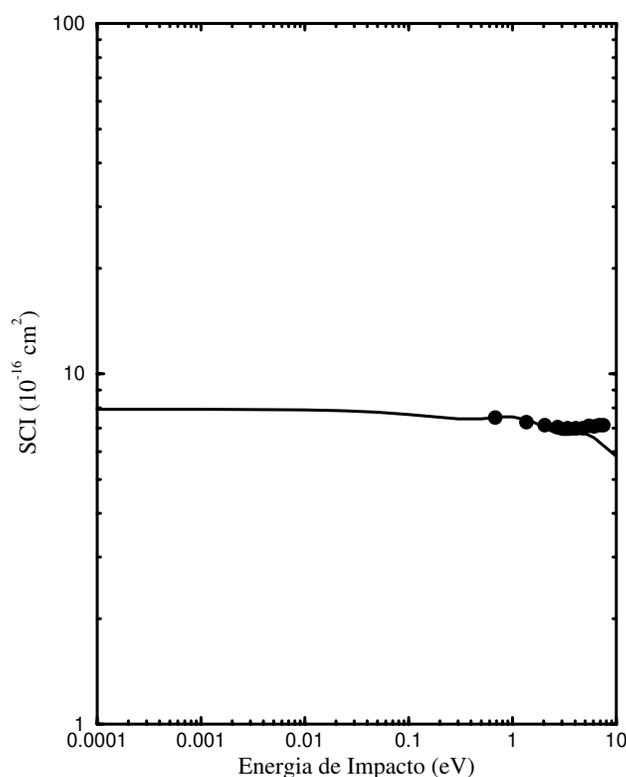


Figura 6.1: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação estática (E). Linha cheia: nossos resultados incluindo todas as simetrias; • : cálculo teórico na aproximação estática de Danby *et al.* [62].

Para o parâmetro de aniquilação,  $Z_{eff}$ , verificamos (Figura 6.2) novamente, a impossibilidade de se obter dentro da aproximação estática, o valor correto deste parâmetro. Para conseguirmos descrever corretamente a aniquilação, como já mencionamos anteriormente,

precisamos levar em conta efeitos de polarização do alvo molecular.

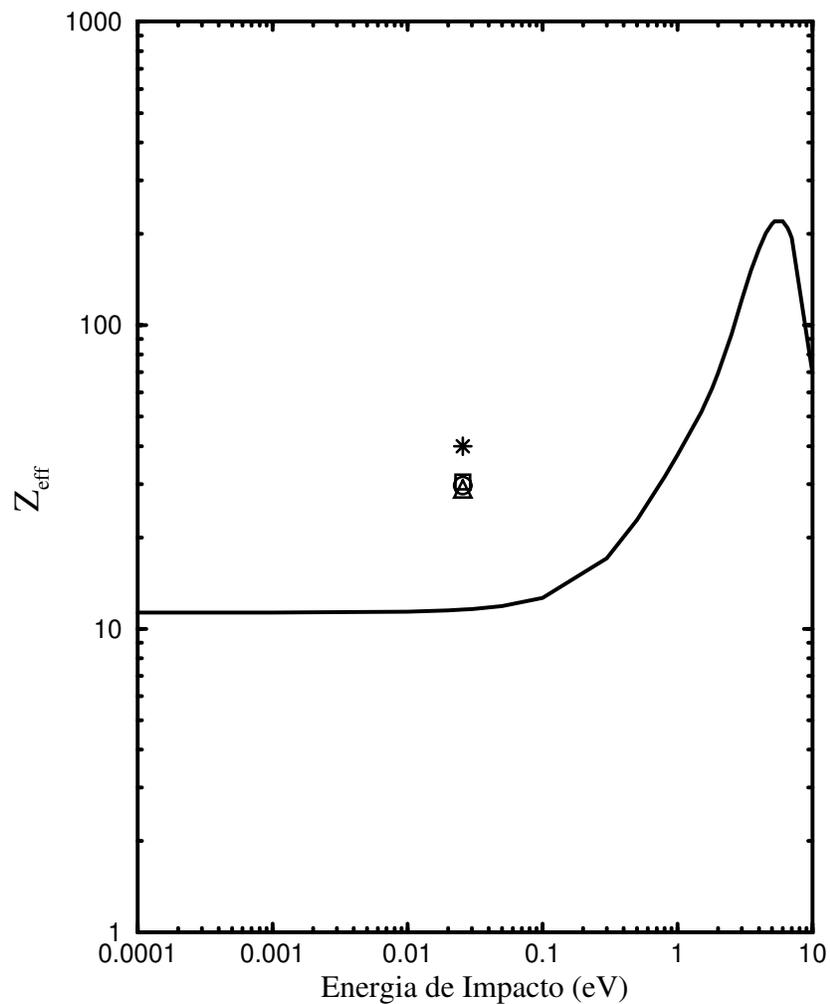


Figura 6.2: Parâmetro de Aniquilação na aproximação estática (E). Linha cheia: nossos resultados incluindo todas as simetrias;  $\circ$  : dado experimental de Coleman *et al.* [57];  $\square$  : dado experimental de Heyland *et al.* [58];  $*$  : dado experimental de Sharma *et al.* [59];  $\triangle$  : dado experimental de Tao [60].

Podemos observar também, que o parâmetro de aniquilação apresenta um aumento significativo em seus valores à medida que aumentamos a energia do pósitron incidente. Tentando

entender o que esta ocasionando este aumento expressivo, fomos olhar como se dão as contribuições individuais de cada simetria para estes valores de  $Z_{eff}$ , apresentadas na Figura 6.3.

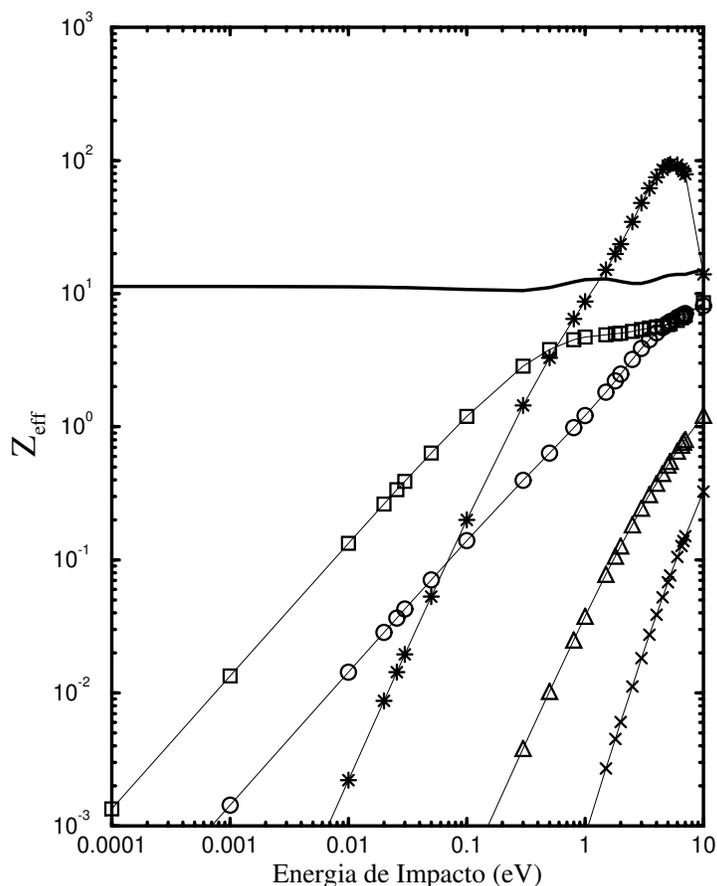


Figura 6.3: Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação E. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$ : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$ : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$ : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$ : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$ : simetria  $A_u$ .

Podemos observar que para energias acima de 1 eV, as maiores contribuições para a aniquilação são decorrentes da simetria  $B_{2g}$ . A exemplo do cálculo de acetileno, BP, este tipo de comportamento pode ser considerado como um comportamento inconsistente, oriundo de falhas na determinação das funções que irão compor a base a ser utilizada. A simetria  $B_{2g}$  se caracteriza por conter as contribuições das funções  $\delta_{xz}$  (combinações positivas) e funções do

tipo  $p_x$  (combinações negativas). Diferentemente do procedimento adotado no caso do alvo de acetileno, não iremos introduzir funções adicionais para corrigir esta inconsistência. Isso porque estamos interessados em estudar a aniquilação principalmente na região de baixas energias, e nesta região, nossa base está suficientemente bem descrita (essa opção por não flexibilizar a base está relacionada ao crescimento do esforço computacional decorrente do aumento do número de funções).

## 6.2 Aproximação Estática mais Polarização (EP)

Ao introduzirmos efeitos de polarização do alvo no MMSP através de um número grande de configurações, passamos a ter um espaço suficientemente bem representado de forma a garantir melhor descrição do processo de espalhamento. Para o alvo de nitrogênio, o espaço de configurações, mostrado na Tabela 6.4, foi construído considerando-se excitações simples dos 4 orbitais ocupados mais externos, ou seja, orbitais do tipo  $\sigma_g$ ,  $\pi_{ux}$ ,  $\pi_{uy}$  e  $\sigma_u$ .

$A_g$	$B_{3u}$	$B_{2u}$	$B_{1u}$	$B_{3g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$A_u$	Total
2791	2347	2347	2791	2347	1911	2347	1911	18792

Tabela 6.4: Espaço de Configurações de  $(N+1)$ -partículas (número de configurações).

Nossas seções de choque integrais (SCI) irão refletir a melhor descrição do processo de espalhamento. Podemos observar, Figura 6.4, que nossos valores reproduzem satisfatoriamente os valores experimentais, sobretudo se compararmos com os valores obtidos por Sueoka e Hamada [27].

Ao verificarmos as contribuições individuais de cada simetria para as SCI, observamos (Figura 6.5) que além da simetria  $A_g$  ser a simetria predominante, ela apresenta um mínimo do tipo Ramsauer-Townsend em torno de 1.5 eV.

Vamos examinar um pouco mais detalhadamente o mínimo de Ramsauer-Townsend apresentado na Fig. 6.5. Normalmente o mínimo de Ramsauer-Townsend está associado a um potencial que se torna suficientemente forte para colocar as autofases em torno de  $\delta_0 = \pi$ , ocasionando contribuição nula para a seção de choque (que depende do  $\sin^2 \delta$ ). No caso do nitrogênio, o mecanismo para este mínimo será o mesmo observado para a molécula de  $C_2H_4$

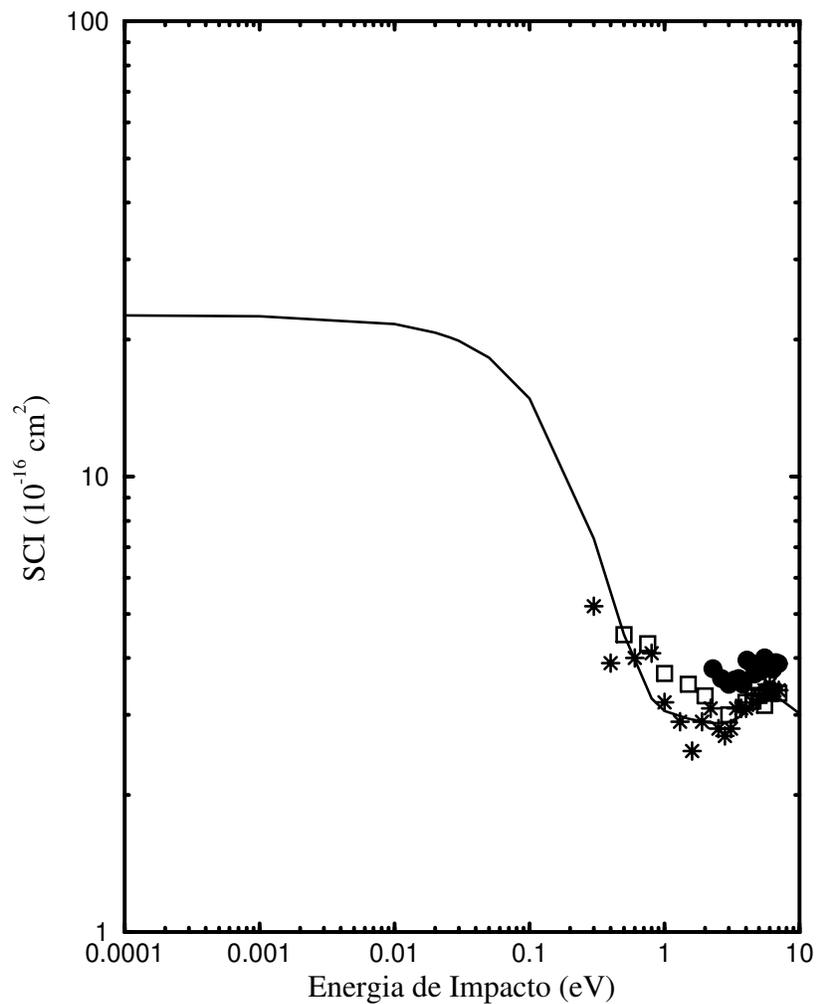


Figura 6.4: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP. Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias;  $\bullet$  : dados experimentais de Charlton *et al.* [28];  $\square$  : dados experimentais de Hoffman *et al.* [63];  $*$  : dados experimentais de Sueoka e Hamada [27].

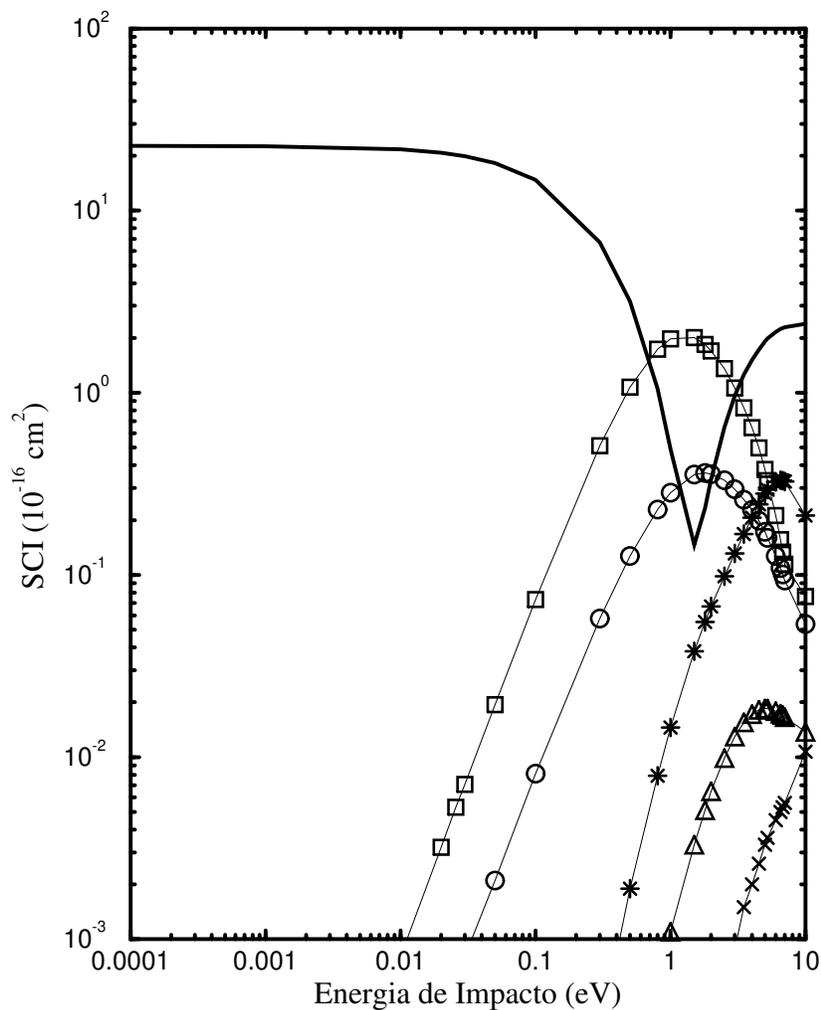


Figura 6.5: Decomposição por simetria da Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$  : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$  : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$  : simetria  $B_{2g}$ ;  $\triangle$  : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$  : simetria  $A_u$ .

por da Silva *et al.* [52], que pode ser resumido da seguinte forma: na aproximação estática, devemos esperar um potencial repulsivo para todas as energias pois, dentro da nuvem eletrônica, o pósitron sente o potencial de uma carga líquida positiva. Quando levamos em conta efeitos de polarização, temos um termo de potencial atrativo de longo alcance ( $\sim r^{-4}$ ),

na região assintótica. Como o potencial de polarização depende da energia de impacto, o potencial total pode se tornar, em média, atrativo para espalhamento de baixas energias, e repulsivo à medida que a energia aumenta. Isso pode ser verificado, ao analisarmos o sinal da diferença de fase associada à onda- $s$ . Podemos observar da Figura 6.6, que este mínimo é causado por uma mudança de sinal na autofase (transição  $\{\ell = 0, m = 0\} \rightarrow \{\ell' = 0, m' = 0\}$ ) e que pode ser entendida como uma mudança do potencial total, de atrativo para repulsivo, em torno da energia de impacto de 1.5 eV.

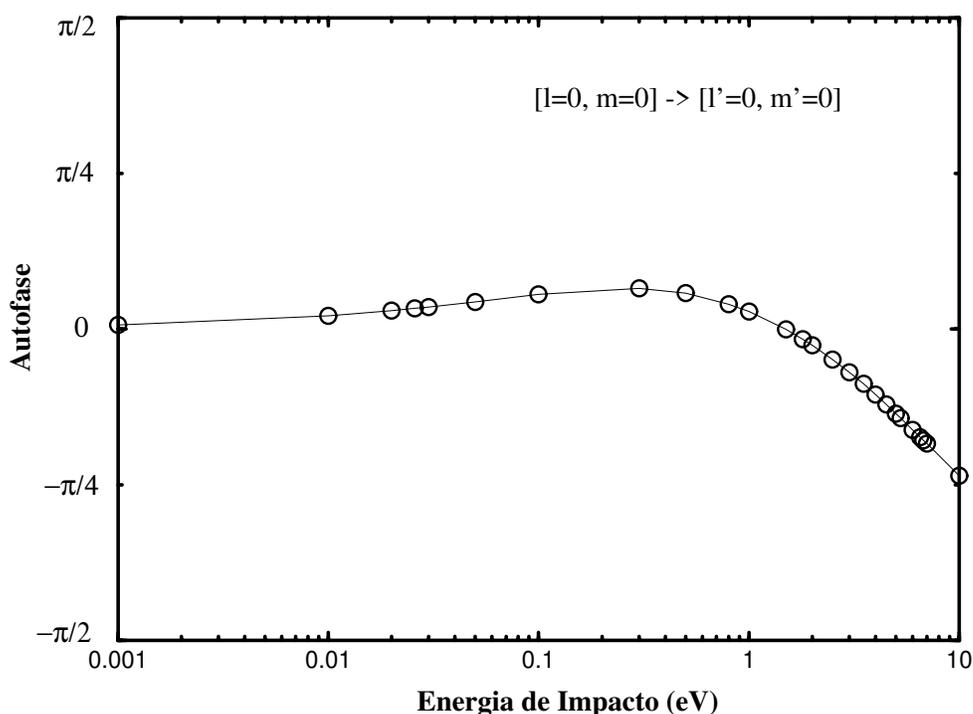


Figura 6.6: Molécula de Nitrogênio: diferença de fase da onda- $s$ .

Embora consigamos obter bons resultados para SCI, ao obtermos nossos valores para o parâmetro de aniquilação, iremos verificar uma grande discordância com os pontos experimentais, conforme mostrado na Figura 6.7. Como nossos resultados para  $Z_{eff}(\varepsilon)$  já não são adequados, ao fazermos a média, considerando a distribuição Maxwelliana com relação

à energia, para obtermos  $\overline{Z}_{eff}(\varepsilon)$ , não iremos conseguir reproduzir os dados experimentais. Iremos discutir mais detalhadamente estes resultados e apresentar razões que justifiquem esta discrepância, quando fizermos analogias entre os dois alvos estudados (Capítulo 7).

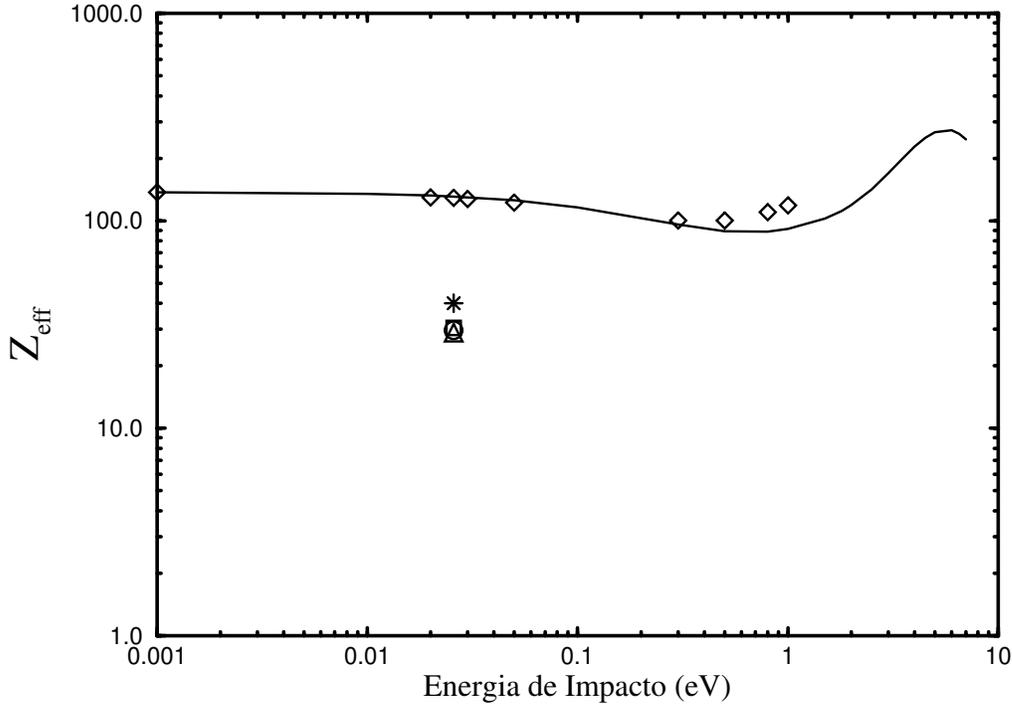


Figura 6.7: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP. Linha cheia: nossos resultados, incluindo todas as simetrias;  $\diamond$  : nossos resultados, considerando a distribuição Maxwelliana de energia;  $\circ$  : dado experimental de Coleman *et al.* [57];  $\square$  : dado experimental de Heyland *et al.* [58];  $*$  : dado experimental de Sharma *et al.* [59];  $\triangle$  : dado experimental de Tao [60].

As contribuições individuais de cada simetria estão mostradas na Figura 6.8. Novamente a simetria  $A_g$  é a simetria dominante no espalhamento a baixas energias, enquanto a simetria  $A_u$  é responsável pela menor contribuição. É importante chamarmos a atenção de que, embora a simetria  $A_g$  indique um mínimo de Ramsauer-Townsend, nas seções de choque, a aniquilação não é afetada por este mínimo. Isso só ocorre pelo fato do mínimo de Ramsauer-Townsend não ser ressonante, e portanto, conseqüentemente, não afetará  $Z_{eff}$ .

Podemos observar também, na Figura 6.8, que novamente, para energias acima de 1 eV,

as maiores contribuições para a aniquilação são decorrentes da simetria  $B_{2g}$  (como acontecia no caso estático). Este comportamento já era esperado tendo em vista que não introduzimos funções adicionais para corrigir deficiências na base utilizada (conforme justificado anteriormente).

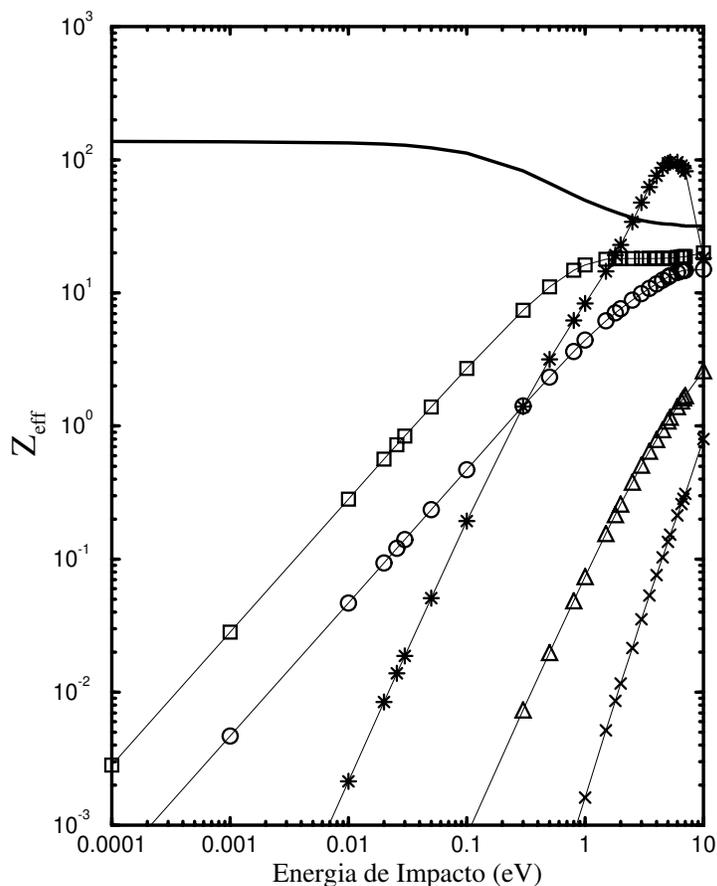


Figura 6.8: Decomposição por simetria do Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP. Linha cheia: simetria  $A_g$ ;  $\circ$  : simetria  $B_{2u}$ ;  $\square$  : simetria  $B_{1u}$ ;  $*$  : simetria  $B_{2g}$ ;  $\Delta$  : simetria  $B_{1g}$ ;  $\times$  : simetria  $A_u$ .

Além dos resultados para as seções de choque integrais, parâmetro de aniquilação, autofase, é interessante verificar, para o alvo de nitrogênio, como se comportam as seções de choque diferenciais (SCD), tendo em vista os recentes resultados experimentais obtidos por

Przybyla *et al* [64]. Embora estas medidas experimentais tenham sido feitas para energias de impacto superiores a 5.25 eV, conseguimos estabelecer base de comparação para três valores distintos de energia, 5.25 eV, 6.75 eV e 10.0 eV (Figura 6.9). É importante ressaltar que as medidas experimentais são de seções de choque diferencias relativas.

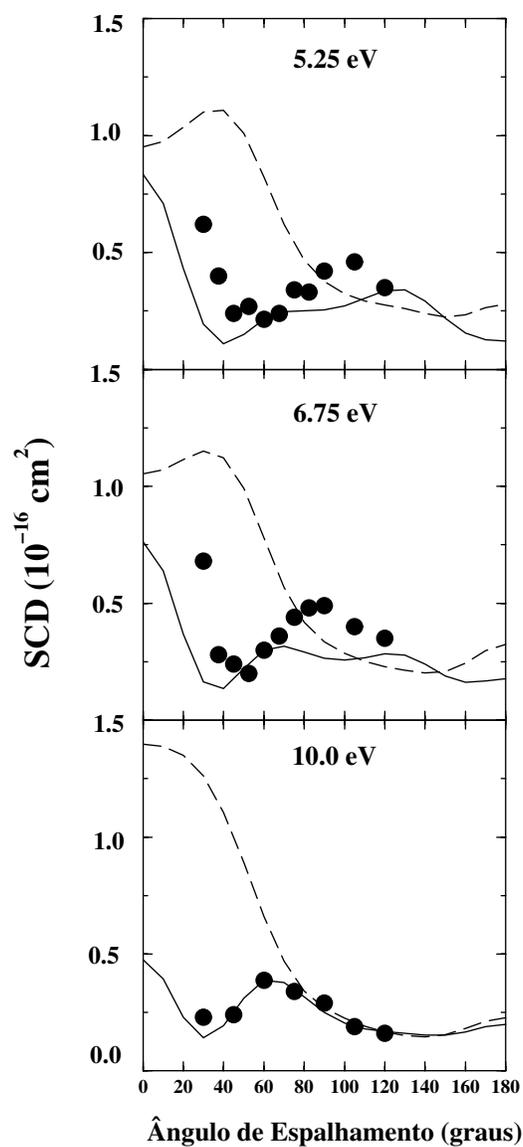


Figura 6.9: Seção de Choque Diferencial (SCD). Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias na aproximação EP; linha tracejada: nossos resultados considerando todas as simetrias na aproximação E; • : dados experimentais de Przybyla *et al.* [64].

Nossos resultados apresentam boa concordância apenas para energia de 10.0 eV, considerando a aproximação EP. Para as energias mais baixas, mesmo dentro desta aproximação, observamos que embora as curvas obtidas apresentem o mesmo comportamento dos pontos experimentais, as nossas estruturas se encontram defasadas com relação às observadas experimentalmente. Possíveis explicações para estes resultados, bem como para o comportamento de  $Z_{eff}$  serão apresentados no Capítulo 7.

Resultados de seções de choque diferenciais para as demais energias calculadas e resultados para as seções de choque de transferência de momento (SCTM) estão apresentados no Apêndice B.

### 6.3 Variação da Distância Internuclear

À exemplo do que foi feito para o alvo de acetileno, resolvemos fazer um estudo (simetria  $A_g$  apenas) da influência da distância internuclear nas seções de choque integrais e no parâmetro de aniquilação. Com este estudo procuramos visualizar o efeito que alterações geométricas no alvo, induzidas pelo pósitron, causariam no processo de espalhamento.

Na Figura 6.10, podemos observar que “grandes” alterações na distância internuclear  $R_{NN}$ , resultam em variações significativas nas seções de choque. Lembrando que a geometria de equilíbrio do estado fundamental corresponde à uma distância de  $R_{NN} = 2.068 a_0$ , verificamos que à medida que encolhemos nossa molécula de nitrogênio, as seções de choque (SCI) diminuem. Por outro lado, quando esticamos nossa molécula, nossas seções de choque crescem.

O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro de aniquilação. De acordo com a Figura 6.11, verificamos que ao encolher a molécula de nitrogênio,  $Z_{eff}$  diminui. Por outro lado, ao esticarmos, os valores de  $Z_{eff}$  aumentam.

Para o alvo de nitrogênio, ao considerarmos pequenas oscilações, e, usando o modelo de oscilador harmônico (introduzido anteriormente no Capítulo 5, equação (5.11)), teremos  $\bar{Z}_{eff} = 129$ . Novamente, observamos que em média, pequenas vibrações moleculares não afetam significativamente nossos valores obtidos para a configuração de equilíbrio.

É importante salientar que, ao trabalharmos com alvos de nitrogênio, a colisão se processa de maneira mais rápida, Figura 6.12, indicando menor possibilidade de ocorrência de vibrações

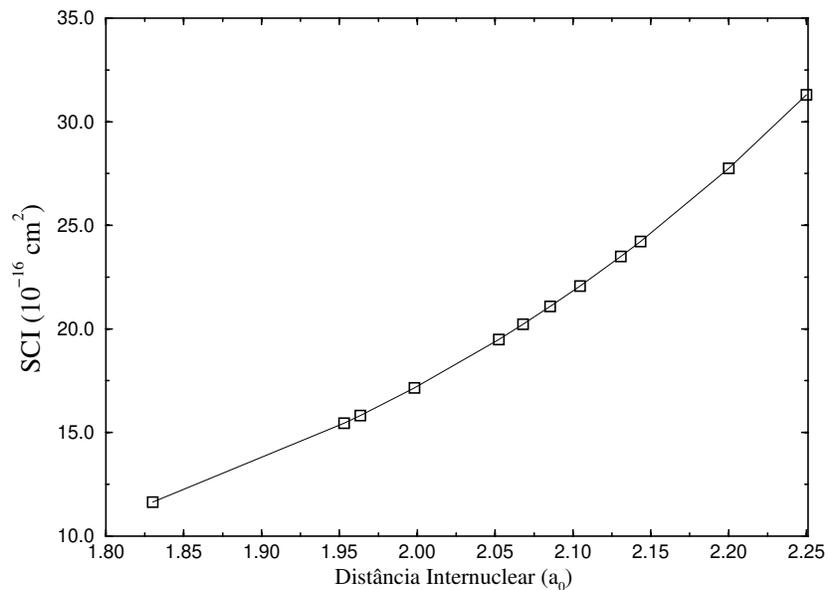


Figura 6.10: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP - simetria  $A_g$  (temperatura ambiente).  $\square$  : nossos resultados.

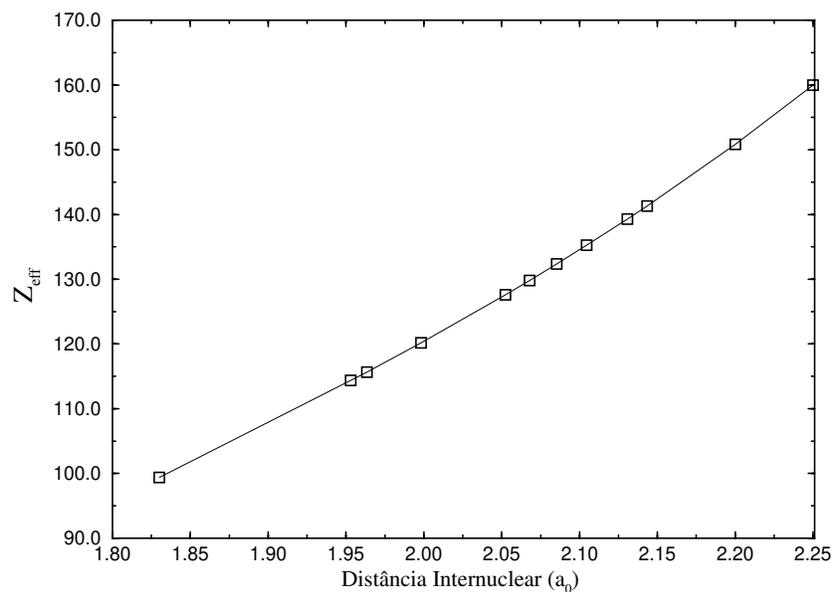


Figura 6.11: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP - simetria  $A_g$  (temperatura ambiente).  $\square$  : nossos resultados.

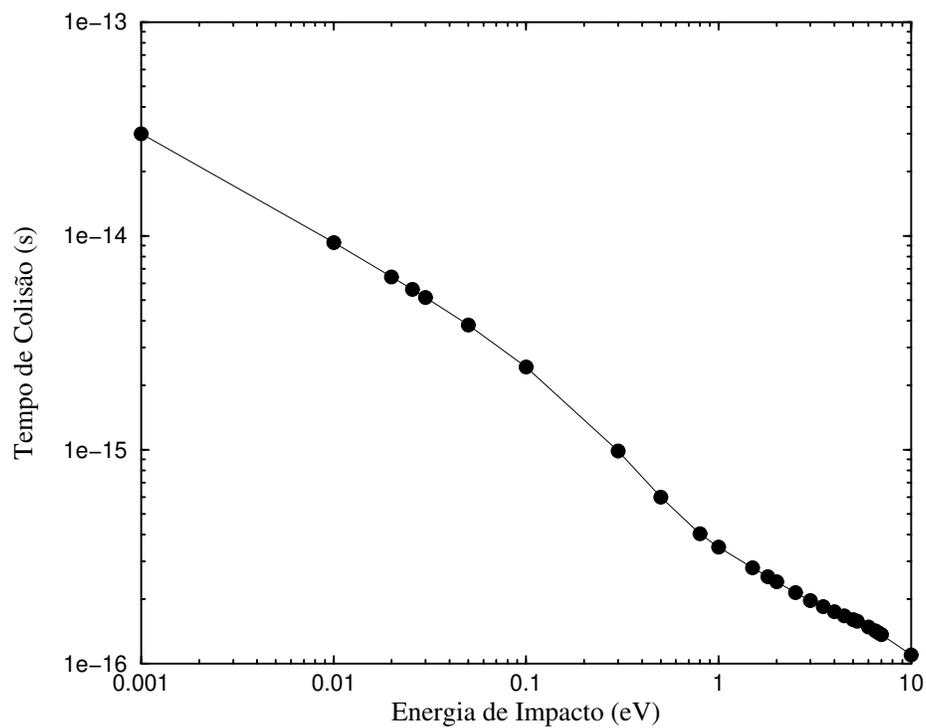


Figura 6.12: Tempo de Colisão estimado usando a aproximação EP e considerando todas as simetrias. • : nossos resultados.

significativas. Neste caso, o estudo da influência da distância internuclear servirá para reforçar a importância de se descrever adequadamente a geometria do alvo molecular na posição de equilíbrio.

## Capítulo 7

# Estudo Comparativo

Para entendermos porque sendo moléculas isoeletrônicas, as moléculas de nitrogênio e acetileno apresentam comportamentos tão distintos quanto à aniquilação, precisamos olhar mais atentamente para alguns aspectos peculiares do processo de espalhamento por cada um destes alvos moleculares em específico.

Observemos o comportamento da seção de choque integral (Figura 7.1) e do parâmetro de aniquilação (Figura 7.2) para cada um dos casos. Para o acetileno, ambos,  $SCI$  e  $Z_{eff}$ , apresentam uma forte dependência com a temperatura para  $E < 0.1$  eV (principalmente o cálculo feito com a base grande), crescendo rapidamente à medida que a energia de impacto tende a zero. No caso do alvo de nitrogênio, o mesmo não ocorre. Neste caso, podemos observar uma não dependência com a temperatura (caracterizada por valores basicamente constantes para  $SCI$  e  $Z_{eff}$ ), quando olhamos a mesma região de energia. Considerando o caso do parâmetro de aniquilação, esta se torna uma propriedade interessante para um gás ( $N_2$ ) que é usado como gás tampão nas medidas experimentais (Capítulo 2) onde pósitrons são acumulados, pois à medida que eles são termalizados (temperatura do gás tampão) a perda de pósitrons é basicamente constante. Caso se fizesse uso do  $C_2H_2$  como gás tampão nestas experiências, não seria possível armazenar quantidade suficiente de pósitrons lentos, pois o número de pósitrons aniquilados seria muito alto.

O comportamento observado para a seção de choque integral no caso do alvo de acetileno, apresentando valores altíssimos à medida que diminuimos a energia de impacto, pode indicar a existência de um estado virtual, que nada mais é do que um estado quase ligado do composto

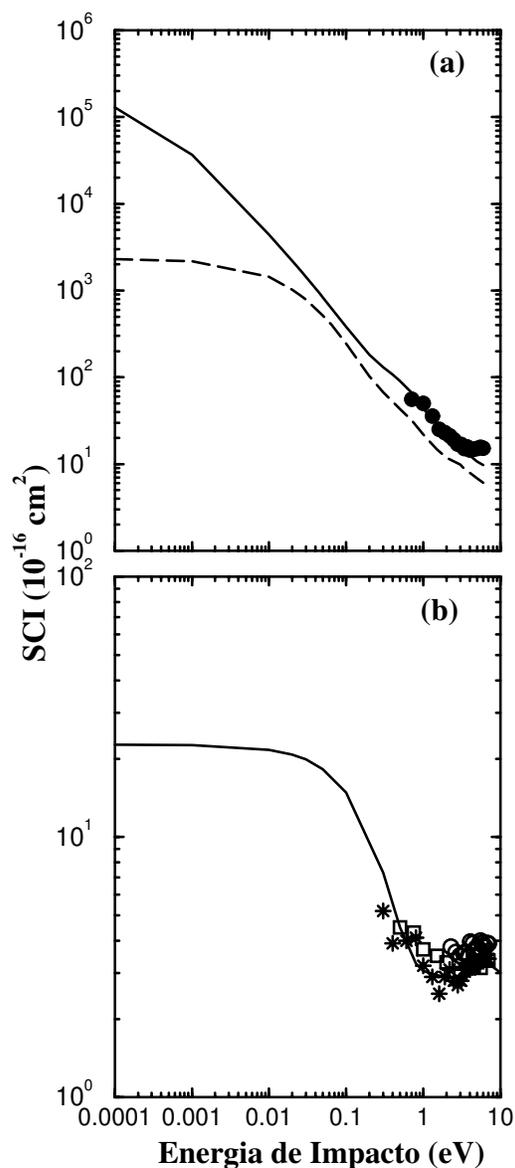


Figura 7.1: Seção de Choque Integral (SCI) na aproximação EP: (a)  $C_2H_2$ . Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias;  $\bullet$  : resultados experimentais de Sueoka [51]. (b)  $N_2$ . Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias;  $\circ$  : dados experimentais de Charlton *et al.* [28];  $\square$  : dados experimentais de Hoffman *et al.* [63];  $*$  : dados experimentais de Sueoka and Hamada [27].

$e^+ - C_2H_2$ , próximo à energia zero.

A presença de um estado virtual, indicado pelos altos valores de SCI, pode ser comprovado ao analisarmos o comportamento das autofases. De acordo com o teorema de Levinson [65],

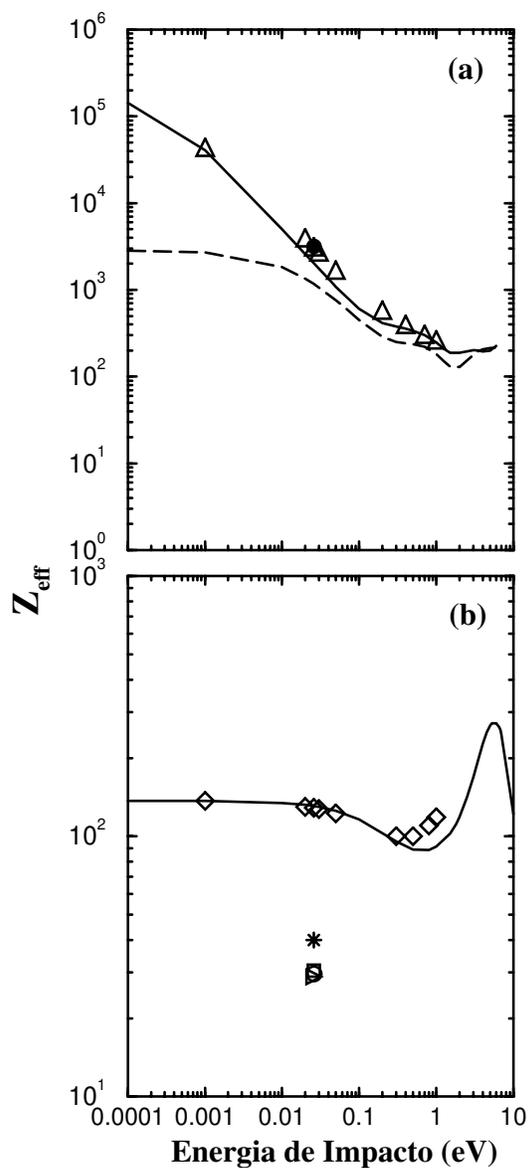


Figura 7.2: Parâmetro de Aniquilação na aproximação EP: (a)  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Linha cheia: BG - todas as simetrias; linha tracejada: BP - todas as simetrias;  $\Delta$  : BG - todas as simetrias considerando a distribuição Maxwelliana de energia;  $\bullet$  : resultado experimental de Iwata *et al.* [33]. (b)  $\text{N}_2$ . Linha cheia: nossos resultados considerando todas as simetrias;  $\circ$  : dado experimental de Coleman *et al.* [57];  $\square$  : dado experimental de Heyland *et al.* [58];  $*$  : dado experimental de Sharma *et al.* [59];  $\Delta$  : dado experimental de Tao [60];  $\diamond$  : nossos resultados considerando a distribuição Maxwelliana de energia.

a ocorrência de um estado virtual irá causar desvios de fases associados às ondas parciais de forma que:

1) considerando momento angular maior que zero ( $l > 0$ ):

$$\lim_{E \rightarrow 0} \delta_l(E) = n_l \pi, \quad (7.1)$$

sendo  $E$  a energia de incidência,  $\delta_l(E)$  o desvio de fase associado a  $l$ -ésima onda parcial e  $n_l$  o número de estados ligados sustentados pelo potencial.

2) considerando momento angular zero ( $l = 0$ ):

$$\lim_{E \rightarrow 0} \delta_0(E) = \pi(1/2 + n), \quad (7.2)$$

onde  $n$  é o número de estados ligados existentes para  $l = 0$ .

Portanto, a existência de um estado virtual pode causar um comportamento do tipo  $\delta_0(E \rightarrow 0) = \pi/2$ , para desvios de fases associados à onda- $s$ . Ao observarmos, Figura 7.3, a soma das autofases da simetria  $A_g$  para ambas as moléculas, verificamos que nosso cálculo para a molécula de acetileno, usando a base grande, apresenta um comportamento do tipo  $\delta_0(E \rightarrow 0) \simeq 3\pi/8$ , sendo que para o nitrogênio, verificamos apenas uma mudança de sinal (associada ao mínimo de Ramsauer-Townsend, conforme discutido no Capítulo 6). Podemos considerar que o valor de  $3\pi/8$  é uma aproximação bastante razoável, dentro de nossos cálculos, para  $\pi/2$ , comprovando desta forma a formação de um estado virtual.

Como observamos, na molécula de  $C_2H_2$ , os valores de  $Z_{eff}$  aumentam excessivamente no limite de energia de impacto próxima de zero, indicando que a formação do estado virtual desempenha um papel importante na dinâmica de aniquilação.

Evidências experimentais [66, 67] da importância do estado virtual para as altas taxas de aniquilação, já haviam sido mencionadas no caso de descarga de pósitrons de baixas energias em gases. Cálculos teóricos [46, 68] usando potenciais modelos, feitos com alvos atômicos e moléculas não poliatômicas, reforçam a importância do estado virtual. Contudo, é importante salientar que este é o primeiro cálculo *ab initio* envolvendo molécula poliatômica, que apresenta evidências de ressonância de energia-zero.

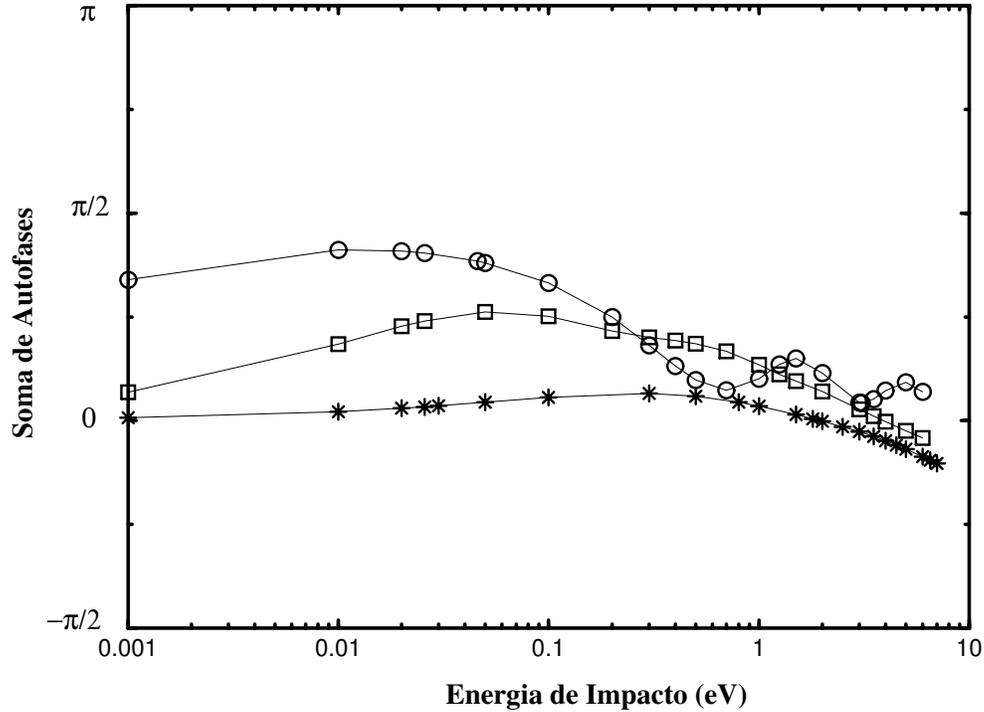


Figura 7.3: Soma de Autofases para simetria  $A_g$  para alvos de  $C_2H_2$  e  $N_2$ .  $\circ$  : resultados para o acetileno (BG);  $\square$  : resultados para o acetileno (BP);  $*$  : resultados para o nitrogênio.

Em artigos recentes, *Gribakin* e demais autores [69, 70], propõem mecanismos capazes de explicar as altas taxas de aniquilação, no caso de moléculas poliatômicas. De acordo com estes modelos, nós teríamos duas contribuições distintas para as taxas de aniquilação: uma decorrente da interação do pósitron com a nuvem eletrônica (núcleos fixos), e outra devido às ressonâncias de Feshbach vibracionais.

Os altos valores de  $Z_{eff}$  estariam associados à esta segunda contribuição. No caso de estados virtuais, englobados na primeira contribuição (denominada contribuição direta), o modelo estima uma contribuição máxima de 1000 para o  $Z_{eff}$ . Ou seja, neste modelo proposto por *Gribakin*, efeitos de correlação seriam incapazes de descrever taxas de aniquilação superiores à 1000. Porém, como observamos para o acetileno (e como ficará comprovado com o estudo das excitações dominantes no estado virtual), a existência do estado virtual é capaz de explicar um valor de 2031 para o  $Z_{eff}$ , violando a limitação imposta nos valores decor-

rentes da aniquilação direta, trazendo novamente à tona a discussão sobre a importância do estado virtual para a aniquilação.

Como não conseguimos observar evidências de formação de um estado quase ligado  $e^+-N_2$ , é interessante olhar para o espectro eletrônico molecular calculado (autovalores da Hamiltoniana do alvo no espaço  $Q$ ), de forma a tentar entender porque o acetileno, ao contrário do nitrogênio, é capaz de formar este estado quase-ligado com pósitrons de baixas energias.

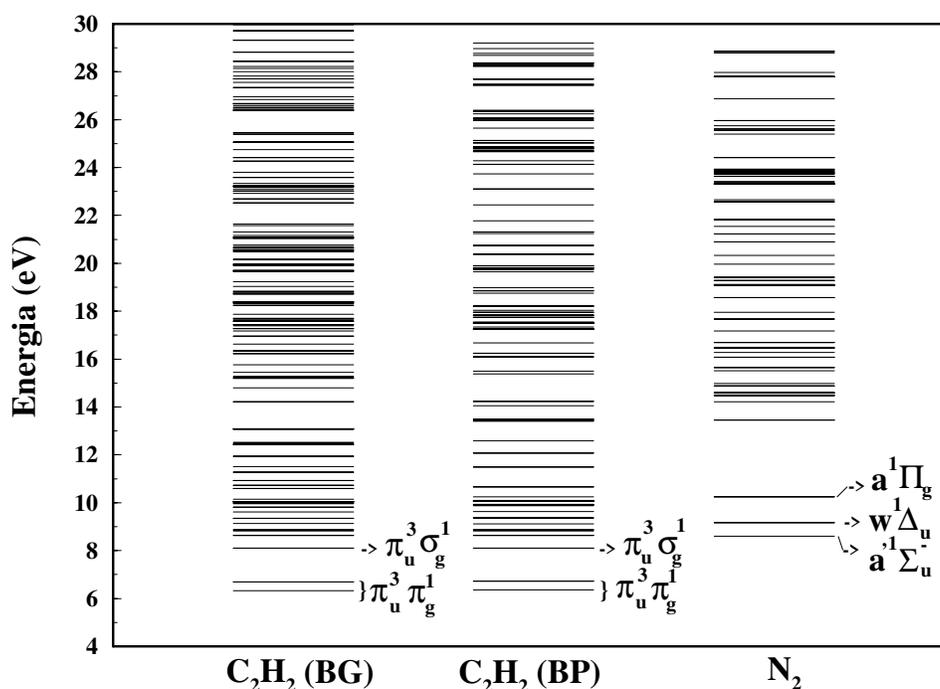


Figura 7.4: Espectro Eletrônico das moléculas de  $C_2H_2$  e  $N_2$ .

Podemos observar, Figura 7.4, que estes alvos apresentam características bem distintas. Inicialmente, verificamos que em nossos cálculos, a molécula de nitrogênio apresenta os estados excitados  $\sigma_g^1 \pi_g^1$  ( $a^1 \Pi_g$ ) e  $\pi_u^3 \pi_g^1$  ( $a^1 \Sigma_u^-$  e  $w^1 \Delta_u$ ) trocados, além de apresentar a excitação  $\pi_u^3 \pi_g^1$  com energia abaixo da experimental [71]. Acreditamos que esta má descrição do alvo, seja responsável pela grande discordância observada para os valores calculado e experimental de  $Z_{eff}$  para o  $N_2$ . É importante mencionar que esta inversão no espectro do  $N_2$  ocorre para

todas as bases que foram testadas, indicando que o problema deve estar não na escolha de base, mas na aproximação Hartree-Fock, utilizada para descrever o alvo.

Para o alvo de  $C_2H_2$ , além de uma densidade consideravelmente maior de estados, podemos observar que os primeiros estados excitados ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) estão situados aproximadamente em 6.3 eV (BG e BP) acima do estado fundamental. Considerando a energia de formação do pósitron livre,  $E_{P_s} = 6.8$  eV, podemos esperar que estes estados eletrônicos desempenhem papel crucial na formação do estado virtual, e conseqüentemente no processo de aniquilação.

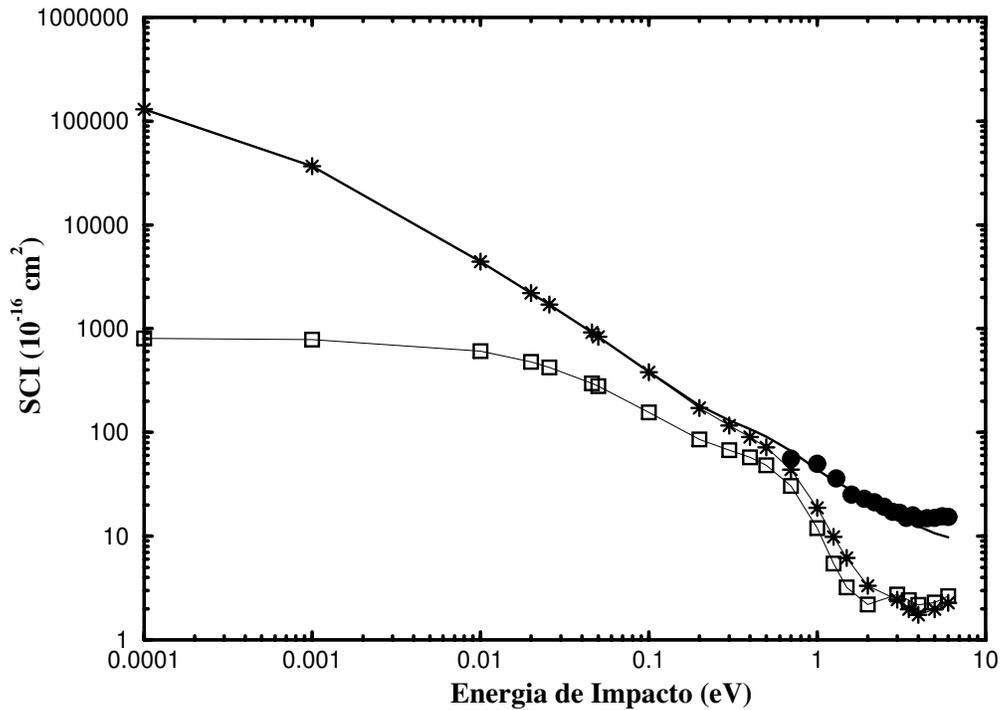


Figura 7.5: Seções de Choque Integrais para espalhamento  $e^+-C_2H_2$ . Linha sólida: BG - resultados considerando todas as simetrias; • : dados experimentais da Ref. [51]; \* : BG - simetria  $A_g$ ; □ : BG - simetria  $A_g$  removendo as configurações  $\pi_u^3\pi_g^1$ .

Para verificar a importância dos estados  $\pi_u^3\pi_g^1$  no processo de aniquilação do pósitron com o alvo de acetileno, resolvemos fazer o seguinte teste: retiramos, no cálculo da simetria  $A_g$  (que domina o processo de espalhamento à baixas energias), as configurações associadas às excitações  $\pi_u^3\pi_g^1$ . Ao fazer isto, pudemos observar (Figura 7.5 e Figura 7.6), que estes estados

não só são os responsáveis pela formação do estado quase-ligado, tendo em vista o decaimento dramático dos valores de SCI e  $Z_{eff}$  para baixas energias, bem como são os responsáveis pela forte dependência destes parâmetros com a temperatura (esta dependência desaparece ao retirarmos as configurações  $\pi_u^3 \pi_g^1$ ).

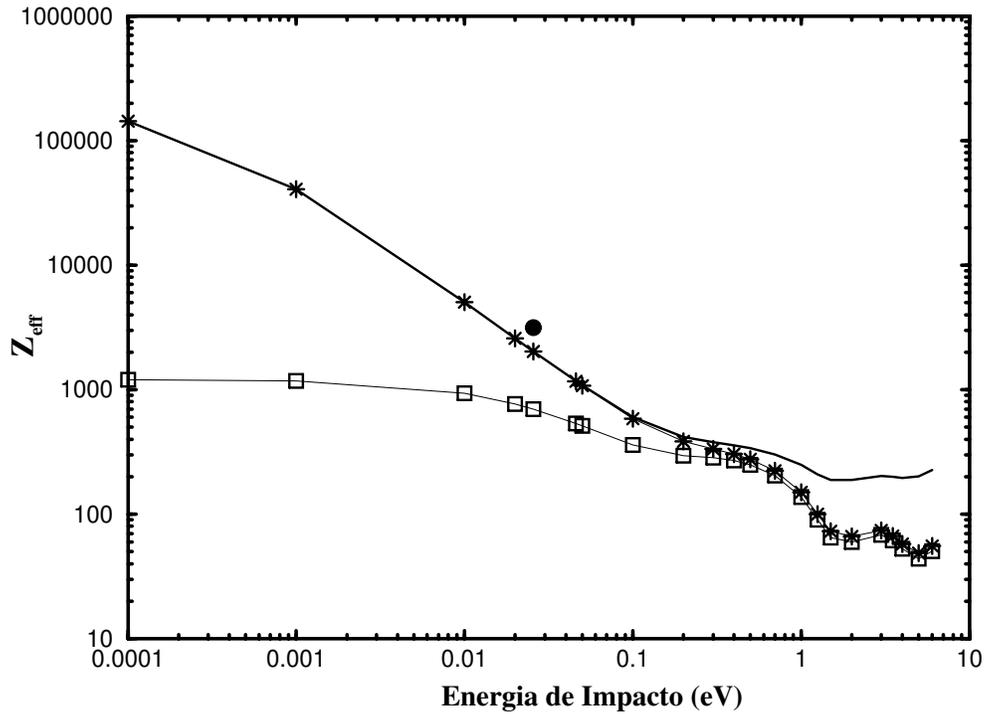


Figura 7.6: Parâmetro de Aniquilação,  $Z_{eff}$ , no espalhamento  $e^+-C_2H_2$ . Linha sólida: BG - resultados considerando todas as simetrias;  $\bullet$  : dado experimental da Ref. [33];  $*$  : BG - simetria  $A_g$ ;  $\square$  : BG - simetria  $A_g$  removendo as configurações  $\pi_u^3 \pi_g^1$ .

Estes resultados passam a demonstrar de forma clara, a importância crucial destas configurações na formação do estado virtual. É preciso dizer também que, embora não tenhamos acrescentado nestas figuras os cálculos feitos para a base pequena, eles apresentam comportamento similar ao da base grande (guardadas as devidas proporções). Considerando que descrevemos a polarizabilidade do alvo de maneira mais imprecisa para a base pequena, e que conseqüentemente seu espectro não é tão completo, ainda assim, podemos observar que a base pequena já fornece indícios da formação de um estado virtual.

No caso do alvo de nitrogênio, procedemos com o mesmo tipo de teste, mas com uma motivação diferente. Neste caso, tentamos exemplificar como a inversão dos estados excitados pode afetar os resultados. Tiramos as configurações  $\pi_u^3\pi_g^1$  de forma a introduzir uma pequena correção no espectro.

Pudemos observar, Figuras 7.7 e 7.8, que estes primeiros estados excitados, descritos de forma errônea em nosso espectro, são responsáveis, à baixas energias, por boa parcela das contribuições para as seções de choque integrais e para o parâmetro de aniquilação. Ao introduzirmos este tipo de cálculo, verificamos um decréscimo de 50% na taxa de aniquilação à temperatura ambiente. Portanto, não devemos esperar conseguir uma correta descrição da dinâmica de aniquilação, sem antes conseguirmos descrever de forma mais acertada o alvo molecular.

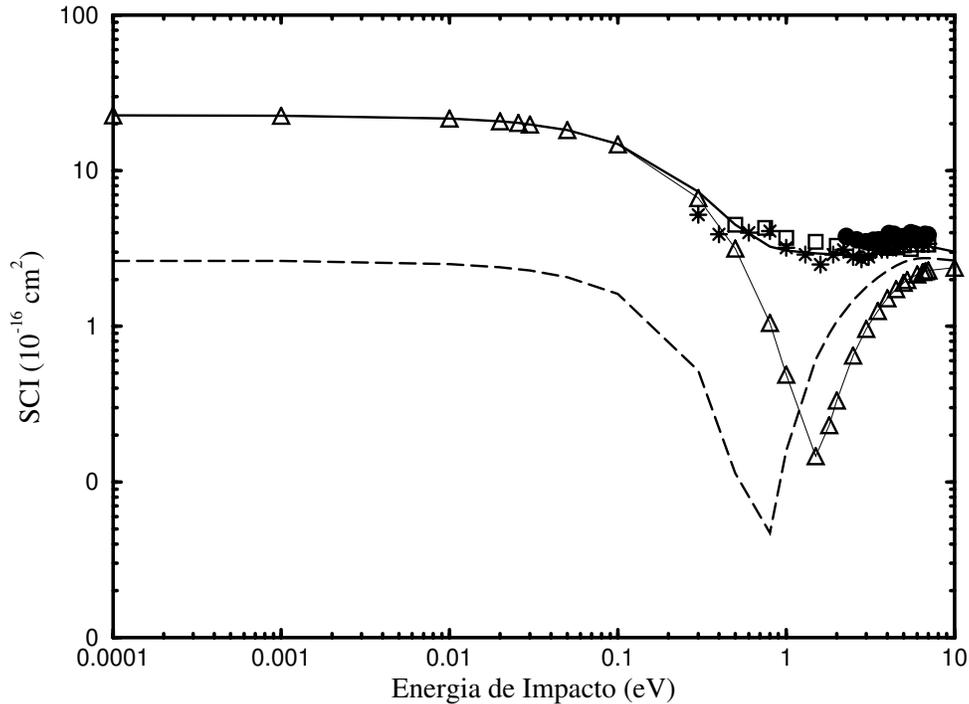


Figura 7.7: Seções de Choque Integrais para espalhamento  $e^+-N_2$ . Linha sólida: resultados considerando todas as simetrias;  $\bullet$  : dados experimentais de Charlton *et al.* [28];  $\square$  : dados experimentais de Hoffman *et al.* [63];  $*$  : dados experimentais de Sueoka e Hamada [27];  $\triangle$  : simetria  $A_g$ ; linha tracejada: - simetria  $A_g$  removendo as configurações  $\pi_u^3\pi_g^1$ .

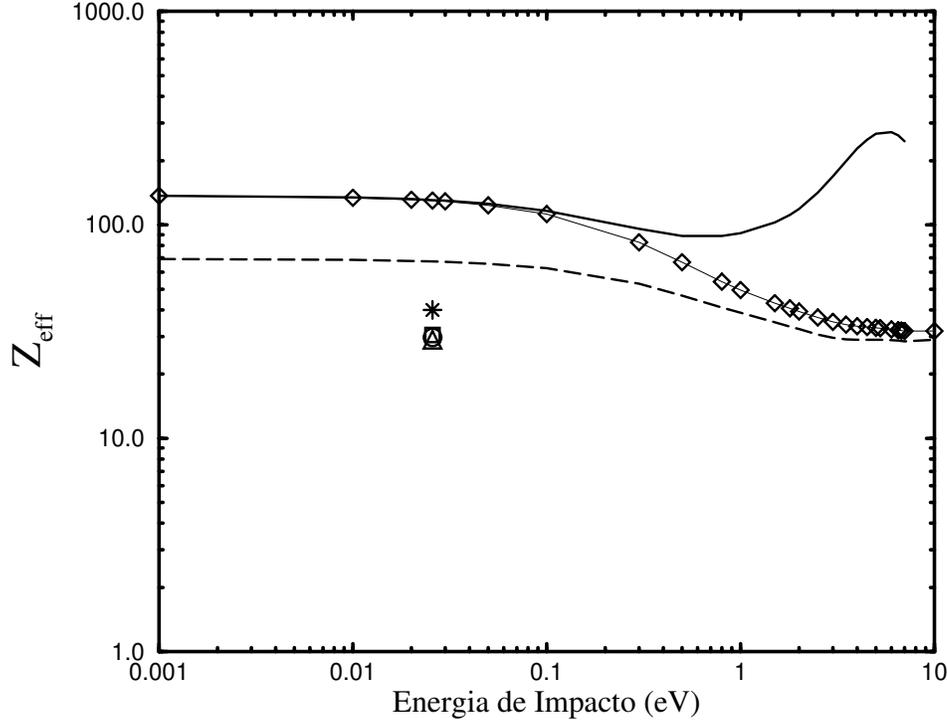


Figura 7.8: Parâmetro de Aniquilação,  $Z_{eff}$ , no espalhamento  $e^+-N_2$ . Linha sólida: resultados considerando todas as simetrias;  $\circ$  : dado experimental de Coleman *et al.* [57];  $\square$  : dado experimental de Heyland *et al.* [58];  $*$  : dado experimental de Sharma *et al.* [59];  $\triangle$  : dado experimental de Tao [60];  $\diamond$  : simetria  $A_g$ ; linha tracejada: simetria  $A_g$  removendo as configurações  $\pi_u^3 \pi_g^1$ .

Além disso, foi observado por Schneider and Collins [72], o fenômeno de *super-correlação* para o espalhamento de  $e^- - N_2$ , que coloca o conhecido pico de ressonância  $^2\Pi_g$  abaixo da posição experimental observada. Como o alvo é descrito através de um determinante simples Hartree-Fock, enquanto efeitos de polarização podem ser considerados como em um cálculo CI para o estado de ânion, este último apresenta energia muito mais baixa comparada à do estado fundamental (maiores discussões podem ser encontradas na Ref. [73]). A energia de correlação para uma molécula isolada de  $N_2$  é muito grande, e como temos uma representação Hartree-Fock para o alvo, um tipo similar de desbalanceamento pode estar acontecendo no caso do espalhamento  $e^+ - N_2$ . A descrição da polarização pode estar gerando um potencial de interação super-atrativo, causando uma aniquilação super-estimada. O fato de nossas

seções de choque diferenciais (Figura 6.9) apresentarem estruturas deslocadas, quando comparadas aos dados experimentais (energias de 5.25 e 6.75 eV) podem sugerir a ocorrência de *super-correlação* em nosso modelo, embora não sejam conclusivas quanto a termos uma aniquilação super-estimada ou sub-estimada. Maiores considerações a este respeito só poderão ser feitas a partir do momento que consigamos descrever corretamente nosso alvo molecular, e verificarmos a persistência destes resultados.

De toda forma, considerando todos os resultados por nós obtidos, podemos estabelecer alguns aspectos da dinâmica de aniquilação. Um pósitron de energia quase nula é capaz de induzir excitações eletrônicas virtuais em um alvo molecular devido à energia intrínseca de seu campo elétrico e também dada a possibilidade deste pósitron se ligar a um elétron, formando um positrônio virtual. Quando este pósitron interage com a molécula de nitrogênio, que apresenta um espectro de baixas energias bem menos denso, com uma diferença de energia de 8.6 eV entre o estado fundamental e os primeiros estados excitados, o único efeito resultante será a polarização ordinária. Como resultado, o potencial nuclear repulsivo será blindado, atraindo efetivamente o pósitron para encontros binários com os elétrons. Neste caso, nenhum comportamento dependente com a temperatura para a aniquilação deve ser esperado quando  $E \rightarrow 0$ . Por outro lado, considerando a interação com o acetileno, excitações para os estados de 6.3 eV ( $\pi_u^3 \pi_g^1$ ) podem ocorrer, e estes estados passam a agir como pontes para os níveis de energia subsequentes, permitindo a formação do estado virtual. Em outras palavras, a alta densidade de níveis de baixa energia, observada no espectro do  $C_2H_2$  (BG), aumenta a mobilidade eletrônica e leva à formação do positrônio virtual, aumentando significativamente a taxa de aniquilação quando  $E \rightarrow 0$ . A mobilidade eletrônica irá agir de duas formas: permitindo a formação do positrônio não-localizado, e relaxando a nuvem eletrônica de forma a acomodá-lo.

Analogia com o papel desempenhado por defeitos em semicondutores, onde níveis desocupados promovem os elétrons da banda de valência para a banda de condução, é imediata. Olhando mais atentamente para possíveis conexões com a matéria condensada, podemos observar que os defeitos aprisionam os pósitrons de uma maneira similar à ocorrida para o espalhamento  $e^+ - C_2H_2$ , ou seja, introduzindo estados vazios localizados que permitem o aumento da mobilidade eletrônica na direção da formação de ressonâncias de energia zero, aumentando de forma expressiva as taxas de aniquilação.

## Capítulo 8

# Conclusões

O estudo do espalhamento de pósitrons por alvos moleculares de acetileno e nitrogênio, utilizando o Método Multicanal de Schwinger para Pósitrons, resultou em uma série de avanços no entendimento da dinâmica de aniquilação, além de fornecer novos critérios para escolha de bases previamente melhor definidas.

Embora inicialmente, para algumas pessoas, não pareça clara a importância de conseguirmos estabelecer logo de início a qualidade de uma base, é preciso destacar que nos processos de espalhamento de pósitrons por alvos moleculares, cálculos incluindo apenas a aproximação estática não conseguem reproduzir a dinâmica envolvida. É necessário incluirmos a polarização do alvo, através de um número grande de configurações, para conseguirmos reproduzir dados experimentais. Com isto, nossos cálculos computacionais se tornam extremamente “caros”, principalmente quando passamos a trabalhar com moléculas poliatômicas maiores, demandando um tempo de processamento excessivamente alto.

O uso do critério da boa descrição da polarizabilidade do alvo, testado para os alvos de acetileno e nitrogênio, surge então, para nortear a determinação da base. Aliado ao critério da localização do mais baixo estado ligado do composto (pósitron+molécula), na introdução de funções adicionais, nos permite gerar bases suficientemente complexas no sentido de descrever corretamente o processo de espalhamento, e suficientemente simples de forma a minimizar o esforço computacional necessário, dadas as inúmeras tentativas que se fariam necessárias até a convergência dos resultados.

Com relação à dinâmica de aniquilação e ao processo de espalhamento, este estudo dos

alvos isoeletrônicos de  $N_2$  e  $C_2H_2$ , nos permitiu entender e esclarecer vários dos aspectos envolvidos. Destacamos, aqui, alguns dos pontos mais importantes:

- Verificou-se para o alvo de nitrogênio, a existência de um mínimo do tipo Ramsauer-Townsend, para energia de incidência da ordem de 1.5 eV;
- O comportamento independente da temperatura do parâmetro de aniquilação, observado para a molécula de nitrogênio, esclarece o seu uso como gás tampão nas experiências de pósitrons;
- Observou-se também, que este mesmo alvo, apresenta os estados excitados  $\sigma_g^1\pi_g^1$  ( $a^1\Pi_g$ ) e  $\pi_u^3\pi_g^1$  ( $a'^1\Sigma_u^-$  e  $w^1\Delta_u$ ) trocados, além de apresentar a excitação  $\pi_u^3\pi_g^1$  com energia abaixo da experimental [71]. Esta inversão no espectro, bem como a baixa densidade de estados excitados (considerando estados excitados com energias de até 12 eV com relação ao estado fundamental) observada, afetam diretamente o processo de aniquilação;
- Foi possível verificar para o alvo de acetileno, a formação de um estado virtual quando  $E \rightarrow 0$ ;
- Este estado virtual do acetileno, é o responsável pelo alto valor do parâmetro de aniquilação;
- Os estados  $\pi_u^3\pi_g^1$ , presentes no espectro do acetileno, com energia de 6.3 eV acima do estado fundamental, desempenham papel fundamental no processo de aniquilação e na formação do positrônio virtual;
- Mostrou-se que embora em muitos casos a dinâmica vibracional durante o processo de espalhamento seja significativamente relevante, ela não o é para os alvos de  $N_2$  e  $C_2H_2$ .

Com base nestes pontos, podemos estabelecer o seguinte modelo para a dinâmica de aniquilação: um pósitron de baixíssima energia (quase nula), capaz de induzir excitações eletrônicas virtuais em um alvo molecular (seja pelo seu campo elétrico ou por sua capacidade de formar um positrônio virtual) ao encontrar um alvo que apresente um espectro de baixas energias pouco denso (como o  $N_2$ ), só gera efeitos de polarização ordinária, ou seja, o

pósitron é atraído para encontros binários com os elétrons. Desta forma, não se observa um comportamento dependente com a temperatura para a aniquilação quando  $E \rightarrow 0$ . Porém, se este pósitron interagir com um alvo molecular que apresente agora, espectro denso, com estados excitados abaixo ou da ordem da energia de formação do positrônio, excitações destes estados podem ocorrer, sendo que eles passam a atuar como ponte para os níveis de energia superior. A mobilidade eletrônica aumenta, levando à formação de um positrônio virtual, que acarretará num aumento expressivo da taxa de aniquilação.

Por outro lado, se considerarmos a interação entre pósitrons e defeitos em sólidos, fazendo uma conexão com a matéria condensada, podemos observar que a maneira com que os pósitrons se aniquilam no caso do espalhamento  $e^+ - \text{C}_2\text{H}_2$ , é similar à forma como defeitos aprisionam estes pósitrons. Quando os pósitrons se deparam com os defeitos, estados vazios localizados permitem o aumento da mobilidade eletrônica em direção da formação de ressonâncias de energia zero, e com isso, aumentando significativamente as taxas de aniquilação.

Para que possamos avançar mais na compreensão da dinâmica de aniquilação é necessário que façamos outros estudos com alvos isoeletrônicos, além de iniciarmos estudos com alvos que possuam momento de dipolo permanente. Estes alvos, juntamente com alvos moleculares maiores, nos devem permitir comprovar sistematicamente, juntamente com outros aspectos, a importância da formação do estado virtual nas taxas de aniquilação de pósitrons em gases moleculares.

# Bibliografia

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **118**, 351 (1928).
- [2] C. D. Anderson, Phys. Rev. **43**, 491 (1933).
- [3] P. M. S. Blackett and G. P. S. Occhialine, Proc. Roy. Soc **A139**, 699 (1933).
- [4] W. Brandt and A. Dupasquier editors. *International School of Physics "Enrico Fermi"; Positron Solid-State Physics*. Copyright © 1983 by Societa Italiana di Fisica.
- [5] W. Brandt, Appl. Phys. **5**, 1 (1974).
- [6] M. J. Puska and R. M. Nieminen, Rev. Mod. Phys. **66**, 841 (1994).
- [7] C. Hugenschmidt, U. Holzwarth, M. Jansen, S. Kohn and K. Maier, J. Non-Cryst. Solids **217**, 72 (1997).
- [8] S. Tanigawa, Hyperfine Interact. **79**, 575 (1993).
- [9] R. Krause-Rehberg, H. S. Leipner, T. Abgarjan and A. Polity, Appl. Phys. A **66**, 599 (1998).
- [10] M. J. Puska and R. M. Nieminen, J. Phys. F **13**, 333 (1983).
- [11] H. Häkkinen, S. Mäkinen and M. Manninen, Europhys. Lett. **9**, 809 (1989).
- [12] K. Saarinen, C. Corbel, P. Hautojärvi, P. Lanki, F. Pierre and D. Vignaud, J. Phys.: Condens. Matter **2**, 2453 (1990).
- [13] T. C. Griffith and G. R. Heyland, Physics Reports (Section C of Phys. Lett.) **39**, 169 (1978).

- [14] D. E. Grocer, D. G. Costello, J.Wm McGowan and D. F. Herring, Bull. Amer. Phys. Soc. **13**, 1397 (1968).
- [15] T. S. Stein and W. E. Kauppila, Adv. in At. Mol. Phys., **18**, 53 (1982).
- [16] José S. E. Germano, “ *Espalhamento de Pósitrons de Baixa Energia por Moléculas de Geometria Arbitrária*”. Tese de doutorado defendida no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) em 1992.
- [17] J. W. Humberston, Adv. at At. Mol. Phys., **15**, 101 (1979).
- [18] J. Tennyson, J. Phys. B, **19**, 4255 (1986).
- [19] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [20] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, J. Phys. B **27**, 1881 (1994).
- [21] Euclimar P. da Silva, “ *Cálculo do Parâmetro  $Z_{eff}$  pelo Método Multicanal de Schwinger para Pósitrons*”. Tese de doutorado defendida no Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) em 1993.
- [22] E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994).
- [23] K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle and C. M. Surko, Phys. Rev. A **51**, 473 (1995).
- [24] W. E. Kauppila and T. S. Stein, Can. J. Phys. **60**, 471 (1982).
- [25] O. Sueoka, J. Phys. Soc. Japan **51**, 2381 (1982).
- [26] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. Soc. Japan **53**, 2491 (1984).
- [27] O. Sueoka and A. Hamada, J. Phys. Soc. Japan **62**, 2669 (1993).
- [28] M. Charlton, T. C. Griffith, G. R. Heyland and G. L. Wright, J. Phys. B **16**, 323 (1983).
- [29] P. G. Coleman, T. C. Griffith and G. R. Heyland, Appl. Phys. **5**, 223 (1974).
- [30] P. G. Coleman, and J. D. McNutt, Phys. Rev. Lett. **42**, 1130 (1979).
- [31] W. E. Kauppila and T. S. Stein, Hyperfine Interact. **73**, 87 (1992).

- [32] R. G. Greaves, M. D. Tinkle and C. M. Surko, *Phys. Plasmas* **1**, 1439 (1994).
- [33] K. Iwata, R. G. Greaves and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **55**, 3586 (1997).
- [34] C. Kurz, R. G. Greaves and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2929 (1996).
- [35] C. M. Surko, M. Leventhal and A. Passner, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 901 (1989).
- [36] T. J. Murphy and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **46**, 5696 (1992).
- [37] T. J. Murphy and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2954 (1991).
- [38] C. M. Surko, A. Passner, M. Leventhal and F. J. Wysocki, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1831 (1988).
- [39] A. Passner, C. M. Surko, M. Leventhal and A. P. Mills, Jr., *Phys. Rev. A* **39**, 3706 (1989).
- [40] S. Tang, M. D. Tinkle, R. G. Greaves and C. M. Surko, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3793 (1992).
- [41] P. G. Coleman, S. Rayner, F. M. Jacobsen, M. Charlton and R. N. West, *J. Phys. B* **27**, 981 (1994).
- [42] E. A. G. Armour, *Phys. Reports (Review Section fo the Phys. Letters)* **169** (1), 1 (1988).
- [43] Márcio Teixeira do Nascimento Varella, “*Excitações Rotacionais de Moléculas Polyatômicas pelo Impacto de Elétrons de Baixa Energia*”. Tese de mestrado defendida no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW), UNICAMP em 1997.
- [44] K. Huang. *Statistical Mechanics* Copyright © 1963 by John Willey & Sons, Inc..
- [45] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics* Copyright © 1972 by R. K. Pathria.
- [46] V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, G. F. Gribakin and W. A. King, *J. Phys. B* **29**, 3151 (1996).
- [47] E. P. da Silva, J. S. E. Germano, J. L. S. Lino, C. R. C. de Carvalho, A. P. P. Natalense, and M. A. P. Lima, *Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. B* **143**, 140 (1998).

- [48] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, E. P. da Silva and J. S. E. Germano, submetido para publicação no Phys. Rev. Lett. (1999).
- [49] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, M. A. P. Lima, E. P. da Silva and J. S. E. Germano, aceito para publicação no Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. B.
- [50] J. L. S. Lino, J. S. E. Germano, E. P. da Silva and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **58**, 3502 (1998).
- [51] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B. **22**, 963 (1989).
- [52] E. P. da Silva, J. S. E. Germano, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. Lett. **77**, 1028 (1996).
- [53] Gerhard Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Copyright © 1966 by Litton Educational Publishing, Inc., p. 611.
- [54] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing* Copyright © 1986 by Cambridge University Press, p. 125.
- [55] Edited by M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Copyright © 1965 by Dover Publications, Inc., p. 924.
- [56] S. Nakagawa, Chem. Phys. Lett. **246**, 256 (1995); M. A. Spackman, J. Phys. Chem. **93**, 7594 (1989).
- [57] P. G. Coleman and T. C. Griffith, J. Phys. B **6**, 2155 (1973).
- [58] G. R. Heyland, M. Charlton, T. C. Griffith and G. L. Wright, Can. J. Phys. **60**, 503 (1982).
- [59] S. C. Sharma and J. D. McNutt, Phys. Rev. A **18**, 1426 (1978).
- [60] S. J. Tao, Phys. Rev. A **2**, 1669 (1970).
- [61] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr. and D. P. Chong, J. Chem. Phys. **78**, 5287 (1983).
- [62] G. Danby and J. Tennyson, J. Phys. B. **24**, 3517 (1991).

- [63] K. R. Hoffman, M. S. Dababneh, Y. -F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart and T. S. Stein, *Phys. Rev. A* **25**, 1393 (1982);
- [64] D. A. Przybyla, W. Addo-Asah, W. E. Kauppila, C. K. Kwan and T. S. Stein, *Phys. Rev. A* **60**, 359 (1999).
- [65] Charles J. Joachain. *Quantum Collision Theory*. Copyright © 1975 by North-Holland Publishing Company, p. 258.
- [66] D. A. L. Paul and L. Saint-Pierre, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 493 (1963).
- [67] P. M. Smith and D. A. L. Paul, *Can. J. of Phys.* **48**, 2984 (1970).
- [68] V. I. Goldanskii and YU. S. Sayasov, *Phys. Lett.* **13**, 300 (1964); R. P. McEachran, D. L. Morgan, A. G. Ryman and A. D. Stauffer, *J. Phys. B* **10**, 663 (1977); R. P. McEachran, A. D. Stauffer and L. E. M. Campbell, *J. Phys. B* **13**, 1281 (1980); V. A. Dzuba, V. V. Flambaum and W. A. King, *Phys. Scripta T* **46**, 248 (1993); G. Laricchia and C. Wilkin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2241 (1997).
- [69] G. F. Gribakin, *Phys. Rev. A* **61**, 022720 (2000).
- [70] K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G. Greaves, C. Kurz and C. M. Surko, *Phys. Rev. A* **61**, 022719 (2000).
- [71] A. Lofthus and P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6**, 113 (1977).
- [72] B. Schneider and L. A. Collins, *Phys. Rev. A* **30**, 95 (1984).
- [73] C. Winstead and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **57**, 3589 (1998).

## Apêndice A

# Princípio Variacional de Schwinger na Forma Bilinear

Quando fazemos o limite de  $r \rightarrow \infty$  para  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ , obtemos a representação integral para amplitude de espalhamento, ou seja,

$$f_{\vec{k}_f, \vec{k}_i} = -\frac{1}{2\pi} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = -\frac{1}{2\pi} \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{A.1})$$

A equação de Lippmann-Schwinger por sua vez, é dada por:

$$| \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \rangle = | S_{\vec{k}_i} \rangle + G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Multiplicando todos os membros da equação (A.2), à esquerda, por  $V$ , temos

$$\begin{aligned} V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \rangle &= V | S_{\vec{k}_i} \rangle + V G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \rangle \\ \Rightarrow (V - V G_0^{(\pm)} V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \rangle &= V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Multiplicando, agora, esta última equação, por  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ , teremos

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - VG_0^{(\pm)}V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} \rangle = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{A.4})$$

Usando as equações (A.1) e (A.4), podemos escrever o *princípio variacional de Schwinger* na forma bilinear, que é dado por:

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | (V - VG_0^{(\pm)}V) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (\text{A.5})$$

Por outro lado, se partirmos da equação multicanal,

$$A^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_i}^{(\pm)} = VS_{\vec{k}_i}, \quad (\text{A.6})$$

onde

$$A^{(\pm)} = Q\hat{H}Q + PVP - VG_p^{(\pm)}V, \quad (\text{A.7})$$

considerando o termo que envolve apenas  $\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ ,

$$A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (\text{A.8})$$

multiplicando por  $\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} |$ , teremos

$$\langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (\text{A.9})$$

Usando novamente a definição de amplitude de espalhamento, iremos obter neste caso uma expressão similar à equação (A.5),

$$[f_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}] = -\frac{1}{2\pi} [\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle]. \quad (\text{A.10})$$

## Apêndice B

# Seções de Choque Diferenciais e de Transferência de Momento

Ângulo (graus)	E(eV)						
	0.0001	0.001	0.01	0.02	0.0257	0.05	0.1
0.	10311.596	2920.618	353.700	176.984	137.261	69.409	34.395
10.	10311.593	2920.609	353.683	176.960	137.235	69.376	34.364
20.	10311.585	2920.582	353.631	176.890	137.156	69.274	34.269
30.	10311.570	2920.538	353.547	176.775	137.026	69.105	34.101
40.	10311.550	2920.479	353.433	176.618	136.847	68.866	33.850
50.	10311.526	2920.405	353.292	176.422	136.625	68.558	33.499
60.	10311.498	2920.321	353.128	176.194	136.363	68.183	33.031
70.	10311.467	2920.227	352.947	175.939	136.068	67.746	32.435
80.	10311.433	2920.127	352.754	175.664	135.749	67.256	31.711
90.	10311.399	2920.024	352.554	175.378	135.414	66.726	30.874
100.	10311.365	2919.921	352.355	175.090	135.075	66.174	29.961
110.	10311.332	2919.822	352.162	174.808	134.742	65.620	29.021
120.	10311.301	2919.728	351.980	174.542	134.425	65.088	28.112
130.	10311.273	2919.644	351.816	174.300	134.137	64.598	27.291
140.	10311.248	2919.571	351.675	174.090	133.886	64.172	26.599
150.	10311.229	2919.512	351.560	173.919	133.682	63.825	26.062
160.	10311.214	2919.468	351.475	173.793	133.531	63.569	25.686
170.	10311.205	2919.442	351.423	173.716	133.439	63.412	25.466
180.	10311.202	2919.433	351.406	173.690	133.408	63.360	25.394
SCI	129562.98	36690.18	4429.85	2203.46	1701.15	836.94	383.32
SCTM	129562.16	36687.70	4425.04	2196.55	1693.05	824.11	363.53

Tabela B.1: Espalhamento Elástico de  $e^+$ - $C_2H_2$  considerando a base grande. Seções de Choque Integrais (SCI), Diferenciais (SCD) e de Transferência de Momento (SCTM) - valores em unidades de  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>.

Ângulo (graus)	E(eV)							
	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7	1.0	1.25	1.5
0.	19.170	16.115	15.211	14.387	12.385	10.554	10.366	9.975
10.	19.125	15.998	15.022	14.160	12.151	10.298	10.045	9.627
20.	18.998	15.675	14.504	13.536	11.501	9.583	9.152	8.657
30.	18.802	15.221	13.777	12.656	10.567	8.549	7.872	7.269
40.	18.543	14.711	12.983	11.689	9.515	7.366	6.433	5.719
50.	18.201	14.183	12.214	10.762	8.476	6.178	5.035	4.241
60.	17.730	13.604	11.476	9.908	7.514	5.073	3.802	2.991
70.	17.069	12.887	10.686	9.065	6.613	4.085	2.787	2.032
80.	16.170	11.936	9.728	8.123	5.709	3.214	1.993	1.357
90.	15.031	10.711	8.531	7.000	4.746	2.453	1.404	0.926
100.	13.718	9.279	7.140	5.720	3.728	1.803	1.002	0.694
110.	12.359	7.819	5.741	4.444	2.755	1.291	0.770	0.622
120.	11.119	6.582	4.609	3.432	2.003	0.965	0.699	0.677
130.	10.142	5.792	4.004	2.939	1.656	0.882	0.782	0.836
140.	9.511	5.558	4.051	3.090	1.815	1.065	1.008	1.077
150.	9.213	5.814	4.658	3.796	2.412	1.472	1.340	1.373
160.	9.153	6.334	5.529	4.756	3.211	1.971	1.702	1.674
170.	9.196	6.818	6.275	5.565	3.884	2.381	1.986	1.903
180.	9.225	7.011	6.567	5.879	4.146	2.539	2.094	1.990
SCI	181.82	130.72	107.42	91.10	66.53	43.70	34.45	29.50
SCTM	157.29	106.01	83.41	68.03	45.87	26.59	19.49	16.60

Tabela B.1: **continuação**

Ângulo (graus)	E(eV)					
	2.0	3.0	3.5	4.0	5.0	6.0
0.	7.911	5.464	5.072	4.967	5.008	5.054
10.	7.629	5.251	4.843	4.703	4.656	4.615
20.	6.836	4.655	4.211	3.985	3.730	3.503
30.	5.684	3.796	3.320	3.003	2.554	2.194
40.	4.376	2.832	2.360	1.997	1.483	1.150
50.	3.121	1.933	1.517	1.184	0.767	0.595
60.	2.079	1.242	0.932	0.696	0.475	0.483
70.	1.332	0.827	0.649	0.535	0.503	0.604
80.	0.875	0.658	0.594	0.579	0.650	0.736
90.	0.650	0.638	0.636	0.661	0.736	0.752
100.	0.590	0.677	0.675	0.683	0.698	0.650
110.	0.637	0.727	0.686	0.645	0.582	0.502
120.	0.757	0.777	0.684	0.592	0.464	0.376
130.	0.927	0.827	0.683	0.550	0.379	0.293
140.	1.139	0.895	0.694	0.524	0.323	0.244
150.	1.390	1.012	0.745	0.529	0.296	0.227
160.	1.652	1.185	0.852	0.581	0.306	0.247
170.	1.860	1.357	0.973	0.655	0.339	0.285
180.	1.941	1.430	1.028	0.691	0.357	0.304
SCI	23.33	16.80	14.31	12.52	10.62	9.76
SCTM	14.43	11.57	9.68	8.19	6.65	6.03

Tabela B.1: **continuação**

Ângulo (graus)	E(eV)								
	0.0001	0.001	0.01	0.02	0.0257	0.03	0.05	0.1	0.3
0.	1.800	1.797	1.759	1.719	1.697	1.681	1.612	1.468	1.166
10.	1.800	1.797	1.758	1.718	1.696	1.680	1.609	1.463	1.153
20.	1.800	1.796	1.757	1.715	1.692	1.675	1.602	1.449	1.116
30.	1.800	1.796	1.754	1.710	1.685	1.667	1.589	1.426	1.057
40.	1.800	1.796	1.750	1.703	1.676	1.657	1.573	1.395	0.982
50.	1.800	1.795	1.746	1.694	1.665	1.644	1.552	1.357	0.894
60.	1.800	1.795	1.741	1.684	1.653	1.630	1.529	1.315	0.800
70.	1.800	1.794	1.736	1.673	1.639	1.614	1.504	1.269	0.706
80.	1.800	1.794	1.730	1.662	1.625	1.597	1.477	1.222	0.614
90.	1.800	1.793	1.724	1.650	1.610	1.580	1.450	1.175	0.530
100.	1.800	1.792	1.717	1.638	1.595	1.563	1.423	1.129	0.455
110.	1.800	1.792	1.712	1.627	1.581	1.547	1.398	1.086	0.391
120.	1.800	1.791	1.706	1.616	1.567	1.531	1.374	1.047	0.337
130.	1.800	1.791	1.701	1.607	1.555	1.518	1.353	1.013	0.294
140.	1.800	1.790	1.697	1.599	1.545	1.506	1.335	0.984	0.261
150.	1.800	1.790	1.693	1.592	1.537	1.496	1.321	0.961	0.237
160.	1.800	1.790	1.691	1.587	1.531	1.489	1.310	0.944	0.221
170.	1.800	1.789	1.689	1.584	1.527	1.485	1.304	0.934	0.211
180.	1.800	1.789	1.689	1.583	1.526	1.484	1.302	0.931	0.208
SCI	22.62	22.53	21.66	20.74	20.23	19.86	18.25	14.86	7.31
SCTM	22.62	22.51	22.51	20.45	19.87	19.45	17.60	13.74	5.34

Tabela B.2: Espalhamento Elástico de  $e^+-N_2$ . Seções de Choque Integrais (SCI), Diferenciais (SCD) e de Transferência de Momento (SCTM) - valores em unidades de  $10^{-16} \text{ cm}^2$ .

Ângulo (graus)	E(eV)								
	0.5	0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.5	3.0	3.5
0.	1.067	1.023	1.002	0.934	0.892	0.867	0.825	0.807	0.808
10.	1.048	0.994	0.968	0.888	0.839	0.811	0.756	0.727	0.716
20.	0.992	0.913	0.873	0.764	0.699	0.661	0.583	0.530	0.495
30.	0.905	0.792	0.734	0.592	0.514	0.468	0.375	0.310	0.265
40.	0.796	0.648	0.574	0.413	0.333	0.287	0.202	0.149	0.119
50.	0.676	0.500	0.417	0.258	0.189	0.154	0.097	0.074	0.073
60.	0.555	0.363	0.280	0.146	0.099	0.079	0.059	0.067	0.090
70.	0.441	0.248	0.175	0.081	0.060	0.056	0.067	0.094	0.128
80.	0.340	0.161	0.106	0.059	0.062	0.070	0.100	0.135	0.167
90.	0.256	0.103	0.070	0.071	0.092	0.108	0.148	0.181	0.206
100.	0.190	0.072	0.063	0.106	0.140	0.161	0.204	0.233	0.251
110.	0.141	0.063	0.078	0.155	0.197	0.220	0.261	0.286	0.301
120.	0.108	0.070	0.106	0.209	0.253	0.275	0.311	0.331	0.342
130.	0.087	0.087	0.140	0.259	0.300	0.317	0.341	0.352	0.356
140.	0.075	0.108	0.175	0.298	0.332	0.342	0.347	0.340	0.331
150.	0.069	0.128	0.204	0.326	0.348	0.350	0.330	0.302	0.276
160.	0.067	0.145	0.227	0.343	0.353	0.346	0.304	0.256	0.215
170.	0.067	0.155	0.240	0.351	0.353	0.340	0.282	0.221	0.172
180.	0.067	0.159	0.245	0.353	0.353	0.337	0.274	0.208	0.157
SCI	4.50	3.26	3.06	2.95	2.91	2.89	2.87	2.89	2.96
SCTM	2.52	1.77	1.94	2.56	2.81	2.91	3.07	3.15	3.21

Tabela B.2: **continuação**

Ângulo (graus)	E(eV)								
	4.0	4.5	5.0	5.25	6.0	6.5	6.75	7.0	10.0
0.	0.818	0.829	0.835	0.834	0.813	0.782	0.763	0.741	0.475
10.	0.714	0.715	0.713	0.709	0.684	0.655	0.637	0.618	0.393
20.	0.472	0.454	0.439	0.431	0.403	0.381	0.368	0.355	0.230
30.	0.235	0.214	0.199	0.193	0.178	0.169	0.165	0.160	0.142
40.	0.106	0.103	0.107	0.110	0.122	0.131	0.135	0.139	0.193
50.	0.087	0.110	0.136	0.150	0.188	0.210	0.220	0.230	0.312
60.	0.123	0.160	0.196	0.214	0.262	0.288	0.300	0.310	0.388
70.	0.164	0.199	0.231	0.246	0.286	0.307	0.316	0.325	0.379
80.	0.195	0.220	0.241	0.251	0.274	0.286	0.291	0.296	0.317
90.	0.225	0.239	0.250	0.254	0.262	0.264	0.265	0.265	0.251
100.	0.263	0.269	0.271	0.271	0.266	0.260	0.256	0.252	0.205
110.	0.308	0.310	0.307	0.304	0.288	0.275	0.267	0.259	0.180
120.	0.348	0.348	0.342	0.337	0.314	0.294	0.283	0.272	0.169
130.	0.358	0.354	0.346	0.339	0.312	0.290	0.278	0.267	0.162
140.	0.323	0.313	0.300	0.293	0.268	0.249	0.240	0.231	0.154
150.	0.254	0.238	0.224	0.218	0.202	0.193	0.189	0.185	0.153
160.	0.185	0.166	0.157	0.155	0.156	0.161	0.163	0.165	0.167
170.	0.140	0.124	0.123	0.126	0.145	0.161	0.168	0.175	0.189
180.	0.125	0.112	0.114	0.120	0.147	0.167	0.176	0.184	0.200
SCI	3.04	3.13	3.21	3.25	3.30	3.29	3.28	3.27	3.02
SCTM	3.26	3.30	3.32	3.32	3.28	3.22	3.18	3.14	2.66

Tabela B.2: **continuação**

## Apêndice C

# Produção Científica

---

Artigo publicado no Nuclear Instrum. and Meth. in Phys. Res. B,  
**143**, 140 (1998).

---



# Annihilation dynamics of positrons in molecular environments

Euclimar P. da Silva <sup>a</sup>, José S.E. Germano <sup>b</sup>, Jorge L.S. Lino <sup>b</sup>, Claudia R.C. de Carvalho <sup>c</sup>, Alexandra P.P. Natalense <sup>c</sup>, Marco A.P. Lima <sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, CTA, 12228-900 São José dos Campos, São Paulo, Brazil

<sup>c</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin, Unicamp, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

Received 29 October 1997; received in revised form 20 March 1998

---

## Abstract

We present recent results for positron–molecule scattering obtained with the Schwinger multichannel method. Our calculations include integral, differential and momentum transfer cross sections and the annihilation parameter  $Z_{\text{eff}}$  for  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  molecules. We discuss a mechanism for annihilation of positrons in low-energy positron–molecule scattering. We interpret the annihilation process through virtual electronic excitation of the target combined with electronic cloud relaxation and virtual positronium formation. We study the influence of the first electronic state of the target on the cross section and on the annihilation parameter in  $e^+ - \text{C}_2\text{H}_2$  scattering. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Positron; Annihilation; Positron–molecule scattering

---

## 1. Introduction

Annihilation rates of positrons in molecular environments are strongly dependent on molecular species. Several experiments [1,2], in the last few years, have shown that the positron annihilation parameter  $Z_{\text{eff}}$  (interpreted as the effective number of electrons per molecule that participate in the annihilation process) is much larger than the free positron model value  $Z$  (the number of electrons

in the molecule – obtained by considering that the positron does not interact with electrons). The large values of  $Z_{\text{eff}}$  have motivated interesting questions like: How do they depend on the nature of molecular bounds, temperature, polarizabilities, permanent dipole moments, ionization potentials, real positronium formation thresholds and so on? Does the molecule act like a trap? If so, how does it work? Is it a resonant process? How long does the collision process take? The first question has been addressed very successfully by Surko and collaborators [1,2] through analysis of a large amount of experimental data. The other questions represent theoretical challenges and some of them

---

\* Corresponding author. E-mail: maplima@ifi.unicamp.br.

are treated in this paper. In order to address some of these problems we organized this paper as follows: we review our theoretical procedures in Section 2; we review our earlier results [3] and give further details for  $e^+ - C_2H_4$  scattering in Section 3; in Section 4, we show results for  $C_2H_2$ . Our conclusions are presented in Section 5.

## 2. Theoretical formulation

The Schwinger Multichannel Method (SMC) for positron–molecule scattering has been discussed elsewhere [4] and here, for completeness, we just give a brief review. The Hamiltonian for the  $(N + 1)$ -particle collision system can be written as

$$H = (H_N + T_p) + V = H_0 + V, \quad (1)$$

where  $H_N$  is the  $N$ -electron target Hamiltonian,  $T_p$  is the kinetic energy operator for the incident positron and  $V$  is the interaction between the scattering positron and the nuclei and electrons of the target. The corresponding Lippmann–Schwinger equation is

$$\Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_m} + G_0^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}. \quad (2)$$

In this equation  $S_{\vec{k}_m}$  is an eigenfunction of  $H_0$  and  $G_0^{(+)}$  and  $G_0^{(-)}$  are the outgoing and incoming Green's functions associated with  $E - H_0$  defined formally as

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\epsilon} = \sum_{\ell} \int d^3k |\Phi_{\ell} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\ell}|. \quad (3)$$

The sum and integration in “ $\ell$ ” shown in Eq. (3) account for the discrete and continuum spectra of the target. The last piece of this equation was obtained with the help of the momentum representation of the one-particle unit operator and the target space unit operator given by

$$1_N = P + Q = \sum_{\ell}^{\text{open}} |\Phi_{\ell}\rangle \langle \Phi_{\ell}| + \sum_q^{\text{closed}} |\Phi_q\rangle \langle \Phi_q|, \quad (4)$$

where  $P$  and  $Q$  are open- and closed-channel projectors following the definition given by Feshbach [5]. This space partitioning permits to write  $\Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}$  in a simple form which involves  $L^2$ -type functions

and assure the correct asymptotic behavior of  $\Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}$ , i.e.

$$\lim_{r_p \rightarrow \infty} \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = S_{\vec{k}_m} + \sum_{\ell}^{\text{open}} f(\vec{k}_{\ell}', \vec{k}_m) \Phi_{\ell} \frac{e^{\pm i k_{\ell} r_p}}{r_p}, \quad (5)$$

where  $f(\vec{k}_{\ell}', \vec{k}_m)$  is the scattering amplitude for the target transition  $\Phi_m \rightarrow \Phi_{\ell}$  due to the impact of a positron coming to the scattering region with wave vector  $\vec{k}_m$  and leaving it with  $\vec{k}_{\ell}'$ .

To remove the continuum component from the Green's function we applied the open-channel projector,  $P$ , on the Lippmann–Schwinger equation and obtained a projected equation

$$P \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = P S_{\vec{k}_m} + G_P^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)}, \quad (6)$$

that can be inserted into the stationary Schrödinger equation (after manipulations with Eq. (4)) to give

$$\hat{H} P S_{\vec{k}_m} + \hat{H} G_P^{(\pm)} V \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} + \hat{H} Q \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = 0. \quad (7)$$

The Green's functions  $G_P^{(\pm)}$  are now defined only in the open-channel space (bound states of the target for impact energies below real positronium formation):

$$G_P^{(\pm)} = P G_0^{(\pm)} = \sum_{\ell}^{\text{open}} \int d^3k |\Phi_{\ell} \vec{k}\rangle \langle \vec{k} \Phi_{\ell}| \frac{1}{\frac{1}{2}k_{\ell}^2 - \frac{1}{2}k^2 \pm i\epsilon}. \quad (8)$$

After some manipulation of Eq. (7) we obtain

$$A^{(\pm)} \Psi_{\vec{k}_m}^{(\pm)} = V S_{\vec{k}_m}, \quad (9)$$

where

$$A^{(\pm)} = Q \hat{H} Q + P V P - V G_P^{(\pm)} V. \quad (10)$$

Based on Eq. (9) and on the property [4]  $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ , a variational expression for the scattering amplitude can be written:

$$\begin{aligned} [f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] &= -\frac{1}{2\pi} (\langle S_{\vec{k}_f} | V | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \\ &\quad + \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | V | S_{\vec{k}_i} \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_{\vec{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle ). \end{aligned} \quad (11)$$

Expansion of the scattering wave functions in trial functions  $|\chi_m\rangle$  (products of Slater determinants for the target and single particle functions for the scattering positron [3,4,6]) in the form

$$\Psi_{\vec{k}}^{(\pm)} = \sum_m a_m^{(\pm)}(\vec{k}) |\chi_m\rangle \quad (12)$$

together with a stationary condition for  $[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)]$  with respect to the coefficients  $a_m^{(\pm)}(\vec{k})$  leads straightforwardly to our working equation

$$[f(\vec{k}_f, \vec{k}_i)] = -\frac{1}{2\pi} \sum_{mn} \langle S_{\vec{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\vec{k}_i} \rangle, \quad (13)$$

where

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle. \quad (14)$$

Although the resulting expression requires matrix elements of the Hamiltonian, it does exclusively on the closed channel subspace. This property preserves the advantage of using Schwinger-like variational methods, i.e., no specific boundary conditions need to be imposed on the trial scattering wave function and hence it can be expanded in an  $L^2$  basis [4].

The wave function obtained by the Schwinger multichannel method can be used to calculate the annihilation parameter  $Z_{\text{eff}}$  [6]. Remembering that the annihilation parameter is related to the probability of an electron and a positron to be found in the same position [7] we can write

$$Z_{\text{eff}}(\vec{k}_i) = \sum_{j=1}^N \langle \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) | \delta(\vec{r}_j - \vec{r}_p) | \Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{r}_p) \rangle. \quad (15)$$

This quantity can be evaluated with the help of the SMC  $(N+1)$ -particle scattering wave function which is given by [3,6]

$$|\Psi_{\vec{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_{m,m'} |\chi_{m'}\rangle (d^{-1})_{mm'} \langle \chi_m | V | S_{\vec{k}_i} \rangle. \quad (16)$$

### 3. Results for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Considering that Przybyla et al. [8] have recently reported progress in obtaining experimental differential cross sections for positron–molecule scattering, we have decided to include in this paper additional details on an earlier calculation on e<sup>+</sup>–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> scattering [3]. Using the method described above, da Silva et al. [3] obtained integral cross sections and annihilation parameters as a function

of energy (temperature) for C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> molecules. The results were in excellent agreement with available experimental data. Differential cross sections (DCS) for this molecule are now presented in Fig. 1 for 0.5, 2, 4 and 6 eV and in Table 1 for several energies between 0.001 and 6 eV. Table 1 also shows our values for integral cross sections (ICS) and momentum transfer cross sections (MTCS). Symmetry resolved cross sections are reported in Fig. 2 along with our total cross section [3] and the experimental data of Sueoka and Mori [9]. Fig. 3 shows symmetry resolved annihilation parameters as a function of energy. We also include in this figure the experimental value of Iwata et al. [2] and two points (0.001 and 0.0257 eV giving  $Z_{\text{eff}}$  equal to 2380 and 1102, respectively) of a more elaborated calculation that includes  $d$ -functions. The present calculation agrees even better with the measured value obtained at room temperature. Through the results for this molecule [3] we learned that the outmost valence electrons (those in the 1b<sub>3u</sub> orbital) have the most important role in the annihilation process. Our earlier calculations [3] including configurations that uses all single-particle virtual excitations gives a  $Z_{\text{eff}} \approx 862$  at room temperature. If we include all configurations but those out of the 1b<sub>3u</sub> orbital,  $Z_{\text{eff}}$  gets  $\approx 129$ , and with only those out of the 1b<sub>3u</sub> orbital we obtain  $Z_{\text{eff}} \approx 83$ . We concluded [3] that the large increase in  $Z_{\text{eff}}$  was probably due to a 1b<sub>3u</sub> electron captured by the positron, forming a virtual positronium in the molecular ion field. We have also interpreted that the virtual excitations out of the other orbitals represented a deformation of the molecular ion to better accommodate the virtual positronium in the ion field. The long range part of the polarization potential also has a important role in the process (it drives the positron towards the electronic cloud). Therefore, in order to obtain precise cross sections, one must have a good description of the polarizability of the target. The present basis set gives polarizabilities less than 4% different from the experimental values of  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  and  $\alpha_{zz}$  (and less than 1% for the average  $\alpha$ ). In order to obtain the correct annihilation rates, one must evaluate the probability of finding an electron and a positron occupying the same position. That is, the deformation of the electronic

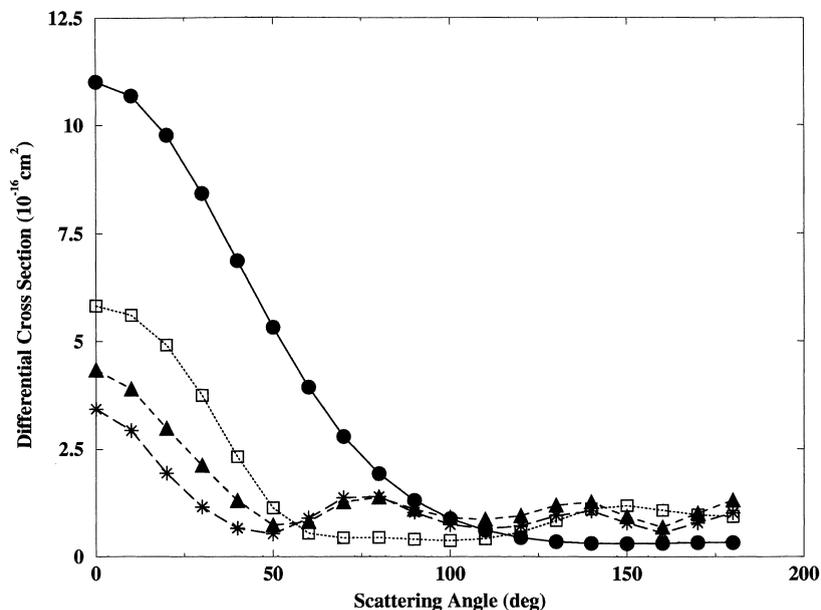


Fig. 1. Differential cross sections for  $e^+ - C_2H_4$  scattering. Filled circles: 0.5 eV; open squares: 2.0 eV; filled triangles: 4.0 eV; asterisks: 6.0 eV.

Table 1  
Elastic  $e^+ - C_2H_4$  scattering

Angle (deg)	E (eV)															
	0.001	0.01	0.02	0.0257	0.03	0.05	0.1	0.3	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
0	96.41	73.00	50.85	57.22	46.87	34.20	20.45	11.50	11.02	9.766	7.743	5.825	4.468	4.343	3.901	3.434
10	96.41	72.98	50.81	57.19	46.83	34.15	20.36	11.28	10.69	9.322	7.382	5.606	4.213	3.901	3.399	2.942
20	96.41	72.93	50.71	57.10	46.72	33.99	20.10	10.66	9.776	8.092	6.342	4.920	3.606	2.995	2.397	1.956
30	96.39	72.85	50.54	56.96	46.53	33.73	19.68	9.703	8.432	6.363	4.800	3.756	2.772	2.129	1.556	1.158
40	96.38	72.73	50.31	56.77	46.28	33.38	19.13	8.537	6.878	4.517	3.113	2.331	1.719	1.310	0.929	0.666
50	96.36	72.59	50.04	56.54	45.98	32.97	18.49	7.279	5.326	2.908	1.714	1.137	0.846	0.735	0.608	0.534
60	96.34	72.43	49.72	56.27	45.63	32.49	17.78	6.039	3.938	1.734	0.857	0.546	0.671	0.822	0.863	0.898
70	96.32	72.25	49.38	55.97	45.25	31.98	17.03	4.900	2.802	1.002	0.480	0.442	0.962	1.279	1.361	1.381
80	96.30	72.06	49.02	55.67	44.85	31.46	16.29	3.910	1.936	0.599	0.352	0.448	1.053	1.383	1.439	1.401
90	96.27	71.87	48.65	55.35	44.45	30.93	15.57	3.090	1.315	0.394	0.306	0.404	0.852	1.110	1.123	1.040
100	96.25	71.67	48.28	55.04	44.05	30.42	14.90	2.435	0.890	0.301	0.298	0.377	0.711	0.909	0.873	0.753
110	96.22	71.49	47.94	54.74	43.68	29.93	14.29	1.931	0.614	0.279	0.340	0.423	0.724	0.872	0.794	0.655
120	96.20	71.32	47.62	54.46	43.33	29.50	13.75	1.553	0.446	0.316	0.455	0.573	0.865	0.957	0.855	0.720
130	96.18	71.16	47.33	54.21	43.02	29.11	13.29	1.279	0.356	0.406	0.659	0.845	1.153	1.197	1.086	0.957
140	96.16	71.02	47.09	54.00	42.75	28.78	12.92	1.087	0.317	0.530	0.901	1.116	1.312	1.280	1.172	1.065
150	96.15	70.92	46.89	53.83	42.54	28.52	12.63	0.957	0.310	0.659	1.081	1.193	1.076	0.936	0.843	0.788
160	96.14	70.84	46.75	53.70	42.39	28.34	12.42	0.876	0.318	0.761	1.152	1.086	0.808	0.688	0.596	0.554
170	96.13	70.79	46.66	53.63	42.29	28.22	12.29	0.832	0.328	0.823	1.150	0.973	0.927	1.012	0.896	0.787
180	96.13	70.77	46.63	53.60	42.26	28.19	12.25	0.818	0.333	0.843	1.141	0.937	1.095	1.314	1.181	1.022
ICS	1209.8	903.2	695.8	611.7	559.1	389.8	198.9	51.1	32.88	20.29	15.75	13.71	14.67	15.11	13.80	12.34
MTCS	1209.2	898.5	688.2	602.9	549.4	377.2	181.9	30.7	14.72	8.77	8.87	9.37	12.11	13.23	12.42	11.23

DCS, ICS and MTCS (in  $10^{-16} \text{ cm}^2$ ).

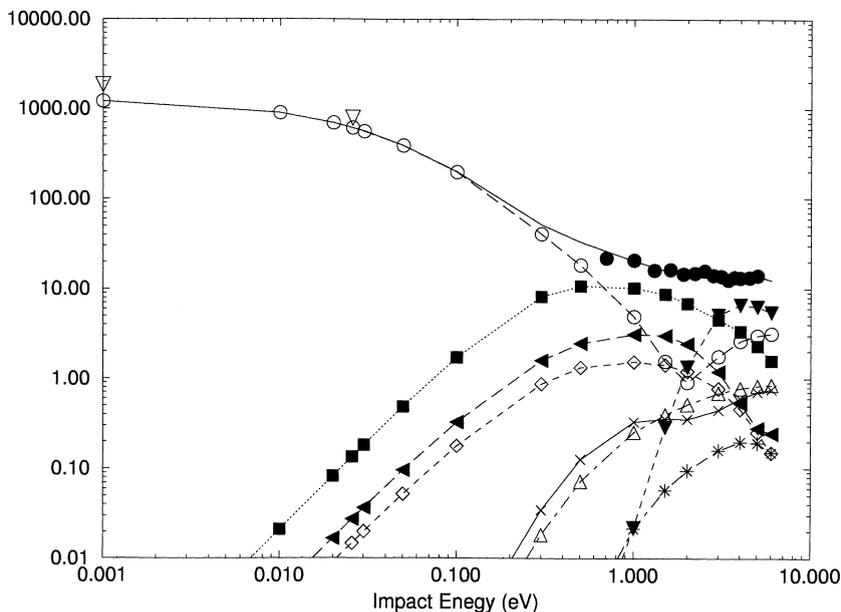


Fig. 2. Integral cross sections for  $e^+-C_2H_4$  scattering. Solid line: results of Ref. [3] including 23,112 configurations of all symmetries; open circles: results of the  $A_g$  symmetry; filled squares:  $B_{3u}$ ; diamonds:  $B_{2u}$ ; filled triangle up:  $B_{1u}$ ; asterisks:  $B_{3g}$ ; crosses:  $B_{1g}$ ; open triangle up with dot-dashed line:  $B_{2g}$ ; filled triangle down:  $A_u$ ; filled circles: experimental results of Ref. [9]; open triangle down: present  $A_g$  symmetry including  $d$  functions.

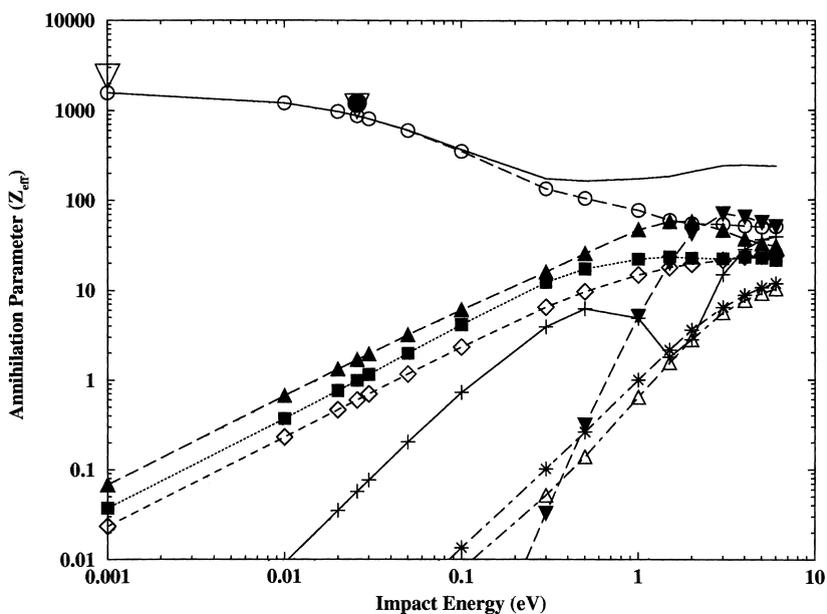


Fig. 3. Annihilation parameter  $Z_{\text{eff}}$  for  $e^+-C_2H_4$  scattering for each symmetry. Solid line: present results including 23,112 configurations of all symmetries (considering only  $s$  and  $p$  functions); open circles: present results including 3,294 configurations of the  $A_g$  symmetry; filled squares:  $B_{3u}$ ; diamonds:  $B_{2u}$ ; filled triangle up:  $B_{1u}$ ; asterisks:  $B_{3g}$ ; crosses:  $B_{1g}$ ; open triangle up with dot-dashed line:  $B_{2g}$ ; filled triangle down:  $A_u$ ; filled circles: experimental results of Ref. [2]; open triangle down: present  $A_g$  symmetry including  $d$  functions.

charge is also important when positrons are inside it. So, the next interesting question is: which virtual electronic states are more important in the description of this short-range polarization effects and how do they affect the annihilation process? We have done this for  $C_2H_2$  molecule and the results are presented in Section 4.

#### 4. Results for $C_2H_2$

Acetylene is a molecule whose first excited state has a different geometry than the ground state. The ground state is  $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$  state (linear molecule of the  $D_{\infty h}$  point group) represented mainly by the  $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi^4$  configuration. The first excited state (the  $A^1A_u$  state which belongs to the  $C_{2h}$  point group where the hydrogen bounds are bent) comes primarily from the  $\pi_u^3\pi_g^1$  excitations and lies about 5.2 eV [10] above the ground state. In our procedures the ground state is obtained by a Hartree–Fock approximation and the excited state (in a fixed-nuclei approximation) is given by a specific combination of the  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations.

The Hartree–Fock wave function for the ground state obtained with a  $5s3p1d$  basis on each C and  $3s1p$  on each H, gives an electronic energy of  $-101.6245154$  hartrees. Our first excited state lies at about 6.5 eV above the ground state. Fig. 4 shows integral cross sections obtained with 3546 configurations along with the experimental data of Sueoka and Mori [11]. The agreement is fairly good, but still indicates the need of additional configurations. We also show in this figure the results obtained using only the  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations (38) and using all but these configurations (3508). The cross sections clearly show the importance of the first excited state (as a virtual state) in the collision process, specially at very low energies. The results obtained with 3508 configurations give a substantial cross section at low-energies, indicating that other electronic states may also be important for a complete description of the collision process. Fig. 5 shows the same sort of comparison for the annihilation parameter. Again the influence of the  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations is most felt at lower energies. In our method it is not possible to separate the long-range and short-range polarization

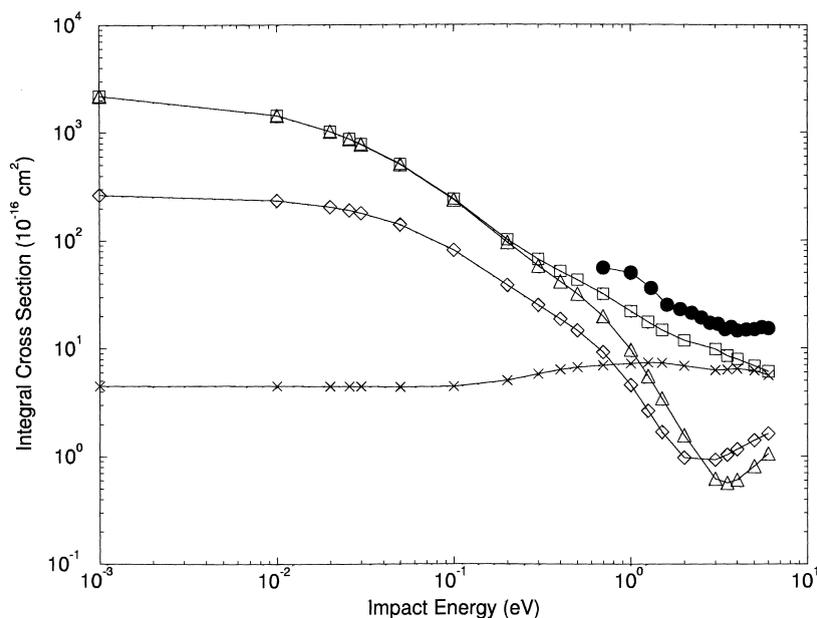


Fig. 4. Integral cross sections for  $e^+-C_2H_2$  scattering. Open squares: results including all symmetries considering polarization effects; open triangle up: present results including only  $A_g$  symmetry; open diamonds:  $A_g$  symmetry removing  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations; crosses:  $A_g$  symmetry considering only  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations; filled circles: experimental results of Ref. [11].

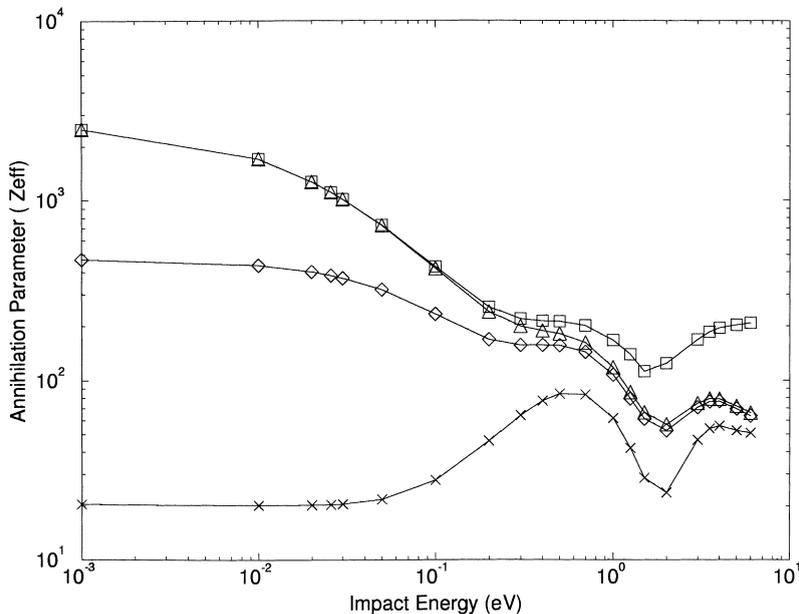


Fig. 5. Annihilation parameter  $Z_{\text{eff}}$  for  $e^+-\text{C}_2\text{H}_2$  scattering. Open squares: results including all symmetries considering polarization effects; open triangle up: present results including only  $A_g$  symmetry; open diamonds:  $A_g$  symmetry removing  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations; crosses:  $A_g$  symmetry considering only  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations.

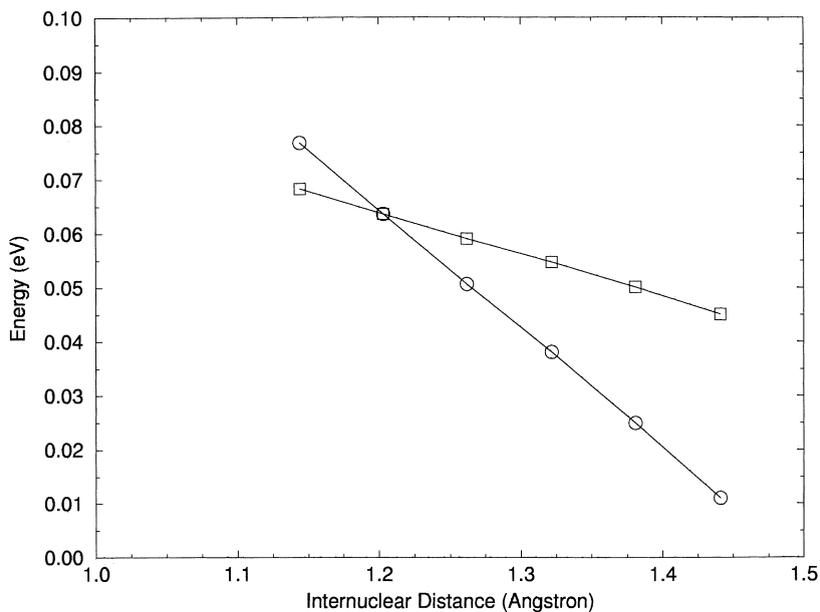


Fig. 6. Difference in energy between the composite system ( $A_g$  symmetry) and the isolated molecule as a function of internuclear separation (C–C atoms). Open circles: results including all configurations (single excitations of the target); open squares: results obtained with all configurations but the  $\pi_u^3\pi_g^1$  excitations. The open squares results are normalized to the open circles results at  $1.2$  Å.

potential contributions. So in order to estimate the short-range contribution we evaluated, with the same configuration space used in the SMC method, the total energy of the composite system (positron + molecule) as a function of the internuclear separation (distance between C atoms –  $R_{CC}$ ). Fig. 6 shows the difference between the composite energy and isolated molecule energy as a function of  $R_{CC}$ . The calculation using full single-particle configurations show a stronger potential derivative, indicating that the presence of the  $\pi_u^3\pi_g^1$  configurations pulls the nuclei towards larger nuclear separation (i.e. towards the internuclear separation of the above mentioned electronic state). We may have a similar effect during the scattering process.

## 5. Conclusions

We have studied the importance of the first electronic excited state (as an energetically closed channel) in the collision and annihilation of positrons against  $C_2H_2$  molecule. At low energy this state contributes with more than a factor of 5 to both quantities. For the composite state (bound state of positron + molecule system) we found that this first electronic state drives C–C internuclear separation. Cross sections and annihilation parameter are very smooth at low-energy, indicating that the annihilation process in  $e^+-C_2H_2$  is not resonant. Apparently, the large value for  $Z_{\text{eff}}$  is due to simple deformation of the electronic cloud which takes place during the collision process. This deformation can maintain the positron inside the electronic cloud, and cause a consequent enhancement of the chances for annihilation. We could understand the mechanism of annihilation through two different steps: (1) long-range polarization potential attracts the positron to the electronic cloud; and (2) short range polarization potential (including virtual positronium formation in the ion field) tries to keep the positron inside the electronic cloud. In both cases we may think (in a many-body framework) in terms of virtual electronic excitations of the target and try to select which ones play more important roles. To further understand the annihilation mechanism we are presently investigating the importance of other electronic

states and how they affect the molecular vibration in the process. Our calculated cross sections at low-energy are very large and indicate that the collision time is larger than typical vibrational periods. This is a good indication that for these energies the positron is held around the molecule long enough to allow substantial nuclear motion. Our results shown in Fig. 6, indicate that the short range polarization effects (due to the above mentioned electronic state) in the composite system tend to increase the internuclear separation of the C–C atoms. Calculations of cross sections and annihilation parameter for different internuclear separation are underway. Experiments analyzing the vibrational spectrum of  $C_2H_2^+$ , resulting from positron annihilation, may support the present model.

## Acknowledgements

The authors acknowledge useful discussions with Márcio T. do N. Varella. MAPL and JSEG acknowledge support from the Brazilian Agency Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). APPN and JLSL acknowledge support from the Brazilian Agency Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). CRCC acknowledges support from the Brazilian Agency Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). These calculations were made at Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD-São Paulo and CENAPADNE-Ceará).

## References

- [1] T.J. Murphy, C.M. Surko, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 2954.
- [2] K. Iwata, R.G. Greaves, T.J. Murphy, M.D. Tinkle, C.M. Surko, Phys. Rev. A 51 (1995) 473.
- [3] E.P. da Silva, J.S.E. Germano, M.A.P. Lima, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 1028.
- [4] J.S.E. Germano, M.A.P. Lima, Phys. Rev. A 47 (1993) 3976.
- [5] See, for example, C.J. Joachain, Quantum Collision Theory, North-Holland, Oxford, 1975, p. 594.
- [6] E.P. da Silva, J.S.E. Germano, M.A.P. Lima, Phys. Rev. A 49 (1994) R1527.

- [7] P.A. Fraser, *Adv. Atom. Mol. Phys.* 4 (1968) 63.
- [8] D.A. Przybyla, W. Addo-Asah, W.E. Kauppila, C.K. Kwan, T.S. Stein, in: *Positron Workshop on Low-Energy Positron and Positronium Physics*, Nottingham, 1997, p.26.
- [9] O. Sueoka, S. Mori, *J. Phys. B* 19 (1986) 4035.
- [10] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Copyright 1966 by Litton Educational Publishing, p. 611.
- [11] O. Sueoka, S. Mori, *J. Phys. B* 22 (1989) 963.

---

Artigo submetido para publicação no Phys. Rev. Lett., em outubro de 1999.

---

# Virtual State in Positron Scattering: A Pathway for High Annihilation Rates

Claudia R. C. de Carvalho, Márcio T. do N. Varella and Marco A. P. Lima

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970  
Campinas, São Paulo, Brazil*

Euclimar P. da Silva

*Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-760 Fortaleza, Ceará, Brazil*

José S. E. Germano

*Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, CTA, 12228-900 São José dos  
Campos, São Paulo, Brazil*

(March 29, 2000)

## Abstract

We present a comparative study on low-energy positron collisions against  $C_2H_2$  and  $N_2$ , using the Schwinger multichannel method (SMC). Calculated cross sections and annihilation parameters,  $Z_{\text{eff}}$ , are in good agreement with available experimental data. High annihilation rates have been associated with formation of a virtual state (zero-energy resonance). Here we present the first *ab initio* calculation for a polyatomic target providing evidence of virtual state formation.

34.85.+x, 78.70.Bj

Typeset using REVTeX

In the last decade, appearance of reliable magnetic traps has allowed measurements of annihilation rates of positrons in molecular environments [1]. For some molecules, the observed rates are usually much larger than expected (proportional to  $Z$ , the number of electrons in the molecule) when  $e^+$ -target correlation effects are neglected. As a consequence, one is challenged to understand the dynamical features of the annihilation process.

There is great interest in the study of large organic molecules, as they present the highest experimental  $Z_{\text{eff}}$  values. However, computational limitations usually make *ab initio* calculations not feasible for such systems. With these aspects in mind, we decided to study the acetylene molecule, which, though quite small ( $Z = 14$ ), has a very high experimental annihilation parameter ( $Z_{\text{eff}} = 3160$  [2]). Moreover,  $\text{C}_2\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  are isoelectronic molecules, the latter being used as a buffer gas in experimental devices due to its low annihilations rates (average experimental  $Z_{\text{eff}}$  value about 30 [2]), among other aspects. Through comparison of these two systems, we aim to understand the dynamical features of annihilation in low-energy positron scattering, thus bringing to light relevant aspects that cause them to have experimental  $Z_{\text{eff}}$  values differing by a factor of  $10^2$ . For that purpose, we use the Schwinger Multichannel Method (SMC) for positrons, which has been extensively discussed [3–5].

Description of the fixed-nuclei targets is given elsewhere [6]. For both molecules, the  $P$  space contains only the ground state (restricted Hartree-Fock (HF) approximation), and the  $Q$  space is defined by a complete set of single excitations out of the 4 outmost orbitals. We have used two different scattering basis sets for  $\text{C}_2\text{H}_2$ , named *small* and *large basis sets* (SBS and LBS). Both are described in Ref. [6]. In our model, real positronium formation thresholds are 4.4 eV ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) and 10.0 eV ( $\text{N}_2$ ).

Both LBS of acetylene and nitrogen's basis set were optimized to yield good description of polarizabilities. Results are shown in Table I. Accurate polarizabilities are expected to improve scattering cross sections, due to a better description of long-range polarization potentials [5]. This is confirmed by our integral cross sections (ICS), shown in Figs. 1 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) and 2 ( $\text{N}_2$ ). One observes very good agreement between present results and experimental data, for both systems. Such good agreement indicates that our  $(N + 1)$ -particle scattering

wave function, used to obtain the annihilation parameter ( $Z_{\text{eff}}$ ), is reasonably well described.

Our  $Z_{\text{eff}}$  calculations are presented in Figs. 3 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) and 4 ( $\text{N}_2$ ), as functions of the positron impact energy, with and without averaging over the Maxwellian distribution of positrons' velocities. Unfortunately, experimental data [2,7] are available only at room temperature (0.0257 eV). One notices, for acetylene, a great improvement brought by the LBS in comparison to the SBS. The unaveraged  $Z_{\text{eff}}$  values, at room temperature, are 1172 (SBS) and 2032 (LBS). Since  $\text{C}_2\text{H}_2$  shows a strong energy dependence at  $E < 0.1$  eV, the averaged annihilation parameter,  $\bar{Z}_{\text{eff}} = 3137$ , substantially differs from the unaveraged one, showing very good agreement with the experimental point,  $Z = 3160$  [2]. It should be observed that a recent model [8] has suggested that fixed-nuclei (unaveraged)  $Z_{\text{eff}}$  calculations could not exceed  $10^3$ .

For nitrogen molecule (Fig. 4), present  $Z_{\text{eff}}$  value is about three times as large as experimental data [7], and no significant change is achieved through Maxwellian averaging, due to the weak energy dependence. Such disagreement will be further addressed.

For the time being, attention will be focused on a very interesting qualitative aspect: while acetylene (LBS calculation) shows strong energy dependence below  $E = 0.1$  eV for both ICS (Fig. 1, thick solid line) and  $Z_{\text{eff}}$  (Fig. 3, thick solid line), nitrogen molecule essentially presents no temperature dependence in the same energy range – a quite suitable property for a gas used as buffer in experimental devices where positron accumulation is desired [1,2]. (See Figs. 2 and 4.) It is opportune to recall that the behavior observed in acetylene ICS may indicate the existence of a nearly zero-energy virtual state, *i. e.*, a quasi-bound state of the  $e^+ - \text{C}_2\text{H}_2$  compound system. This hypothesis is indeed supported by Fig. 5, where eigenphase sum of  $A_g$  symmetry is shown for both acetylene and nitrogen. According to Levinson's Theorem [9], occurrence of such a state would cause the  $s$ -wave phase-shift to behave like  $\delta_0(E \rightarrow 0) = \pi/2$ . Our LBS calculation for  $\text{C}_2\text{H}_2$  leads to  $\delta_0(E \rightarrow 0) \simeq 3\pi/8$ , a quite reasonable result. Recalling that acetylene  $Z_{\text{eff}}$  value increases overwhelmingly in the vanishing impact energy limit (Fig. 3), the formation of a virtual state seems to play an important role in annihilation dynamics. Even though quasi-bound states have been

associated with high annihilation rates [10], present work is the first *ab initio* calculation for a polyatomic molecule in which evidence of a zero-energy resonance is provided.

Once there is no evidence of a quasi-bound  $e^+ - \text{N}_2$  state, it would be interesting to look at calculated molecular electronic spectra (eigenvalues of the target Hamiltonian in the  $Q$  space), shown in Fig. 6, to figure out why acetylene, unlike nitrogen, is able to nearly bind a low-energy positron. One should notice a few relevant features. First of all, nitrogen molecule presents  $\sigma_g^1\pi_g^1$  ( $a^1\Pi_g$ ) and  $\pi_u^3\pi_g^1$  ( $a' \ ^1\Sigma_u^-$  and  $w^1\Delta_u$ ) excited states interchanged, and  $\pi_u^3\pi_g^1$  excitation energies below experiment [11]. This problem persisted for different basis sets and may therefore be related to the Hartree-Fock framework. We believe that such poorly described states could be responsible for the previously referred disagreement between calculated and experimental  $Z_{\text{eff}}$  values for  $\text{N}_2$ . In addition,  $\text{C}_2\text{H}_2$  has a considerably higher density of states with the first excited states ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) lying very close to 6.3 eV (LBS and SBS). Considering the free positronium ground state binding energy,  $E_{Ps} = 6.8$  eV, one could expect the latter electronic states to be involved in the quasi-bound compound state formation, and, therefore, to play an important role in the annihilation process. Some insight may be gained if one turns attention back to Figs. 1 (ICS of  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) and 3 ( $Z_{\text{eff}}$  of  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), in which results for  $A_g$  symmetry are presented in two different ways: (*i*) including all configurations of this symmetry; and (*ii*) removing the configurations associated with ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) excitations. It is clear that, below 0.1 eV, both ICS and  $Z_{\text{eff}}$  are completely determined by  $A_g$  symmetry contribution. In addition, one undoubtedly notices that exclusion of ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) configurations is not only responsible for dramatic decreases in ICS and  $Z_{\text{eff}}$  – as expected – but also causes temperature dependence to vanish. This strongly suggests a crucial role played by such configurations in virtual state formation, but one should also notice that the poorer polarizability and slightly lower electronic state density provided by the SBS, which contains ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) configurations, also prevent description of the zero-energy compound state.

We can conclude that the acetylene’s energy-dependence behavior is due to a virtual state (zero energy resonance), and the following dynamical picture comes out: When a nearly zero-energy positron interacts with the nitrogen molecule – which has highly spaced

low-lying states and a 8.6 eV gap between ground and first excited states – the only net effect would be ordinary polarization, and no temperature-dependent annihilation behavior should be expected, as  $E \rightarrow 0$ . If, on the other hand, interaction with acetylene is considered, excitation to the 6.3 eV ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) states can take place, and these states could act as bridges to the scarcely spaced levels lying just above it, therefore allowing formation of the virtual state. Put in other words, the highly dense low-lying spectrum of  $C_2H_2$  (LBS) enhances electronic mobility and leads to virtual positronium formation, thus greatly increasing the annihilation rate as  $E \rightarrow 0$ . (Electronic mobility seems to act in two ways, allowing *(i)* formation of a delocalized positronium, and *(ii)* relaxation of the electronic cloud to accommodate it.)

This work was supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES, FAPESP, CENAPAD-São Paulo and CENAPADNE-Ceará.

## REFERENCES

- [1] T. J. Murphy and C. M. Surko, Phys. Rev. Lett. **67**, 2954 (1991); K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle, and C. M. Surko, Phys. Rev. A **51**, 473 (1995).
- [2] K. Iwata, R. G. Greaves and C. M. Surko, Phys. Rev. A **55**, 3586 (1997).
- [3] J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **47**, 3976 (1993).
- [4] E. P. da Silva, J. S. E. Germano, and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A **49**, R1527 (1994);  
ibid, Phys. Rev. Lett. **77**, 1028 (1996).
- [5] E. P. da Silva, J. S. E. Germano, J. L. S. Lino, C. R. C. de Carvalho, A. P. P. Natalense,  
and M. A. P. Lima, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **143**, 140 (1998).
- [6] C. R. C. de Carvalho, M. T. do N. Varella, E. P. da Silva, J. S. E. Germano and  
M. A. P. Lima, “Progress with Schwinger Multichannel Method in Positron–Molecule  
Scattering”, accepted for publication in Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.
- [7] P. G. Coleman and T. C. Griffith, J. Phys. B **6**, 2155 (1973); G. R. Heyland, M.  
Charlton, T. C. Griffith and G. L. Wright, Can. J. Phys. **60**, 503 (1982); S. C. Sharma  
and J. D. McNutt, Phys. Rev. A **18**, 1426 (1978); S. J. Tao, Phys. Rev. A **2**, 1669  
(1970).
- [8] G. F. Gribakin, Phys. Rev. A **61**, 022720 (2000); K. Iwata, G. F. Gribakin, R. G.  
Greaves, C. Kurz and C. M. Surko, Phys. Rev. A **61**, 022719 (2000).
- [9] Charles J. Joachain. Quantum Collision Theory. Copyright © 1975 by North-Holland  
Publishing Company, p. 258.
- [10] D. A. L. Paul and L. Saint–Pierre, Phys. Rev. Lett. **11**, 493 (1963); V. I. Goldanskii  
and YU. S. Sayasov, Phys. Lett. **13**, 300 (1964); P. M. Smith and D. A. L. Paul, Can.  
J. of Phys. **48**, 2984 (1970); R. P. McEachran, D. L. Morgan, A. G. Ryman and A.  
D. Stauffer, J. Phys. B **10**, 663 (1977); R. P. McEachran, A. D. Stauffer and L. E. M.

- Campbell, J. Phys. B **13**, 1281 (1980); V. A. Dzuba, V. V. Flambaum and W. A. King, Phys. Scripta T **46**, 248 (1993); V. A. Dzuba, V. V. Flambaum, G. F. Gribakin and W. A. King, J. Phys. B **29**, 3151 (1996); G. Laricchia and C. Wilkin, Phys. Rev. Lett. **79**, 2241 (1997).
- [11] A. Lofthus and P. H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 113 (1977).
- [12] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher Jr. and D. P. Chong, J. Chem. Phys. **78**, 5287 (1983).
- [13] S. Nakagawa, Chem. Phys. Lett. **246**, 256 (1995); M. A. Spackman, J. Phys. Chem. **93**, 7594 (1989).
- [14] O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B. **22**, 963 (1989).
- [15] M. Charlton, T. C. Griffith, G. R. Heyland and G. L. Wright, J. Phys. B. **16**, 323 (1983); K. R. Hoffman, M. S. Dababneh, Y. -F. Hsieh, W. E. Kauppila, V. Pol, J. H. Smart and T. S. Stein, Phys. Rev. A **25**, 1393 (1982); O. Sueoka and A. Hamada, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2669 (1993).

## FIGURES

FIG. 1. Integral cross sections for  $e^+-C_2H_2$  scattering. Thick solid line: present results (all symmetries) for LBS calculation; thick dashed line: SBS calculation of Ref. [5]; circles: experimental data of Ref. [14]; stars with thin solid line:  $A_g$  symmetry of LBS calculation; squares with thin solid line:  $A_g$  symmetry removing ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) configurations in the LBS calculation.

FIG. 2. Integral Cross Sections in  $e^+-N_2$  scattering. Thick solid line: present result (all symmetries); circles: experimental data of Charlton *et al.* [15]; squares: experimental data of Hoffman *et al.* [15]; stars: experimental data of Sueoka and Hamada [15].

FIG. 3. Annihilation parameter,  $Z_{\text{eff}}$ , in  $e^+-C_2H_2$  scattering. Thick solid line: present results (all symmetries) for LBS calculation; thick dashed line: SBS calculation of Ref. [5]; triangle up: present results for LBS calculation considering the Maxwellian energy distribution of the positron cloud; circle: experimental point of Iwata *et al.* [2]; stars with thin solid line:  $A_g$  symmetry of LBS calculation; squares with thin solid line:  $A_g$  symmetry removing ( $\pi_u^3\pi_g^1$ ) configurations in the LBS calculation.

FIG. 4. Annihilation parameter,  $Z_{\text{eff}}$ , in  $e^+-N_2$  scattering. Thick solid line: present result (all symmetries); diamond: present results considering the Maxwellian energy distribution of the positron cloud; Circle: experimental point of Coleman and Griffith [7]; square: experimental point of Heyland *et al.* [7]; star: experimental point of Sharma and McNutt [7]; triangle up: experimental point of Tao [7].

FIG. 5. Eigenphase sum for  $A_g$  symmetry of  $C_2H_2$  and  $N_2$  molecules. Circles: present result for acetylene (LBS); squares: present result for acetylene (SBS); stars: present result for nitrogen.

FIG. 6. Electronic spectra of  $C_2H_2$  and  $N_2$  molecules.

TABLES

TABLE I. Polarizabilities of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> molecules.

Molecule	Type	$\alpha_{//}$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{average}$	$\Delta\alpha$
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	experimental [13]	30.73	18.83	22.8	11.9
	present (LBS)	31.03	19.22	23.16	11.81
	present (SBS)	31.20	17.01	21.74	14.19
N <sub>2</sub>	experimental [12]	14.78	10.26	11.74	4.52
	present	14.85	9.78	11.47	5.07

