

Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



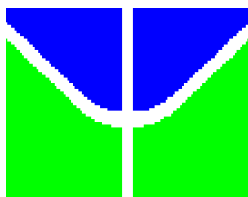
# **INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS NO COMPLEXO HÉLIO- ANTI-HIDROGÊNIO A PARTIR DO ESPECTRO ROVIBRACIONAL**

**SANDRO FRANCISCO DE BRITO**

**Orientador : Prof. Dr. HEIBBE CRISTHIAN B.DE OLIVEIRA**

Brasília, DF

2016



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



# **INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS NO COMPLEXO HÉLIO- ANTI-HIDROGÊNIO A PARTIR DO ESPECTRO ROVIBRACIONAL**

**SANDRO FRANCISCO DE BRITO**

**Orientador : Prof. Dr. HEIBBE CRISTHIAN B.DE OLIVEIRA**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Brasília, DF  
2016

# FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Sandro Francisco de Brito**, matrícula nº **14/0194436**, intitulada ***“Interação de van der Waals no complexo Hélio - Antihidrogênio a partir do espectro rovibracional”***, apresentada no (a) Auditório Verde do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 27 de julho de 2016.

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Clodoaldo Valverde  
Membro Titular (UEG)

Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha  
Membro Titular (IF/UnB)

Prof. Dr. Luciano Ribeiro  
Membro Suplente (UnuCET-UEG)

Em 27 de julho de 2016.

... que é muito difícil você vencer a injustiça secular, que dilacera o Brasil em dois países distintos: o país dos privilegiados e o país dos despossuídos. Ariano Suassuna

## **Agradecimentos**

Meus pais são as pessoas mais importantes da minha vida, foram eles que me criaram, e se tornaram as duas pessoas que mais admiro. Sempre vou lembrar de todas as dificuldades que enfrentaram ao longo de suas caminhadas. Francisco José de Brito e Rosa Maria de Jesus Brito, se eu vivesse infinitas vidas, escolheria viver novamente com vocês. Minha irmã, Sirlene e minhas sobrinhas Glenda e Thaffeni por fazerem parte de nossa pequena família. A minha tia Claudia por sempre estar por perto para ensinar e ajudar a compreender o mundo e a vida, a sua família, que tanto faz parte de minha vida, e tanto me faz feliz, Lucas, Laís e tii Rey. A minha avó pelos últimos anos de companhia que temos vivido, pela sua garra e coragem. Aos meus amigos de infância que ainda hoje estão presentes, Arthur, Rairy e Jonatha, ao amigo de biblioteca Rodolfo, e aos amigos Daniel e Thiago Veloso. Muito obrigado aos amigos de trabalho nos laboratórios LEEDMOL e LMSC, em especial aos amigos Daniel Scalabrini, Thiago e ao professor Heibbe por inumeráveis ajudas, risadas e grandes sugestões para aprender ciência e política. A minha grande companheira pela presença agradável e paciência, obrigado Gessilene.

## Resumo

Nesta dissertação serão estudadas as propriedades dinâmicas entre matéria e antimateria, especificamente para o sistema hélio-antihidrogênio, tais propriedades foram calculadas utilizando a curva de energia potencial obtida por Strasburger *et al* (2002, Phys. Rev. Lett. 88(16) 163201). Com esse intuito a equação de Schrödinger nuclear para este sistema foi resolvida numericamente e as suas soluções combinadas com soluções da equação da energia rovibracional para sistemas diatômicos. Desta forma foram calculadas pela primeira vez na literatura as constantes espectroscópicas  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ . Utilizou-se quatro formas analíticas para representar o potencial efetivo: Rydberg, Rydberg deformada, polinômio em coordenadas *Bond Order* e *Bond Order* deformado, todos os potenciais são de sexto grau. Foram ajustadas com boa precisão as curvas *ab initio*, bem como obtivemos valores muito próximos para as constantes espectroscópicas, independentemente da função utilizada. Observou-se que o sistema hélio-antihidrogênio possui apenas um único nível de vibração ( $\nu = 0$ ), com três níveis rovibracionais ( $J = 0, 1$  e  $2$ ) para todas as formas analíticas empregadas no trabalho, indicando que existe uma ligação extremamente fraca que, portanto, só faz sentido essa ligação em temperaturas muito baixas. É importante destacar que essas propriedades foram calculadas pela primeira vez na literatura e podem servir de comparação com estudos experimentais futuros acerca das propriedades espectroscópicas para o sistema diatômico hélio-antihidrogênio.

**Palavras-chave:** Hélio, Antihidrogênio, Curva de energia Potencial, Constantes Espectroscópicas, DVR.

## Abstract

The matter and antimatter properties of helium with antihydrogen were investigated within Born-Oppenheimer approximation using the potential energy curve calculated by Strasburger *et al* (2002, Phys. Rev. Lett. 88(16) 163201). We have solved the nuclear Schrödinger equation for this system, combined the solutions with a diatomic rovibrational energy equation and determined for the first time, the spectroscopic constants and rovibrational energies as well. Namely, we have evaluated  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  and  $\gamma_e$ . We used four different analytical forms to represent the effective potential: Rydberg, deformed Rydberg, Bond Order polynomial and deformed Bond Order. We fitted the *ab initio* curves accurately and the spectroscopic constants values are very close independently of the function used. We found that helium-antihydrogen system has only one bound vibration level ( $\nu = 0$ ) with three rotational levels ( $j = 0, 1$  and  $2$ ) for all analytical forms, indicating extremely weak binding and existence would be reasonable only at very low temperatures.

**Keywords:** Helium, Antihydrogen, Potential Energy Curve, Spectroscopic Constants, DVR.

## Lista de Símbolos, Abreviaturas e Acrônimos

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| $\gamma_e, \alpha_e$           | Constantes de acoplamento rovibracional                                       |
| $\omega_e x_e$                 | Contribuição anarmônica de primeira ordem                                     |
| $\omega_e y_e$                 | Contribuição anarmônica de segunda ordem                                      |
| $c_j$                          | Coeficientes de expansão  |
| $\omega_e$                     | Contribuição harmônica  |
| $\lambda_j$                    | Constante de normalização   |
| $\lambda$                      | Peso associado a ordem da perturbação   |
| $\hbar$                        | Constante de Planck reduzida  |
| $h$                            | Constante de Planck   |
| $B$                            | Constante de rotação característica do sistema                                |
| $B_e$                          | Constante rotacional de equilíbrio  |
| $B_v$                          | Constante rotacional com correção vibracional                                 |
| $\zeta$                        | Descreve se os potenciais são de curto ou longo alcance no potencial de Morse |
| $T_{ij}$                       | Elementos da matriz energia cinética  |
| $V_{ij}$                       | Elementos da matriz dos potenciais  |
| $S_{ij}$                       | Elementos da matriz <i>overlap</i>  |
| $\hat{T}_e(\mathbf{r})$        | Energia cinética dos elétrons   |
| $\hat{T}_n(\mathbf{R})$        | Energia cinética dos núcleos  |
| $D_e$                          | Energia de dissociação  |
| $\nu$                          | Frequência de radiação  |
| $f_i(\mathbf{R})$              | Funções de base conhecidas  |
| $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ | Função de onda eletrônica   |
| $\theta(\mathbf{R})$           | Função de onda nuclear  |
| $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ | Função de onda completa   |
| $V^{BO}(\mathbf{R})$           | Função de coordenadas <i>Bond Order</i>                                       |
| $V^{dBO}(\mathbf{R})$          | Função de coordenadas <i>Bond Order</i> deformada                             |
| $V^{Ryd}(\mathbf{R})$          | Função de coordenadas <i>Rydberg</i>  |
| $V^{dRyd}(\mathbf{R})$         | Função de coordenadas <i>Rydberg</i> deformada                                |
| $F(\mathbf{R})$                | Função de onda em coordenadas nucleares unidimensionais                       |
| $\hat{H}$                      | Hamiltoniano total quântico   |
| $H$                            | Hamiltoniano total clássico   |
| $\hat{H}_{CM}$                 | Hamiltoniano do centro de massa   |
| $Y_J^m(\theta, \phi)$          | Harmônicos esféricos  |
| $\hat{H}_{int}$                | Hamiltoniano de coordenadas internas  |
| $\delta_{ij}$                  | Matriz identidade   |
| $\mathbf{H}$                   | Matriz Hamiltoniana   |
| $\mu$                          | Massa reduzida  |



|  |  |
|--|--|
| $J$                                    | Número quântico rotacional                                       |
| $v$                                    | Número quântico vibracional                                      |
| $\eta_{AB}$                            | Ordem de ligação   |
| $\hat{L}$                              | Operador momento angular   |
| $\rho$                                 | Parâmetro que denota distância entre átomos                      |
| $d$                                    | Parâmetro de deformação da função exponencial                    |
| $w_k$                                  | Pesos associados ao ponto $\mathbf{R}_k$ na malha de quadraturas |
| $\hat{V}_{nn}(\mathbf{R})$             | Potencial de interação dos núcleos                               |
| $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$             | Potencial de interação dos elétrons                              |
| $\hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ | Potencial de interação dos núcleos e elétrons                    |
| $\hat{V}$                              | Termo de perturbação   |
| $V_m(R)$                               | Potencial de Morse   |
| $H_e$                                  | Átomo de Hélio   |
| $\bar{H}$                              | Anti-hidrogênio  |
| $ABO$                                  | Aproximação de Born-Oppenheimer                                  |
| $CEP$                                  | Curva de energia potencial                                       |
| $GSA$                                  | Generalized Simulated Annealing                                  |
| $CERN$                                 | Organização Europeia para pesquisa Nuclear                       |
| $Fermilab$                             | Fermi Laboratório de Aceleradores Nacional                       |
| $DVR$                                  | Representação da Variável Discreta                               |
| $CPT$                                  | Teorema, Conjunção de Carga, Paridade e inversão de Tempo        |

# Lista de Tabelas

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 3.1 | Tabela de parâmetros otimizados para todas as CEPs do sistema $He - \bar{H}$ . . . . .  | 23 |
| 3.2 | Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema $He - \bar{H}$ calculadas usando Eq.(79) através do método DVR. Todos os valores estão apresentados em $cm^{-1}$ . . . . .                      | 26 |
| 3.3 | Níveis de energias rovibracionais para o sistema $He - \bar{H}$ (em $cm^{-1}$ ) obtidos da solução da equação de Schrödinger nuclear pelo método DVR para os potenciais Ryd6, d-Ryd6, BO6 e dBO6. . . . . | 27 |

# Lista de Figuras

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.1 | Comparação entre a estrutura do átomo de hidrogênio usual e seu correspondente formado por antipartículas, o anti-hidrogênio . . . . .    | 1  |
| 1.2 | Curva de energia potencial ab initio para o sistema hélio anti-hidrogênio. Esta curva foi calculada por Strasburger e Chojnacki . . . . . | 4  |
| 2.1 | Sistema de coordenadas moleculares para uma estrutura que representa um sistema qualquer. . . . .   | 6  |
| 2.2 | Núcleos que representam um sistema de coordenadas fixos. . . . .  | 12 |
| 3.1 | Comparação entre CEP obtida por Strasburger <i>et al</i> e CEP Ryd6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste. . . . .                 | 23 |
| 3.2 | Comparação entre CEP obtida por Strasburger <i>et al</i> e CEP dRyd6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste. . . . .                | 24 |
| 3.3 | Comparação entre CEP obtida por Strasburger <i>et al</i> e CEP BO6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste. . . . .                  | 24 |
| 3.4 | Comparação entre CEP obtida por Strasburger <i>et al</i> e CEP dBO6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste. . . . .                 | 25 |
| 3.5 | Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema $He - \bar{H}$ com a forma analítica Ryd6. . . . .                                       | 28 |
| 3.6 | Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema $He - \bar{H}$ com a forma analítica dRyd6. . . . .                                      | 28 |
| 3.7 | Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema $He - \bar{H}$ com a forma analítica BO6. . . . .  | 29 |
| 3.8 | Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema $He - \bar{H}$ com a forma analítica dBO6. . . . .                                       | 29 |

# Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| Agradecimentos . . . . .  | i         |
| Resumo . . . . .  | ii        |
| Abstract . . . . .  | iii       |
| Símbolos Abreviaturas e Acrônimos . . . . .                       | iv        |
| Lista de Tabelas . . . . .  | vi        |
| Lista de Figuras . . . . .  | vii       |
| <b>1 Introdução</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2 Fundamentação Teórica</b>                                    | <b>6</b>  |
| 2.1 O Problema Molecular . . . . .                                | 6         |
| 2.2 Formas Analíticas . . . . .                                   | 10        |
| 2.2.1 Polinômios em coordenadas Bond Order Generalizada . . . . . | 10        |
| 2.2.2 Polinômios em coordenadas físicas de Rydberg . . . . .      | 11        |
| 2.3 Equação de Schrödinger Nuclear . . . . .                      | 11        |
| 2.4 Método da Representação da Variável Discreta . . . . .        | 15        |
| 2.5 Propriedades Espectroscópicas Rovibracionais . . . . .        | 18        |
| 2.5.1 Espectro Rotacional . . . . .                               | 18        |
| 2.5.2 Espectro Vibracional . . . . .                              | 19        |
| 2.5.3 Espectro Rovibracional . . . . .                            | 20        |
| <b>3 Resultados e Discussões</b>                                  | <b>22</b> |
| <b>4 Conclusões e Perspectivas</b>                                | <b>31</b> |
| <b>Referências Bibliográficas</b>                                 | <b>32</b> |
| <b>A Apêndice: Artigo Submetido</b>                               | <b>36</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

A produção artificial de antimateria no CERN [1] e Fermilab [2] no final da década de 1990 atraiu de forma sistemática o interesse da comunidade científica com o intuito de buscar compreender sua natureza ainda misteriosa. A síntese de átomos de antihidrogênio [3] em 2002 foi uma experiência que permitiu aos cientistas investigarem de forma mais profunda a interação entre matéria e antimateria, sendo esse tema de interesse atual especialmente no que diz respeito ao estudo das diferenças entre ambas, e porque matéria é tão mais abundante na natureza do que a antimateria. O sistema formado por antimateria mais simples, analogamente aos átomos que estamos habituados a estudar é o átomo de anti-hidrogênio nos anos recentes muito progresso tem ocorrido nas pesquisas destes sistemas em regimes ultrafinos, como a primeira demonstração de confinamento de anti-hidrogênio em armadilhas magnéticas [4] e a síntese destes átomos usando a técnica *cusp trap* [5]. A estrutura do anti-hidrogênio é pictoricamente representada na Figura 1.1, em que o núcleo do sistema possui carga negativa, sendo denominado de antipróton e no lugar do elétron há um pósitron (detém a massa do elétron porém com carga positiva).

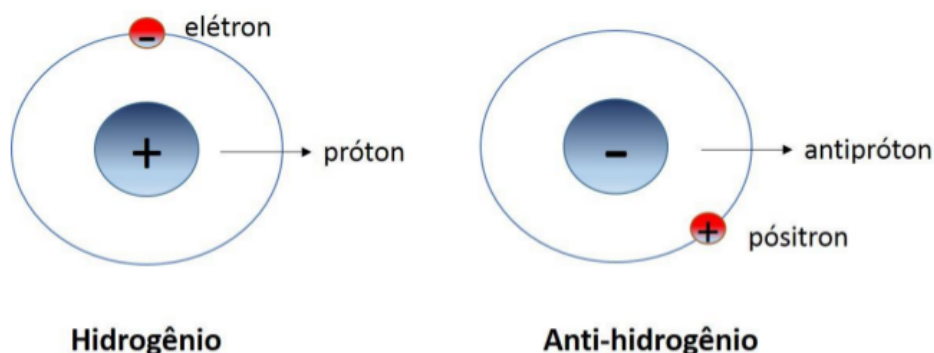


Figura 1.1: Comparação entre a estrutura do átomo de hidrogênio usual e seu correspondente formado por antipartículas, anti-hidrogênio.

Os átomos de anti-hidrogênio são formados em estados de Rydberg bastante elevados e, uma vez sintetizados eram ionizados ou aniquilados contra as paredes do recipiente no experimento em escalas de tempo menores que o necessário para que estes átomos relaxassem do estado de Rydberg para

estados mais baixos em que pudessem permanecer ligados [6]. Este quadro tem se modificado com recentes avanços do *ALPHA collaboration* reportando o confinamento de átomos de anti-hidrogênio por mais de 1000 segundos e indicando que a maioria dos átomos confinados alcançavam o estado fundamental [7].

O modelo padrão da física de partículas prevê que o anti-hidrogênio deve ter os mesmos níveis de energia que o hidrogênio, sendo que, essa hipótese basea-se em postulados do Teorema CPT ("conjunção de carga", "paridade" e "inversão de tempo") [8]. A quebra da teoria CPT está sendo amplamente estudada [9] [10]. Estudos como o de Hori *et al* [11] bem como os de Kobayashi *et al* [12] no campo da espectroscopia são realizados de forma intensa para verificar quebra de simetria do teorema CPT, isto é, realizar medidas espectroscópicas comparando o anti-hidrogênio com o hidrogênio. Portanto, observa-se claramente a importância das previsões espectroscópicas em estudos teóricos acerca da interação entre matéria e antimatéria que busquem auxiliar na interpretação das medidas experimentais.

Em um trabalho realizado por Strasburger e Chojnacki [13], foi determinado um conjunto de energias eletrônicas para diferentes distâncias internucleares em um conjunto de interações entre um átomo de antihidrogênio ( $\bar{H}$ ) com hélio no estado fundamental utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Levando em consideração a simetria do sistema átomo-antiátomo, bem como os fatores que influenciam a interação neste sistema, usou-se a teoria da perturbação nos estudos realizados pelos autores, pois é uma teoria aplicanda nestes sistemas desde à década de 70 [14]. Os autores utilizaram um Hamiltoniano com perturbação de primeira ordem, na seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}. \quad (1.1)$$

A equação (1.1) mostra o termo  $\hat{H}^{(0)}$ , que denota o Hamiltoniano não perturbado, e  $\hat{V}$  representa o termo de perturbação, usado para corrigir a energia de correlação do sistema ( $E_{corr}$ ), que contém todas as interações interatômicas, tal que:

$$\hat{H}^{(0)} = \hat{H}_A + \hat{H}_B. \quad (1.2)$$

O potencial de perturbação é completamente explicitado com as seguintes condições; A representa o átomo, B representa o anti-átomo,  $N_A$  denota o número de elétrons e  $N_B$  representa o número de pósitrons. Então o potencial é dado como:

$$\hat{V} = \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^{N_A} \frac{Z_B}{r_{iB}} + \sum_{j=1}^{N_B} \frac{Z_A}{r_{jA}} - \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1.3)$$

em que  $Z_A$  e  $Z_B$  são as cargas do sistema. Na representação do potencial foram utilizadas unidades atômicas.

A energia total do sistema terá a forma:

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)}. \quad (1.4)$$

A energia não perturbada  $E^{(0)}$  é soma das energias atômicas, essa correção é relativa as proprie-

dades dos átomos isolados. A correção de primeira ordem ( $E^{(1)}$ ) é dada como,  $E^{(1)} = \langle \psi^{(0)} | \hat{V} | \psi^{(0)} \rangle$ , podendo ser facilmente obtida com as funções de onda dos átomos isolados,  $\psi_A$  e  $\psi_B$ . A função de onda não perturbada não necessita de antissimetrização já que as espécies são distinguíveis. Assim a componente de troca  $E^{(1)}$  não estará presente neste tipo de sistema, sendo semelhante ao produto de Hartree.

A função de onda empregada por Strasburger e Chojnacki no trabalho é composta por partículas leves, que denotam uma combinação linear de funções gaussianas explicitamente correlacionadas como uma aproximação, baseando-se em resultados muito precisos para matéria ordinária [15] e sistemas positrônicos [16]. Para um sistema formado por um conjunto de  $N$  partículas o formato da função de onda é:

$$\psi = \sum_{I=1}^k C_I \hat{A} e^{-\sum_{i=1}^N \alpha_i^{(I)} (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_i^{(I)})^2 - \sum_{i>j}^N \beta_{ij}^{(I)} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \Theta_I. \quad (1.5)$$

Na função de onda dada pela equação (1.5),  $N$  representa o número de partículas leves do sistema,  $\hat{A}$  é o operador antissimetrizador, que garante as trocas das partículas indistinguíveis do sistema,  $\Theta_I$  é a função de spin, os expoentes  $\alpha_i^{(I)}$ ,  $\beta_{ij}^{(I)}$  são os parâmetros de variação não-linear, bem como o termo de coordenada  $\mathbf{R}_i^{(I)}$ .

A curva de energia potencial (CEP) no trabalho de Strasburger e Chojnacki foi calculada variacionalmente para o sistema hélio-antihidrogênio, cuja distância de equilíbrio é  $r_e = 3,63 a_0$ . A curva descrita por Strasburger e Chojnacki possui um máximo em  $2,42 a_0$ , como representado pela Figura 1.2, indicando que esta barreira iria reduzir a secção transversal de aniquilação em colisões de baixa energia. O núcleo e antinúcleo são atraídos pela interação de Coulomb e em distâncias curtas as forças nucleares fortes dominam. Jonsell *et al* [6] [17] investigaram forças nucleares fortes em colisões de partículas ultra frias de hélio e anti-hidrogênio, descobriram que estas forças nucleares fortes produzem aniquilações sinificativas. Junker e Bardsley [18] também obtiveram um máximo no potencial de interação do hidrogênio antihidrogênio com o seu pico abaixo do limite de dissociação. Os autores especularam que todos os sistemas átomo-antiátomo deveriam exibir tais máximos em suas respectivas CEPs. No entanto, investigações adicionais com funções de onda mais precisas mostraram que a barreira desapareceu e foi interpretada como um efeito da imprecisão teórica nas distâncias de curto alcance inter-nucleares [19] [20]. Strasburger e Chojnacki admitiram que para o sistema hélio-antihidrogênio parece existir uma barreira, porém sua existência não pode ser definitivamente respondida com base apenas em considerações semiquantitativas [13].

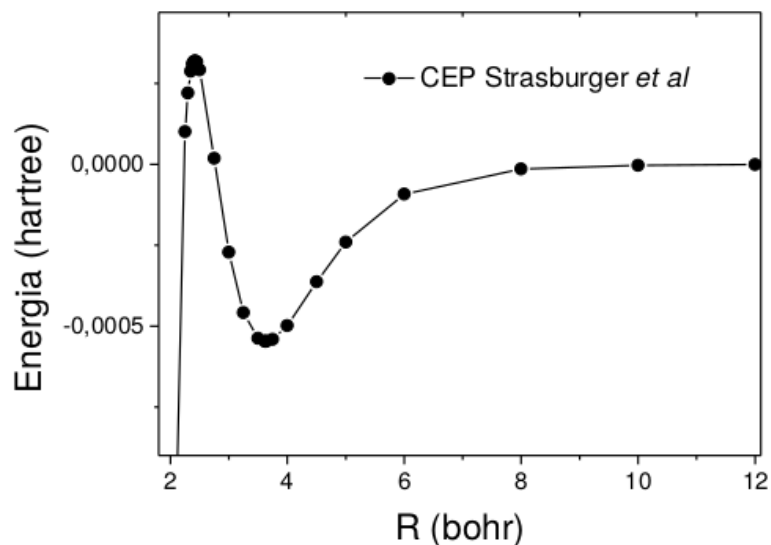


Figura 1.2: Curva de Energia Potencial *ab initio* para o sistema hélio-antihidrogênio. Esta curva foi calculada por Strasburger e Chojnacki.

Devido à controvérsia sobre a existência da barreira de potencial na interação deste sistema, foi investigada no presente trabalho apenas o possível estado fracamente ligado do sistema "diatômico"  $He - \bar{H}$ , que encontra-se bem localizado no mínimo da CEP com propriedades de um sistema de van der Waals. O mínimo na curva seria produzido por forças de dispersão, possibilitando a existência do sistema molecular em baixas temperaturas. O objetivo principal deste trabalho é calcular as propriedades rovibracionais dentro do intervalo na CEP de Strasburger e Chojnacki para distâncias maiores que 2, 4 bohr (região que caracteriza o poço potencial), é necessário resolver a equação de Schrödinger do sistema, isto é, estudar o comportamento dos núcleos e dos elétrons (ou núcleo antiprotônico e pósitron). A CEP *ab initio* obtida por Strasburger *et al* foi ajustada utilizando quatro formas analíticas, *Bond Order*, Rydberg e suas respectivas versões deformadas: *d-Bond Order* e *d-Rydberg*, todas de grau 6. Os parâmetros foram ajustados utilizando os métodos híbridos como *Gradiente Simplex* [21], *Levenberg-Marquardt* [22] [23] e *Generalized Simulated Annealing (GSA)* [24]. Após a execução dos ajustes, foram avaliadas as constantes espectroscópicas rovibracionais relacionadas à contribuição harmônica ( $\omega_e$ ), a contribuição anarmônica de primeira ordem ( $\omega_e \chi_e$ ) e de segunda ordem ( $\omega_e \gamma_e$ ) bem como as constantes de acoplamento rovibracionais ( $\alpha_e, \gamma_e$ ) e as energias rovibracionais através das soluções da equação de Schrödinger nuclear obtidas com o do Método da Representação da Variável Discreta DVR (do inglês *Discrete Variable Representation*) [25], [26]. A metodologia aqui empregada consiste na combinação das energias rovibracionais, obtidas através da resolução da equação de Schrödinger nuclear com uma equação espectroscópica (expansão de Dunham [27]) para energias rovibracionais em sistemas diatômicos. É importante enfatizar que esta metodologia foi empregada com sucesso na descrição espectroscópica de outros sistemas diatômicos como o íon molecular  $H_2^+$  e a molécula  $Cl_2$  em diversos estados eletrônicos.

O capítulo 2 desta dissertação apresenta um resumo dos principais aspectos teóricos envolvidos no desenvolvimento do trabalho. No capítulo 3 são apresentados os ajustes obtidos para CEP *ab initio*



com cada uma das formas analíticas. Calcularemos as constantes espectroscópicas, os níveis rovibracionais e o espectro rovibracional para cada uma das formas analítica. No capítulo 3 apresentaremos os resultados obtidos com a dissertação, as perspectivas do estudo de sistemas átomo-antiátomo, descrever as maneiras que existem para ampliar o estudo acerca da interação hélio-antihidrogênio. Por fim, apresentaremos um apêndice A, que demonstra um artigo submetido como produto desta dissertação.

## Capítulo 2

# Fundamentação Teórica

### 2.1 O Problema Molecular

Para descrever a dinâmica de um sistema poliatômico composto por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, deve-se levar em consideração a resolução da equação de autovalor de Schrödinger para o estado estacionário deste sistema. Considerando um sistema genericamente representado por dois núcleos e dois elétrons em coordenadas moleculares, como o ilustrado pela Figura 2.1.

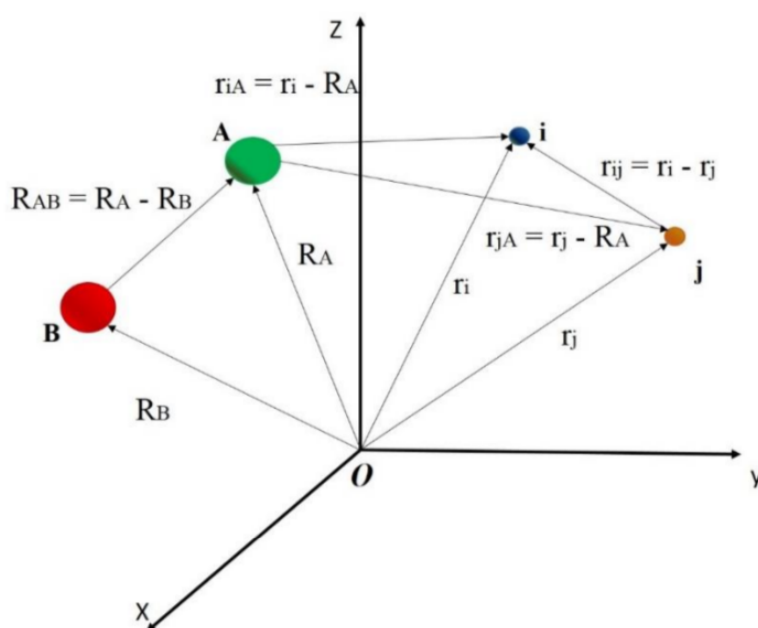


Figura 2.1: Sistema de coordenadas moleculares para uma estrutura que representa um sistema qualquer.

Este sistema de coordenadas moleculares tem como objetivo descrever que  $r_{iA}$  é a distância entre o  $i$ -ésimo elétron e o  $A$ -ésimo núcleo,  $R_{AB}$  é a distância entre o  $A$ -ésimo e o  $B$ -ésimo núcleos e  $r_{ij}$  são as distâncias entre os  $i$ -ésimo e  $j$ -ésimo elétrons.

As propriedades do sistema são descritas resolvendo a equação de Schrödinger não-relativística e

independente do tempo, denotada por:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.1)$$

onde,  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  representa a função de onda completa, descrevendo as propriedades dinâmicas deste sistema molecular. O operador Hamiltoniano ( $\hat{H}$ ) molecular, não-relativístico e independente do tempo é denotado como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{iA}}, \quad (2.2)$$

Neste operador  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo e a massa do elétron,  $e$  é a carga elementar do elétron,  $Z_A$  e  $Z_B$  são as cargas referentes aos núcleos A e B,  $\hbar$  é dado como a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Escrevendo o Hamiltoniano em unidades atômicas, teremos:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{iA}}. \quad (2.3)$$

Denotando a equação (2.3) de forma mais simplificada em termos da notação de Born-Oppenheimer,

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.4)$$

Todos os termos da equação (2.4) em unidades atômicas, são apresentados de forma explicita como:

$$\text{Operador energia cinética dos elétrons: } \hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2.$$

$$\text{Operador energia cinética dos núcleos: } \hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A}.$$

$$\text{Interação eletrostática dos núcleos: } \hat{V}_{nn}(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.$$

$$\text{Interação eletrostática dos elétrons: } \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}.$$

$$\text{Interação eletrostática entre núcleos e elétrons: } \hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{iA}}.$$

Explicitamente a equação que deve ser resolvida para demonstrar a dinâmica do sistema em estudo é dada por:

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{iA}} \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.5)$$

Em mecânica quântica, em um dos seus teoremas temos a afirmativa que, caso um hamiltoniano seja separável sua autofunção total pode ser escrita como um produto das autofunções individuais para cada termo do hamiltoniano, sendo o autovalor total a soma dos autovalores individuais. Esse teorema porém não pode ser aplicado em tal situação, na resolução da equação (2.5), pois o termo de interação núcleo elétron  $\hat{V}_{ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  impede o desacoplamento dos movimentos nucleares e eletrônicos, e assim, a função de onda não pode ser escrita com a forma;  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r})\theta(\mathbf{R})$ .

Considerando que a equação (2.5) só pode ser resolvida para sistemas monoelétrônicos, para sistemas maiores, como o diatômico, devem ser feitas aproximações para conhecer sua solução. Portanto uma maneira muito utilizada para resolução deste problema encontra-se na aproximação de Born-Oppenheimer (ABO). Essa aproximação leva em consideração a ideia física de que a massa do próton é maior que a massa do elétron  $e$ , portanto, um núcleo movimenta-se mais lentamente que os elétrons. Sendo assim, os elétrons ajustam seu movimento rapidamente ao movimento dos núcleos. Logo, usando a expansão adiabática, pode-se considerar que variações na função de onda eletrônica justam-se de maneira quase instantânea a mudanças em coordenadas nucleares. Pela expansão adiabática a função de onda total pode ser escrita como:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

Nessa equação  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  denota a função de onda eletrônica que depende explicitamente de coordenadas eletrônicas e parametricamente de coordenadas nucleares e  $\theta(\mathbf{R})$  descreve a função de onda nuclear, que só depende de coordenadas nucleares.

A equação (2.5) pode ser reescrita de acordo com a aproximação adiabática com a seguinte forma:

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{iA}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Distribuindo os termos, obtemos:

$$\begin{aligned} & -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})] - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})]}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})] + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{iA}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}), \quad (2.8) \end{aligned}$$

É necessário explicitar o laplaciano em coordenadas nucleares na equação (2.8), para obter a seguinte relação:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})] = (\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R}) + 2\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_A \theta(\mathbf{R}) + \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})(\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R}))), \quad (2.9)$$

Pode-se considerar fisicamente que a função de onda eletrônica sofre variações adiabáticas em relação a coordenada nuclear  $(\mathbf{R})$ . Portanto:  $\nabla_A^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \approx 0$  e  $\nabla_A \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\nabla_A \theta(\mathbf{R}) \approx 0$ . Logo, a aproximação de Born-Oppenheimer (ABO) é considerada da seguinte forma:

$$\nabla_A^2 [\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})] \approx \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})(\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})), \quad (2.10)$$

Substituindo (2.10) em (2.9) e fazendo algumas manipulações matemáticas, como separar os termos que só possuem dependência de coordenadas nucleares dos que possuem dependência explícida

de coordenadas eletrônicas e paramétricas de coordenadas nucleares e assim dividindo toda equação por  $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\theta(\mathbf{R})$ , obtem-se:

$$-\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \frac{1}{\theta(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} = E, \quad (2.11)$$

Rearranjando a equação (2.11), obtemos:

$$-\frac{1}{\theta(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = \frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.12)$$

A igualdade torna-se verdadeira quando os dois lados da equação são uma constante que dependam de R. Definiremos essa constante como  $-\varepsilon(R)$ .

Desta forma, são obtidas duas equações desacopladas, que são:

$$-\frac{1}{\theta(\mathbf{R})} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})}{2M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E = -\varepsilon(R), \quad (2.13)$$

e

$$\frac{1}{2\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\varepsilon(R). \quad (2.14)$$

Multiplicando a equação (2.13) por  $\theta(\mathbf{R})$  e a equação (2.14) por  $-\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ , tem-se que:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})}{M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - E \right] \theta(\mathbf{R}) = -\varepsilon(R)\theta(\mathbf{R}), \quad (2.15)$$

e

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(R)\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}). \quad (2.16)$$

Rearranjando a equação (2.15), encontramos:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})}{M_A} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(R) \right] \theta(\mathbf{R}) = E\theta(\mathbf{R}), \quad (2.17)$$

onde chama-se a soma abaixo de "curva de energia potencial", curva que descreve como os núcleos se movem sob a ação de um campo produzido por elétrons.

$$V(R) = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \varepsilon(R). \quad (2.18)$$

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2 \theta(\mathbf{R})}{M_A} + V(R) \right] \theta(\mathbf{R}) = E\theta(\mathbf{R}). \quad (2.19)$$

Observando a equação (2.16), desacopla-se o movimento eletrônico do movimento nuclear utilizando a ABO, sendo esta equação definida como equação de Schrödinger eletrônica estacionária o seu conjunto de soluções fornece as energias eletrônicas para cada configuração nuclear. O evento extraordinário que devemos notar é o fato do conjunto de autovalores dados pela equação de Schrodinger eletrônica, ou seja, suas energias  $\varepsilon(R)$  serem usados para calcular a equação de autovalores nuclear (2.17), esta equação descreve os movimentos de rotação, vibração e translação.

## 2.2 Formas Analíticas

Na construção do trabalho foram utilizadas quatro funções analíticas para descrever a curva *ab initio* para o sistema  $He - \bar{H}$ , de tal forma que essas curvas descrevam um ajuste com o menor erro possível na obtenção das propriedades de interesse. As curvas são: *Bond Order* de grau 6, Rydberg generalizada de grau 6 e suas correspondentes formas deformadas de mesmo grau.

### 2.2.1 Polinômios em coordenadas Bond Order Generalizada

O conceito de ordem de ligação (BO) fora introduzido em estudos teóricos pelo químico Linus Pauling, ajustando esse conceito como um parâmetro para classificar a força de ligação de sistemas diatômicos, sendo então a ordem de ligação dessas estruturas representadas, como:

$$\eta_{AB} = e^{-\beta_{AB}(R-R_e)}\rho, \quad (2.20)$$

em que:

$$\rho = (R_{AB} - R_e). \quad (2.21)$$

A coordenada  $R_{AB}$  denota a distância entre o átomo A e B, com  $R_e$  sendo a distância de equilíbrio e  $\beta_{AB}$  um parâmetro que relaciona a força de interação entre os átomos da estrutura diatômica. Tomando essa definição quando a distância de equilíbrio é igual a separação entre os átomos, ou seja,  $R_{AB} = R_e$ , a ordem da ligação torna-se igual a unidade, assim  $\eta_{AB} = 1$ . Se separarmos os átomos que participam da ligação com uma distância que tenda ao infinito, a ordem da ligação tenderá a zero, caso os átomos se aproximem, a ordem da ligação irá aumentar até o limite estabelecido pela relação;  $e^{-\beta_{AB}(R-R_e)}\rho$ . Portanto as interações atômicas que são descritas pelo modelo *Bond Order* encontram-se em um intervalo que varia de zero até o valor limite de  $e^{-\beta_{AB}(R-R_e)}\rho$

A função de coordenadas *Bond Order* é definida como uma combinação linear de exponenciais, denotadas como:

$$V^{BO}(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^N c_j \eta_j \quad (2.22)$$

em que,  $c_j$  são os coeficientes do polinômio a serem ajustados e  $\eta_j = e^{-\beta(R-R_e)}$ , com  $R_e$  indicando a

separação interatômica que leva a uma condição de equilíbrio.

Adicionalmente, foi utilizada no ajuste da CEP a função analítica deformada das coordenadas BO deformadas (dBO) de grau 6, dada como:

$$V^{dBO}(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^6 c_i (\exp_d(-\beta\rho))^i, \quad (2.23)$$

em que

$$\exp_d(-\beta\rho) = [1 - d\beta\rho]^{\frac{1}{d}}. \quad (2.24)$$

A equação (2.24) representa a função d-exponencial, uma generalização da função exponencial convencional de acordo com a definição de Euler baseada na termo-estatística de Tsallis. No caso particular em que d aproxima-se de zero a função exponencial de Euler é recuperada. O polinômio *Bond Order* é de grau 6, e  $\rho = (R - R_e)$ ,  $c_i$ ,  $\beta$  e d são parâmetros ajustáveis.

## 2.2.2 Polinômios em coordenadas físicas de Rydberg

Neste trabalho utilizou-se para descrever uma CEP a função de Rydberg, que é denotada explicitamente na forma:

$$V^{Ryd}(\mathbf{R}) = -D_e \left[ 1 + \sum_{i=1}^6 c_i (R - R_e)^i \right] e^{-c_i(R - R_e)}. \quad (2.25)$$

O potencial (2.25) denota  $D_e$  como a energia de dissociação do um sistema diatômico,  $c_i$  são os coeficientes ajustáveis, R é denota a separação intermolecular e  $R_e$  é a separação de equilíbrio (comprimentos de ligação). A forma deformada deste potencial, a função d-Rydberg, é mostrada como:

$$V^{dRyd}(\mathbf{R}) = -D_e \left[ 1 + \sum_{i=1}^6 c_i (R - R_e)^i \right] [1 - dc_1(R - R_e)]^{\frac{1}{d}}. \quad (2.26)$$

Todos os parâmetros foram ajustados utilizando os métodos GSA [24], Gradiente Simples [28] e Levenberg Marquardt [22] [23].

## 2.3 Equação de Schrödinger Nuclear

Considerando o método utilizado para se resolver a parte nuclear da equação de Schrödinger em um sistema genérico como o representado pela Figura 2.2, em que  $M_1$  e  $M_2$  representam as massas nucleares em suas respectivas posições  $\mathbf{R}_1$   $\mathbf{R}_2$ , dado um referência fixa. Já  $\mathbf{R}_{12}$  denota a distância entre os núcleos 1 e 2.

Dentro do estudo do sistema denotado pela Figura 2.2, a solução da parte nuclear na equação de Schrödinger pode ser simplificada para resolução de sistemas diatômicos, pois pode-se transformar o problema de 3N variáveis para apenas uma variável independente, a distância internuclear. O estudo

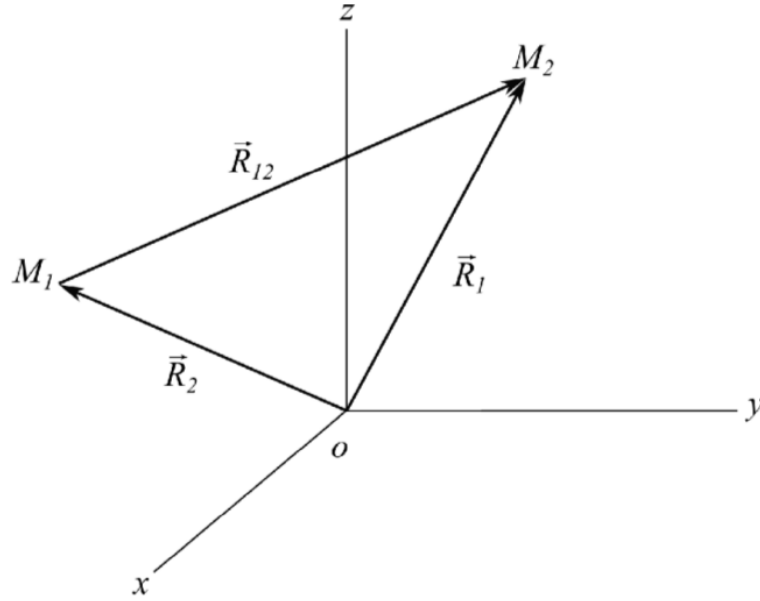


Figura 2.2: Núcleos que representam um sistema de coordenadas fixos.

realizado se dedica a descrever um sistema de dois corpos e o Hamiltoniano clássico desse sistema pode ser escrito como:

$$H = \frac{1}{2M_1} \mathbf{P}_1 \mathbf{P}_1 + \frac{1}{2M_2} \mathbf{P}_2 \mathbf{P}_2 + V(\mathbf{R}). \quad (2.27)$$

O operador acima descreve as energias cinéticas dos núcleos 1 e 2, respectivamente, e  $V(\mathbf{R})$  denota a interação dos dois núcleos. Buscando tornar o sistema com resolução mais simples, é possível escrever as energias cinéticas em termos da posição do centro de massa e a posição do núcleo 2 em relação ao núcleo 1, tal como:

$$\mathbf{R}_{\text{CM}} = \frac{M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2}{M_1 + M_2}, \quad (2.28)$$

e

$$\mathbf{R}_{12} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1. \quad (2.29)$$

Considerando a relação do momento linear, substituindo as relações (2.28) e (2.29) em (2.27) o operador Hamiltoniano clássico em função das coordenadas do centro de massa, e tomando as correspondências entre as variáveis que descrevem a dinâmica de um sistema na mecânica clássica e os operadores hermitianos na mecânica quântica a nova relação será representada por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2M} \nabla_{\text{CM}}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}_{12}). \quad (2.30)$$

Após realizadas um conjunto de operações, nota-se que surge naturalmente a massa reduzida do sistema formado por dois corpos ( $\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$ ) e obtemos à equação de Schrödinger nuclear em



função do centro de massa e da distância relativa entre os núcleos, de forma que pode-se definir.

$$\hat{H}_{CM} \equiv -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2,$$

$$\hat{H}_{int} \equiv -\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}).$$

O Hamiltoniano do centro de massa ( $\hat{H}_{CM}$ ) descreve o movimento de translação, enquanto que o Hamiltoniano de coordenadas internas ( $\hat{H}_{int}$ ) indica os movimentos de vibração e rotação no núcleo.

A equação de Schrödinger que leva em consideração os Hamiltonianos do centro de massa e dos movimentos de coordenadas internas é dada por:

$$[\hat{H}_{CM} + \hat{H}_{int}]\theta(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}) = E\theta(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}). \quad (2.31)$$

Assim, pela equação (2.31) pode-se notar claramente que essa equação é separável, e por esse argumento existe uma solução do tipo,  $\theta(\mathbf{R}_{CM}, \mathbf{R}) = \eta(\mathbf{R}_{CM})\varphi(\mathbf{R})$ . Com a utilização da separação de variáveis obtêm-se duas equações desacopladas:

$$\hat{H}_{CM}\eta(\mathbf{R}_{CM}) = -\frac{1}{2M} \nabla_{CM}^2 \eta(\mathbf{R}_{CM}) = E_{trans}\eta(\mathbf{R}_{CM}), \quad (2.32)$$

e

$$\hat{H}_{int}\varphi(\mathbf{R}) = \left[ -\frac{1}{2\mu} \nabla_{12}^2 + V(\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{R}) = E_{int}\varphi(\mathbf{R}). \quad (2.33)$$

A equação (2.33) é a equação de Schrödinger para uma partícula livre cujas soluções dependem das condições de contorno e descreve o movimento de translação do sistema diatômico regido pela posição do centro de massa. Supondo que este sistema não esteja sujeito a forças externas, pode-se considerar que  $E_{trans} = 0$ . Assim, a energia total será obtida exclusivamente pela equação (2.33) que descreve os movimentos de vibração e rotação. O potencial  $V(\mathbf{R})$  em (2.33) é dito de força central, isto é, depende apenas das distâncias entre as partículas interagentes de modo que é invariante à orientação espacial a qual o diátomo encontra-se, tendo portanto simetria esférica. A simetria do potencial indica que deve-se modificar o sistema de coordenadas do laplaciano  $\nabla_{12}^2$  para coordenadas esféricas, reescrevendo a equação (2.33), obtemos a seguinte equação:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\hat{L}^2}{R^2} - 2\mu V(\mathbf{R}) \right] \varphi(\mathbf{R}) = E_{int}\varphi(\mathbf{R}), \quad (2.34)$$

em que  $\hat{L}^2$  é o operador momento angular ao quadrado. Pela equação (2.34) pode-se observar que a vibração e a rotação estão desacopladas, de forma que podemos separar a função de onda em que a parte radial que está em função de  $(R)$  e outra parte, angular, que está em função de  $(\theta$  e  $\phi)$ . Logo, podemos escrever a função  $\varphi(\mathbf{R})$  como o produto de duas funções na forma:

$$\varphi(\mathbf{R}) = \psi(R)Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.35)$$

reconhecendo que,

$$\hat{L}^2 Y_J^m(\theta, \phi) = J(J+1) Y_J^m(\theta, \phi). \quad (2.36)$$

A função  $Y_J^m(\theta, \phi)$  na equação (2.36) denota os harmônicos esféricos, e a partir das equações (2.35) e (2.36), pode-se expressar a equação de Schrödinger nuclear unidimensional, como segue:

$$-\frac{1}{2\mu} \left[ \frac{d^2 \psi(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}^2} + \frac{2}{\mathbf{R}} \frac{d\mathbf{R}}{d\mathbf{R}} - \frac{J(J+1)\psi(\mathbf{R})}{\mathbf{R}^2} - 2\mu V(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}) \right] = E_{int} \psi(\mathbf{R}). \quad (2.37)$$

Buscando denotar uma simplificação para equação de Schrödinger nuclear unidimensional, faremos a seguinte substituição:  $F(\mathbf{R}) = \mathbf{R}\psi(\mathbf{R})$ , e finalmente chega-se a relação:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}^2} + \left[ \frac{J(J+1)}{2\mu\mathbf{R}^2} + V(\mathbf{R}) \right] F(\mathbf{R}) = E_{int} F(\mathbf{R}), \quad (2.38)$$

ou

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2 F(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}^2} + V_{ef}(\mathbf{R})F(\mathbf{R}) = E_{int} F(\mathbf{R}). \quad (2.39)$$

O potencial efetivo  $V_{ef}(\mathbf{R}) = \frac{J(J+1)}{2\mu\mathbf{R}^2} + V(\mathbf{R})$  formado pela curva de energia potencial unidimensional e da correção de distorção centrífuga determinada pelo estado rotacional. A equação (2.39) é a equação de Schrödinger nuclear radial na qual o sistema  $He - \bar{H}$  se reduziu e que deve ser resolvida para determinarmos completamente a função de onda nuclear. A equação (2.39) não possui solução analítica, logo, é necessário utilizar métodos de aproximação para denotar uma solução, e para propor soluções usaremos o método de Rayleigh-Ritz.

O método variacional de Rayleigh-Ritz é aplicado para determinar o valor esperado de observáveis físicas no contexto da mecânica quântica. Uma forma de caracterizar o método de maneira breve, é multiplicar a equação (2.38) por  $F^*(\mathbf{R})$  e integra-se em todo espaço acessível ao sistema aplicando as condições de contorno. Em seguida, aproximamos a função de onda exata  $F(\mathbf{R})$  por funções conhecidas, isto é, fazemos uma combinação linear de  $n$  funções de base conhecidas,  $f_i(\mathbf{R})$ :

$$F(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^n c_j f_j(\mathbf{R}), \quad (2.40)$$

sendo os  $c_j$  o conjunto de coeficientes da expansão a serem determinados. Com este procedimento troca-se o problema de se determinar quais funções  $F(\mathbf{R})$  satisfazem a equação diferencial de segunda ordem com coeficientes variáveis, equação (2.39), por um problema de encontrar um conjunto de coeficientes  $c_j$ , que denota a resolução de um problema algébrico. A partir desse método pode-se resolver o problema transformando a (2.39) por uma equação matricial, tal que:

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{E}\mathbf{S}\mathbf{c}. \quad (2.41)$$

A equação (2.41) descreve a matriz Hamiltoniana  $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}$ , sendo formada pelas matrizes de energia cinética e potencial,  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição ou *overlap*,  $\mathbf{E}$  denota a matriz diagonal dos

autovalores e  $c$  e matriz coluna dos coeficientes. Os elementos destas matrizes são dados por:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{df_i^*(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} \frac{df_i(\mathbf{R})}{d\mathbf{R}} d\mathbf{R}, \quad (2.42)$$

$$V_{ij} = \int_0^\infty f_i^*(\mathbf{R}) V_{ef}(\mathbf{R}) f_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (2.43)$$

e

$$S_{ij} = \int_0^\infty f_i^*(\mathbf{R})(\mathbf{R}) f_i(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \quad (2.44)$$

Neste trabalho, cada elemento de  $\mathbf{H}$  será numericamente avaliado através do Método da Representação da Variável Discreta (DVR). Utilizando-se funções de bases ortonormais de modo que  $\mathbf{S} = \mathbf{I}$ , será a matriz identidade, isto é  $S_{ij} = \delta_{ij}$ .

## 2.4 Método da Representação da Variável Discreta

O método DVR, que teve como um de seus pioneiros Light *et al* [29], se apresenta como uma ferramenta extremamente poderosa para resolver problemas quânticos tanto para estados estacionários como para estados dependentes do tempo. Neste trabalho, o método DVR foi aplicado na obtenção dos autovalores e autofunções da equação de Schrödinger radial satisfazendo o princípio variacional. O método DVR é baseado na expansão da função de onda em um conjunto de bases ortonormais  $\phi_i(\mathbf{R}_i)$ ;  $i = 1, 2, \dots, N$  e a utilização de regras de quadraturas gaussianas para computar as integrais envolvidas [30]. Estas funções de base tem a seguinte propriedade:

$$\phi_j(\mathbf{R}_k) = \delta_{jk}(j, k = 1, 2, \dots, n), \quad (2.45)$$

As funções de base contínuas são indexadas em valores discretos das variáveis em um grade de pontos no espaço com coordenadas  $R_k$  (quadratura gaussiana). Sendo que  $R_k$  representa os pontos da quadratura gaussiana em que as funções de base serão avaliadas. Caso seja expandida a solução  $F(\mathbf{R}_i)$  como uma combinação de funções de base  $\phi_i(\mathbf{R})$ , logo:

$$F(\mathbf{R}) \approx \sum_{j=1}^N c_j \phi_j(\mathbf{R}), \quad (2.46)$$

onde  $c_j$  são os coeficientes da expansão a serem determinados, e as funções representam a discretização da variável  $\mathbf{R}$ .

Portanto as funções discretizadas são obtidas a partir de um conjunto de funções contínuas primitivas, que são conhecidas, associando a estas uma quadratura gaussiana.

Pode-se escrever  $\phi_j(\mathbf{R})$  como a projeção de  $\phi_j$  sobre  $\mathbf{R}$  na notação de Dirac:

$$\phi_j(\mathbf{R}) = \langle \mathbf{R} | \phi_j \rangle, \quad (2.47)$$

inserindo a relação de completude, dada por:

$$\sum_{i=1}^n |i\rangle\langle i| = 1, \quad (2.48)$$

na equação (2.47), obtêm-se:

$$\phi_j(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n \langle R|f_i\rangle \langle f_i|\phi_j\rangle, \quad (2.49)$$

As integrais dos elementos da matriz  $\langle f_i|\phi_j\rangle$  podem ser calculadas utilizando quadraturas gaussianas,

$$\langle f_i|\phi_j\rangle \approx \sum_{k=1}^n w_k f_i^*(\mathbf{R}_k) \phi_j(\mathbf{R}_k), \quad (2.50)$$

em que  $w_k$  são os pesos associados ao ponto  $\mathbf{R}_k$  na malha de quadraturas. Substituindo (2.50) em (2.49), obtêm-se:

$$\phi_j(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n f_i(\mathbf{R}) w_k f_i^*(\mathbf{R}_k) \phi_j(\mathbf{R}_k). \quad (2.51)$$

Como as funções de base  $\phi_j(\mathbf{R}_k)$  são ortogonais, então:

$$\phi_j(\mathbf{R}) = w_j \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_k) f_i^*(\mathbf{R}_k), \quad (2.52)$$

Assim, escolhendo um ponto  $\mathbf{R}_j$  qualquer dentro da malha das quadraturas, teremos que:

$$\phi_j(\mathbf{R}_j) = w_j \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_k) f_i^*(\mathbf{R}_k), \quad (2.53)$$

Considerando que as funções de base escolhidas estão normalizadas podemos afirmar que:

$$\sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_j) f_i^*(\mathbf{R}_j) = 1, \quad (2.54)$$

de modo que o peso associado à cada ponto da quadratura é:

$$w_j = \frac{1}{\sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_j) f_i^*(\mathbf{R}_j)}. \quad (2.55)$$

No entanto, as funções de base não estão normalizadas e, portanto, será necessário normalizá-las, expressando a seguinte substituição, por:

$$\bar{\phi}_j(\mathbf{R}) = \lambda_j \phi_j(\mathbf{R}), \quad (2.56)$$

em que  $\lambda_j$  é a constante de normalização de modo que  $\langle \bar{\phi}_j|\bar{\phi}_j\rangle = 1$ , ou melhor,  $\lambda_j^2 \langle \phi_j|\phi_j\rangle = 1$ . Utilizando as quadraturas gaussianas com a condição de normalização, teremos:

$$\lambda_j^2 \sum_{i=1}^n w_k \phi_j^*(\mathbf{R}_k) \phi_j(\mathbf{R}_k) = 1. \quad (2.57)$$

De acordo com a equação (2.45) as funções primitivas são ortonormais, assim poderemos considerar que (2.57) será:

$$\lambda_j^2 w_j = 1, \quad (2.58)$$

ou

$$\lambda_j = \frac{1}{w_j^{\frac{1}{2}}}. \quad (2.59)$$

Substituindo a constante de normalização, equação (2.59) conjuntamente com a equação (2.52) na equação (2.56), obteremos a função de base discreta e normalizada  $\bar{\phi}_j(\mathbf{R})$ :

$$\bar{\phi}_j(\mathbf{R}_j) = w_j^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^n f_i(\mathbf{R}_k) f_i^*(\mathbf{R}_k), \quad (2.60)$$

Desta maneira o conjunto que descreve a solução da equação de Schrödinger na equação (2.46) utilizando as funções de bases discretizadas (2.60) é denotado como:

$$F(\mathbf{R}) \approx \sum_{j=1}^n c_j \bar{\phi}_j(\mathbf{R}_j), \quad (2.61)$$

Substituindo (2.61) em (2.43), e utilizando os conceitos de quadratura gaussiana, teremos a seguinte equação:

$$V_{ij} = \sum_{k=1}^n \phi_i^*(\mathbf{R}_k) V_{ef}(\mathbf{R}_k) \phi_j^*(\mathbf{R}_k) w_k, \quad (2.62)$$

onde  $\phi_j^*(\mathbf{R}_k) = \delta_{jk}$ . Portanto a matriz energia potencial  $\mathbf{V}$  torna-se diagonal sendo este resultado uma das principais características do método DVR. Sendo então  $\mathbf{R}_k$  os pontos da quadratura gaussianan que são os valores esperados da matriz composta pelos elementos:

$$R_{ij} = \langle f_i | \hat{R} | \phi_j \rangle. \quad (2.63)$$

A matriz energia cinética  $\mathbf{T}$  pode ser calculada através de quadraturas gaussianas com um conjunto de pontos igualmente espaçados, tomando esses pontos pertencentes a um certo intervalo  $[a,b]$ , teremos que:

$$R_i = a + \frac{b-a}{N} i, \quad (2.64)$$

onde  $i = 1, 2, 3, \dots, N-1$ . Utilizando como funções de base as autofunções da partícula em uma caixa [31], teremos como elementos da matriz energia cinética:

$$T_{ij} = \sum_{n=1}^{N-1} \langle R_i | \hat{T} | f_n \rangle \langle f_n | R_i \rangle. \quad (2.65)$$

Considerando a soma analítica sobre todos os índices  $n$ , os elementos serão:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{1}{\sin^2 \left[ \frac{\pi(j-k)}{2N} \right]} - \frac{1}{\sin^2 \left[ \frac{\pi(j+k)}{2N} \right]} \right), \quad (2.66)$$

para  $i \neq j$ , e:

$$T_{ij} = \frac{1}{2\mu} \frac{1}{(b-a)^2} \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{2N^2}{3} - \frac{1}{\sin^2 \left[ \frac{\pi i}{N} \right]} \right), \quad (2.67)$$

para  $i = j$ . Portanto o DVR diagonaliza o potencial da matriz hamiltoniana, e permite que os elementos da matriz de energia cinética sejam obtidos analiticamente por expressões simples dadas pelas equações (2.66) e (2.67).

## 2.5 Propriedades Espectroscópicas Rovibracionais

Vimos anteriormente que a equação de Schrödinger é separada em uma parte eletrônica e outra nuclear por meio da aproximação de Born-Oppenheimer e que esta última pode ser largamente simplificada para sistemas diatômicos. Nesta simplificação conseguimos desacoplar o movimento translacional regido pelo centro de massa, dos movimentos internos. Os movimentos internos, por sua vez, são descritos pela vibração e rotação do sistema de dois corpos. Usualmente utilizam-se duas aproximações para tratar estes movimentos, são elas: aproximação do oscilador harmônico para vibrações, e aproximação do rotor rígido para rotações. Experimentalmente estas aproximações justificam-se ao observar que o espectro rotacional encontra-se em geral na região de micro-ondas e o espectro vibracional na região do infravermelho [32].

### 2.5.1 Espectro Rotacional

A rotação de sistemas diatômicos pode ser aproximada por um sistema ideal denominado rotor rígido, a qual assume que a revolução de uma molécula de massa reduzida  $\mu$  ocorre com uma separação internuclear fixa igual à distância de equilíbrio  $R_e$ . Quando se resolve a equação de Schrödinger para um rotor rígido as energias permitidas nesse tipo de sistema são denotadas da seguinte forma:

$$E_J = \hbar^2 \frac{J(J+1)}{2I}, \quad (2.68)$$

em que,  $J = 0, 1, 2, \dots, p$  e  $I = \mu R_e^2$  é o momento de inércia do sistema denotado. A diferença de energia entre dois níveis rotacionais é dada por:

$$\Delta E = E_{J+1} - E_J, \quad (2.69)$$

ou

$$\Delta E = \frac{h^2}{4\pi^2 I} (J + 1). \quad (2.70)$$

Levando em conta os termos de frequência, através da condição de frequência de Bohr  $\Delta E = h\nu$ , teremos:

$$\nu = 2B(J + 1), \quad (2.71)$$

em que  $B = h/8\pi^2 I$  é a constante rotacional característica do sistema em estudo. De acordo com a equação (2.71) nota-se que o modelo de um rotor rígido para sistemas diatômicos prevê que o espectro rotacional consiste em uma série de linhas igualmente espaçadas com separações  $2B \text{ cm}^{-1}$  [33]. Contudo, em sistemas caracterizados por serem diatômicos não são verdadeiramente um rotor rígido devido vibrações simultâneas, ainda que de pequena amplitude. Consequentemente o espaçamento das linhas espectrais de rotação não serão exatamente constantes.

## 2.5.2 Espectro Vibracional

O modelo vibracional de um sistema diatômico poderá ser aproximado pelo modelo do oscilador harmônico quântico. As soluções permitidas das equação de Schrödinger para o oscilador harmônico são restringidas a valores discretos dados por:

$$E_v = hc \left( v + \frac{1}{2} \right) \omega_e, \quad (2.72)$$

em que  $v = 0, 1, 2, 3, \dots, p$  e  $\omega_e$  é a frequência vibracional fundamental. A diferença de energia entre dois níveis adjacentes é dada como:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v, \quad (2.73)$$

ou

$$\Delta E = hc\omega_e. \quad (2.74)$$

Como os sucessivos estados de energia do oscilador harmônico são separados pela mesma energia, este modelo prediz que o espectro vibracional consiste em apenas uma linha espectral cuja frequência é dada por  $\omega_e$ . Esta aproximação só é válida nos estados vibracionais mais baixos, pois para distâncias internucleares fora da separação de equilíbrio, o espaçamento entre os níveis se aproxima cada vez mais devido à anarmonicidade da curva de energia potencial.

O potencial de Morse pode ser aplicado para descrever tanto a parte harmônica quanto a parte anarmônica de uma CEP (curva de energia potencial). O potencial de Morse é definido na forma abaixo:

$$V_m(R) = D_e(1 - e^{-\zeta(R-R_e)})^2, \quad (2.75)$$

em que  $D_e$  denota a energia de dissociação e  $\zeta$  determina se o potencial é de curto ou de longo alcance. Fazendo uma expansão em série de Taylor, o termo exponencial da equação (2.75) em torno de  $R = R_e$  e utilizando uma aproximação em primeira ordem, obtemos:

$$V_m(R) = D_e\zeta^2(R - R_e)^2. \quad (2.76)$$

Utilizando esse potencial na equação de Schrödinger para o oscilador harmônico, obteremos os seguintes autovalores em  $cm^{-1}$ :

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\omega_e\chi_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3\omega_e\gamma_e + \dots \quad (2.77)$$

em que  $\omega_e\chi_e$  e  $\omega_e\gamma_e$  são denotadas de constantes anarmônicas de vibração do sistema diatômico. Com essa correção o espaçamento entre os níveis diminui quando os estados vibracionais estão mais elevados. Para estados vibracionais próximos da distância de equilíbrio, o espaçamento é muito próximo aos descritos pela equação (2.74), já que as correções anarmônicas são pequenas se comparadas à  $\omega_e$ .

### 2.5.3 Espectro Rovibracional

As aproximações descritas pelo oscilador harmônico quântico e rotor rígido, permitem tratar o problema dos movimentos internos separadamente. No entanto, os movimentos vibracionais e rotacionais não ocorrem de maneira independente, dando origem a uma estrutura fina nas bandas vibracionais.

Se os movimentos estão acoplados uma maneira mais simples para estudar o espectro rovibracional seria utilizar o modelo do oscilador harmônico conjuntamente com o modelo do rotor rígido, considerando que o hamiltoniano do sistema diatômico é composto pelas duas contribuições, ou seja:

$$\hat{H}_{rov} = \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (2.78)$$

Pela equação (2.78), tem-se que os autovalores descritos pelo hamiltoniano rovibracional são a soma dos autovalores individuais de cada hamiltoniano separado, o que pode-se denotar como:

$$E_{rov}(v, J) = \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega_e + J(J + 1)B_e, \quad (2.79)$$

em que  $B_e = \hbar^2/2hcI_e$  é a constante rotacional de equilíbrio. O acoplamento rovibracional surge quando o sistema encontra-se em rotação, porém a distância internuclear  $R - R_e$  sofre flutuações que dependem da função de onda vibracional e do número quântico  $v$ . Portanto  $B_e$  possui uma dependência de  $v$  que pode ser expressa como uma perturbação, que quando expandida em torno de  $(v + \frac{1}{2})$ , obtemos:

$$B_v = B_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)\alpha_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2\gamma_e + \dots \quad (2.80)$$



em que  $B_v$  é a correção vibracional da constante rotacional,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$  são denominadas constantes de acoplamento rovibracionais [34].

A energia rovibracional de um determinado nível  $(v, J)$ , deve levar em consideração todas as contribuições vibracionais (harmônicas e anarmônicas) e rotacionais (rígidas e não rígida). A nova relação que deve ser escrita para expressar todas as contribuições, é dada como:

$$E_{v,J} = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e \chi_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 \omega_e \gamma_e + \dots \\ + \left[ B_e - \left(v + \frac{1}{2}\right) \alpha_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \gamma_e + \dots \right] J(J+1) + \dots \quad (2.81)$$

Nesta dissertação, as constantes espectroscópicas foram calculadas combinando as energias rovibracionais  $E_{v,J}$  obtidas a partir da solução da equação de Schrödinger nuclear com a equação (2.81). Desta combinação, é obtido um sistema de equações fechadas para constantes espectroscópicas, tal como:

$$\omega_e = \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e \chi_e = \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\ \omega_e \gamma_e = \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \quad (2.82) \\ \alpha_e = \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\alpha_e] \\ \gamma_e = \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e \chi_e - 9\omega_e \gamma_e]$$

## Capítulo 3

# Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados das propriedades dinâmicas do sistema  $He - \bar{H}$ , cujas energias leptônicas (elétron e pósitron) foram obtidas por Strasburger e Chojnacki [13]. Os autores calcularam um conjunto de energias leptônicas para diferentes distâncias internucleares para interação  $He - \bar{H}$  utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer. Esse trabalho os autores utilizaram como função de onda para partículas leves uma combinação linear de funções gaussianas explicitamente correlacionadas como uma aproximação, baseando-se em resultados muito precisos para matéria ordinária [15] e sistemas positrônicos [16]. No trabalho de Strasburger e Chojnacki foi calculada variacionalmente a CEP, para o sistema  $He - \bar{H}$  cuja distância de equilíbrio é  $r_e = 3,63 a_0$ . Na Figura 1.2 foi apresentada a CEP obtida pelos autores mostrando um barreira na região repulsiva da CEP. Segundo os autores, este máximo poderia ser explicado pela leve predominância da repulsão eletrostática entre o átomo e o anti-átomo perante às forças atrativas. Em [13] Strasburger *et al* chamou a atenção para a possibilidade de existir um estado fracamente ligado na região próxima a  $3.64 a_0$  e que se trata de um estado excitado para este sistema e que a relaxação seria suprimida pela barreira na CEP. Consequentemente, esta barreira diminuiria a taxa de aniquilação elétron-pósitron de modo que este sistema pode apresentar um tempo de vida relativamente longo para ser detectado. De fato, esta possibilidade pode ser bem razoável quando se observa que nos experimentos de geração e aprisionamento de antihidrogênio ( $\bar{H}$ ), estes estão imersos em um ambiente de hélio líquido ultraresfriado e que um fator limitante ao tempo de vida dos anti-átomos está nas colisões com gases formados por átomos usuais, como o hélio.

O interesse deste trabalho é investigar as propriedades dinâmicas do sistema  $He - \bar{H}$ , na região da CEP que viabiliza a existência de um possível estado ligado. Para isto, construímos o potencial efetivo da equação de Schrödinger nuclear (2.39) ajustando a CEP *ab initio* de Strasburger *et al* utilizando quatro diferentes formas analíticas: *Bond Order* (BO), *d-Bond Order* (dBO), *Rydberg* (Ryd) e *d-Rydberg* (dRyd), todas de grau 6. Utilizou-se os métodos híbridos Gradiente Simplex, Levenberg-Marquardt e Generalized Simulated Annealing(GSA) para otimizar os parâmetros das funções analíticas que estão apresentados na Tabela 3.1.

A Tabela 3.1 denota os parâmetros otimizados para todas as CEPs estudadas na descrição do

sistema  $He - \bar{H}$  com as funções Ryd6, dRyd6, BO6 e dBO6. A energia de dissociação é dada em hartree e a distância de equilíbrio está em raio de bohr, sendo fixadas durante o ajuste.

| Parâmetro          | Ryd6           | dRyd6          | BO6            | d BO6          |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $c_1$              | 1,35368229139  | 1,37670088028  | -0,00001398638 | -0,00001505650 |
| $c_2$              | 0,04565093283  | 0,04408291422  | -0,00030104351 | -0,00027751898 |
| $c_3$              | -0,12709317804 | -0,17496657245 | -0,00032035899 | -0,00032896780 |
| $c_4$              | 0,08092572727  | -0,07207727995 | -0,00239882674 | -0,00247810377 |
| $c_5$              | -0,02012956946 | -0,01196629764 | 0,00375015419  | 0,00384528336  |
| $c_6$              | 0,00234744919  | 0,00091727254  | -0,00136293628 | -0,00129271720 |
| $d$                | -              | -0,03955416611 | -              | -0,00567959078 |
| $\beta(a_0)$       | -              | -              | 0,40515218323  | 0,40323792316  |
| $D_e$              |                | 0,0005493      |                |                |
| $R_e(a_a)$         |                | 3,63           |                |                |
| $\chi^2(10^{-12})$ | 3,0365         | 1,4686         | 1,4590         | 1,4556         |

Tabela 3.1: Tabela de parâmetros otimizados para todas as CEPs do sistema  $He - \bar{H}$ .

As figuras de 3.1-3.4 mostram as curvas ajustadas com os parâmetros otimizados na Tabela 3.1. Nessas figuras são demonstrados os erros ponto-a-ponto.

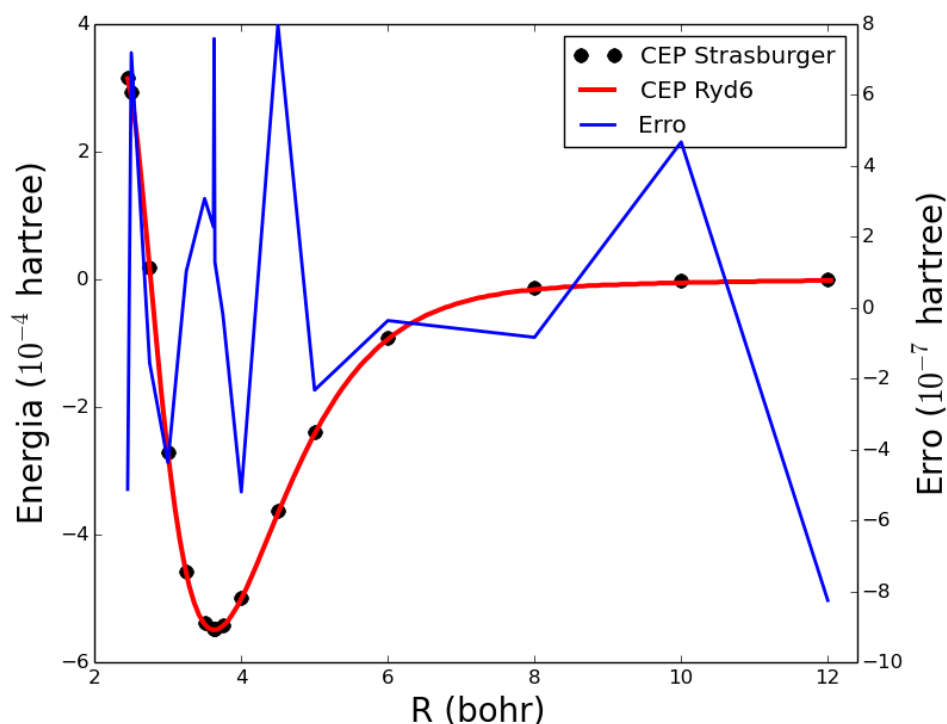


Figura 3.1: Comparação entre CEP obtida por Strasburger *et al* e CEP Ryd6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste.

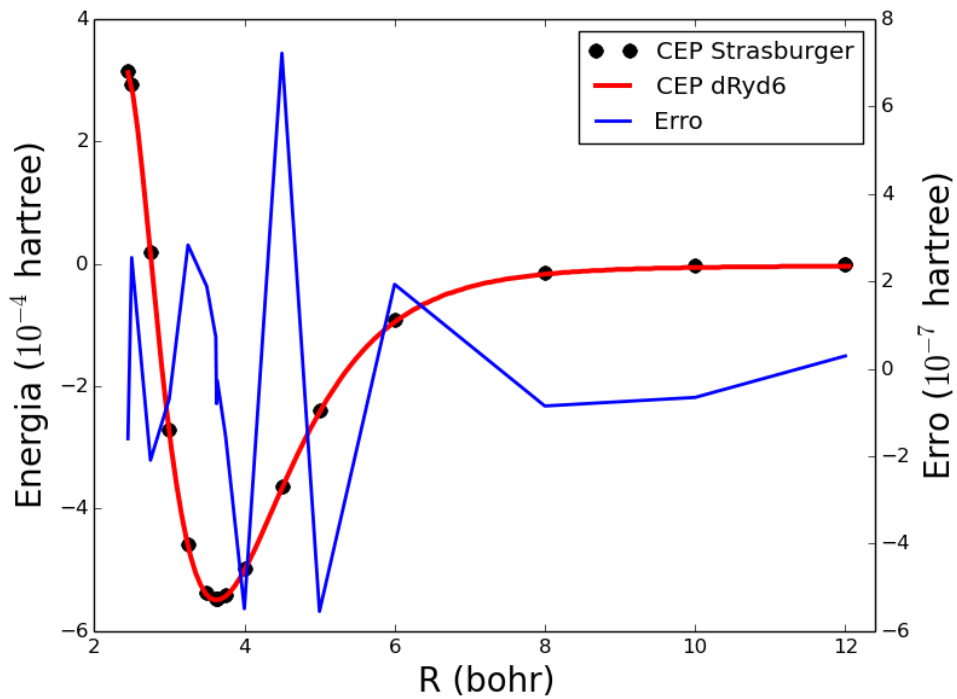


Figura 3.2: Comparação entre CEP obtida por Strasburger *et al* e CEP dRyd6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste.

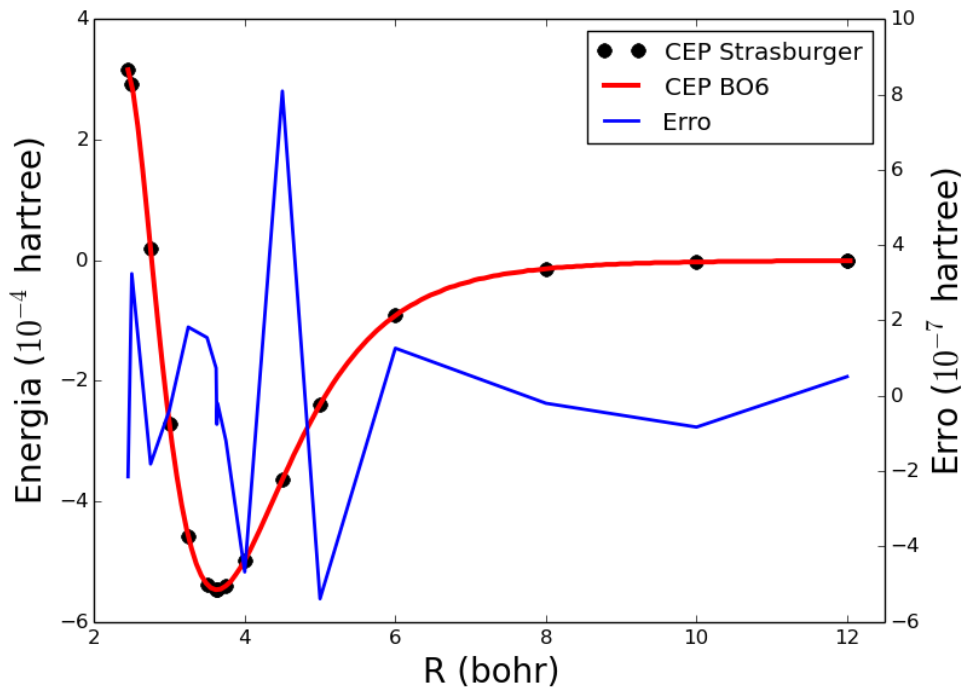


Figura 3.3: Comparação entre CEP obtida por Strasburger *et al* e CEP BO6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste.

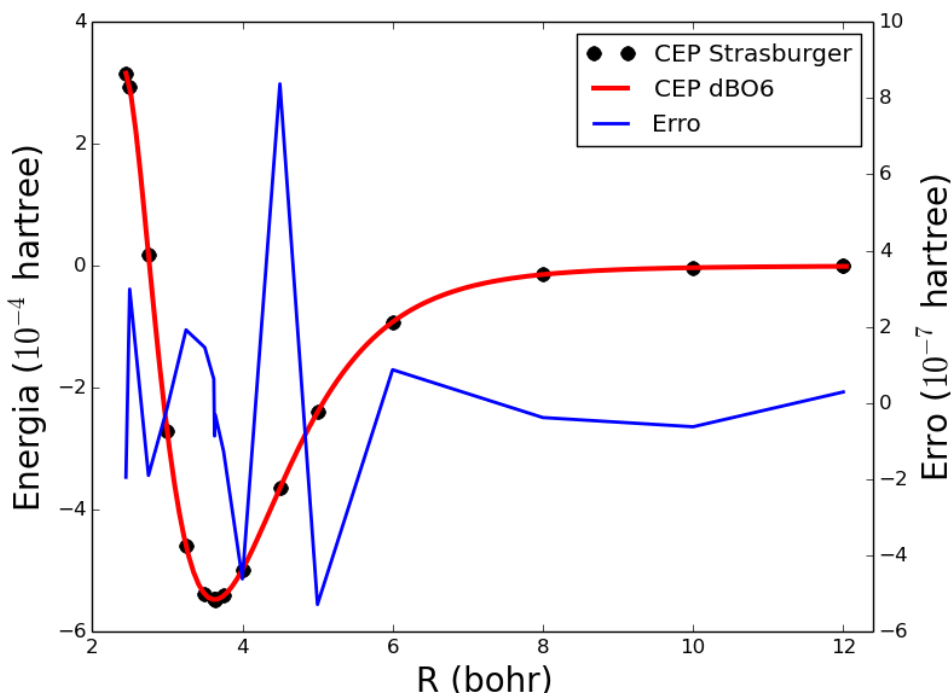


Figura 3.4: Comparação entre CEP obtida por Strasburger *et al* e CEP dBO6, juntamente com erro ponto-a-ponto do ajuste.

As CEPs ajustadas pelos parâmetros otimizados na Tabela 3.1 são comparadas aos pontos *ab initio* de Strasburger *et al* (SCEP) nas Figuras 3.1-3.4, para os potenciais Ryd6, dRyd6, BO6 e dBO6 respectivamente. Analizando todas as figuras bem como a Tabela 3.1 nota-se que o erro  $\chi^2$  para qualquer uma das formas analíticas é da ordem de  $10^{-7}$  Hartree, indicando uma boa concordância entre a CEP ajustada e a calculada por Strasburger *et al*. Pelas Figuras apresentadas, os desvios que indicam os máximos e mínimos encontrados para as energias *ab initio* e as energias ajustadas foram de  $8,37 \times 10^{-7}$  ( $8,63 \times 10^{-4}$ ) Hartree para dBO6. Enquanto os desvios para BO6, dRyd6 e Ryd6 foram:  $8,09 \times 10^{-7}$  ( $2,00 \times 10^{-8}$ ),  $7,21 \times 10^{-7}$  ( $2,69 \times 10^{-8}$ ) e  $8,25 \times 10^{-7}$  ( $2,05 \times 10^{-8}$ ) Hartree, respectivamente.

Todos os ajustes aqui apresentados forneceram uma excelente descrição para as curvas de energia potencial que buscam denotar a interação do sistema  $He - \bar{H}$ , pois os desvios estão abaixo do erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol ou 0,0015 Hartree) em todas as regiões da CEP calculada tanto nas zonas harmônicas quanto nas zonas anarmônicas (assintótica, atrativa e repulsiva). Por uma análise mais sofisticada observa-se que os ajustes que envolvem as funções deformadas (dRyd6 e dBO6) foram ligeiramente superiores. Podemos justificar esse fato comparando a soma dos  $c_j$  para as formas das funções dBO6 e BO6, já que a soma desses coeficientes deve ser igual à dissociação  $D_e = 5,493 \times 10^{-4}$  Hartree, e os resultados foram de  $D_e = 5,47081 \times 10^{-4}$  para dBO6 e  $D_e = 6,45998 \times 10^{-4}$  Hartree para BO6. Os resultados ligeiramente melhores são atribuídos à flexibilidade da função d-exponencial que apresenta a inserção do parâmetro  $d$  nos ajustes. Estas funções deformadas são mais deslocadas do que a função exponencial convencional, e no limite  $d \rightarrow 0$ , as funções deformadas dRyd6 e dBO6 serão equivalentes as funções usuais Ryd6 e BO6. Note que na Tabela 3.1 que o

parâmetro  $d$  das funções deformadas dRyd6 e dBO6 são razoavelmente pequenos:  $-0.03955416611$  e  $-0.00567959078$ , respectivamente. Contudo as funções deformadas são extremamente sensíveis ao parâmetro  $d$ .

As constantes espectroscópicas rovibracionais obtidas através das soluções da Equação de Schrödinger nuclear, via Eq.(2.79) serão apresentadas na Tabela 3.2 para todas as formas analíticas estudadas. Para calcular estas constantes utilizou-se a massa do anti-hidrogênio como sendo igual à massa do hidrogênio comum, com o intuito de se determinar a massa reduzida  $\mu$  do sistema  $He - \bar{H}$ . Os valores dessas massas foram de 4,00386 a.m.u para o átomo de hélio e 1,008132 a.m.u para o anti-hidrogênio, retirados da referência [34].

Tabela 3.2: Constantes espectroscópicas rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$  calculadas usando Eq.(79) através do método DVR. Todos os valores estão apresentados em  $cm^{-1}$ .

| Potencial | $\omega_e$ | $\omega_e\chi_e$ | $\omega_e\gamma_e$ | $\alpha_e$ | $\gamma_e$ | $B_e$ |
|-----------|------------|------------------|--------------------|------------|------------|-------|
| Ryd6      | 105,77     | 36,16            | 6,12               | 10,68      | 2,87       | 5,674 |
| dRyd6     | 105,51     | 36,05            | 6,11               | 10,65      | 2,86       | 5,674 |
| BO6       | 107,70     | 37,00            | 6,24               | 10,62      | 2,85       | 5,674 |
| dBO6      | 106,63     | 36,54            | 6,18               | 10,67      | 2,87       | 5,674 |

Na Tabela 3.2 podemos observar que os valores obtidos para as constantes  $\omega_e$ ,  $\omega_e\chi_e$ ,  $\omega_e\gamma_e$ ,  $\alpha_e$  e  $\gamma_e$ , estão relativamente próximas para todas as funções analíticas empregadas neste estudo.

Devido ao fato da energia de dissociação e a distância de equilíbrio serem fixadas nos potenciais Rydberg e Rydberg deformada, seus ajustes expressaram valores ligeiramente melhores que os resultados obtidos usando BO6, pois este potencial apresenta o valor da energia de dissociação como um parâmetro que não pode ser fixado, assim, apresenta valores numéricos relativamente maiores para frequência fundamental  $\omega_e$  e para primeira correção anarmônica  $\omega_e\chi_e$ . Devido a fraca interação do sistema  $He - \bar{H}$ , sua CEP tem um aspecto "raso", no sentido de que as correções anarmônicas correspondem a uma fração considerável sobre a aproximação harmônica. Notemos, por exemplo, que os valores de  $\omega_e\chi_e$  e  $\omega_e\gamma_e$  calculados usando a função Ryd6 correspondem a valores ditos altos quando comparados a sistemas que são considerados ligados, nos quais essas constantes são muito menores que estes valores aqui apresentados. O valor de  $B_e$  foi obtido usando a equação (2.71) e substituindo a massa reduzida e a distância de equilíbrio do par  $He - \bar{H}$ .

Na Tabela 3.3 estão listadas o conjunto de energias rovibracionais obtidas através da solução da equação de Schrödinger nuclear com o número quântico vibracional ( $v$ ) variando de 0 a 4, e o número quântico rotacional  $J$  variando entre 0 e 3. Pode-se verificar pela Tabela 3.3 que, independentemente da forma analítica empregada, apenas um nível vibracional, o estado fundamental ( $v = 0$ ), e dois níveis rotacionais  $J = 0, 1$  encontram-se abaixo do limite de dissociação  $D_e = 120,03 cm^{-1}$ . Esse fato indica que o sistema  $He - \bar{H}$  é formado por uma interação de van der Waals.

Bem como as constantes espectroscópicas descritas na Tabela 3.2, os níveis rovibracionais calculados forneceram valores próximos independentemente da função analítica utilizada. Embora o sistema intermolecular hélio-hidrogênio apresente um potencial repulsivo em todas as regiões do seu estado

Tabela 3.3: Níveis de energias rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$  (em  $cm^{-1}$ ) obtidos da solução da equação de Schrödinger nuclear pelo método DVR para os potenciais Ryd6, d-Ryd6, BO6 e dBO6.

| $v$ | $J$ | Ryd6   | dRyd6  | BO6    | dBO6   |
|-----|-----|--------|--------|--------|--------|
| 0   |     | 77,83  | 77,93  | 77,09  | 77,50  |
| 1   |     | 131,18 | 131,20 | 131,08 | 131,12 |
| 2   | 0   | 167,34 | 167,36 | 167,23 | 167,27 |
| 3   |     | 223,06 | 223,10 | 222,99 | 222,96 |
| 4   |     | 296,09 | 296,12 | 296,06 | 295,98 |
| 0   |     | 93,74  | 93,85  | 92,98  | 93,44  |
| 1   |     | 137,23 | 137,27 | 137,14 | 137,19 |
| 2   | 1   | 175,01 | 175,03 | 174,87 | 174,92 |
| 3   |     | 231,51 | 231,55 | 231,42 | 231,41 |
| 4   |     | 305,04 | 305,07 | 305,00 | 304,93 |
| 0   |     | 122,29 | 122,34 | 121,55 | 122,81 |
| 1   |     | 149,28 | 149,35 | 149,16 | 149,25 |
| 2   | 2   | 190,61 | 190,61 | 190,41 | 190,48 |
| 3   |     | 248,66 | 248,70 | 248,54 | 248,55 |
| 4   |     | 323,17 | 323,21 | 323,11 | 323,04 |
| 0   |     | 151,79 | 151,82 | 151,48 | 151,71 |
| 1   |     | 172,28 | 172,36 | 171,83 | 172,18 |
| 2   | 3   | 214,97 | 214,98 | 214,64 | 214,81 |
| 3   |     | 274,94 | 274,98 | 274,74 | 274,81 |
| 4   |     | 350,83 | 350,87 | 350,72 | 350,70 |

fundamental, já foram reportados na literatura estados excitados ligados. De acordo com o teorema CPT, todas as propriedades da antimatéria devem ser iguais à matéria usual correspondente. Podemos, pois, apresentar a ideia de que se para matéria usual o sistema  $He - H$  encontra-se ligado em seus estados excitados, então o sistema  $He - \bar{H}$  também pode estar ligado em algum estado excitado.

No trabalho de Jonsell *et al* [17], os autores realizaram um estudo sobre o processo colisional entre  $He - \bar{H}$  partindo da CEP de Strasburger e Chojnacki. Levaram em conta os estados fracamente ligados com tempo de vida relativamente longo, cuja amplitude encontra-se quase que totalmente dentro do poço, próximo de  $2,42 a_0$ . Verificaram então que para número quânticos rotacionais  $J \leq 3$ , o sistema  $He - \bar{H}$  suporta estados ligados. Os resultados apresentados na Tabela 3.3 denotam níveis rovibracionais ligados nos casos em que  $v = 0$  e  $J = 0$  e assim concordam com dados apresentados por Jonsell *et al*. A título de comparação, as energias obtidas neste trabalho através do método DVR e os níveis obtidos por Jonsell *et al* foram:  $3,5221 \times 10^{-4}$  hartree e  $3,043 \times 10^{-4}$  hartree para  $J = 0$  respectivamente. Uma diferença significativa aparece quando é considerado  $J = 3$ , em nosso trabalho obtemos  $6,92 \times 10^{-4}$  que esta fora do limite da ligação e  $5,39 \times 10^{-4}$  Hartree que está abaixo da energia de dissociação.

As figuras de 3.5-3.8 mostram os níveis de energias rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$ .

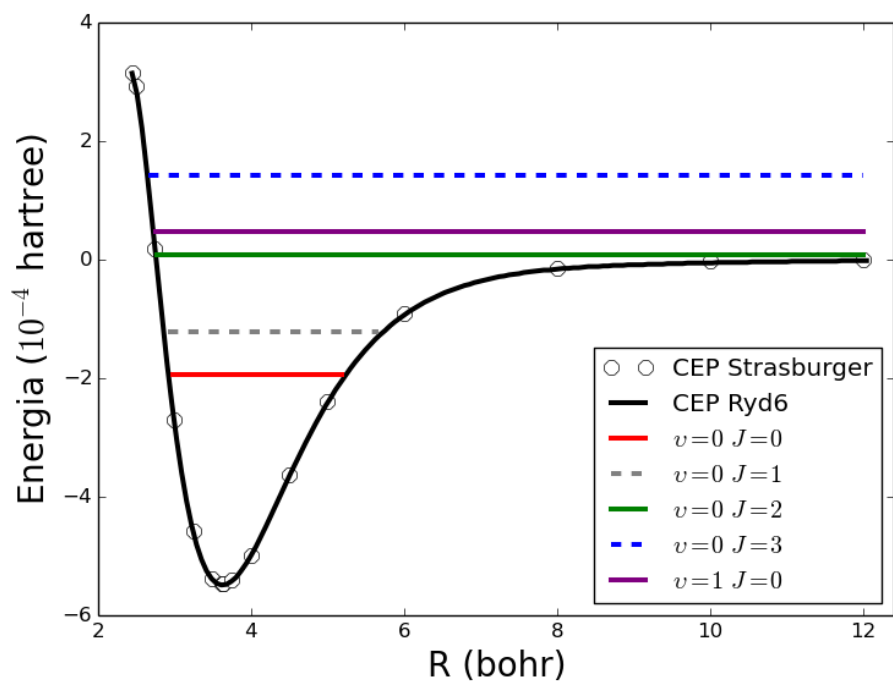


Figura 3.5: Níveis de Energia Rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$  com a forma analítica Ryd6.

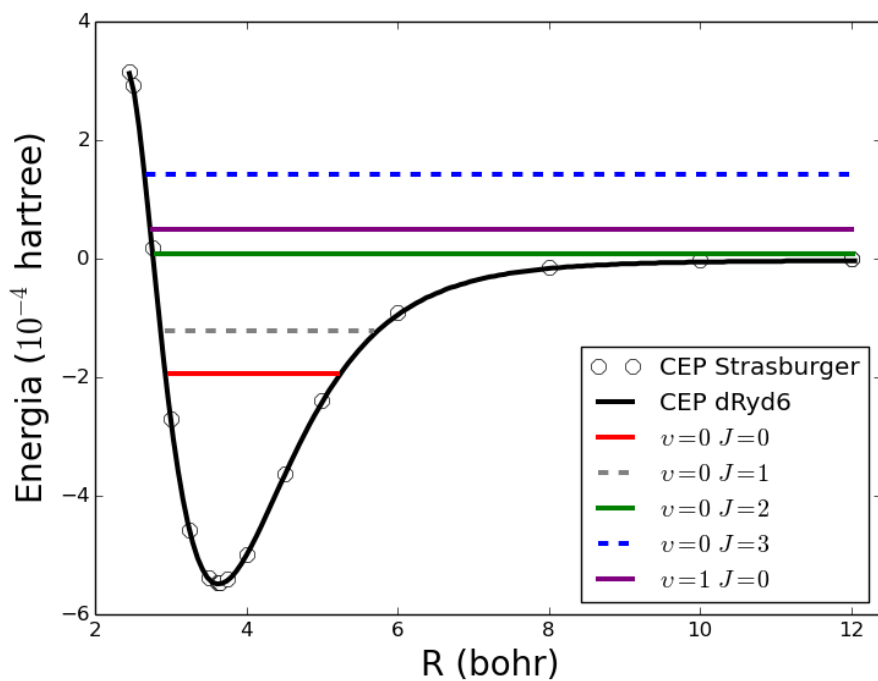


Figura 3.6: Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$  com a forma analítica dRyd6.



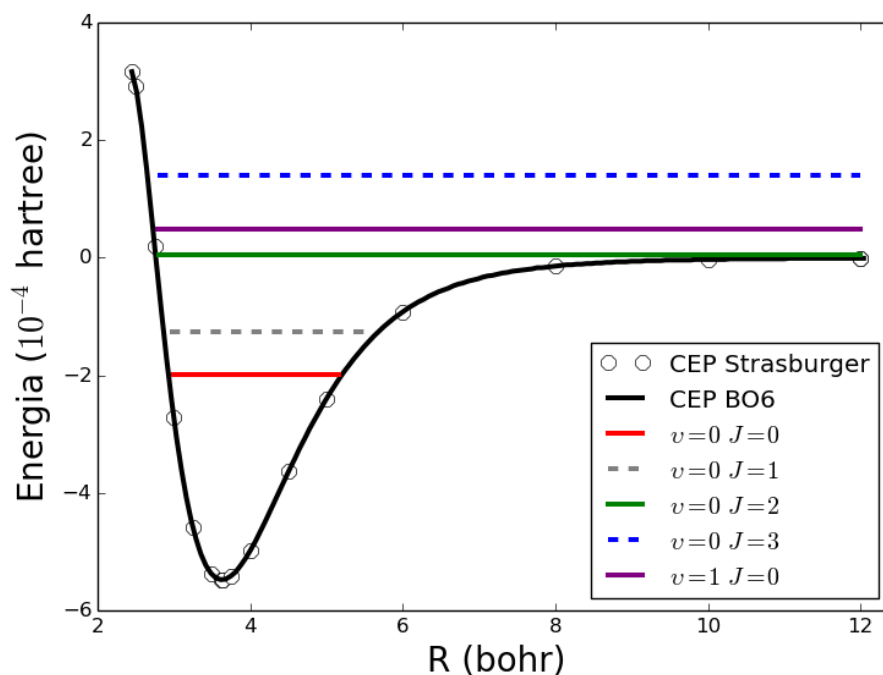


Figura 3.7: Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$  com a forma analítica BO6.

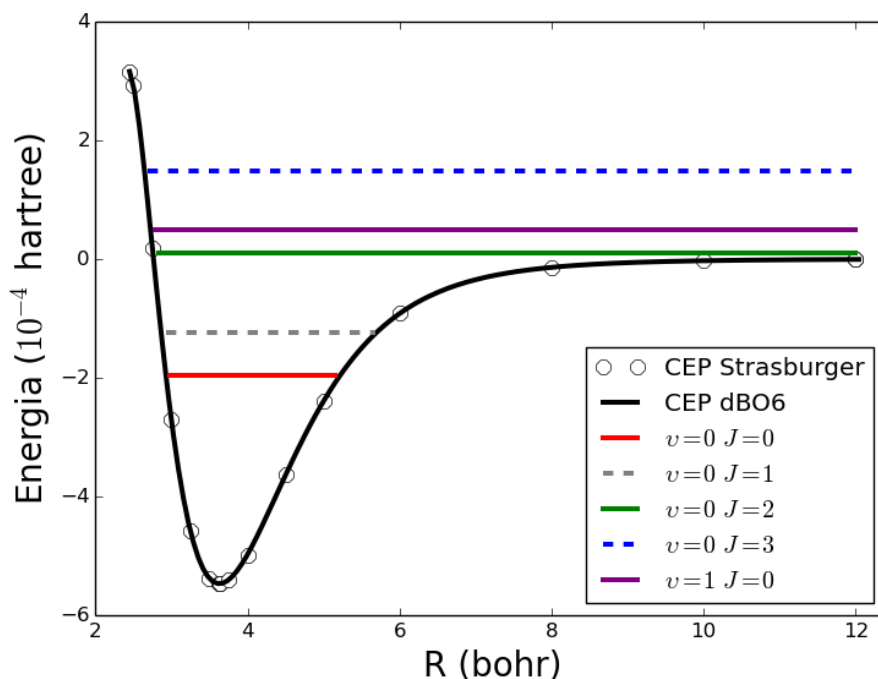


Figura 3.8: Níveis de Energias Rovibracionais para o sistema  $He - \bar{H}$  com a forma analítica dBO6.

Pela observação das Figuras 3.5-3.8, apenas o primeiro nível vibracional constitui um estado ligado para o sistema  $He - \bar{H}$ . Este fato implica descrever que não existem transições vibracionais para este sistema, uma vez que as regras de seleção para o dipolo elétrico afirmam que  $\Delta v = \pm 1$  e  $\Delta J = \pm 1$  para

moléculas diatômicas heteronucleares. O mínimo da CEP *ab initio* assemelha-se a estruturas que interagem por forças dispersivas como moléculas de van der Waals. Caso seja considerado, por exemplo, a interação do sistema  $He-He$  como um sistema diatômico fraco, sua forma dimérica somente é formada à temperatura de  $10^{-3}\text{K}$  [35]. O sistema  $He_2$  apresenta energia de dissociação  $D_e = 3,4728 \times 10^{-5} H_a$  com  $R_e = 5,61 a_0$  [34], demonstrando que o sistema  $He-\bar{H}$  está por uma ordem de grandeza mais fortemente ligado ( $D_e = 5,5469 \times 10^{-4}$  Hartree e  $R_e = 3,63 a_0$ ). Poços de potencial com um leve mínimo, como os sistemas  $He-\bar{H}$  e  $He-He$ , são denominados de moléculas de van der Waals devido sua baixa energia de interação. Isto leva a crer que exista um estado ligado para este sistema descrito pelas energias rovibracionais obtidas neste trabalho. Adicionalmente, é importante enfatizar que a interação  $He-\bar{H}$  não possui uma distância internuclear crítica, isto é, a separação na qual o par elétron-pósitron não estão ligados aos seus núcleos o que causaria um colapso na ABO [17]. Portanto a CEP calculada por Strasburger e Chojnacki pode então ser considerada muito confiável. De fato a CEP denotada é considerada muito precisa [36], sendo assim, pode-se afirmar que as constantes espectroscópicas bem como os níveis de energias rovibracionais descritos neste trabalho também possuem acurácia similar.

## Capítulo 4

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram determinadas pela primeira vez na literatura as energias e constantes espectroscópicas rovibracionais para interação  $He - \bar{H}$  usando a CEP *ab initio* obtida por Strasburger e Chojnacki [13]. Quatro formas analíticas foram utilizadas para ajustar os pontos *ab initio* do potencial interatômico e os parâmetros foram otimizados utilizando os métodos híbridos *Gradiente Simplex*, *Levenberg - Marquardt* e *Generalized Simulated Annealing (GSA)*. O procedimento de ajuste foi considerado satisfatório embasando-se no erro ponto-a-ponto não superou o erro químico aceitável (abaixo de 1 kcal/mol  $\sim$  0,0015 hartree) em todas as regiões da CEP obtida.

As constantes espectroscópicas aqui obtidas apresentaram valores muito próximos para todas as formas analíticas empregadas com diferença máxima que não passou de 7% para  $\omega_e$ , 13% para  $\omega_e\chi_e$ , 8% para  $\omega_e\gamma_e$ , 2% para  $\alpha_e$  e 1% para  $\gamma_e$ , quando utilizou-se a função *Bond Order* de grau 6. Estas pequenas diferenças mostram que os ajustes apresentam qualidade similar. A existência de estados ligados é possível para os níveis rovibracionais,  $v = 0$  e  $J = 0, 1$ . Esta interação se assemelha aquelas que ocorrem com moléculas de van der Waals com baixa energia de dissociação e distância internuclear relativamente grande. A precisão das propriedades dinâmicas apresentadas neste trabalho estão intimamente ligadas à qualidade da CEP *ab initio* de Strasburger *et al*, a qual é considerada de altamente precisa. Desta forma acredita-se que os resultados obtidos possam servir de comparação com estudos futuros acerca das propriedades espectroscópicas para o sistema diatômico  $He - \bar{H}$ .

Como perspectivas futuras pretendemos confrontar estes resultados utilizando outra metodologia para a determinação de constantes espectroscópicas, tais como o método de Dunham [27]. Este método é baseado em fórmulas derivadas da teoria da perturbação, no qual o potencial (função analítica) é expandido em uma série de Taylor em torno da distância de equilíbrio  $R_2$ .

# Referências Bibliográficas

- [1] G. Baur, G. Boero, A. Brauksiepe, A. Buzzo, W. Eyrich, R. Geyer, D. Grzonka, J. Hauße, K. Kilian, M. LoVetere, et al. Production of antihydrogen. *Physics Letters B*, 368(3):251–258, 1996.
- [2] G. Blanford, D. Christian, K. Gollwitzer, M. Mandelkern, C. Munger, J. Schultz, and G. Zioulas. Observation of atomic antihydrogen. *Physical Review Letters*, 80(14):3037, 1998.
- [3] M. e. a. Amoretti, C. Amsler, G. Bonomi, A. Bouchta, P. Bowe, C. Carraro, C. Cesar, M. Charlton, M. Collier, M. Doser, et al. Production and detection of cold antihydrogen atoms. *Nature*, 419(6906):456–459, 2002.
- [4] G. Andresen, M. Ashkezari, M. Baquero-Ruiz, W. Bertsche, P. D. Bowe, E. Butler, C. Cesar, S. Chapman, M. Charlton, A. Deller, et al. Trapped antihydrogen. *Nature*, 468(7324):673–676, 2010.
- [5] Y. Enomoto, N. Kuroda, K. Michishio, C. Kim, H. Higaki, Y. Nagata, Y. Kanai, H. Torii, M. Corradini, M. Leali, et al. Synthesis of cold antihydrogen in a cusp trap. *Physical review letters*, 105(24):243401, 2010.
- [6] S. Jonsell, E. Armour, M. Plummer, Y. Liu, and A. Todd. Helium–antihydrogen scattering at low energies. *New Journal of Physics*, 14(3):035013, 2012.
- [7] A. Collaboration et al. Confinement of antihydrogen for 1,000 seconds. *Nature Physics*, 7(7):558–564, 2011.
- [8] G. Lüders. Proof of the tcp theorem. *Annals of Physics*, 2(1):1–15, 1957.
- [9] A. Charman, A. collaboration, et al. Description and first application of a new technique to measure the gravitational mass of antihydrogen. *Nature communications*, 4:1785, 2013.
- [10] N. Kuroda, S. Ulmer, D. Murtagh, S. Van Gorp, Y. Nagata, M. Diermaier, S. Federmann, M. Leali, C. Malbrunot, V. Mascagna, et al. A source of antihydrogen for in-flight hyperfine spectroscopy. *Nature communications*, 5, 2014.
- [11] M. Hori, A. Sótér, D. Barna, A. Dax, R. Hayano, S. Friedreich, B. Juhász, T. Pask, E. Widmann, D. Horváth, et al. Two-photon laser spectroscopy of antiprotonic helium and the antiproton-to-electron mass ratio. *Nature*, 475(7357):484–488, 2011.

- [12] T. Kobayashi, D. Barna, R. Hayano, Y. Murakami, K. Todoroki, H. Yamada, A. Dax, L. Venturelli, N. Zurlo, D. Horvath, et al. Observation of the 1154.9 nm transition of antiprotonic helium. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(24):245004, 2013.
- [13] K. Strasburger and H. Chojnacki. Helium-antihydrogen interaction: The born-oppenheimer potential energy curve. *Physical review letters*, 88(16):163201, 2002.
- [14] D. L. Morgan Jr and V. W. Hughes. Atom-antiatom interactions. *Physical Review A*, 7(6):1811, 1973.
- [15] J. Komasa. Exponentially correlated gaussian functions in variational calculations: Quadrupole moment for the ground state of helium dimer. *The Journal of Chemical Physics*, 112(16):7075–7079, 2000.
- [16] K. Strasburger. Binding energy, structure, and annihilation properties of the positron-lih molecule complex, studied with explicitly correlated gaussian functions. *The Journal of Chemical Physics*, 111(23):10555–10558, 1999.
- [17] S. Jonsell, P. Froelich, S. Eriksson, and K. Strasburger. Strong nuclear force in cold antihydrogen-helium collisions. *Physical Review A*, 70(6):062708, 2004.
- [18] B. Junker and J. Bardsley. Hydrogen-antihydrogen interactions. *Physical Review Letters*, 28(19):1227, 1972.
- [19] R. Campeanu and T. Beu. Hydrogen-antihydrogen interaction potential. *Physics Letters A*, 93(5):223–226, 1983.
- [20] W. Kolos, D. Morgan Jr, D. Schrader, and L. Wolniewicz. Hydrogen-antihydrogen interactions. *Physical Review A*, 11(6):1792, 1975.
- [21] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, 7(4):308–313, 1965.
- [22] K. Levenberg. A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. 1944.
- [23] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441, 1963.
- [24] M. De Andrade, K. Mundim, and L. Malbouisson. Convergence of the generalized simulated annealing method with independent parameters for the acceptance probability, visitation distribution, and temperature functions. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108(13):2392–2397, 2008.
- [25] J. A. Weil and J. R. Bolton. *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [26] J. Soares Neto and L. Costa. Numerical generation of optimized discrete variable representations. *Brazilian journal of physics*, 28(1):1–11, 1998.

- [27] J. Dunham. The energy levels of a rotating vibrator. *Physical Review*, 41(6):721, 1932.
- [28] K. Brownf and J. Dennis. 5.23 a new algorithm for nonlinear least-squares curve fitting. *Mathematical software*, page 391, 2014.
- [29] J. C. Light and T. Carrington Jr. Discrete-variable representations and their utilization. *Advances in Chemical Physics*, 114:263–310, 2000.
- [30] I. Andrianov. *Simulations of Ultrafast Photoinduced Wave Packet Dynamics in Three Dimensions*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2000.
- [31] D. T. Colbert and W. H. Miller. A novel discrete variable representation for quantum mechanical reactive scattering via the s-matrix kohn method. *The Journal of chemical physics*, 96(3):1982–1991, 1992.
- [32] J. Killingbeck. Quantum-mechanical perturbation theory. *Reports on Progress in Physics*, 40(9):963, 1977.
- [33] D. A. McQuarrie and J. D. Simon. *Physical chemistry: a molecular approach*, volume 1. Sterling Publishing Company, 1997.
- [34] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*, volume 1. Read Books Ltd, 2013.
- [35] F. Luo, G. Kim, G. C. McBane, C. F. Giese, and W. R. Gentry. Influence of retardation on the vibrational wave function and binding energy of the helium dimer. *The Journal of chemical physics*, 98(12):9687–9690, 1993.
- [36] V. Sharipov, L. N. Labzowsky, and G. Plunien. Excited states of the helium-antihydrogen system. *Physical review letters*, 98(10):103001, 2007.
- [37] H. V. R. Vila, L. A. Leal, A. Fonseca, and R. Gargano. Calculation of the h<sub>2</sub><sup>+</sup> rovibrational energies and spectroscopic constants in the 2p $\pi$ , 3d $\sigma$ , 4d $\sigma$ , 4f $\pi$ , 4f $\sigma$ , 5g $\sigma$ , and 6i $\sigma$  electronic states. *International Journal of Quantum Chemistry*, 112(3):829–833, 2012.
- [38] C. Tsallis. Possible generalization of boltzmann-gibbs statistics. *Journal of statistical physics*, 52(1-2):479–487, 1988.
- [39] C. F. Bender and E. R. Davidson. A natural orbital based energy calculation for helium hydride and lithium hydride. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(8):2675–2685, 1966.
- [40] R. Brooks, J. Hunt, and J. Miller. Emission spectra of helium hydride at 4.2 k. *Physical review letters*, 58(3):199, 1987.
- [41] J. N. Murrell, T. G. Wright, and S. D. Bosanac. A search for bound levels of the van der waals molecules: H<sub>2</sub> (a 3  $\sigma$  u<sup>+</sup>), heh (x 2  $\sigma$  +), lih (a 3  $\sigma$  +) and lihe (x 2  $\sigma$  +). *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 591(1):1–9, 2002.

- [42] B. Sarpal, S. Branchett, J. Tennyson, and L. Morgan. Bound states using the r-matrix method: Rydberg states of HeH. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 24(17):3685, 1991.
- [43] J. Meiron. Damped least-squares method for automatic lens design. *JOSA*, 55(9):1105–1109, 1965.

## **Apêndice A**

### **Apêndice: Artigo Submetido**



# Insights on the van der Waals Interaction of the Helium-Antihydrogen complex from Rovibrational Spectroscopic Parameters

*Sandro F. Brito<sup>†</sup>, Daniel F. Scalabrini Machado<sup>†,\*</sup>, Valter H. C. Silva<sup>#</sup> and Heibbe C. B.Oliveira<sup>†,\*</sup>*

<sup>†</sup>*Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos, Instituto de Química, Universidade de Brasília, 70919-970, Brasília, DF, Brazil.*

<sup>#</sup> *Grupo de Química Teórica e Estrutural de Anápolis, Ciências Exatas e Tecnológicas. Universidade Estadual de Goiás, CP 459, 75001-970 Anápolis, GO Brazil.*

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\* Corresponding author. Phone: +55 61 3107-3899, Fax: +55 61 3273-4149

E-mail address:

(HCBO) [heibbe@unb.br](mailto:heibbe@unb.br)

(DFSM) [daniel\\_scalabrini@outlook.com](mailto:daniel_scalabrini@outlook.com)

## ABSTRACT

The description of the rovibrational spectroscopic parameters plays a fundamental role in the comprehension of the van der Waals interaction between ordinary matter and antimatter at very low temperature. Herein, the rovibrational spectroscopic properties of helium-antihydrogen interaction were investigated within Born-Oppenheimer approximation using the potential energy curve calculated by Strasburger *et al* (2002, Phys. Rev. Lett. **88**(16) 163201). We solved the nuclear Schrödinger equation for this system, combined the solutions with a diatomic rovibrational energy equation and determined, for the first time, the spectroscopic constants and rovibrational energies as well. We used four different analytical forms to represent the effective potential and fitted the *ab initio* curves accurately and the spectroscopic constants values are very close regardless of the function used. We found that helium-antihydrogen system has only one bound vibrational level ( $v = 0$ ) with two rotational levels ( $J = 0$  and 1) for all analytical forms, indicating extremely weak binding and its existence would be reasonable only at very low temperatures.

**KEYWORDS** Helium-Antihydrogen, Potential Energy Curve, Rovibrational energies, Spectroscopic Constants, DVR method.

## 1. Introduction

Artificial production of antimatter at CERN<sup>1</sup> and Fermilab<sup>2</sup> in the late of the 1990's attracted much interest of scientific community in attempt to understand its mysterious nature. In 2002, the synthesis of cold antihydrogen atoms was a remarkable experiment<sup>3</sup> that enabled scientists to investigate antiatoms more profoundly. The interaction between ordinary matter and antimatter is a topic of current interest, especially with respect to its differences and why antimatter is not as abundant as ordinary matter.<sup>4-6</sup> Recent advances of theoretical method to enhance the formation of antihydrogen via antiproton scattering will shed some light into the matter-antimatter interactions.<sup>7</sup> The Standard Model of particle physics predicts that antihydrogen must have the same energy levels of usual hydrogen. This assumption relies on postulates such CPT (charge conjugation (C), parity transformation (P), and time reversal (T)) invariance, or on other theoretical premises. In this regard, CPT violation is being widely investigated.<sup>8-10</sup> Investigations such as Ref.[11] and Ref.[12] in the spectroscopy field have been intensively made to check CPT symmetry breakdown. This clearly shows the importance of theoretical spectroscopic predictions about the interaction of normal matter and antimatter to corroborate experimental measurements.

In a previous paper, Strasburger and Chojnacki<sup>13</sup> determined a set of leptonic (two electrons and positron) energies at different internuclear distances for the interaction of atomic antihydrogen ( $\bar{\text{H}}$ ) and helium within the Born-Oppenheimer approximation. The authors employed as wave function of light particles a linear combination of explicitly correlated Gaussian functions as an ansatz relying on very accurate results for normal matter<sup>14</sup> and positronic systems.<sup>15</sup> They calculated variationally the Potential Energy Curve (PEC) for the  $\text{He}\bar{\text{H}}$  interaction with equilibrium distance  $r_e$  at 3.63 bohr. This curve possesses a maximum at 2.42 bohr, indicating that this barrier would reduce the annihilation cross section at very low collision energies. The nucleus and antinucleus are attracted by Coulombic interaction and at short distances the strong nuclear forces dominates. Jonsell *et al.*<sup>16,17</sup> investigated strong nuclear forces in cold  $\text{He}\bar{\text{H}}$  collisions and found that this strong nuclear forces causes significant annihilation. Junker and Bardsley<sup>18</sup> also obtained a potential maxima for the  $\text{He}\bar{\text{H}}$  interaction with its peak below the dissociation limit. They speculated that all matter-antimatter pair would exhibit such maximum. However, further investigations with more accurate wave functions the

barrier disappeared and it was interpreted as an effect of theoretical inaccuracy in the short range internuclear distances.<sup>19,20</sup> Strasburger and Chojnacki admitted that HeH $\bar{H}$  system seems to possess a barrier but its existence cannot be definitively answered on the basis of semi-quantitative considerations.<sup>13</sup> Due to this controversy about the existence of the potential barrier in the interaction, we investigated in this work only the possible weakly bound state of HeH $\bar{H}$  system that would be well localized around the minimum with properties of a quasimolecule.

In the present work, we have evaluated, for the first time, the spectroscopic constants  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $B_e$ ,  $\alpha_e$  and  $\gamma_e$  as well as the rovibrational energy levels using a coupled procedure combining the rovibrational energies, obtained through solving the nuclear Schrödinger equation, and the diatomic rovibrational energy equation also known as Dunham expansion.<sup>21</sup> Additionally, the main goal of this work is to calculate rovibrational properties arising from the range in the PEC of Strasburger and Chojnacki (SC PEC) at distances greater than  $\sim 2.4$  bohr (the region that characterizes a potential well). Based on the calculated rovibrational properties we also presented some insights on the van der Waals interaction of the HeH $\bar{H}$  complex.

## 2. Method of Calculation

### 2.1. Rovibrational Spectroscopic Parameters

At equilibrium internuclear distance, the complex will vibrate around the equilibrium distance and will rotate approximately at a fixed radius. Therefore, the molecular energy corresponds to a harmonic-oscillator, rigid-rotator approximation. To include anharmonic and non-rigid effects in the diatomic energy we can expand around the point  $(v + 1/2)$  and  $J(J + 1)$ , respectively. So the diatomic rovibrational energy equation,<sup>21-23</sup> is the following:

$$E_{v,J} = \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots + \left[ B_e - \alpha_e \left( v + \frac{1}{2} \right) + \gamma_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots \right] J(J + 1), \quad (1)$$

where  $v$  and  $J$  are the vibrational and rotational quantum numbers, respectively. The coefficients of this series are called rovibrational spectroscopic constants.  $B_e = \hbar^2 / 2\mu r_e^2 hc$  is the rotational

constant that only depends upon the fixed equilibrium distance  $r_e$ . Here, the reduced mass  $\mu$  was calculated considering that antihydrogen holds CPT symmetry and so has the same mass as normal hydrogen. In fact, recently the ALPHA Experiment tested the ratio of the gravitational and inertial masses of antihydrogen.<sup>8</sup> The authors assumed that the inertial mass of antihydrogen is taken to be numerically equal to the mass of the hydrogen. Here, we took the atomic mass for both helium and antihydrogen to be 4.00386amu and 1.008132amu, respectively from Ref.[<sup>24</sup>].

The rovibrational energies  $E_{v,J}$  were obtained here solving the nuclear Schrodinger equation using the Discrete Variable Representation (DVR) method described elsewhere.<sup>25-27</sup> The rovibrational energies can be substituted in the equation below to yield the spectroscopic constants aimed:

$$\begin{aligned}
\omega_e &= \frac{1}{24} [14(E_{1,0} - E_{0,0}) - 93(E_{2,0} - E_{0,0}) + 23(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e x_e &= \frac{1}{4} [13(E_{1,0} - E_{0,0}) - 11(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\omega_e y_e &= \frac{1}{6} [3(E_{1,0} - E_{0,0}) - 3(E_{2,0} - E_{0,0}) + 3(E_{3,0} - E_{1,0})] \\
\alpha_e &= \frac{1}{8} [-12(E_{1,1} - E_{0,1}) + 4(E_{2,1} - E_{0,1}) + 4\omega_e - 23\omega_e y_e] \\
\gamma_e &= \frac{1}{8} [-2(E_{1,1} - E_{0,1}) + (E_{2,1} - E_{0,1}) + 2\omega_e x_e - 9\omega_e y_e]
\end{aligned} \tag{2}$$

## 2.2. Analytical Potential Energy Curves

To build the effective potential in the nuclear Schrödinger equation ones must propose a mathematical function  $V(r)$  whose parameters are optimized to give a good fit of the calculated PEC. We used four different analytical forms to represent the effective potential for the nuclei in motion: generalized Rydberg<sup>28</sup> of sixth degree, Bond-Order polynomial of six degree and also the deformed versions of these potentials by imposing the deformed exponential function.<sup>29,30</sup> The generalized Rydberg potential is given by

$$V^{\text{Ryd}}(r) = -D_e \left[ 1 + \sum_{j=1}^N c_j (r - r_e)^j \right] e^{-c_1(r-r_e)} \tag{3}$$

where  $D_e$  stands for the dissociation energy,  $r_e$  for the equilibrium distance and the  $c_j$  are the coefficients to be adjusted (in this work all the parameters for each potential were optimized by using a hybrid procedure based on the global optimization method known as Generalized Simulated Annealing (GSA),<sup>31,32</sup> the simplex gradient<sup>33</sup> and Levenberg-Marquardt methods.<sup>34</sup>) The bond order (BO) potential is given by

$$V^{\text{BO}}(r) = \sum_{j=1}^N c_j [e^{-\beta(r-r_e)}]^j \quad (4)$$

where  $\beta$  and the  $c_j$  are adjustable parameters. Substitution of the usual exponential function by the deformed exponential function (based on the non-extensive statistical mechanics of Tsallis<sup>35</sup>) into Eqs. 3 and 4 yields the deformed versions of Rydberg and Bond Order potentials:  $d$ Rydberg ( $d$ Ryd) and  $d$ Bond Order ( $d$ BO) given by

$$V^{d\text{Ryd}}(r) = -D_e \left[ 1 + \sum_{j=1}^N c_j (r - r_e)^j \right] [1 - d c_1 (r - r_e)]^{1/d} \quad (5)$$

and

$$V^{d\text{BO}}(r) = \sum_{j=1}^N c_j [(1 - d\beta(r - r_e))^{1/d}]^j \quad (6)$$

respectively. In Eqs. 5 and 6  $d$  and the  $c_j$  coefficients are adjustable parameters,  $D_e$  and  $r_e$  are held constant.

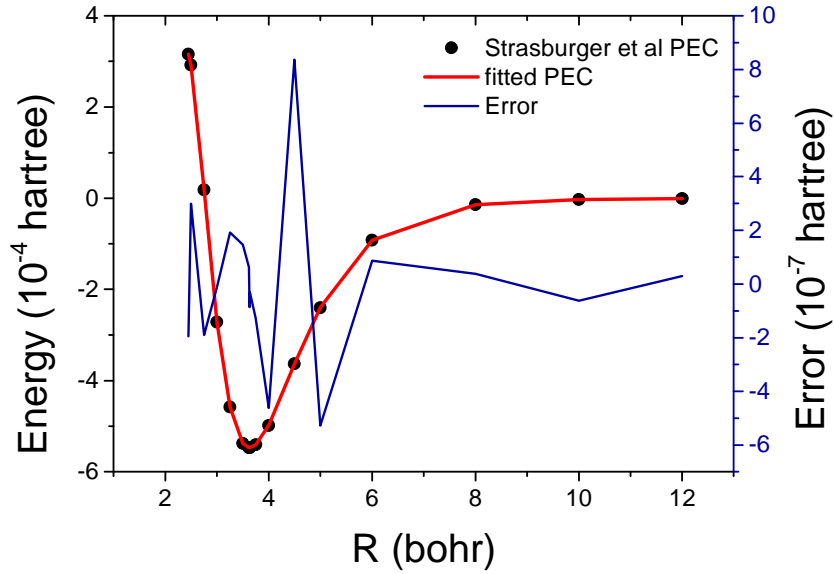
### 3. Results and Discussion

We now present the results of spectroscopic rovibrational properties of  $\text{He}\bar{\text{H}}$  complex in the ground state. Table 1 shows the optimized parameters for all analytical forms used in the effective potential that generate the best  $\text{He}\bar{\text{H}}$  rovibrational spectroscopic constants. Using these optimized parameters, we constructed the effective potential in the nuclear Schrödinger equation and solved it via DVR method to get the rovibrational energies  $E_{v,J}$  shown in Table 2.

**Table 1.** Optimized parameters for He $\bar{\text{H}}$  Ryd<sub>6</sub>,  $d$ Ryd<sub>6</sub>, BO<sub>6</sub> and  $d$ BO<sub>6</sub> PECs. The dissociation energy given (in hartree) and equilibrium distance (in bohr radius) were fixed in Eqs. 3, 4, 5 and 6.

| Parameters         | Ryd <sub>6</sub> | $d$ Ryd <sub>6</sub> | BO <sub>6</sub> | $d$ BO <sub>6</sub> |
|--------------------|------------------|----------------------|-----------------|---------------------|
| $c_1$              | 1.35368229139    | 1.37670088028        | -0.00001398638  | -0.00001505650      |
| $c_2$              | 0.04565093283    | 0.04408291422        | -0.00030104351  | -0.00027751898      |
| $c_3$              | -0.12709317804   | -0.17496657245       | -0.00032035899  | -0.00032896780      |
| $c_4$              | 0.08092572727    | -0.07207727995       | -0.00239882674  | -0.00247810377      |
| $c_5$              | -0.02012956946   | -0.01196629764       | 0.00375015419   | 0.00384528336       |
| $c_6$              | 0.00234744919    | 0.00091727254        | -0.00136293628  | -0.00129271720      |
| $d$                | -                | -0.03955416611       | -               | -0.00567959078      |
| $\beta$ (bohr-1)   | -                | -                    | 0.40515218323   | 0.40323792316       |
| $D_e$              | 0.0005493        |                      |                 |                     |
| $r_e$              | 3.63             |                      |                 |                     |
| $\chi^2(10^{-12})$ | 3.0365           | 1.4686               | 1.4590          | 1.4556              |

Figure 1 (left y-axis) shows both the H<sub>e</sub> $\bar{\text{H}}$  Strasburger and Chojnacki (SC PEC) and the fitted  $d$ BO<sub>6</sub>PEC analytical function. Figure 1 also presents the error at each point between SC PEC and fitted curve (right y-axis). In Figure 1 we present only one PEC obtained for simplicity's sake. From Figure 1 and Table 1 we see that the  $\chi^2$  error for any analytical form is in order of  $10^{-12}$  hartree, showing close agreement between the fitted PEC and the calculated by SC one. The maximum (and minimum) deviation found between SC energies and fitted energies were  $8.37 \times 10^{-7}$  ( $8.63 \times 10^{-8}$ ) hartree for  $d$ BO<sub>6</sub>. The deviation for BO<sub>6</sub>,  $d$ Ryd<sub>6</sub> and Ryd<sub>6</sub> were:  $8.09 \times 10^{-7}$  ( $2.00 \times 10^{-8}$ ),  $7.21 \times 10^{-7}$  ( $2.69 \times 10^{-8}$ ) and  $8.25 \times 10^{-7}$  ( $2.05 \times 10^{-8}$ ) hartree, respectively.



**Figure 1.** Comparison between SC PEC and  $dBO6$  (right y-axis) and error between SC PEC and fitted curve (left y-axis).

Again in Table 1, we believe that the deformed analytical functions fitted SC PEC slightly more accurate. This becomes evident specially in BO and  $dBO$  because the summation of the  $c_j$  coefficients should give  $D_e = 5.493 \times 10^{-4}$  hartree, in comparison with BO6  $D_e = 6.46998 \times 10^{-4}$  and  $dBO6$   $D_e = 5.47081 \times 10^{-4}$ . It is important to point out that this slight improvement is due to the deformed exponential function's flexibility through the  $d$  parameter (many studies related with electronic structure have been done successfully using the deformed exponential function<sup>36-38</sup>). In the limit  $d \rightarrow 0$ , the  $dRyd$  and  $dBO$  potential is equivalent to Rydberg and BO potential. Considering the deformation on the exponential, the  $d$  parameter in  $dRyd6$  and  $dBO6$  are significant values,<sup>39-41</sup>  $-0.03955416611$  and  $-0.00567959078$ , respectively.

We present the rovibrational energy levels for each analytical form in Table 2 with special attention to the lowest values of  $\nu=0,1,2,3,4$  and  $J = 0, 1, 2, 3$ . It is important to emphasize from Table 2 that regardless the analytical form our results show only one energy level ( $\nu = 0$ ) with rotational fine structure ( $J = 0, 1$ ) below the dissociation limit  $D_e = 120.03 \text{ cm}^{-1}$ , which is an indication that the  $\text{He}\bar{\text{H}}$  system is at least weakly bound, that is, a quasimolecule. This bound state resembles a van der Waals interaction.



**Table 2.**  $He\bar{H}$ rovibrational energy levels (in  $cm^{-1}$ ) obtained by solving the nuclear Schrödinger equation via DVR method for each analytical form.

| $\nu$ | $J$ | Ryd6   | dRyd6  | BO <sub>6</sub> | dBO6   |
|-------|-----|--------|--------|-----------------|--------|
| 0     |     | 77.83  | 77.93  | 77.09           | 77.50  |
| 1     |     | 131.18 | 131.20 | 131.08          | 131.12 |
| 2     | 0   | 167.34 | 167.36 | 167.23          | 167.27 |
| 3     |     | 223.06 | 223.10 | 222.99          | 222.96 |
| 4     |     | 296.09 | 296.12 | 296.06          | 295.98 |
| 0     |     | 93.74  | 93.85  | 92.98           | 93.44  |
| 1     |     | 137.23 | 137.27 | 137.14          | 137.19 |
| 2     | 1   | 175.01 | 175.03 | 174.87          | 174.92 |
| 3     |     | 231.51 | 231.55 | 231.42          | 231.41 |
| 4     |     | 305.04 | 305.07 | 305.00          | 304.93 |
| 0     |     | 122.29 | 122.34 | 121.55          | 122.81 |
| 1     |     | 149.28 | 149.35 | 149.16          | 149.25 |
| 2     | 2   | 190.61 | 190.61 | 190.41          | 190.48 |
| 3     |     | 248.66 | 248.70 | 248.54          | 248.55 |
| 4     |     | 323.17 | 323.21 | 323.11          | 323.04 |
| 0     |     | 151.79 | 151.82 | 151.48          | 151.71 |
| 1     |     | 172.28 | 172.36 | 171.83          | 172.18 |
| 2     | 3   | 214.97 | 214.98 | 214.64          | 214.81 |
| 3     |     | 274.94 | 274.98 | 274.74          | 274.81 |
| 4     |     | 350.83 | 350.87 | 350.72          | 350.70 |

In Table 3 we present the rovibrational spectroscopic constants obtained through the nuclear Schrödinger solutions (via Eq. 2). We can see that the values of  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $\alpha_e$  and  $\gamma_e$  obtained are very close for all analytical forms except for BO6 PEC where the results were

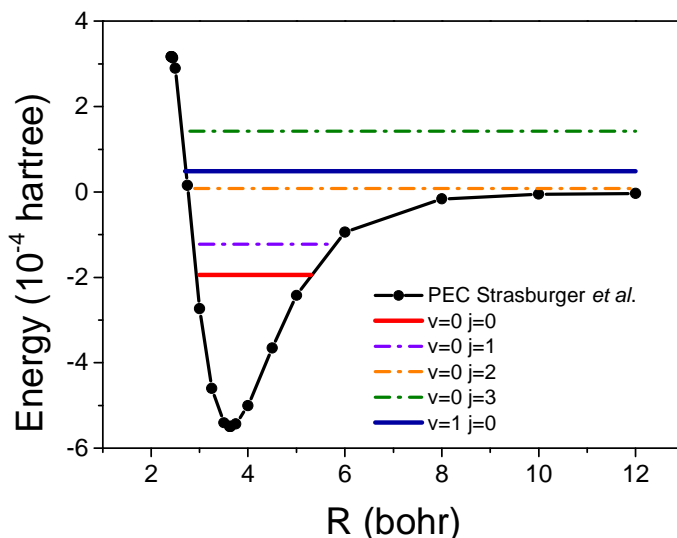
slightly more discrepant for the  $\omega_e$  and  $\omega_e x_e$  values.  $B_e$  was calculated through its definition in Eq. 1 substituting  $\mu$  and  $r_e$ . We have employed the same methodology using DVR method successfully in other molecular systems with very accurate results when compared to the experimental data available.<sup>42</sup>

**Table 3.**  $He\bar{H}$  rovibrational spectroscopic constants (in  $\text{cm}^{-1}$ ), determined solving Eq. 2 using the DVR method.

| Potential       | $\omega_e$ | $\omega_e x_e$ | $\omega_e y_e$ | $\alpha_e$ | $\gamma_e$ | $B_e$ |
|-----------------|------------|----------------|----------------|------------|------------|-------|
| Ryd6            | 105.77     | 36.16          | 6.12           | 10.68      | 2.87       | 5.674 |
| dRyd6           | 105.51     | 36.05          | 6.11           | 10.65      | 2.86       |       |
| BO <sub>6</sub> | 107.70     | 37.00          | 6.24           | 10.62      | 2.85       |       |
| dBO6            | 106.63     | 36.54          | 6.18           | 10.67      | 2.87       |       |

Although the analogous ordinary molecular system helium hydride is reported to possess a repulsive potential,<sup>43-45</sup> but bound excited states,<sup>46,47</sup> it does not exclude from a theoretical perspective the existence of the bound state of  $He\bar{H}$  system. Indeed, experimental evidence for the existence of bound excited electronic states of  $H_eH$  was achieved with the detection of the  $B^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$  transition.<sup>48</sup> Jonsell *et al.*,<sup>17</sup> found that a number of relatively long-lived states of loosely bound  $He\bar{H}$  exists, for which have most of their amplitude in the potential well outside the maximum at  $r = 2.42$  bohr. In that paper, Jonsell *et al.* found that for rotational quantum numbers  $J \leq 3$  the  $He\bar{H}$  system supports bound states. This result is in full agreement with our results that encountered a bound state for  $v = 0$  and  $J = 0$ , and 1 as depicted in Figure 2 where different metastable states (these states can decay through annihilation and rearrangement)<sup>17</sup> take place in the attractive region of the potential. The results shown in Table 2 and Figure 2 are qualitatively similar to those from Ref.[17]. For instance, to make a comparison between the energy levels calculated via DVR method using dRyd6 and those calculated by (Jonsell *et al.*) we have for  $J = 0, 1, 2$  and 3, respectively  $3.52 \times 10^{-4}$  ( $2.45 \times 10^{-4}$ ),  $3.55 \times 10^{-4}$  ( $2.7 \times 10^{-4}$ ),  $5.57 \times 10^{-4}$  ( $1.32 \times 10^{-4}$ ) and  $6.92 \times 10^{-4}$  ( $0.069 \times 10^{-4}$ ) hartree. The most important

difference comes from  $J = 2$  and  $3$ , for which we obtained states out of the bound limit  $D_e = 5.493 \times 10^{-4}$  hartree.



**Figure 2.** Rovibrational levels (in hartree) for the  $\text{HeH}^+$  interaction obtained using  $d\text{Ryd6}$  PEC to represent the effective potential.

As we can see in Figure 2, the first vibrational excited state is not bound. This implies that there are no allowed transitions for this system, since the selection rules for electric dipole asserts that  $\Delta v = \pm 1$  and  $\Delta J = \pm 1$  in heteronuclear diatomic systems. Additionally, the slight minimum in the SC PEC is typical at relatively large internuclear distances for systems bounded by dispersion forces. For example, the  $r_e$  value obtained by Lo *et al.*,<sup>47</sup> for the first excited state for helium hydride is about 1.4077 bohr and  $D_e = 0.092975751$  hartree. This is a much shorter distance in comparison with  $\text{H}_e\text{H}^+$  (3.63 bohr) calculated by Strasburger and Chojnacki. Another theoretical example upon the existence of a quasibound existence of  $\text{HeH}^+$  system is the work developed by Sharipov *et al.*,<sup>49</sup> where they predicted metastable states for  $\text{HeH}^+$  calculated within Ritz variational approach. It is important to stress that  $\text{HeH}^+$  system do not have a critical internuclear distance, which is the separation where the electron-positron pair becomes unbound to the nuclei collapsing the Born-Oppenheimer approximation.<sup>17</sup> Therefore, the potential energy curve calculated by Strasburger and Chojnacki do not lack accuracy. Indeed, it is considered to

be very precise,<sup>49</sup> so we infer that the rovibrational spectroscopic constants outlined in this work have similar precision.

## Conclusion

The dynamics properties of  $H_e\bar{H}$  interaction were calculated using the SC PEC. The fitting procedure was very accurate. The calculated values of equilibrium vibrational constant ( $\omega_e$ ), anharmonic constant ( $\omega_e x_e$ ) and rovibrational constants ( $\alpha_e$  and  $\gamma_e$ ) via nuclear Schrödinger equation are in close agreement for most of analytical forms studied here. The existence of a possible weakly bound state obtained by Strasburger and Chojnacki are reflected in the spectroscopic constants obtained with relatively large values for anharmonic and non-rigid rotor corrections when compared to systems covalently bound. For example, in  $H_2(^3\Pi_g)$  the anharmonic correction is considerably smaller ( $\omega_e = 2339\text{ cm}^{-1}$  and  $\omega_e x_e = 57\text{ cm}^{-1}$ [21]) than for  $H_e\bar{H}$  owing to its flat potential aspect. However, the slight minimum in the PEC produced by dispersion forces could possibly allow the existence at very low temperatures of a bounded state for this complex system. The weak aspect of  $H_e\bar{H}$  interaction can be ascribed to the few rovibrational levels found here: a single vibrational level ( $v = 0$ ,) followed by two closely spaced spectral lines accounting for the rotational-vibrational coupling ( $J = 0, 1$ )

Despite the weak  $H_e\bar{H}$  interaction, these facts ensure the validity and accuracy of the spectroscopic constants shown in this work since they are calculated based on the SC PEC, which is considered to be very accurate. For the first time the spectroscopic constants for ordinary matter and antimatter interaction have been calculated and we believe these results will provide a comparison source to further theoretical and experimental works.

## Acknowledgement

The authors wish to thank the support given to this work by grants of National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and Coordination of Superior Level Staff Improvement (CAPES) Brazilian Agency Foundation.

## AUTHOR INFORMATION

### Notes

Any additional relevant notes should be placed here.

The authors declare no competing financial interests.

## References

- (1) Baur, G.; Boero, G.; Brauksiepe, A.; Buzzo, A.; Eyrich, W.; Geyer, R.; Grzonka, D.; Hauffe, J.; Kilian, K.; LoVetere, M.; et al. Production of Antihydrogen. *Phys. Lett. B* **1996**, *368* (3), 251–258.
- (2) Blanford, G.; Christian, D. C.; Gollwitzer, K.; Mandelkern, M.; Munger, C. T.; Schultz, J.; Zioulas, G. Observation of Atomic Antihydrogen. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80* (14), 3037–3040.
- (3) Amoretti, M.; Amsler, C.; Bonomi, G.; Bouchta, A.; Bowe, P.; Carraro, C.; Cesar, C. L.; Charlton, M.; Collier, M. J. T.; Doser, M.; et al. Production and Detection of Cold Antihydrogen Atoms. *Nature* **2002**, *419* (6906), 456–459.
- (4) Park, S. T.; Zewail, A. H. Relativistic Effects in Photon-Induced Near Field Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (46), 11128–11133.
- (5) Ferragut, R.; Aghion, S.; Tosi, G.; Consolati, G.; Quasso, F.; Longhi, M.; Galarneau, A.; Di Renzo, F. Positronium Production in Engineered Porous Silica. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (50), 26703–26709.
- (6) FREEMANTLE, M. Europeans Synthesize Antimatter Atoms. *Chem. Eng. News Arch.* **1996**, *74* (3), 5.

- (7) Kadyrov, A. S.; Rawlins, C. M.; Stelbovics, A. T.; Bray, I.; Charlton, M. Antihydrogen Formation via Antiproton Scattering with Excited Positronium. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114* (18), 1832, 1-4.
- (8) Collaboration, T. A.; Charman, A. E. Description and First Application of a New Technique to Measure the Gravitational Mass of Antihydrogen. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1785, 1-9.
- (9) Enomoto, Y.; Kuroda, N.; Michishio, K.; Kim, C. H.; Higaki, H.; Nagata, Y.; Kanai, Y.; Torii, H. A.; Corradini, M.; Leali, M.; et al. Synthesis of Cold Antihydrogen in a Cusp Trap. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (24), 243401, 1-4.
- (10) Collaboration, T. A. Confinement of Antihydrogen for 1,000 Seconds. *Nat Phys* **2011**, *7* (7), 558–564.
- (11) Hori, M.; Soter, A.; Barna, D.; Dax, A.; Hayano, R.; Friedreich, S.; Juhasz, B.; Pask, T.; Widmann, E.; Horvath, D.; et al. Two-Photon Laser Spectroscopy of Antiprotonic Helium and the Antiproton-to-Electron Mass Ratio. *Nature* **2011**, *475* (7357), 484–488.
- (12) Hori, T. K. and D. B. and R. S. H. and Y. M. and K. T. and H. Y. and A. D. and L. V. and N. Z. and D. H. and H. A.-K. and A. S. and M. Observation of the 1154.9 Nm Transition of Antiprotonic Helium. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2013**, *46* (24), 245004, 1-16.
- (13) Strasburger, K.; Chojnacki, H. Helium-Antihydrogen Interaction: The Born-Oppenheimer Potential Energy Curve. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (16), 163201, 1-4.
- (14) Komasa, J. Exponentially Correlated Gaussian Functions in Variational Calculations: Quadrupole Moment for the Ground State of Helium Dimer. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (16), 7075-7079.
- (15) Strasburger, K. Binding Energy, Structure, and Annihilation Properties of the Positron-LiH Molecule Complex, Studied with Explicitly Correlated Gaussian Functions. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (23), 10555-10558.
- (16) Todd, S. J. and E. A. G. A. and M. P. and Y. L. and A. C. Helium–antihydrogen Scattering at Low Energies. *New J. Phys.* **2012**, *14* (3), 35013, 1-16.
- (17) Jonsell, S.; Froelich, P.; Eriksson, S.; Strasburger, K. Strong Nuclear Force in Cold Antihydrogen-Helium Collisions. *Phys. Rev. A* **2004**, *70* (6), 62708, 1-6.
- (18) Junker, B. R.; Bardsley, J. N. Hydrogen-Antihydrogen Interactions. *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *28* (19), 1227–1229.
- (19) Câmpeanu, R. I.; Beu, T. Hydrogen-Antihydrogen Interaction Potential. *Phys. Lett. A* **1983**, *93* (5), 223–226.

- (20) Kolos, W.; Morgan, D. L.; Schrader, D. M.; Wolniewicz, L. Hydrogen-Antihydrogen Interactions. *Phys. Rev. A* **1975**, *11* (6), 1792–1796.
- (21) Dunham, J. L. The Energy Levels of a Rotating Vibrator. *Phys. Rev.* **1932**, *41* (6), 721–731.
- (22) Vila, H. V. R.; Leal, L. A.; Fonseca, A. L. A.; Gargano, R. Calculation of the  $H_2^+$  Rovibrational Energies and Spectroscopic Constants in the  $2p\pi$ ,  $3d\sigma$ ,  $4d\sigma$ ,  $4f\pi$ ,  $4f\sigma$ ,  $5g\sigma$ , and  $6i\sigma$  Electronic States. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112* (3), 829–833.
- (23) Murrell, J. N. *Molecular Potential Energy Functions*; A Wiley-Interscience publication; J. Wiley, **1985**.
- (24) Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules; Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*; R.E. Krieger Publishing Company, **1989**.
- (25) Soares Neto, J. J.; Costa, L. S. Numerical Generation of Optimized Discrete Variable Representations. *Brazilian J. Phys.* **1998**, *28* (1), 1–11.
- (26) Light, J. C.; Carrington, T. Discrete-Variable Representations and Their Utilization. In *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Inc., **2000**, 263–310.
- (27) Bachrach, S. M. Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics. In *Reviews in Computational Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- (28) Huxley, P.; Murrell, J. N. Ground-State Diatomic Potentials. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **1983**, *79* (2), 323–328.
- (29) Silva, V. H. C.; Aquilanti, V.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C. Uniform Description of Non-Arrhenius Temperature Dependence of Reaction Rates, and a Heuristic Criterion for Quantum Tunneling vs Classical Non-Extensive Distribution. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *590*, 201–207.
- (30) Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Elango, M.; Kleijn, S.; Kasai, T. Temperature Dependence of Chemical and Biophysical Rate Processes: Phenomenological Approach to Deviations from Arrhenius Law. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498* (1-3), 209–213.
- (31) Tsallis, C.; Stariolo, D. A. Generalized Simulated Annealing. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **1996**, *233* (1–2), 395–406.
- (32) Mundim, K. C.; Tsallis, C. Geometry Optimization and Conformational Analysis through Generalized Simulated Annealing. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58* (4), 373–381.
- (33) Nelder, J. A.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.* **1965**, *7* (4), 308–313.

- (34) Marquardt, D. W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11* (2), 431–441.
- (35) Tsallis, C. Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics. *J. Stat. Phys.* **1988**, *52*, 479–487.
- (36) Rangel, F. C.; Mamiya, A. A.; de Oliveira, H. C. B.; Vieira, F. M. C.; Mundim, K. C. Alternative Approach to Calculate Two-Center Overlap Matrix through Deformed Exponential Function. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (30), 6622–6628.
- (37) Salviano, L. R.; Esteves, C. S.; de Oliveira, H. C. B.; Mundim, K. C.; Ribeiro, L.; Gargano, R. Use of Generalized Exponential Function to Build Three-Dimensional Reactive Surfaces. *Phys. A Stat. Mech. its Appl.* **2010**, *389* (17), 3604–3612.
- (38) De Oliveira, H. C. B.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Chaer Do Nascimento, M. A.; Malbouisson, L. A. C.; Mundim, K. C. Molecular Properties Calculations Using the Q-Integral Method. *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108* (13), 2540–2549.
- (39) Coutinho, N. D.; Silva, V. H. C.; de Oliveira, H. C. B.; Camargo, A. J.; Mundim, K. C.; Aquilanti, V. Stereodynamical Origin of Anti-Arrhenius Kinetics: Negative Activation Energy and Roaming for a Four-Atom Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (9), 1553–1558.
- (40) Aquilanti, V.; Mundim, K. C.; Cavalli, S.; De Fazio, D.; Aguilar, A.; Lucas, J. M. Exact Activation Energies and Phenomenological Description of Quantum Tunneling for Model Potential Energy Surfaces. The F+H<sub>2</sub> Reaction at Low Temperature. *Chem. Phys.* **2012**, *398*, 186–191.
- (41) Coutinho, N. D.; Silva, V. H. C.; Mundim, K. C.; de Oliveira, H. C. B. Description of the Effect of Temperature on Food Systems Using the Deformed Arrhenius Rate Law: Deviations from Linearity in Logarithmic Plots vs. Inverse Temperature. *Rend. Lincei* **2015**, *26* (2), 141–149.
- (42) Machado, D. F. S.; Silva, V. H. C.; Esteves, C. S.; Gargano, R.; Macedo, L. G. M.; Mundim, K. C.; de Oliveira, H. C. B. Fully Relativistic Rovibrational Energies and Spectroscopic Constants of the Lowest X:(1)0(+)<sub>g</sub>, A':(1)2( U ), A:(1)1 ( U ), B':(1)0(-)<sub>u</sub> and B:(1)0(+)<sub>u</sub> States of Molecular Chlorine. *J. Mol. Model.* **2012**, *18* (9), 4343–4348.
- (43) Bender, C. F.; Davidson, E. R. A Natural Orbital Based Energy Calculation for Helium Hydride and Lithium Hydride. *J. Phys. Chem.* **1966**, *70* (8), 2675–2685.
- (44) Brooks, R. L.; Hunt, J. L.; Miller, J. J. Emission Spectra of Helium Hydride at 4.2 K. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58* (3), 199–202.



- (45) Murrell, J. N.; Wright, T. G.; Danko Bosanac, S. A Search for Bound Levels of the van Der Waals Molecules:  $\text{H}_2(a^3\sigma_u^+)$ ,  $\text{HeH}(X^2\sigma^+)$ ,  $\text{LiH}(a^3\sigma^+)$  and  $\text{LiHe}(X^2\sigma^+)$ . *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, 591 (1-3), 1–9.
- (46) Sarpal, B. K.; Branchett, S. E.; Tennyson, J.; Morgan, L. A. Bound States Using the R-Matrix Method: Rydberg States of HeH. *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **1991**, 24, 3685–3699.
- (47) E. W. S. and Diercksen, G. H. F. L. J. M. H. and K. M. and B.-W. D. and S. Structure and Spectra of a Confined HeH Molecule. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **2006**, 39 (11), 2385-2402.
- (48) Möller, T.; Beland, M.; Zimmerer, G. Observation of Fluorescence of the HeH Molecule. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55 (20), 2145–2148.
- (49) Sharipov, V.; Labzowsky, L. N.; Plunien, G. Excited States of the Helium-Antihydrogen System. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98 (10), 103001, 1-4.
- (50) Meyer, W.; Frommhold, L. Long-Range Interactions in H-He:ab Initio Potential, Hyperfine Pressure Shift and Collision-Induced Absorption in the Infrared. *Theor. Chim. Acta* **1994**, 88 (3), 201–216.
- (51) Middha, P.; Yang, B.; Wang, H. A First-Principle Calculation of the Binary Diffusion Coefficients Pertinent to Kinetic Modeling of Hydrogen/oxygen/helium Flames. *Proc. Combust. Inst.* **2002**, 29 (1), 1361–1369.

