

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

Tese apresentada para obtenção do título de
Doutor em Ciências

APLICAÇÃO DA REPRESENTAÇÃO ANALÍTICA DAS AMPLITUDES DE BORN AO
ESTUDO DE POTENCIAIS DE DISPERSÃO E DO ESPALHAMENTO ELÉTRON -
ÁTOMO.

Irineu Luiz de Carvalho

BANCA EXAMINADORA:

Gilda Dalcanale Meneses (Orientadora)-IFGW

Alvin Elliot Kiel - IFGW

Roberto Luzzi - IFGW

José David M. Viana - UnB

Luiz Eugênio Machado - UFSCar

José Galvão de Pisapia Ramos - IFGW

Luiz Carlos Gomide de Freitas - UFSCar

*Este exemplar corresponde
à redação final da Tese
defendida pelo aluno
e aprovada pela Comissão
Julgadora*

25/06/85

Gilda M.

Aos

filhos

João Luiz e Flávia,
a quem dediquei pouco carinho du-
rante a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Professora Gilda Dalcanale Meneses que me orientou com dedicação e competência na parte mais penosa deste trabalho.

Ao Professor Fernando Jorge da Paixão Filho que orientou e apoiou grande parte desta pesquisa.

Ao Professor Luiz Eugênio Machado pelas valiosas informações e sugestões que me transmitiu.

Ao Professor Gy. Csanak que sugeriu um dos problemas aqui tratados e estimulou os primeiros passos do trabalho.

A minha esposa Raquel e aos colegas Roversi, Serafini e Alcir, pela valiosíssima ajuda na execução dos cálculos numéricos.

Ao Professor Emerson Pires Leal pelas interessantes discussões que mantivemos.

Aos colegas Nilson J. Ramos e Sydney F. Machado pelo auxílio no difícil trabalho de datilografia.

À UFES e à CAPES pelo apoio financeiro.

C O N T E Ú D O

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS	I
ÍNDICE DE TABELAS	IV
RESUMO	VI
 CAP. I: INTRODUÇÃO	 001
I-1) Amplitude de Born	001
I-2) Objetivo deste trabalho	005
 CAP. II: INTERAÇÃO DE DISPERSÃO ENTRE DOIS SISTEMAS DE CAMADAS FECHADAS	 006
II-1) Proposta de trabalho	006
II-2) Energia de interação entre dois sistemas	008
II-3) Interação de dispersão entre dois sistemas es fericamente simétricos	014
a) Considerações iniciais	014
b) Contribuição dipolo-dipolo	015
c) Contribuição dipolo quadrupolo	017
d) Contribuição quadrupolo-dipolo	019
e) Contribuição quadrupolo-quadrupolo	020
f) Integrais $Z_{mn}^{rs}(R)$	021
g) Considerações finais e resultados numéricos .	032
II-4) Integração de dispersão entre um sistema esfe ricamente simétrico e uma molécula linear ...	038
a) Considerações iniciais	038
b) Contribuição dipolo-dipolo	043
c) Contribuição dipolo-quadrupolo	048
d) Contribuição quadrupolo-dipolo	050

e)	Contribuição quadrupolo-quadrupolo	053
f)	Observações	056
g)	Energias de dispersão na região assintótica. Coeficientes de dispersão	057
h)	Resultados numéricos	061
II-5)	Interação de dispersão entre duas moléculas lineares	062
a)	Considerações básicas	062
b)	Contribuição dipolo-dipolo	073
c)	Cálculo das integrais $K^{(L)}(R)$	080
d)	Energia de dispersão na região assintótica ..	081
e)	Resultados numéricos	082
II-6)	Análise dos resultados	083
CAP. III: ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS EM SEGUNDA APROXIMAÇÃO DE BORN		
III-1)	Proposta de trabalho	091
III-2)	Introdução aos processos de colisão	094
III-3)	Espalhamento inelástico de um elétron por um átomo	099
III-4)	As aproximações de Born	105
III-5)	Aplicação da representação analítica da ampli- tude de Born ao estudo do espalhamento inelás- tico de elétrons por átomos em segunda aproxi- mação de Born	113
a)	Formalismo	113
b)	Parâmetros das amplitudes de Born	118
c)	Detalhes do cálculo numérico	123
III-6)	Discussão dos resultados	145
a)	Transição $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$ de átomo de hélio ...	145
b)	Transição $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ de átomo de hélio ...	146

c) Transição $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio	148
RESUMO DAS CONCLUSÕES	151
APÊNDICE A	152
APÊNDICE B	155
APÊNDICE C	166
APÊNDICE D	172
APÊNDICE E	175
REFERÊNCIAS	180

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. II-1:	Geometria usada por Víctor e Dalgarno no estudo da interação de London entre duas moléculas de hidrogênio.	13
Fig. II-2:	Energia potencial de dispersão para o sistema He - Ne.	35
Fig. II-3:	Energia total de interação para o sistema He-Ne.	37
Fig. II-4:	Geometria usada no estudo da interação entre um átomo e uma molécula linear.	39
Fig. II-5:	Parte isotrópica da energia de dispersão no sistema He - H ₂	64
Fig. II-6:	"Coeficiente" V ₂ (R) da energia de dispersão no sistema He - H ₂	65
Fig. II-7:	Interação de dispersão para o sistema He - H ₂ em "geometria linear".	67
Fig. II-8:	Interação de dispersão para o sistema He - H ₂ em "geometria perpendicular".	68
Fig. II-9:	Sistemas de coordenadas usados no estudo da interação de London entre duas moléculas de hidrogênio.	70
Fig. II-10:	Interação de London entre duas moléculas de hidrogênio.	90
Fig. III-1:	Esquema básico de uma experiência de espalhamento.	95

- Fig. III-2: Direções dos vetores $\vec{k}$, $\vec{k}_n$ e $\vec{r}$ em um processo de espalhamento. 104
- Fig. III-3: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio. $E = 100$ eV. .. 126
- Fig. III-4: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio. $E = 200$ eV. .. 127
- Fig. III-5: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio. $E = 300$ eV. .. 128
- Fig. III-6: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio. $E = 400$ eV. .. 129
- Fig. III-7: Seção de Choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio. $E = 500$ eV. .. 130
- Fig. III-8: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. $E = 100$ eV. .. 132
- Fig. III-9: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. $E = 200$ eV. .. 133
- Fig. III-10: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. $E = 300$ eV. .. 134
- Fig. III 11: Seção de choque diferencial para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. $E = 400$ eV. .. 135
- Fig. III-12: Seção de choque diferencial para a excitação $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. $E = 500$ eV. .. 136
- Fig. III-13: Parâmetro λ da transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. $E = 200$ eV. 138
- Fig. III-14: Parâmetro $|\chi|$ da transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do áto-

	mo de hélio. $E = 200$ eV.	139
Fig. III-15:	Seção de choque diferencial para a excitação $^1S \rightarrow 1s_2$ (notação de Paschen no estado excita- do) do átomo de neônio. $E = 100$ eV.	141
Fig. III-16:	Seção de choque diferencial para a excitação $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio. $E = 120$ eV.	142
Fig. III-17:	Seção de choque diferencial para a excitação $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio. $E = 300$ eV.	143
Fig. III-18:	Seção de choque diferencial para a excitação $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio. $E = 500$ eV.	144
Fig. B-1:	Pontos de ramificação da função (B-8).	158
Fig. C-1:	Sistema de coordenadas usado no estudo da inte- ração átomo-átomo.	170
Fig. D-1:	Contorno usado no cálculo da integral (D-4)	173
Fig. E-1:	Ilustração dos vetores $\vec{R}$ e $\vec{q}$ no estudo da fun- (+) ção de Green $G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X')$	175
Fig. E-2:	Contorno de integração usado no cálculo da in- (+) tegral $h_n^{(+)}(R)$ {Eq. (E-6)}.	177
Fig. E-3:	Deslocamento dos polos da função $h_n^{(+)}(R)$ no pla- no-complexo- q	178

ÍNDICE DE TABELAS

Tab. II-1: Energia potencial de dispersão para o sistema He - Ne	34
Tab. II-2: Energia total de interação no sistema He-Ne	36
Tab. II-3: Coeficientes de dispersão para a interação entre um átomo de hélio e uma molécula de hidrogênio .	60
Tab. II-4: Termos isotrópico e anisotrópico da energia de dispersão no sistema He - H ₂	63
Tab. II-5: Sistema He - H ₂ . Energia de dispersão para $\Theta =$ 0° e $\Theta = 90^\circ$	66
Tab. II-6: Sistema H ₂ - H ₂ . Energia de dispersão para $\Theta_1 =$ $\Theta_2 = 0^\circ$	86
Tab. II-7: Sistema H ₂ - H ₂ . Energia de dispersão para $\Theta_1 =$ 0°, $\Theta_2 = 90^\circ$ e $\phi_2 - \phi_1 = 0^\circ$	87
Tab. II-8: Sistema H ₂ - H ₂ . Energia de dispersão para $\Theta_1 =$ $\Theta_2 = 90^\circ$ e $\phi_2 - \phi_1 = 0^\circ$	88
Tab. II-9: Sistema H ₂ - H ₂ . Energia de dispersão para $\Theta_1 =$ $\Theta_2 = 90^\circ$ e $\phi_2 - \phi_1 = 90^\circ$	89
Tab. III- 1: Excitação do átomo de hélio. Parâmetros α_{ji} , M_{ji} e D_{ji}	120
Tab. III- 2: Excitação do átomo de neônio. Parâmetros α_{ji} , M_{ji} e D_{ji}	123
Tab. III-3: Seções de choque diferenciais para a transi - ção 1 ¹ S → 2 ¹ S do átomo de hélio.	125

Tab. III-4:	Seções de choque diferenciais para a transição 1 $^1S \rightarrow 2 \ ^1P$ do átomo de hélio.	131
Tab. III-5:	Parâmetros λ e $ \chi $ da transição 1 $^1S \rightarrow 2 \ ^1P$ do átomo de hélio para uma energia de impacto E = 200 eV.	137
Tab. III-6:	Seções de choque diferenciais para a transi- ção $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio.	140

R E S U M O

Usando uma Representação Analítica para a Amplitude de Born, em forma simplificada, foram estudados dois problemas distintos. Um tratando da energia de dispersão entre os membros de cada um dos sistemas He-Ne, He-H₂ e H₂-H₂; o outro considerando o espalhamento inelástico elétron-átomo em segunda aproximação de Born, envolvendo as transições $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$ e $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ do átomo de hélio e $1\ ^1S \rightarrow 1s_2$ ($|3s'\{\frac{1}{2}\}_1^0; M_J >$) do átomo de neônio. No estudo desta última excitação foi adotado o esquema de acoplamento de Cowan e Andrew. Os resultados obtidos foram comparados com cálculos teóricos e dados experimentais disponíveis na literatura.

A B S T R A C T

Two distinct problems have been studied using simplified Born's Amplitude Analytical Expressions. The first problem deals with the dispersion energy between the constituent members of the systems He - Ne, He - H₂ and H₂ - H₂. In the second problem second order Born Approximation has been used for the Electron - Atom Inelastic Scattering for the transitions $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$ and $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ of helium atom and $1\ ^1S \rightarrow 1s_2$ ($|3s'\{\frac{1}{2}\}_1^0; M_J >$) of neon atom (in the case of neon we have used the coupling scheme proposed by Cowan and Andrew). The results obtained by us have been compared with the theoretical and experimental results available in the literature.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I-1) Amplitude de Born

A amplitude de Born (AB) é definida {em unidades atômicas (u.a.)} como {1,2}

$$F_{no}(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \psi_o(X) d\tau \right), \quad (I-1)$$

onde ψ_n e ψ_o são, respectivamente, as funções de onda dos estados excitado e fundamental de um sistema (átomo ou molécula) com N elétrons e $\vec{q}$ o momento linear transferido ao sistema durante o processo de excitação. Com $X = (x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_N)$ estamos denotando o conjunto de coordenadas dos elétrons do sistema $\{x_j = (\vec{r}_j, \omega_j)\}$ refere-se às quatro coordenadas do j-ésimo elétron, três espaciais ($\vec{r}_j$) e uma de spin (ω_j). n e o indicam os conjuntos de números quânticos que definem, respectivamente, os estados excitado e fundamental do sistema. A "integração" estende-se sobre todas as coordenadas do sistema (incluindo soma sobre as de spin) e $d\tau$ é o elemento de "volume".

Substituindo-se em (I-1) $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$ por sua expansão em ondas parciais

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(qr_j) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\vec{q}) Y_{lm}(\vec{r}_j), \quad (I-2)$$

onde j_l são funções esféricas de Bessel e Y_{lm} harmônicos esféricos, a AB assume a forma

$$F_{no}(\vec{q}) = \sum_{l,m} Y_{lm}^*(\vec{q}) F_{no}^{(l)}(q) \quad (I-3)$$

onde

$$F_{no}^{(L)}(q) = 4\pi i^L \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) j_L(qr_j) Y_{Lm}(\hat{r}_j) \psi_o(X) \right) d\tau. \quad (I-4)$$

Nestas expressões q e $\hat{q}$ denotam, respectivamente, o módulo e a direção do momento linear $\vec{q}$.

Quando os elétrons do sistema são acoplados pelo método Russel-Saunders (LS), $\psi_n = \psi_{LMSM_s}$. Então, se o estado fundamental é um estado s ($L_o=0$), como ocorre frequentemente, as relações (I-3) e (I-4) assumem as formas simplificadas {1,3}

$$F_{no}(\vec{q}) = Y_{LM}^*(\hat{q}) F_{no}^{(L)}(q) \quad (I-5)$$

e

$$F_{no}^{(L)}(q) = 4\pi i^L \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) j_L(qr_j) Y_{LM}(\hat{r}_j) \psi_o(X) \right) d\tau. \quad (I-6)$$

A amplitude de Born tem sido usada na solução de diversos problemas da física moderna. Infelizmente, o cálculo da integral em (I-6) leva, quase sempre, a uma expressão com um número consideravelmente grande de termos. Desse modo, sua aplicação a problemas práticos é geralmente inviável. Entretanto, é possível obter-se razoáveis aproximações para a AB através de convenientes representações analíticas, envolvendo séries de potências que convergem rapidamente para todos os valores físicos de q .

Veremos a seguir que a AB está diretamente relacionada à grandeza física denominada *força de oscilador generalizada* $f_{no}(q)$ ("generalized oscillator strength"), definida por Bethe {4} como (em u.a.)

$$f_{no}(q) = \frac{2W_n}{q^2} \left| \sum_{j=1}^N \langle \psi_n | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} | \psi_0 \rangle \right|^2, \quad (I-7)$$

para uma transição atômica entre os estados inicial ψ_0 e final ψ_n . Nesta expressão W_n é a energia de excitação, N o número de elétrons do átomo e $\vec{q}$ o momento linear transferido do elétron incidente para o alvo. De (I-1) e (I-7) segue-se que

$$f_{no}(q) = \frac{2W_n}{q^2} \left| F_{no}(\vec{q}) \right|^2. \quad (I-8)$$

As representações analíticas das amplitudes de Born que conhecemos baseam-se nos trabalhos de Lassetre {5} e Vriens {6}, referentes a representações em séries de potências de q^2 das forças de osciladores generalizadas. No apêndice A apresentamos um resumo de tais trabalhos.

No apêndice B resumimos as representações analíticas para as amplitudes de Born devidas a Lassetre {7} e Csanak-Taylor {1}, onde também apresentamos o necessário estudo das singularidades de (I-6).

A série de Csanak-Taylor, em uma forma simplificada, será extensivamente usada em nosso trabalho. Referimo-nos às expressões (u.a.)

$$F_{no}^{(0)}(q) = \frac{1}{2} \alpha^6 M_{no} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^3}, \quad (I-9)$$

$$F_{no}^{(1)}(q) = \alpha^6 D_{no} \frac{q}{(q^2 + \alpha^2)^3} \quad (I-10)$$

$$e \quad F_{no}^{(2)}(q) = \frac{1}{2} \alpha^8 Q_{no} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^4}, \quad (I-11)$$

que são convenientes *representações analíticas* para amplitudes de Born referentes às *transições monopolar, dipolar e quadrupolar* respectivamente. Nestas equações

$$M_{no} = - \frac{2\pi}{3} \sum_{j=1}^N \int \psi_n^*(X) r_j^2 Y_{00}(\hat{r}_j) \psi_o(X) d\tau, \quad (I-12)$$

$$D_{no} = i \frac{4\pi}{3} \sum_{j=1}^N \int \psi_n^*(X) r_j Y_{10}(\hat{r}_j) \psi_o(X) d\tau, \quad (I-13)$$

$$Q_{no} = -\frac{8\pi}{15} \sum_{j=1}^N \int \psi_n^*(X) r_j^2 Y_{20}(\hat{r}_j) \psi_o(X) d\tau \quad (I-14)$$

e

$$\alpha = \sqrt{2I} + \sqrt{2(I-W)}. \quad (I-15)$$

Em (I-15) W e I são, respectivamente, as *energias de excitação e ionização* do sistema considerado. Chamaremos os parâmetros M_{no} , D_{no} e Q_{no} de *coeficientes de transição monopolar, dipolar e quadrupolar*, respectivamente (mais detalhes são encontrados no apêndice B).

As expressões (I-9), (I-10) e (I-11), foram aplicadas com sucesso por Csanak e Taylor {1} na determinação de um potencial de polarização para espalhamento de elétrons por átomos, que pode ser usado quando é grande ou pequena a distância que separa o elétron do núcleo. Equações similares foram usadas por Lassetre {7} no cálculo de potenciais eletrostáticos. Por outro lado, Jacobi e Csanak {8} mostraram que as expressões (I-10) e (I-11) podem ser usadas na obtenção de funções analíticas para a interação de dispersão entre dois sistemas

atômicos de camadas fechadas. Em particular, esses autores usaram (I-10) no cálculo do termo dipolo-dipolo do potencial de dispersão entre dois átomos de hélio. Posteriormente, J.C. Antonio {9} usou (I-10) e (I-11) para calcular o termo dipolo-quadrupolo do potencial de dispersão entre dois átomos de He, separados por distância intermediária ou grande (em relação ao diâmetro do átomo).

I-2) *Objetivo deste trabalho*

Propomo-nos desenvolver um trabalho em que a representação analítica da amplitude de Born (RAAB) ocupará papel de destaque. No Cap. II, onde generalizamos consideravelmente o trabalho de Jacobi e Csanak, as expressões (I-10) e (I-11) são usadas na obtenção de funções analíticas para os termos dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo do potencial de dispersão entre dois sistemas de camadas fechadas mais complexos. Em particular, tratamos os sistemas He-Ne, He-H₂ e H₂-H₂. E, no capítulo III, usaremos a RAAB no estudo do espalhamento inelástico de elétrons por átomos, através da *segunda aproximação de Born*. Especificamente, estudaremos as transições $1^1S \rightarrow 2^1S$ e $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio, e $1^1S \rightarrow 1s_2$ ($|3s'\{\frac{1}{2}\}_1^0; M_J\rangle$) do átomo de neônio. (Para o estado excitado primeira notação é de Paschen e a segunda refere-se ao esquema de acoplamento jk). Consideraremos elétrons incidentes com energias compreendidas na faixa $100 \text{ eV} \leq E \leq 500 \text{ eV}$.

CAPÍTULO II

INTERAÇÃO DE DISPERSÃO ENTRE DOIS SISTEMAS DE CAMADAS FECHADAS

II-1) *Proposta de trabalho*

Neste capítulo pretendemos apresentar algumas contribuições ao estudo da interação entre dois sistemas de camadas fechadas {átomo(s) e/ou molécula(s)} separados por distâncias intermediária e grande (em relação à soma de suas respectivas dimensões lineares.) Por razões de simetria, apresentaremos tais contribuições separadamente para as interações átomo-átomo, átomo-molécula e molécula-molécula. Trataremos de sistemas não polares em seus respectivos estados fundamentais. Nas aplicações numéricas usaremos os sistemas He-Ne, He-H₂ e H₂-H₂. Para cada um destes pares de sistemas calculamos o potencial de dispersão (ou de London), que é dominante na região de longo alcance. Tais sistemas foram escolhidos porque (i) são os mais simples em suas respectivas categorias, (ii) para eles existem dados necessários a parametrização dos potenciais de dispersão e (iii) na literatura existem resultados obtidos por outras técnicas que poderão ser usados na aferição de nossos cálculos.

Na secção II-2) descrevemos uma introdução ao problema dos potenciais de interação, revisando as principais contribuições encontradas na literatura - inclusive a *técnica de Jacobi-Csanak* [8] para o tratamento do potencial de dispersão. Esta técnica é consideravelmente estendida e aplicada aos três pares de sistemas acima referidos nas secções II-3), II-4) e II-5, respectivamente.

Consideramos inicialmente o potencial de dispersão entre

dois diferentes átomos de camadas fechadas separados por distâncias intermediária e grande (em relação a soma das dimensões lineares dos dois átomos) — incluindo as contribuições dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. O cálculo numérico é efetuado para um átomo de hélio em interação com outro de neônio. Uma das dificuldades com que nos deparamos foi a presença de integrais da forma (D-9) para cujo cálculo não conseguimos o auxílio de "Tabelas". Um resumo do método empregado, baseado no teorema dos resíduos, é descrito no apêndice D. Fechando a seção II-3), adicionamos a nossos resultados um potencial de valência do tipo Born-Meyer e comparamos o potencial resultante assim formado com os correspondentes obtidos por Rae {10} (teórico) e Chen e colaboradores {11} (experimental).

Depois estudamos a interação de London entre um átomo e uma molécula linear — separados por distâncias intermediária e grande (em relação a soma das dimensões lineares dos dois sistemas). Como no caso átomo-átomo, nosso cálculo inclui as contribuições dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Ele foi aplicado a interação de um átomo de hélio com uma molécula de hidrogênio. Encontramos expressões analíticas para as partes simétrica e assimétrica do potencial de dispersão e as comparamos com as correspondentes expressões do potencial de London usual.

Finalmente, tratamos o caso de duas moléculas lineares. Como descrevemos a interação para orientações arbitrárias das moléculas, com o objetivo de avaliar a assimetria do potencial, fomos levado a efetuar operações de rotações espaciais nas am -

plitudes de Born. Essas rotações estenderam consideravelmente o tratamento algébrico e, por isso, decidimos incluir nesse trabalho apenas o termo dipolo-dipolo do potencial de dispersão entre duas moléculas lineares. Vale lembrar que o estudo da interação de London em moléculas lineares é, usualmente, realizado separadamente para as distâncias intermediária e grande {12}. Entretanto, nosso método conduz a uma solução unificada e analítica para todos os valores físicos de R . Por outro lado, para grandes valores de R , nossos cálculos reproduzem a energia de dispersão usual.

O trabalho é encerrado na secção II-6) onde apresentamos e discutimos os resultados.

II-2) *Energia de interação entre dois sistemas*

Sabe-se que dois sistemas formados por átomo(s) e/ou molécula(s) atraem mutuamente se a distância R que separa os respectivos centros de cargas elétricas é grande (em comparação à soma de suas dimensões lineares) e se repelem quando é pequena a referida distância. Em geral, é mais conveniente descrever a interação entre dois sistemas em termos da função energia potencial (ou, simplesmente, potencial). Assumimos tal procedimento em nosso trabalho.

O potencial entre átomo(s) e/ou molécula(s) é de fundamental importância para a compreensão de diversas propriedades estáticas e dinâmicas em gases, líquidos e sólidos {12}. O conhecimento de tal potencial geralmente provém de observações experimentais — complementadas por considerações teóricas. A teoria sugere a forma funcional do potencial de interação e dados

experimentais são usados para determinar empiricamente os parâmetros ajustáveis da função potencial.

Embora nos últimos anos tenha havido considerável progresso experimental e teórico, o atual conhecimento do potencial de interação é ainda bastante limitado. Até o momento, o cálculo completo da curva de potencial foi realizado apenas para um pequeno número de sistemas com poucos elétrons. Mesmo em tais casos, há ainda uma incerteza de aproximadamente 10% na profundidade do poço de potencial {13}.

É conveniente, embora artificial, dividir o potencial de interação em dois tipos: potencial de curto alcance (também denominado de valência ou químico) e potencial de longo alcance (ou de Van der Waals). O potencial de valência surge na região em que há um recobrimento (superposição) das nuvens eletrônicas dos dois sistemas. É uma interação de natureza repulsiva. A maior parte da informação disponível sobre tal interação provém de cálculos realizados especificamente para alguns sistemas simples e baseados na Mecânica Quântica. Esses cálculos não são geralmente precisos porque muitas das integrais encontradas são de tal modo complicadas que são ou resolvidas por métodos aproximados ou simplesmente desprezadas {12}. A forma correta do potencial de valência, V_{val} , é complicada e geralmente depende do tipo de problema que está sendo examinado. Para os sistemas que iremos examinar, é costume aproximar tal potencial pela forma ultra-simplificada (do tipo Born - Meyer)

$$V_{val}(R) = A e^{-bR}, \quad (II-1)$$

onde A e b são parâmetros característicos do problema.

Estamos particularmente interessados no desenvolvimento teórico dos potenciais de Van der Waals. Eles podem ser tratados, de uma maneira bastante rigorosa, em termos de propriedades físicas de cada sistema em separado.

Na discussão da *interação de longo alcance* é costume considerar quatro tipos de potenciais: (i) potencial eletrostático, (ii) potencial de indução, (iii) potencial de dispersão (ou de London) e (iv) potenciais de ressonância.

A interação de longo alcance entre dois sistemas não polares em seus respectivos estados fundamentais (os únicos que serão objeto de estudo no presente trabalho) é caracterizado por um potencial de dispersão.

Do ponto de vista da teoria de perturbação, os potenciais químicos, eletrostático, indução e o de ressonância aparecem todos juntos como termos de perturbação em primeira ordem na energia. Contudo, o potencial de dispersão de London surge como perturbação de segunda ordem na energia. Por outro lado, no método variacional, onde a função de onda tem suficiente flexibilidade, todos esses tipos de interação emergem juntos [12]. Assim, a distinção entre as várias espécies de potenciais é um tanto fictícia e realmente leva a sérias dificuldades quando se tenta obter o potencial total combinando os potenciais de curto e de longo alcance.

Como já citamos, nosso trabalho refere-se a sistemas não polares em seus respectivos estados fundamentais. Neles, o potencial de longo alcance é denominado de dispersão, porque pode ser escrito em termos de grandezas conhecidas como *forças de os*

ciladores, que aparecem na teoria de dispersão da luz.

As mais simples teorias sobre a interação de dispersão são baseadas no modelo de Drude, que substitue os sistemas reais em interação por osciladores harmônicos tridimensionais. O potencial assim obtido é uma função das polarizabilidades (dependentes das frequências dos osciladores) e seu termo principal é proporcional a $1/R^6$, em consistência com resultados fornecidos por tratamentos mais exatos. Estes são, geralmente, baseados em um dos seguintes métodos da Mecânica Quântica: método variacional e teoria de perturbação em segunda ordem.

Para dois sistemas não polares e esfericamente simétricos a teoria de perturbação em segunda ordem fornece para o potencial de London a expansão {14}

$$V_{\text{disp}}(R) = - \frac{C_6}{R^6} - \frac{C_8}{R^8} - \frac{C_{10}}{R^{10}} - \dots, \quad (\text{II-2})$$

onde o coeficiente C_6 descreve a interação dipolo-dipolo induzidos, C_8 a interação dipolo-quadrupolo e C_{10} refere-se as interações quadrupolo-quadrupolo e dipolo-ôctupolo.

O potencial de interação entre um sistema esfericamente simétrico e uma molécula linear (rígida) depende da distância R entre os centros de massa e do ângulo θ entre $\vec{R}$ e o eixo molecular.

O conhecimento da anisotropia (usualmente pequena) do potencial $V(R, \theta)$ é de grande importância para a compreensão de algumas propriedades de várias substâncias nas fases gasosa e líquida, bem como de estruturas cristalinas {15}. Infelizmente, até hoje, muito pouco é conhecido a respeito da anisotropia dos

potenciais de Van der Waals. Principalmente porque os métodos experimentais usados para pesquisar a dependência desses potenciais em relação a R geralmente tomam uma média sobre o ângulo θ .

Contudo, os cálculos já realizados indicam que o potencial apresenta uma fraca anisotropia e que, quando se considera a molécula como um rotor rígido, ele é bem descrito por uma expansão em polinômios de Legendre contendo apenas um termo dependente do ângulo [15]:

$$V(R, \theta) = V_0(R) + V_2(R) P_2(\cos \theta), \quad (\text{II-3})$$

onde $V_0(R)$ é o termo esfericamente simétrico e $V_2(R)$ é a função que descreve a dependência radial do segundo termo da expansão.

No caso particular do potencial de dispersão de London, Meyer [16] mostrou que a expansão toma a forma

$$V_{\text{disp}}(R, \theta) = - \sum_{n \geq 3} \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \left[1 + \Gamma_{2n} P_2(\cos \theta) \right]. \quad (\text{II-4})$$

Os cálculos de Meyer forneceram os primeiros resultados dignos de confiança para os coeficientes C_6 , C_8 , C_{10} , Γ_6 e Γ_8 .

No caso da interação de Van der Waals entre duas moléculas lineares, ambos os sistemas não são esfericamente simétricos. O potencial de interação não será isotrópico - dependerá da orientação de cada uma das moléculas.

Para duas moléculas de hidrogênio, Victor e Dalgarno [17], usando a geometria mostrada na figura II-1, encontraram (pa

ra grandes valores de R) o seguinte resultado (em u.a.) para o termo dipolo-dipolo:

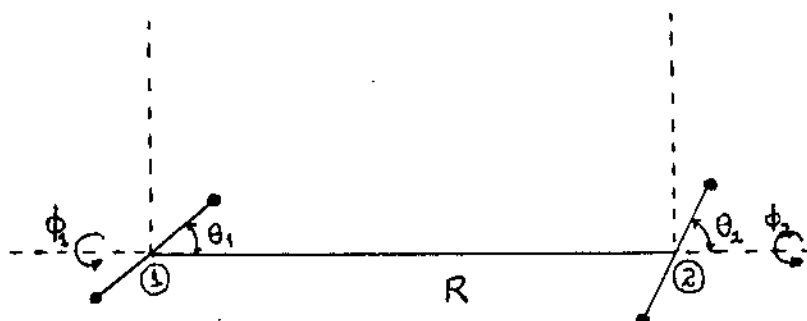


FIGURA II-1

$$V_{disp} = -\frac{1}{R^6} \left\{ 0,2002 \left[\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 \right]^2 + 1,672 (\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2) + 11,132 \right\}. \quad (II-5)$$

Passemos agora a descrever os aspectos mais relevantes da técnica analítica de Jacobi - Csanak {8} que, com algumas necessárias adaptações, será usada no estudo das secções II-3), II-4) e II-5). Ela representa, essencialmente, um aperfeiçoamento introduzido por esses autores ao formalismo de segunda quantização de Boehm e Yaris {18}. Este formalismo descreve a interação entre dois átomos através de uma teoria de resposta linear, baseada na técnica de funções de Green de muitos corpos de Martin e Schwinger. Uma formulação equivalente fora antes desenvolvida por outros autores, particularmente Longuet - Higgins {19} e Mcweeny {20}. Esses trabalhos usam a conhecida expansão

multipolar do potencial coulombiano e levam a uma energia potencial desprovida de significado para valores muito pequenos de R .

Sem usar tal expansão multipolar, válida apenas na região de longo alcance, Jacobi e Csanak adotaram a estratégia de introduzir ao formalismo de Boehm e Yaris a representação analítica da amplitude de Born obtida por Csanak e Taylor [1], além de uma aplicação generalizada da teoria quântica do momento angular.

Um resumo da técnica de Jacobi-Csanak é apresentado no apêndice C, onde se destaca a Eq. (C-12) que pode ser aplicada a um par genérico de sistemas de camadas fechadas separados por uma distância R tal que o recobrimento entre as respectivas nuvens eletrônicas seja desprezível. Por outro lado, deve-se observar que, a equação final (C-18) vale apenas para sistemas esfericamente simétricos e foi aplicada por seus autores somente, no cálculo do *termo principal* ($\ell_1 = \ell_2 = 1$) do potencial de London entre dois átomos de hélio. Na *região de longo alcance*, os resultados daqueles autores reproduzem a contribuição dipolo-dipolo da energia de dispersão usual. Na *região intermediária* a curva de Jacobi-Csanak decresce bem mais lentamente que o correspondente gráfico de uma energia potencial de London comum. Ademais, a função-energia obtida pelos referidos autores é analítica para todos os valores físicos de R .

II-3) *Interação de dispersão entre dois sistemas esfericamente simétricos*

a) *Considerações iniciais*

Nesta secção, usaremos a expressão (C-18) no estudo da interação de dispersão entre dois átomos de diferentes substâncias, incluindo as contribuições dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Isto é, vamos expressar a energia de dispersão na forma

$$V^{(A,A)}(R) = V_{d,d}^{(A,A)}(R) + V_{d,q}^{(A,A)}(R) + V_{q,d}^{(A,A)}(R) + V_{q,q}^{(A,A)}(R) \quad (\text{II-6})$$

e calcular separadamente cada uma destas quatro contribuições.

b) *Contribuição dipolo-dipolo* $V_{d,d}^{(A,A)}(R)$

Tomando em (C-18) $\ell_1 = \ell_2 = 1$ e considerando que $(\ell_1 \ell_2 L; 000)$ é diferente de zero somente quando forem simultaneamente preenchidas as condições $|\ell_1 - \ell_2| \leq L \leq \ell_1 + \ell_2$ e $\ell_1 + \ell_2 + L = \text{número par}$, teremos:

$$V_{d,d}^{(A,A)}(R) = - \frac{3}{2\pi^5} \sum_{m_1, m_2} g_{n_1, n_2} \left(\begin{matrix} (0,0) \\ m_1, m_2 \end{matrix} (R) + 2 \begin{matrix} (2,2) \\ m_1, m_2 \end{matrix} (R) \right), \quad (\text{II-7})$$

onde as grandezas do segundo membro são definidas através da relação (C-10) e (C-15).

Neste capítulo assumimos a aproximação {5,8} em que, para um dado sistema, o parâmetro α definido em (I-15) seja independente do nº quântico principal n ; e reescrevemos (I-10) na forma:

$$F_{n_k 1}(q) = \alpha_k^6 D_{n_k} \frac{q}{(\alpha_k^2 + q^2)^3}, \quad (k = 1, 2) \quad (\text{II-8})$$

onde D_{n_k} é o *coeficiente de transição dipolar* definido em (I-13).

Introduzindo (II-8) em (C-15) (com $L=L'=0$ e $L=L'=2$) e

e substituindo os resultados em (II-7), obtêm-se

$$V_{d,d}^{(A,A)}(R) = - \frac{3}{8\pi^3} (\alpha_1 \alpha_2)^{12} \left(\sum_{n_1, n_2} g_{n_1, n_2} |D_{n_1}|^2 |D_{n_2}|^2 \right) \times \quad (II-9)$$

$$\times \left[\left(Z_{33}^{02}(R) \right)^2 + 2 \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right],$$

onde

$$Z_{33}^{L2}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq j_L(qR) \frac{q^2}{(\alpha_1^2 + q^2)^3 (\alpha_2^2 + q^2)^3}, \quad (II-10)$$

com $L = 0$ e $L = 2$.

As somatórias indicadas em (II-9) podem ser efetuadas relacionando os coeficientes D_{n_k} com as forças de osciladores f_{n_k} , de cuja distribuição espectral são calculadas as polarizabilidades dinâmicas $\alpha_k^{(\kappa)}(\omega)$, dependentes da frequência ω .

Definindo a força de oscilador para uma transição dipolar (em um átomo) como {16} (em u.a.)

$$f_{n_k} = \frac{8\pi}{3} W_{n_k} \left| \left\langle \psi_{n_k} \left| \sum_{j=1}^N r_j Y_{10}(\hat{r}_j) \right| \psi_{0_k} \right\rangle \right|^2 \quad (II-11)$$

e comparando com (I-13), obtemos

$$|D_{n_k}|^2 = \frac{2\pi}{3} \frac{f_{n_k}}{W_{n_k}}. \quad (II-12)$$

Usando (C-10) e (II-12) segue-se que

$$\sum_{n_1, n_2} g_{n_1, n_2} |D_{n_1}|^2 |D_{n_2}|^2 = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^2 \int_0^\infty du \left(\sum_{n_1} \frac{f_{n_1}}{W_{n_1}^2 + u^2} \sum_{n_2} \frac{f_{n_2}}{W_{n_2}^2 + u^2} \right).$$

Então, definindo a *polarizabilidade dinâmica* como {16}

$$\alpha_{\ell}^{(K)}(\omega) = \sum_{n_k} \frac{f_{n_k \ell}}{W_{n_k \ell}^2 - \omega^2} \quad (\text{II-13})$$

e os "coeficientes de dispersão" C_{ℓ_1, ℓ_2} como {14}

$$C_{\ell_1, \ell_2} = \frac{(2\ell_1 + 2\ell_2)!}{4 (2\ell_1)! (2\ell_2)!} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \alpha_{\ell_1}^{(1)}(iu) \alpha_{\ell_2}^{(2)}(iu), \quad (\text{II-14})$$

teremos

$$\sum_{n_1, n_2} g_{n_1, n_2} |D_{n_1}|^2 |D_{n_2}|^2 = \frac{4\pi^3}{27} C_{1,1}.$$

Com este resultado (II-9) fica

$$V_{d,q}^{(A,A)}(R) = -\frac{C_{1,1}}{18} (\alpha_1 \alpha_2)^{12} \left[\left(Z_{33}^{02}(R) \right)^2 + 2 \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right], \quad (\text{II-15})$$

onde o coeficiente de dispersão $C_{1,1}$ é dado por (II-14).

c) *Contribuição dipolo-quadrupolo* $V_{d,q}$

Tomando em (C-18) $\ell_1 = 1$ e $\ell_2 = 2$ e considerando que $(1 \ 2 \ L; 0 \ 0 \ 0)$ é diferente de zero apenas para $L = 1$ e $L = 3$, obtêm-se

$$V_{d,q}^{(A,A)}(R) = - \frac{3}{2\pi^5} \sum_{n_1, n_2} g_{n_1, n_2} \left(2 \begin{matrix} (1,1) \\ n_1, n_2 \end{matrix} (R) + 3 \begin{matrix} (3,3) \\ n_1, n_2 \end{matrix} (R) \right) . \quad (II-16)$$

Vamos agora escrever (I-11) na forma

$$F_{n_k^2}(q) = \frac{1}{2} \alpha_k^8 Q_{n_k} \frac{q^2}{(\alpha_k^2 + q^2)^4} , \quad (k = 1, 2) \quad (II-17)$$

onde Q_{n_k} é o coeficiente de transição quadrupolar definido em (I-14). Introduzindo (II-8) e (II-17) em (C-15) (com $L=L'=1$ e $L=L'=3$) e substituindo os resultados em (II-16), obtêm-se

$$V_{d,q}^{(A,A)}(R) = - \frac{3}{32\pi^3} \alpha_1^{12} \alpha_2^{16} \left(\sum_{n_1, n_2} g_{n_1, n_2} |D_{n_1}|^2 |Q_{n_2}|^2 \right) \times \left[2 \left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 + 3 \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] , \quad (II-18)$$

onde

$$Z_{34}^{L3}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq j_L(qR) \frac{q^3}{(\alpha_1^2 + q^2)^3 (\alpha_2^2 + q^2)^4} , \quad (II-19)$$

com $L = 1$ e $L = 3$.

Por outro lado, definindo a força de oscilador para uma transição quadrupolar (em um átomo) como {16} (em u.a.)

$$f_{n_k^2} = \frac{8\pi}{5} W_{n_k^2} \left| \langle \psi_{n_k} | \sum_{j=1}^N r_j^2 Y_{20}(\hat{r}_j) | \psi_{0_k} \rangle \right|^2 \quad (II-20)$$

e comparando com (I-14), teremos

$$|Q_{n_k}|^2 = \frac{4\pi}{45} \frac{f_{n_k} k^2}{W_{n_k}^2} \quad (II-21)$$

Ademais, de (C-10), (II-12) e (II-21) segue-se que

$$\sum_{m_1, m_2} g_{n_1, n_2} |D_{n_1}|^2 |Q_{n_2}|^2 = \frac{16\pi^2}{135} \int_0^\infty du \left(\sum_{m_1} \frac{f_{n_1}}{W_{n_1}^2 + u^2} \sum_{m_2} \frac{f_{n_2}}{W_{n_2}^2 + u^2} \right)$$

Agora, usando (II-13) e II-14) obtêm-se

$$\sum_{m_1, m_2} g_{n_1, n_2} |D_{n_1}|^2 |Q_{n_2}|^2 = \frac{32\pi^3}{2025} C_{1,2}$$

Com este resultado (II-18) assume a forma

$$V_{d,q}^{(A,A)}(R) = - \frac{C_{1,2}}{675} \alpha_1^{12} \alpha_2^{16} \left[2 \left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 + 3 \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] \quad (II-22)$$

onde $Z_{34}^{13}(R)$ e $Z_{34}^{33}(R)$ são funções obtidas de (II-19).

(A,A)

d) Contribuição quadrupolo-dipolo $V_{q,d}$

Tomando em (C-18) $\ell_1 = 2$ e $\ell_2 = 1$ e cumprindo as mesmas etapas do item anterior, encontraremos

$$V_{q,d}^{(A,A)}(R) = - \frac{C_{2,1}}{675} \alpha_1^{16} \alpha_2^{12} \left[2 \left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 + 3 \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] \quad (II-23)$$

onde

$$Z_{43}^{L3}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq j_L(qR) \frac{q^3}{(\alpha_1^2 + q^2)^4 (\alpha_2^2 + q^2)^3} \quad (II-24)$$

($L = 1$ e $L = 3$) e $C_{2,1}$ é obtido de (II-14).

e) Contribuição quadrupolo-quadrupolo $V_{q,q}^{(A,A)}$

Tomando em (C-18) $\ell_1 = \ell_2 = 2$ e considerando que $(\ell_1 \ell_2 L; 000)$ é diferente de zero somente quando forem simultaneamente satisfeitas as condições $|\ell_1 - \ell_2| < L \leq \ell_1 + \ell_2$ e $\ell_1 + \ell_2 + L = n^o$ par, teremos

$$V_{q,q}^{(A,A)}(R) = -\frac{5}{2\pi^5} \sum_{m_1, m_2} g_{n_1^2, n_2^2} \left[\begin{matrix} (0,0) \\ m_1, 2, m_2, 2 \end{matrix} (R) + \begin{matrix} (2,2) \\ m_1, 2, m_2, 2 \end{matrix} (R) + \begin{matrix} (4,4) \\ m_1, 2, m_2, 2 \end{matrix} (R) \right] \quad (II-25)$$

Agora, usando (II-17) em (C-15)

(com $L = L' = 0$, $L = L' = 2$ e $L = L' = 4$) e introduzindo os resultados assim obtidos em (II-25), obtêm-se

$$V_{q,q}^{(A,A)}(R) = -\frac{5}{128\pi^3} (\alpha_1 \alpha_2)^{16} \left(\sum_{m_1, m_2} g_{n_1^2, n_2^2} |Q_{n_1}|^2 |Q_{n_2}|^2 \right) \times \left[\left(Z_{44}^{04}(R) \right)^2 + \frac{10}{7} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{18}{7} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] \quad (II-26)$$

onde

$$Z_{44}^{L4}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq j_L(qR) \frac{q^4}{(\alpha_1^2 + q^2)^4 (\alpha_2^2 + q^2)^4} \quad (II-27)$$

com $L = 0$, $L = 2$ e $L = 4$.

Por outro lado, de (C-10) e (II-21) segue-se que

$$\sum_{m_1, m_2} g_{n_1^2, n_2^2} |Q_{n_1}|^2 |Q_{n_2}|^2 = \left(\frac{8\pi}{45}\right)^2 \int_0^\infty du \left(\sum_{m_1} \frac{f_{n_1^2}}{W^2 + u^2} \sum_{m_2} \frac{f_{n_2^2}}{W^2 + u^2} \right).$$

Usando agora (II-13) e (II-14), teremos

$$\sum_{m_1, m_2} g_{n_1^2, n_2^2} |Q_{n_1}|^2 |Q_{n_2}|^2 = \frac{64\pi^3}{70875} C_{2,2}.$$

Com este resultado (II-26) toma a forma

$$V_{q,q}^{(A,A)}(R) = -\frac{C_{2,2}}{28350} (\alpha_1 \alpha_2)^{16} \left[\left(Z_{44}^{04}(R) \right)^2 + \frac{10}{7} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{18}{7} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right]. \quad (II-28)$$

f) *Integrais* $\sum_{mn}^{rs} Z(R)$

Para completar nosso estudo da interação entre átomos resta o cálculo das nove integrais indicadas em (II-10), (II-19), (II-24) e (II-27). Nesta tarefa não conseguimos o auxílio de "tabelas" e o tratamento algébrico é muito intenso. Nossa redação conterá apenas a descrição da técnica usada (ver apêndice D) e a apresentação dos resultados:

$$Z_{33}^{02}(R) = - \left\{ \left[P_1(R) + P_3(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_2(R) - P_3(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\}, \quad (II-29)$$

onde

$$P_1(R) = E_{110} + E_{111} R,$$

$$P_2(R) = E_{112} + E_{113} R$$

e

$$P_3(R) = \frac{6}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5 R} ,$$

com

$$E_{110} = \frac{1,5}{\alpha_1(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{1}{8\alpha_1^3(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} ,$$

$$E_{111} = \frac{1}{8\alpha_1^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} ,$$

$$E_{112} = \frac{1,5}{\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{1}{8\alpha_2^3(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} .$$

e

$$E_{113} = - \frac{1}{8\alpha_2^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} .$$

$$Z_{33}^{22}(R) = \frac{1}{R^3} \left\{ \frac{3}{\alpha_1^6 \alpha_2^6} + \left[P_4(R) - P_6(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_5(R) + P_6(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\} , \quad (II-30)$$

onde

$$P_4(R) = E_{114} \left(1 + \alpha_1 R + \frac{1}{2} \alpha_1^2 R^2 \right) + E_{115} R^3 + E_{116} R^4 ,$$

$$P_5(R) = E_{117} \left(1 + \alpha_2 R + \frac{1}{2} \alpha_2^2 R^2 \right) + E_{118} R^3 + E_{119} R^4$$

e

$$P_6(R) = \frac{3R^2}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5},$$

com

$$E_{114} = \frac{3}{\alpha_1^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{9}{\alpha_1^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{18}{\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5},$$

$$E_{115} = \frac{0,5}{\alpha_1^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{1,5}{\alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4},$$

$$E_{116} = \frac{1}{8\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3},$$

$$E_{117} = -\frac{3}{\alpha_2^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{9}{\alpha_2^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{18}{\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5},$$

$$E_{118} = -\frac{0,5}{\alpha_2^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{1,5}{\alpha_2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4}$$

e

$$E_{119} = -\frac{1}{8\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3}.$$

$$Z_{34}^{13}(R) = \left[P_7(R) + P_9(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_8(R) - P_{10}(R) \right] e^{-\alpha_2 R}, \quad (II-31)$$

onde

$$P_7(R) = E_{120} + E_{121} R ,$$

$$P_8(R) = E_{122} + E_{123} R + E_{124} R^2 ,$$

$$P_9(R) = \frac{10(1 + \alpha_1 R)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6 R^2}$$

e

$$P_{10}(R) = \frac{10(1 + \alpha_2 R)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6 R^2} ,$$

com

$$E_{120} = 2 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5 ,$$

$$E_{121} = \frac{1}{8\alpha_1(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} ,$$

$$E_{122} = 3 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5 ,$$

$$E_{123} = \frac{1}{48\alpha_2^3(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} - \frac{3}{8\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4}$$

e

$$E_{124} = \frac{1}{48\alpha_2^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} .$$

$$Z_{34}^{33}(R) = -\frac{15}{R^4} \left\{ -\frac{1}{\alpha_1^6 \alpha_2^8} + \left[P_{11}(R) - P_{13}(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_{12}(R) + P_{14}(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\}, \quad (\text{II-32})$$

onde

$$P_{11}(R) = E_{125} \left(1 + \alpha_1 R + \frac{1}{2} \alpha_1^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha_1^3 R^3 \right) + E_{126} R^4 + E_{127} R^5,$$

$$P_{12}(R) = E_{128} \left(1 + \alpha_2 R + \frac{1}{2} \alpha_2^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha_2^3 R^3 \right) + E_{129} R^4 + E_{1210} R^5 + E_{1211} R^6,$$

$$P_{13}(R) = (1 + \alpha_1 R) R^2 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6$$

e

$$P_{14}(R) = (1 + \alpha_2 R) R^2 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6,$$

com

$$E_{125} = \frac{1}{\alpha_1^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{4}{\alpha_1^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{10}{\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6},$$

$$E_{126} = \frac{1}{24 \alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{2}{15 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5},$$

$$E_{127} = \frac{1}{120 \alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4},$$

$$E_{128} = \frac{1}{\alpha_2^8 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} - \frac{3}{\alpha_2^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{6}{\alpha_2^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} - \frac{10}{\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6}$$

$$E_{129} = \frac{1}{24\alpha_2^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} - \frac{1}{8\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{1}{5 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} ,$$

$$E_{1210} = \frac{1}{120\alpha_2^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} - \frac{1}{40\alpha_2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} ,$$

e

$$E_{1211} = \frac{1}{720\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} .$$

$$Z_{43}^{13}(R) = - \left\{ \left[P_{15}(R) + P_{17}(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_{16}(R) - P_{18}(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\} , \quad (II-33)$$

onde

$$P_{15}(R) = E_{210} + E_{211} R + E_{212} R^2 ,$$

$$P_{16}(R) = E_{213} + E_{214} R ,$$

$$P_{17}(R) = \frac{10 (1 + \alpha_1 R)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6 R^2}$$

e

$$P_{18}(R) = \frac{10 (1 + \alpha_2 R)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6 R^2} ,$$

com

$$E_{210} = 3/(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5$$

$$E_{211} = \frac{1}{48\alpha_1^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{3}{8\alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} ,$$

$$E_{212} = \frac{1}{48\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3}$$

$$E_{213} = 2/(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5$$

e

$$E_{214} = -\frac{1}{8\alpha_2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} .$$

$$Z_{43}^{33}(R) = -\frac{15}{R^4} \left\{ -\frac{1}{\alpha_1^8 \alpha_2^6} + \left[P_{19}(R) + P_{21}(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_{20}(R) - P_{22}(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\} , \quad (II-34)$$

onde

$$P_{19}(R) = E_{215} \left(1 + \alpha_1 R + \frac{1}{2} \alpha_1^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha_1^3 R^3 \right) + E_{216} R^4 + E_{217} R^5 + E_{218} R^6 ,$$

$$P_{20}(R) = E_{219} \left(1 + \alpha_2 R + \frac{1}{2} \alpha_2^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha_2^3 R^3 \right) + E_{2110} R^4 + E_{2111} R^5 ,$$

$$P_{21}(R) = \frac{(1 + \alpha_1 R) R^2}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} ,$$

e

$$P_{22}(R) = \frac{(1 + \alpha_2 R) R^2}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} ,$$

com

$$E_{215} = - \left[\frac{1}{\alpha_1^8 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{3}{\alpha_1^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{6}{\alpha_1^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{10}{\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} \right],$$

$$E_{216} = - \left[\frac{1}{24\alpha_1^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{1}{8\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{1}{5(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} \right],$$

$$E_{217} = - \left[\frac{1}{120\alpha_1^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{1}{40\alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} \right],$$

$$E_{218} = - \frac{1}{720\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3},$$

$$E_{219} = \frac{1}{\alpha_2^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{4}{\alpha_2^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{10}{\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6},$$

$$E_{2110} = \frac{1}{24\alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{2}{15(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5}$$

e

$$E_{2111} = \frac{1}{120\alpha_2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4}.$$

$$Z_{44}^{04}(R) = - \left\{ \left[P_{23}(R) + P_{25}(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_{24}(R) - P_{25}(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\}, \quad (\text{II-35})$$

onde

$$P_{23}(R) = E_{220} + E_{221}R + E_{222}R^2,$$

$$P_{24}(R) = E_{223} + E_{224}R + E_{225}R^2,$$

e

$$P_{25}(R) = \frac{10(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7} R$$

com

$$E_{220} = -\frac{1}{16\alpha_1^3(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{1,5}{\alpha_1(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{5\alpha_1}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6},$$

$$E_{221} = -\frac{1}{16\alpha_1^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{0,5}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5},$$

$$E_{222} = \frac{1}{48\alpha_1(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4},$$

$$E_{223} = -\frac{1}{16\alpha_2^3(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{1,5}{\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{5\alpha_2}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6},$$

$$E_{224} = -\frac{1}{16\alpha_2^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{0,5}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5}$$

e

$$E_{225} = \frac{1}{48\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4}.$$

$$Z_{44}^{24}(R) = \frac{1}{R^3} \left\{ \left[P_{26}(R) - P_{28}(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_{27}(R) + P_{28}(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\}, \quad (II-36)$$

onde

$$P_{26}(R) = E_{226} \left(1 + \alpha_1 R + \frac{1}{2} \alpha_1^2 R^2 \right) + E_{227} R^3 + E_{228} R^4 + E_{229} R^5 ,$$

$$P_{27}(R) = E_{2210} \left(1 + \alpha_2 R + \frac{1}{2} \alpha_2^2 R^2 \right) + E_{2211} R^3 + E_{2212} R^4 + E_{2213} R^5$$

e

$$P_{28}(R) = \frac{5(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)R^2}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7} ,$$

com

$$E_{226} = 60 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7 ,$$

$$E_{227} = 5\alpha_1 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6 ,$$

$$E_{228} = 0,5 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5 ,$$

$$E_{229} = \frac{1}{48\alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} ,$$

$$E_{2210} = - 60 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7 ,$$

$$E_{2211} = 5\alpha_2 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6 ,$$

$$E_{2212} = - 0,5 / (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5$$

e

$$E_{2213} = \frac{1}{48\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4}.$$

$$Z_{44}^{44}(R) = -\frac{105}{R^5} \left\{ -\frac{1}{\alpha_1^8 \alpha_2^8} + \left[P_{29}(R) - P_{31}(R) \right] e^{-\alpha_1 R} + \left[P_{30}(R) + P_{32}(R) \right] e^{-\alpha_2 R} \right\}, \quad (\text{II-37})$$

onde

$$P_{29}(R) = E_{2214} \left(1 + \alpha_1 R + \frac{1}{2} \alpha_1^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha_1^3 R^3 + \frac{1}{24} \alpha_1^4 R^4 \right) + E_{2215} R^5 + E_{2216} R^6 + E_{2217} R^7,$$

$$P_{30}(R) = E_{2218} \left(1 + \alpha_2 R + \frac{1}{2} \alpha_2^2 R^2 + \frac{1}{6} \alpha_2^3 R^3 + \frac{1}{24} \alpha_2^4 R^4 \right) + E_{2219} R^5 + E_{2220} R^6 + E_{2221} R^7,$$

$$P_{31}(R) = \frac{\left[150 + 150\alpha_1 R + (67,5\alpha_1^2 + 3,75(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)) R^2 \right] R^2}{105 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7}$$

e

$$P_{32}(R) = \frac{\left[150 + 150\alpha_2 R + (67,5\alpha_2^2 - 3,75(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)) R^2 \right] R^2}{105 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7},$$

com

$$E_{2214} = \frac{1}{\alpha_1^8 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{4}{\alpha_1^6 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{10}{\alpha_1^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} + \frac{20}{\alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7},$$

$$E_{2215} = \left[\frac{7}{8\alpha_1^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{3,5}{\alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{5\alpha_1}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} \right] \frac{1}{105},$$

$$E_{2216} = \left[\frac{7}{48\alpha_1^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{0,5}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} \right] \frac{1}{105} ,$$

$$E_{2217} = \frac{1}{5040\alpha_1(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} ,$$

$$E_{2218} = \frac{1}{\alpha_2^8(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{4}{\alpha_2^6(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{10}{\alpha_2^4(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} - \frac{20}{\alpha_2^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^7} ,$$

$$E_{2219} = \left[\frac{7}{8\alpha_2^3(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{3,5}{\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} + \frac{5\alpha_2}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^6} \right] \cdot \frac{1}{105} ,$$

$$E_{2220} = \frac{1}{105} \left[\frac{7}{48\alpha_2^2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{0,5}{(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} \right]$$

e

$$E_{2221} = \frac{1}{5040\alpha_2(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} .$$

g) Considerações finais e resultados numéricos

É interessante notar que as funções (II-29) — (II-37) são analíticas e que para grandes valores de R tem-se os seguintes limites:

$$Z_{33}^{02} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 , \quad Z_{33}^{22} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{3}{(\alpha_1 \alpha_2)^6} \frac{1}{R^3} , \quad Z_{34}^{13} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 ,$$

$$Z_{34}^{33} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{15}{\alpha_1^6 \alpha_2^8} \frac{1}{R^4} , \quad Z_{43}^{13} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 , \quad Z_{43}^{33} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{15}{\alpha_1^8 \alpha_2^6} \frac{1}{R^4} , \quad (\text{II-38})$$

$$Z_{44}^{04} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0, \quad Z_{44}^{24} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0 \quad \text{e} \quad Z_{44}^{44} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \frac{105}{(\alpha_1 \alpha_2)^8} \frac{1}{R^5}.$$

Ademais, sendo $Z_{mn}^{rs}(R)$ funções analíticas, de (II-15), (II-22), (II-23) e (II-28) conclue-se que nossa energia de dispersão é também uma função analítica.

Por outro lado, levando os limites (II-38) em (II-15), (II-22), (II-23) e (II-28), e substituindo os resultados assim obtidos em (II-6), obtém-se

$$V(R) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \left[\frac{C_{1,1}}{R^6} + \frac{C_{1,2}}{R^8} + \frac{C_{2,1}}{R^8} + \frac{C_{2,2}}{R^{10}} \right] \equiv W(R)^{(A,A)}, \quad (\text{II-39})$$

onde $W^{(A,A)}$ é a usual energia de dispersão.

Finalmente vamos adicionar ao nosso resultado a energia de valência do tipo Born-Meyer (Eq. (II-1)), obtendo

$$V_{\text{total}} = V^{(A,A)} + A e^{-bR}. \quad (\text{II-40})$$

Para aplicação numérica escolhemos o sistema He-Ne, para o qual $A = 57,00$ u.a. e $b = 2,43$ u.a. {13}. Como coeficientes de dispersão usamos aqueles da referência {14}; isto é, $C_{1,1} = 3,13$ u.a., $C_{1,2} = 17,5$ u.a., $C_{2,1} = 15,2$ u.a. e $C_{2,2} = 15,7$ u.a..

Nas tabelas II-1 e II-2 e nas figuras II-2 e II-3 apresentamos um resumo de nossos resultados, bem como resultados equivalentes obtidos por outros autores. Para o átomo de hélio, tomamos primeiro $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. (correspondente à transição $1^1S \rightarrow 3^1P$) e depois $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. (referente à "energia de excitação média" calculada por Victor e outros {21}. Para o átomo

TABELA II-1. Sistema He-Ne
ENERGIA POTENCIAL DE DISPERSÃO

$R(\text{\AA})$	(a) V (u.a.)	(b) V (u.a.)	(c) W (u.a.)
2,12	-0,272(-3)	-0,485(-3)	-0,128(-2)
2,25	-0,227(-3)	-0,388(-3)	-0,847(-3)
2,38	-0,191(-3)	-0,308(-3)	-0,576(-3)
2,51	-0,160(-3)	-0,244(-3)	-0,401(-3)
2,65	-0,132(-3)	-0,193(-3)	-0,286(-3)
2,78	-0,109(-3)	-0,152(-3)	-0,207(-3)
2,91	-0,902(-4)	-0,120(-3)	-0,153(-3)
3,04	-0,743(-4)	-0,950(-4)	-0,114(-3)
3,17	-0,611(-4)	-0,753(-4)	-0,868(-4)
3,31	-0,502(-4)	-0,599(-4)	-0,667(-4)
3,44	-0,412(-4)	-0,478(-4)	-0,519(-4)
3,57	-0,339(-4)	-0,383(-4)	-0,408(-4)
3,70	-0,279(-4)	-0,309(-4)	-0,323(-4)
3,84	-0,230(-4)	-0,250(-4)	-0,259(-4)
3,97	-0,190(-4)	-0,204(-4)	-0,209(-4)
4,10	-0,158(-4)	-0,167(-4)	-0,170(-4)
4,23	-0,131(-4)	-0,137(-4)	-0,139(-4)
4,36	-0,110(-4)	-0,114(-4)	-0,115(-4)
4,50	-0,918(-5)	-0,944(-5)	-0,951(-5)
4,63	-0,772(-5)	-0,789(-5)	-0,793(-5)
4,76	-0,652(-5)	-0,663(-5)	-0,665(-5)
4,89	-0,552(-5)	-0,560(-5)	-0,561(-5)
5,03	-0,470(-5)	-0,474(-5)	-0,475(-5)

(-n) indica multiplicação por 10^{-n}

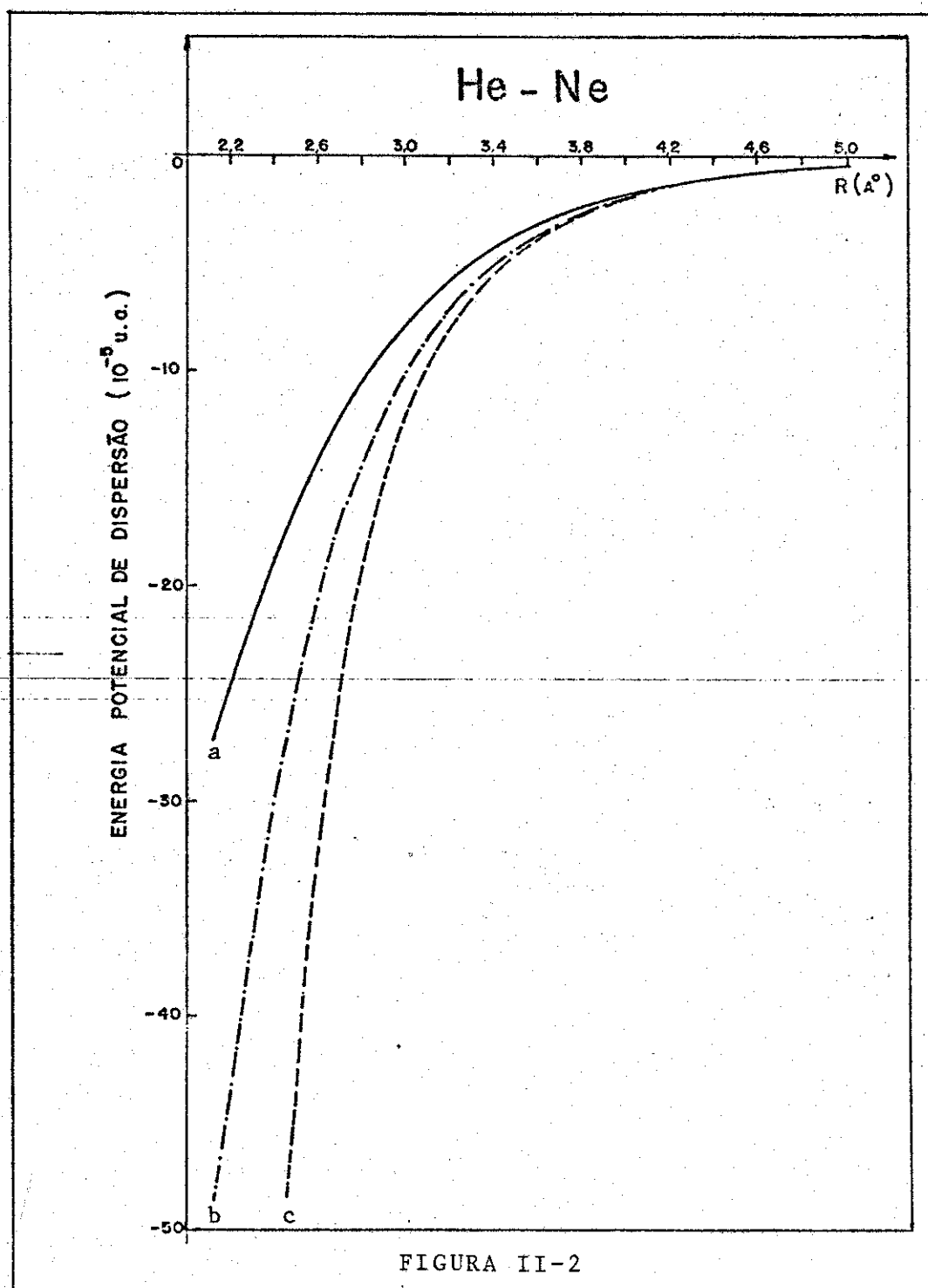
(a) Nossa energia de dispersão para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e

$\alpha_2 = 1,84720$ u.a.

(b) " " " " " $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. e

$\alpha_2 = 1,84720$ u.a.

(c) Energia de dispersão usual (Eq.II-39)



- (a) Nossa energia de dispersão para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,84720$ u.a.
 (b) " " " " " $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. e $\alpha_2 = 1,84720$ u.a.
 (c) Energia de dispersão usual (Eq. II-39)

TABELA II-2. Sistema He-Ne

ENERGIA TOTAL DE INTERAÇÃO

$R(a_o)$	$V_t^{(d)} \text{ (u.a.)}$	$V_t^{(e)} \text{ (u.a.)}$	$V_t^{(f)} \text{ (u.a.)}$
4,00	0,310(-2)	0,288(-2)	0,348(-2)
4,25	0,161(-2)	0,145(-2)	0,177(-2)
4,50	0,806(-3)	0,689(-3)	0,846(-3)
4,75	0,383(-3)	0,299(-3)	0,360(-3)
5,00	0,163(-3)	0,102(-3)	0,116(-3)
5,25	0,512(-4)	0,845(-5)	0,325(-8)
5,50	-0,281(-5)	-0,328(-4)	-0,498(-4)
5,75	-0,267(-5)	-0,474(-4)	-0,652(-4)
6,00	-0,352(-4)	-0,494(-4)	-0,646(-4)
6,25	-0,361(-4)	-0,458(-4)	-0,579(-4)
6,50	-0,335(-4)	-0,401(-4)	-0,491(-4)
6,75	-0,297(-4)	-0,341(-4)	-0,406(-4)
7,00	-0,256(-4)	-0,286(-4)	-0,333(-4)
7,25	-0,218(-4)	-0,238(-4)	-
7,50	-0,184(-4)	-0,197(-4)	-0,220(-4)
7,75	-0,154(-4)	-0,163(-4)	-
8,00	-0,129(-4)	-0,135(-4)	-0,146(-4)
8,25	-0,109(-4)	-0,112(-4)	-
8,50	-0,913(-4)	-0,938(-5)	-0,985(-5)
8,75	-0,769(-5)	-0,786(-5)	-
9,00	-0,650(-5)	-0,661(-5)	-0,679(-5)
9,25	-0,551(-5)	-0,559(-5)	-
9,50	-0,469(-5)	-0,474(-5)	-0,479(-5)

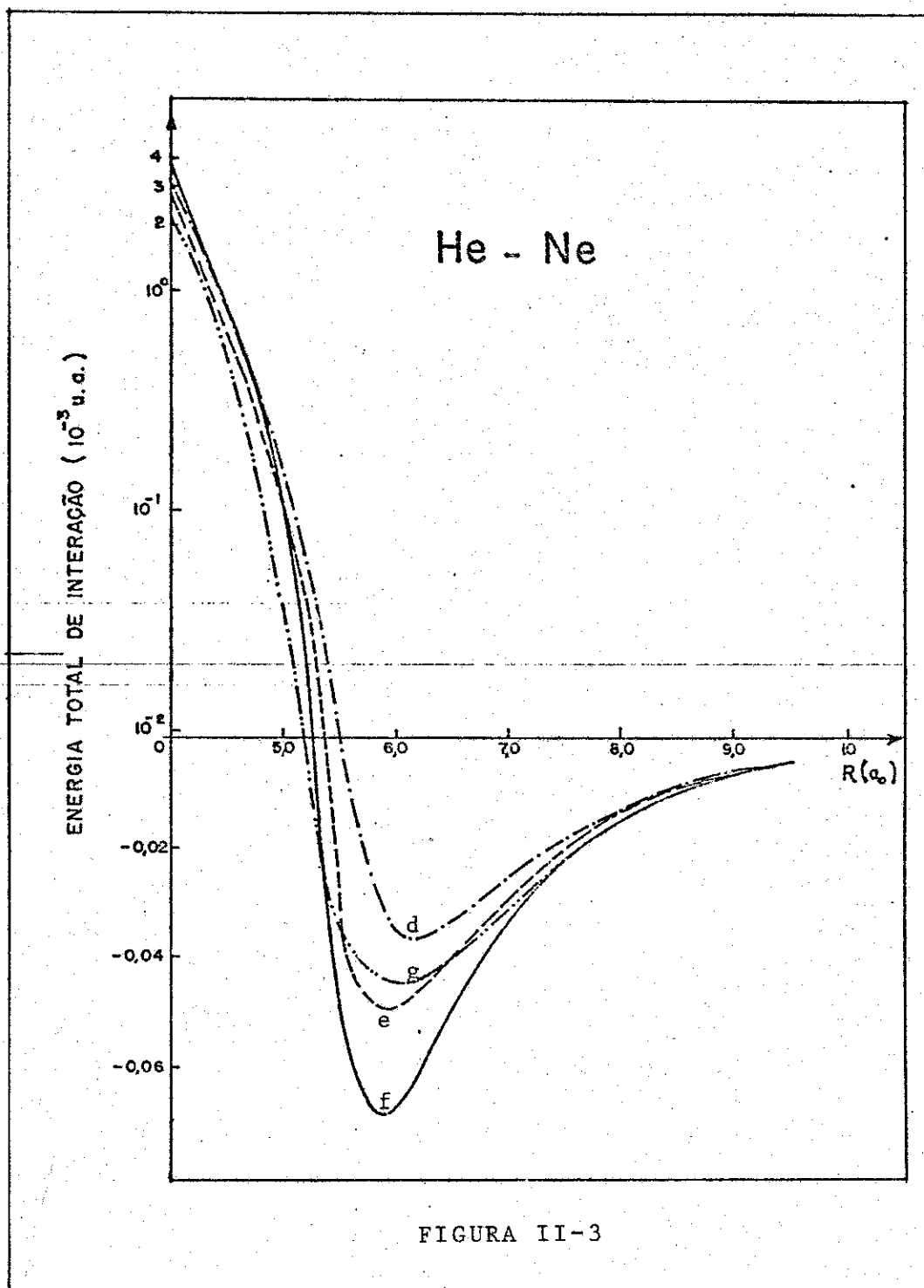
(-n) indica multiplicação por 10^{-n}

(d) Energia total de interação (Eq.(II-40)) para $\alpha_1 = 1,67508$, $\alpha_2 = 1,84720$,
 $A = 57,0$ e $b = 2,43$.

(e) Energia total de interação (Eq.(II-40)) para $\alpha_1 = 2,48535$, $\alpha_2 = 1,84720$,
 $A = 57,0$ e $b = 2,43$.

(f) Energia total de interação calculada por Rae [10]

Obs.: Os valores dos parâmetros referem-se a unidades atômicas.



- (d) Energia total de interação (Eq.(II-40)) para $A = 57,0$, $b = 2,43$, $\alpha_1 = 1,67508$ e $\alpha_2 = 1,84720$.
- (e) Idem para $\alpha_1 = 2,48535$ e $\alpha_2 = 1,84720$.
- (f) Energia total de interação calculada por Rae {10}.
- (g) Resultados experimentais de Chen e colaboradores {11}

de neônio, fixamo-nos na transição $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(^1S_0) \rightarrow 3s' \left[\frac{1}{2}\right]_1 \left(^1P_1\right)$, correspondente a $\alpha_2 = 1,84720$ u.a.

II-4) *Interação de dispersão entre um sistema esfericamente simétrico e uma molécula linear.*

a) *Considerações iniciais*

Antes de tudo, vamos adaptar a expressão (C-12) ao caso da interação entre um átomo e uma *molécula linear*. Em tal molécula, a distribuição de cargas elétricas não obedece a uma geometria esférica e suas propriedades de simetria nos sugeriu a substituição em (I-3), dos $Y_{\ell m}(\hat{q})$ pelos correspondentes *harmônicos esféricos reais* $y_{\ell m}$. Estas funções são definidas em termos dos harmônicos esféricos usuais como {22}

$$y_{\ell m}(\hat{q}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(-)^m Y_{\ell m}(\hat{q}) + Y_{\ell, -m}(\hat{q}) \right] \equiv \bar{y}_{\ell m}(\hat{q}) & \text{para } m > 0 \\ -\frac{i}{\sqrt{2}} \left[(-)^m Y_{\ell m}(\hat{q}) - Y_{\ell, -m}(\hat{q}) \right] \equiv \bar{\bar{y}}_{\ell m}(\hat{q}) & \end{cases} \quad (\text{II-41a})$$

e

$$y_{\ell 0}(\hat{q}) = Y_{\ell 0}(\hat{q}). \quad (\text{II-41b})$$

Então, escolhendo as coordenadas de acordo com a geometria indicada na Fig. II-4 e usando para as amplitudes de Born dos sistemas ① e ② respectivamente as fatorações (C-13) e

$$F_{\bar{n}}(\vec{q}) = F_{n\ell}(q) y_{\ell m}(\hat{q}), \quad (\text{II-42})$$

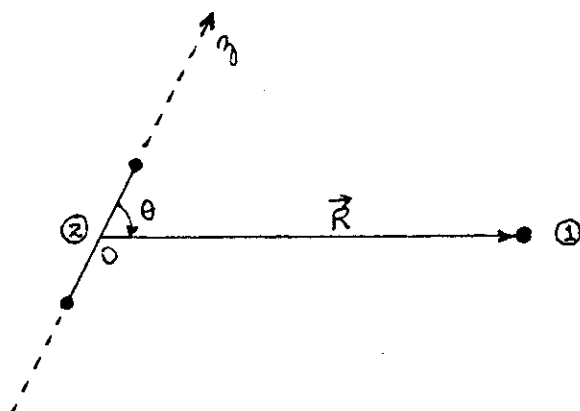


FIGURA II - 4

a Eq. (C-12) assume a forma

$$V^{(A,M)}(\vec{R}) = -\frac{8}{\pi^3} \sum_{\substack{L,L' \\ m_1, m_2, l_1, l_2}} (-)^{l_1+l_2} i^{L+L'} g_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(L,L')} \left[\sum_{m_1 l_1, m_2 l_2}^{(R)} Y_{m_1 l_1, m_2 l_2}^{(R)} \times \right. \\ \left. (II-43) \right]$$

$$\times \sum_{\substack{M, M' \\ m_1, m_2}} Y_{M, M'}^*(\vec{R}) Y_{L', M'}(\vec{R}) \int d\hat{q} Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{L', M'}^* \int d\hat{q}' Y_{l_1 m_1}^* Y_{l_2 m_2} Y_{LM},$$

onde

$$g_{n_1 l_1, n_2 l_2}^{(L,L')} e \int \sum_{m_1 l_1, m_2 l_2}^{(R)} Y_{m_1 l_1, m_2 l_2}^{(R)} \text{ são quantidades definidas através de} \\ (C-10) \text{ e } (C-15).$$

Por outro lado, como {23}

$$Y_{j_1 m_1}(\vec{R}) Y_{j_2 m_2}(\vec{R}) = \sum_{J=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{M=-J}^J (-)^M \sqrt{\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)(2J+1)}{4\pi}} \times \\ (II-44)$$

$$\times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} Y_{J, -M}^{(\hat{R})},$$

temos

$$\begin{aligned}
 V(\vec{R}) &= -\frac{8}{\pi^3} \sum_{\substack{n_1, l_1 \\ m_1, l_1}} \sum_{\substack{n_2, l_2 \\ m_2, l_2}} \left[(-)^{l_1+l_2+m'} \begin{matrix} l_1 & l_2 & m' \\ i & & \end{matrix} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l'+1)}{4\pi}} Y_{l', -m'}(\hat{R}) \right. \\
 &\times g_{n_1 l_1, n_2 l_2} \begin{matrix} (L, L') \\ (R) \end{matrix} \begin{pmatrix} L & L' & l' \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & l' \\ -M & M' & m' \end{pmatrix} \times \quad (II-45) \\
 &\times \sum_{\substack{M, M' \\ m_1, m_2}} \left[(-)^M \int d\hat{q} Y_{l_1 m_1} Y_{l_2 m_2} Y_{L'M'}^* \int d\hat{q}' Y_{l_1 m_1}^* Y_{l_2 m_2} Y_{LM} \right] \Bigg] .
 \end{aligned}$$

onde {23}

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} = \frac{(-)^{j_1-j_2+M}}{\sqrt{(2J+1)}} (j_1 j_2 J; m_1 m_2 M) \quad (II-46)$$

são os "símbolos 3j" de Wigner.

Como os harmônicos esféricos reais são definidos para $m > 0$, devemos em (II-45) examinar em separado os estados moleculares em que $m_2 = 0$ (de simetria Σ) e $m_2 > 0$ (de simetrias $\pi, \Delta, \dots$)

1) $m_2 = 0$

Neste caso, $Y_{l_2 0} = Y_{l_2 0}$. Usando então as relações {23}

$$\int d\hat{q} Y_{j_1 m_1}(\hat{q}) Y_{j_2 m_2}(\hat{q}) Y_{j_3 m_3}(\hat{q}) = \sqrt{\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}, \quad (II-47)$$

$$\sum_{\substack{M_1, M_2 \\ M_3}}^{J_1+J_2+J_3+M_1+M_2+M_3} (-) \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & j_3 \\ M_1 & -M_2 & m'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_2 & J_3 & j_1 \\ M_2 & -M_3 & m'_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_3 & J_1 & j_2 \\ M_3 & -M_1 & m'_2 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & m'_2 & m'_3 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\} \quad (\text{II-48})$$

e (II-46) obtêm-se

$$V_{m_2=0}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L, L', \ell' \\ m_1, m_2, \ell_1, \ell_2}}^{L+\ell_1, L+L'} (-) i^{L+\ell_1} g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \begin{matrix} (L, L') \\ (R) \end{matrix} \times$$

$$\times (2\ell_1+1)(2\ell_2+1) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} (\ell_1 \ell_2 L; 000) (\ell_1 \ell_2 L'; 000) (\ell_2 \ell_2 \ell'; 000) \times$$

$$\times (L L' \ell'; 000) \left\{ \begin{matrix} \ell_2 & \ell_2 & \ell' \\ L & L' & \ell_1 \end{matrix} \right\} \times P_{\ell'}(\cos \Theta) \quad , \quad (\text{II-49})$$

onde $\ell' = n^\circ$ par e $P_{\ell'}(\cos \Theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell'+1}} Y_{\ell',0}(\hat{R})$ é um polinômio de Legendre de grau ℓ' . Em (II-48) e (II-49)

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{matrix} \right\} \quad \text{são os "símbos } 6j \text{" de Wigner.}$$

2) $m_2 > 0$

Neste caso devemos escrever (II-45) como

$$V_{m_1 > 0}^{(A, M)} = - \frac{8}{\pi^3} \sum_{\substack{\ell_1, \ell_2, \ell_1', \ell_2', L, L' \\ m_1, m_2, m_1', m_2'}} \left[(-)^{\ell_1 + \ell_2 + m_1'} i^{L+L'} \sqrt{\frac{(2L+1)(2L'+1)(2\ell'+1)}{4\pi}} \times \right. \\ \left. \times g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \left[\begin{matrix} (L, L') \\ (R) \end{matrix} \right]_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2}^{Y_{\ell_1, m_1}, Y_{\ell_2, m_2}} \begin{pmatrix} L & L' & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & \ell' \\ -M & M' & m' \end{pmatrix} \right] \times$$

(II-50)

$$\sum_{\substack{M, M' \\ m_1, m_2}}^{m_1 + M + M'} \left[\int d\hat{q} Y_{\ell_1, m_1} \bar{Y}_{\ell_2, m_2}^{Y_{L', -M'}} \int d\hat{q}' Y_{\ell_1, -m_1} \bar{Y}_{\ell_2, m_2}^{Y_{LM}} + \right. \\ \left. + \int d\hat{q} Y_{\ell_1, m_1} \bar{Y}_{\ell_2, m_2}^{Y_{L', -M'}} \int d\hat{q}' Y_{\ell_1, -m_1} \bar{Y}_{\ell_2, m_2}^{Y_{LM}} \right],$$

onde $\bar{Y}_{\ell_2, m_2}$ e $\bar{Y}_{\ell_2, m_2}$ são os harmônicos esféricos reais definidos em (II-41a); isto é, $\bar{Y}_{\ell_2, m_2} = + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(-)^{m_2} Y_{\ell_2, m_2} + Y_{\ell_2, -m_2} \right]$ (II-51)

$$e \quad \bar{Y}_{\ell_2, m_2} = - \frac{i}{\sqrt{2}} \left[(-)^{m_2} Y_{\ell_2, +m_2} - Y_{\ell_2, -m_2} \right]. \quad (II-52)$$

Introduzindo estas duas relações em (II-50), em seguida usando (II-47), (II-48) e (II-46) obteremos

$$V_{m_1 > 0}^{(A, M)} = - \frac{1}{\pi^5} \sum_{\substack{\ell_1, \ell_2 \\ m_1, m_2}} \sum_{\substack{\ell_1', \ell_2' \\ m_1', m_2'}} \left[(-)^{L+\ell_1+m_2} i^{L+L'} P_{\ell_1'}(\cos \theta) g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \left[\begin{matrix} (L, L') \\ (R) \end{matrix} \right]_{\ell_1, m_1, \ell_2, m_2} \times \right. \\ \left. \times (2\ell_1+1)(2\ell_2+1) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \right. \quad (II-53)$$

$$\times \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & L'; 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & \ell'; 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_2 & \ell_2 & \ell'; m_2, -m_2, 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} \ell_2 & \ell_2 & \ell' \\ L & L' & \ell_1 \end{matrix} \right\},$$

onde $\ell' = n'$ par.

Vamos agora usar (II-49) e (II-53) no estudo da interação de dispersão entre um átomo e uma molécula linear, incluindo as contribuições dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Isto é, vamos expressar o potencial de dispersão na forma

$$V^{(A,M)}(\vec{R}) = V_{d,d}^{(A,M)}(\vec{R}) + V_{d,q}^{(A,M)}(\vec{R}) + V_{q,d}^{(A,M)}(\vec{R}) + V_{q,q}^{(A,M)}(\vec{R}) \quad (\text{II-54})$$

e calcular cada uma destas quatro contribuições, formadas através da soma de termos que denotaremos como $V_{\ell_1, \ell_2, m_2}^{(A,M)}(\vec{R})$. Por razões didáticas, tomaremos:

$n_1 = n$ para os estados atômicos

$n_2 = s$ para os estados moleculares em que $m_2 = 0$

$n_2 = p$ para os estados moleculares em que $m_2 = 1$ e

$n_2 = d$ para os estados moleculares em que $m_2 = 2$.

b) Contribuição dipolo-dipolo $V_{d,d}^{(A,M)}$

Neste caso $\ell_1 = \ell_2 = 1$ e tal contribuição à energia de dispersão é dada pela soma

$$V_{d,d}^{(A,M)}(\vec{R}) = V_{1,10}^{(A,M)}(\vec{R}) + V_{1,11}^{(A,M)}(\vec{R}) \quad (\text{II-55})$$

onde os termos $V_{1,10}$ e $V_{1,11}$ são fornecidos respectivamente por (II-49) e (II-53).

b1) Cálculo de $V_{1,10}(\vec{R})$

Tomando em (II-49) $\ell_1 = \ell_2 = 1$ e considerando que

$(j_1, j_2, J; 0, 0, 0)$ é diferente de zero somente quando forem simultaneamente preenchidas as condições $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$ e $j_1 + j_2 + J = n$ par, teremos (com o auxílio de tabelas de coeficientes de Clebesh-Gordon [24] e de "símbolos $6j$ " de Wigner [25]):

$$V_{1,10}(\vec{R}) = -\frac{1}{\pi^5} \sum_{m, \Delta} g_{n1, s1} \left[\left(0,5 \begin{Bmatrix} (0,0) \\ m1, \Delta1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} (2,2) \\ m1, \Delta1 \end{Bmatrix} \right) + \left(-\begin{Bmatrix} (0,2) \\ m1, \Delta1 \end{Bmatrix} - \begin{Bmatrix} (2,0) \\ m1, \Delta1 \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} (2,2) \\ m1, \Delta1 \end{Bmatrix} \right) P_2(\cos \Theta) \right] \quad (\text{II-56})$$

Agora, introduzindo (II-8) em (C-15) (com $L=L'=0$, $L=L'=2$, $L=0$ e $L'=2$, $L=2$ e $L'=0$) e substituindo os resultados assim obtidos em (II-56), obtêm-se

$$V_{1,10}(\vec{R}) = -\frac{1}{4\pi^3} (\alpha_1 \alpha_2)^{12} \left(\sum_{m, \Delta} g_{n1, s1} |D_n|^2 |D_s|^2 \right) \left\{ \left[0,5 \left(Z_{33}^{02}(R) \right)^2 + \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] + \left[-2 Z_{33}^{02}(R) Z_{33}^{22}(R) + \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}, \quad (\text{II-57})$$

onde $P_2(\cos \Theta)$ é um polinômio de Legendre de segundo grau e $g_{n1, s1}$, D_n , D_s , $Z_{33}^{12}(R)$ quantidades definidas anteriormente através das expressões (C-10), (I-13) e (II-10).

Para efetuar somatórias como aqueles de (II-57) que envolvem um átomo e uma molécula linear, seguiremos o mesmo procedimento visto na interação átomo-átomo. Devemos entretanto redefinir algumas grandezas, em vista da natureza anisotrópica da molécula.

Assim, para uma molécula linear (como H_2) vamos reescre-

ver (I-13) como

$$D_{n_2} = i \frac{4\pi}{3} \left\langle \psi_{n_2} \left| \sum_{j=1}^N r_j Y_{1m_2}(\hat{r}_j) \right| \psi_{0_2} \right\rangle \quad (\text{II-58})$$

e definir a força de oscilador para transições dipolares como

$$f_{n_2, 1m_2} = \frac{8\pi}{3} W_{n_2, 1} \left| \left\langle \psi_{n_2} \left| \sum_{j=1}^N r_j Y_{1m_2}(\hat{r}_j) \right| \psi_{0_2} \right\rangle \right|^2 \quad (\text{II-59})$$

onde $W_{n_2, 1}$ é a energia de excitação.

Destas duas relações segue-se que

$$|D_s|^2 = \frac{2\pi}{3} = \frac{f_{s10}}{W_{s1}} \quad (\text{II-60})$$

De (C-10), (II-12) e (II-60) segue-se que

$$\sum_{m, \lambda} g_{n1, s1} |D_n|^2 |D_s|^2 = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \int_0^\infty d\omega \left(\sum_{m, n1} \frac{f_{n1}}{W_{n1}^2 + \omega^2} \sum_{\lambda, n1} \frac{f_{s10}}{W_{n1}^2 + \omega^2} \right).$$

Por outro lado, definindo (para moléculas lineares) a polarizabilidade dependente da frequência como [16]

$$\alpha_{\ell_k m_k}^{(k)}(\omega) = \sum_{m_k} \frac{f_{n_k} \ell_k m_k}{W_{n_k}^2 - \omega^2} \quad (\text{II-61})$$

e os coeficientes de dispersão da interação entre um átomo e uma molécula linear como

$$C_{\ell_1, \ell_2, m_2} = \frac{(2\ell_1 + 2\ell_2)!}{4(2\ell_1)! (2\ell_2)!} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \alpha_{\ell_1}^{(1)}(iu) \alpha_{\ell_2, m_2}^{(2)}(iu), \quad (\text{II-62})$$

teremos

$$\sum_{m, \lambda} g_{n1, s1} |D_n|^2 |D_s|^2 = \frac{4\pi^3}{27} C_{1,10}.$$

Com este resultado (II-57) fica

$$V_{1,10}(\vec{R}) = -\frac{C_{1,10}}{27} (\alpha_1 \alpha_2)^{12} \left\{ \left[0,5 \left(Z_{33}^{02}(R) \right)^2 + \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[-2 Z_{33}^{02}(R) Z_{33}^{22}(R) + \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}, \quad (\text{II-63})$$

onde as funções $Z_{33}^{02}(R)$ e $Z_{33}^{22}(R)$ são dadas respectivamente por (II-29) e (II-30).

b2) Cálculo de $V_{1,11}(\vec{R})$

Tomando em (II-53) $\ell_1 = \ell_2 = m_2 = 1$ e considerando que $(j_1 j_2 J; 0 0 0)$ é diferente de zero somente quando forem simultaneamente preenchidas as condições $|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2$ e $j_1 + j_2 + J = n^\circ$ par, teremos

$$V_{1,11}(\vec{R}) = -\frac{1}{\pi^5} \sum_{m, p} g_{n1, p1} \left[\left(\begin{matrix} (0,0) \\ \int_{m1, p1} (R) \end{matrix} + 2 \begin{matrix} (2,2) \\ \int_{m1, p1} (R) \end{matrix} \right) + \right. \\ \left. + \left(\begin{matrix} (0,2) \\ \int_{m1, p1} (R) \end{matrix} + \begin{matrix} (2,0) \\ \int_{m1, p1} (R) \end{matrix} - \begin{matrix} (2,2) \\ \int_{m1, p1} (R) \end{matrix} \right) P_2(\cos \Theta) \right]. \quad (\text{II-64})$$

Introduzindo (II-8) em (C-15) (com $L=L'=0$, $L=L'=2$,

$L=0$ e $L'=2$, $L=2$ e $L'=0$) e substituindo os resultados assim obtidos em (II-64), obtêm-se

$$V_{1,11}(\vec{R}) = -\frac{(\alpha_1 \alpha_2)^{12}}{4\pi^3} \left(\sum_{n,p} g_{n1,p1} |D_n|^2 |D_p|^2 \right) \left\{ \left[\left(Z_{33}^{02}(R) \right)^2 + 2 \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[2 Z_{33}^{02}(R) Z_{33}^{22}(R) - \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}. \quad (\text{II-65})$$

Como a comparação entre (II-58) e (II-59) fornece

$$|D_p|^2 = \frac{2\pi}{3} \frac{f_{p11}}{W_{p1}}, \quad (\text{II-66})$$

segue-se de (C-10), (II-12) e (II-66) que

$$\sum_{n,p} g_{n1,p1} |D_n|^2 |D_p|^2 = \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \int_0^\infty du \left(\sum_{n1} \frac{f_{n1}}{W_{n1}^2 + u^2} \sum_{p1} \frac{f_{p11}}{W_{p1}^2 + u^2} \right).$$

Então, introduzindo nesta relação as definições (II-13), (II-61) e (II-62), obtêm-se

$$\sum_{n,p} g_{n1,p1} |D_n|^2 |D_p|^2 = \frac{4\pi^3}{27} C_{1,11}.$$

Finalmente, levando este resultado em (II-65), teremos

$$V_{1,11}(\vec{R}) = -\frac{C_{1,11}}{27} (\alpha_1 \alpha_2)^2 \left\{ \left[\left(Z_{33}^{02}(R) \right)^2 + 2 \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[2 Z_{33}^{02}(R) Z_{33}^{22}(R) - \left(Z_{33}^{22}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}. \quad (\text{II-67})$$

c) Contribuição dipolo-quadrupolo $V_{d,q}^{(A,M)}$

Neste caso $\ell_1 = 1$ e $\ell_2 = 2$. A energia $V_{d,q}^{(A,M)}$ será dada pela soma

$$V_{d,q}^{(A,M)}(\vec{R}) = V_{1,20}(\vec{R}) + V_{1,21}(\vec{R}) + V_{1,22}(\vec{R}), \quad (\text{II-68})$$

onde o termo $V_{1,20}$ será obtido de (II-49) e $V_{1,21}$ e $V_{1,22}$ serão fornecidos por (II-53).

c1) Cálculo de $V_{1,20}(\vec{R})$

Tomando em (II-49) $\ell_1 = 1$ e $\ell_2 = 2$ e considerando as mesmas propriedades dos coeficientes de Clebsh-Gordon citados no item b) desta seção teremos

$$\begin{aligned} V_{1,20}(\vec{R}) = & -\frac{3}{5\pi^5} \sum_{m,\Delta} g_{n1,s2} \left\{ \left[\begin{matrix} (1,1) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) + 1,5 \begin{matrix} (3,3) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) \right] + \right. \\ & + \left[\begin{matrix} (1,1) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) - \frac{3}{7} \begin{matrix} (1,3) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) - \frac{3}{7} \begin{matrix} (3,1) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) + \frac{12}{7} \begin{matrix} (3,3) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) \right] P_2(\cos \Theta) + \\ & \left. + \left[-\frac{18}{7} \begin{matrix} (1,3) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) - \frac{12}{7} \begin{matrix} (3,1) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) + \frac{9}{7} \begin{matrix} (3,3) \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R) \right] P_4(\cos \Theta) \right\}, \quad (\text{II-69}) \end{aligned}$$

onde $P_n(\cos \Theta)$ são polinômios de Legendre. $g_{n1,s2}$ e $\begin{matrix} (L,L') \\ m_{1,\Delta 2} \end{matrix} (R)$ são quantidades definidas respectivamente pelas expressões (C-10) e (C-15).

Agora, introduzindo (II-8) e (II-17) em (C-15) (com $L=L'=1$, $L=L'=3$; $L=1$ e $L'=3$, $L=3$ e $L'=1$) e substituindo os resultados assim obtidos em (II-69), obtemos

$$V_{1,20}(\vec{R}) = -\frac{3}{80\pi^3} \alpha_1^{12} \alpha_2^{16} \left(\sum_{m,\Delta} g_{n1,s2} |D_n|^2 |Q_s|^2 \right) \left\{ \left[\left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 + \right. \right.$$

$$+ 1,5 \left(Z_{34}^{33} (R) \right)^2 \Bigg] + \left[\left(Z_{34}^{13} (R) \right)^2 - \frac{6}{7} Z_{34}^{13} (R) Z_{34}^{33} (R) + \frac{12}{7} \left(Z_{34}^{33} (R) \right)^2 \right] \times$$

$$P_2(\cos \theta) + \left[-\frac{36}{7} Z_{34}^{13} (R) Z_{34}^{33} (R) + \frac{9}{7} \left(Z_{34}^{33} (R) \right)^2 \right] P_4(\cos \theta) \Bigg\}, \quad (\text{II-70})$$

onde $Z_{34}^{13} (R)$ e $Z_{34}^{33} (R)$ são funções dadas respectivamente por (II-31) e (II-32).

Por outro lado, de (C-10), (II-12) e (II-21) segue-se que

$$\sum_{m,\lambda} g_{n_1,s_2} |D_n|^2 |Q_s|^2 = \frac{16\pi^2}{135} \int_0^\infty du \left(\sum_m \frac{f_{n_1}}{W_{n_1}^2 + u^2} \sum_\lambda \frac{f_{s_{20}}}{W_{s_2}^2 + u^2} \right).$$

Portanto, usando (II-13), (II-61) e (II-62) obtemos

$$\sum_{m,\lambda} g_{n_1,s_2} |D_n|^2 |Q_s|^2 = \frac{32\pi^3}{2025} C_{1,11}.$$

Com este resultado (II-70) assume a forma

$$V_{1,20}(\vec{R}) = -\frac{2 C_{1,20}}{3375} \alpha_1^{12} \alpha_2^{16} \left\{ \left[\left(Z_{34}^{13} (R) \right)^2 + 1,5 \left(Z_{34}^{33} (R) \right)^2 \right] + \right.$$

$$+ \left[\left(Z_{34}^{13} (R) \right)^2 - \frac{6}{7} Z_{34}^{13} (R) Z_{34}^{33} (R) + \frac{12}{7} \left(Z_{34}^{33} (R) \right)^2 \right] P_2(\cos \theta)$$

$$\left. + \left[-\frac{36}{7} Z_{34}^{13} (R) Z_{34}^{33} (R) + \frac{9}{7} \left(Z_{34}^{33} (R) \right)^2 \right] P_4(\cos \theta) \right\}. \quad (\text{II-71})$$

c2) Cálculo de $V_{1,21}(\vec{R})$

Tomando em (II-53) $\ell_1=1$, $\ell_2=2$, $m_2=1$ e seguindo o procedi

mento do item anterior, encontraremos

$$\begin{aligned}
 V_{1,21}(\vec{R}) = & -\frac{2 C_{1,21}}{3375} \alpha_1^{12} \alpha_2^{16} \left\{ \left[2 \left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 + 3 \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] + \right. \\
 & + \left[\left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 - \frac{6}{7} Z_{34}^{13}(R) Z_{34}^{33}(R) + \frac{12}{7} \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \\
 & + \left. \left[\frac{48}{7} Z_{34}^{13}(R) Z_{34}^{33}(R) - \frac{12}{7} \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] P_4(\cos \Theta) \right\}. \quad (II-72)
 \end{aligned}$$

c3) Cálculo de $V_{1,22}(\vec{R})$

Analogamente, para $\ell_1 = 1$, $\ell_2 = 2$ e $m_2 = 2$ de (II-53), obtêm-se

$$\begin{aligned}
 V_{1,22}(\vec{R}) = & -\frac{2 C_{1,22}}{3375} \alpha_1^{12} \alpha_2^{16} \left\{ \left[2 \left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 + 3 \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] + \right. \\
 & \left[-2 \left(Z_{34}^{13}(R) \right)^2 + \frac{12}{7} Z_{34}^{13}(R) Z_{34}^{33}(R) - \frac{24}{7} \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \\
 & + \left. \left[-\frac{12}{7} Z_{34}^{13}(R) Z_{34}^{33}(R) + \frac{3}{7} \left(Z_{34}^{33}(R) \right)^2 \right] P_4(\cos \Theta) \right\}, \quad (II-73)
 \end{aligned}$$

onde o coeficiente de dispersão $C_{1,22}$ foi definido em (II-62) e as funções $Z_{34}^{13}(R)$ e $Z_{34}^{33}(R)$ são dados respectivamente por (II-31) e (II-32).

d) Contribuição quadrupolo-dipolo $V_{q,d}^{(A,M)}$

Por esta contribuição devemos tomar $\ell_1 = 2$ e $\ell_2 = 1$ e calcular

$$V_{q,d}^{(A,M)}(\vec{R}) = V_{2,10}(\vec{R}) + V_{2,11}(\vec{R}) \quad (\text{II-74})$$

onde os dois termos $V_{2,10}$ e $V_{2,11}$ serão obtidos através das expressões (II-49) e (II-53), respectivamente.

d1) Cálculo de $V_{2,10}(\vec{R})$

Tomando em (II-49) $\ell_1 = 2$ e $\ell_2 = 1$, considerando as mesmas propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordon citadas no item b) e consultando as tabelas de coeficientes de acoplamento [24, 25], teremos:

$$V_{2,10}(\vec{R}) = -\frac{1}{\pi^5} \sum_{m,s} g_{n_2,s_1} \left\{ \left[\begin{matrix} (1,1) \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right] + 1,5 \left[\begin{matrix} (3,3) \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right] \right\} + \left\{ \left[\begin{matrix} (1,1) \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right] - \frac{9}{5} \left[\begin{matrix} (1,3) \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right] - \frac{9}{5} \left[\begin{matrix} (3,1) \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right] + \frac{6}{5} \left[\begin{matrix} (3,3) \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right] \right\} P_2(\cos \Theta), \quad (\text{II-75})$$

com as quantidades g_{n_2,s_1} e $\left[\begin{matrix} (L,L') \\ (R) \\ m_2, s_1 \end{matrix} \right]$ dadas respectivamente por (C-10) e (C-15).

Agora, introduzindo (II-17) e (II-8) em (C-15) (com $L=L'=1$, $L=L'=3$, $L=1$ e $L'=3$, $L=3$ e $L'=1$) e substituindo os resultados assim obtidos em (II-75), teremos

$$V_{2,10}(\vec{R}) = -\frac{1}{16\pi^3} \alpha_1^{16} \alpha_2^{12} \left(\sum_{m,s} g_{n_2,s_1} |Q_n|^2 |D_s|^2 \right) \left\{ \left[\left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 + 1,5 \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] + \left[\frac{1}{5} \left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 - \frac{18}{5} Z_{43}^{13}(R) Z_{43}^{33}(R) + \frac{6}{5} \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}, \quad (\text{II-76})$$

onde as funções $Z_{43}^{13}(R)$ e $Z_{43}^{33}(R)$ são dadas respectivamente por (II-33) e (II-34).

Por outro lado, o método seguido nos itens b) e c) fornece

$$\sum_{m,\Delta} g_{n_2,s_1} |Q_n|^2 |D_s|^2 = \frac{32\pi^3}{2025} C_{2,10},$$

onde o coeficiente de dispersão $C_{2,10}$ é fornecido por (II-62).

Finalmente, introduzindo este resultado em (II-76) tem-se

$$\begin{aligned} V_{2,10}(\vec{R}) = & -\frac{2 C_{2,10}}{2025} \alpha_1^{16} \alpha_2^{12} \left\{ \left[\left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 + 1,5 \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ & \left. + \left[\frac{1}{5} \left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 - \frac{18}{5} Z_{43}^{13}(R) Z_{43}^{33}(R) + \frac{6}{5} \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}. \end{aligned} \quad (II-77)$$

d2) Cálculo de $V_{2,11}(\vec{R})$

Tomando em (II-53) $\ell_1 = 2$, $\ell_2 = m_2 = 1$ e repetindo o procedimento de d1), obtém-se

$$\begin{aligned} V_{2,11}(\vec{R}) = & -\frac{2 C_{2,11}}{2025} \alpha_1^{16} \alpha_2^{12} \left\{ \left[2 \left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 + 3 \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ & \left. + \left[-\frac{1}{5} \left(Z_{43}^{13}(R) \right)^2 + \frac{18}{5} Z_{43}^{13}(R) Z_{43}^{33}(R) - \frac{6}{5} \left(Z_{43}^{33}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) \right\}, \end{aligned} \quad (II-78)$$

onde o coeficiente de dispersão $C_{2,11}$ é obtido de (II-62) e as funções $Z_{43}^{13}(R)$ e $Z_{43}^{33}(R)$ são dadas por (II-33) e (II-34), respectivamente.

e) Contribuição quadrupolo-quadrupolo $V_{q,q}^{(A,M)}$

Para esta contribuição $\ell_1 = \ell_2 = 2$ e devemos calcular os três termos do segundo membro da expressão

$$V_{q,q}^{(A,M)}(\vec{R}) = V_{2,20}(\vec{R}) + V_{2,21}(\vec{R}) + V_{2,22}(\vec{R}) \quad (\text{II-79})$$

através de (II-49) e (II-53).

e1) Cálculo de $V_{2,20}(\vec{R})$

Tomando em (II-49) $\ell_1 = \ell_2 = 2$, considerando as mesmas propriedades dos coeficientes de Clebsch-Gordon citadas nos itens b) , c) e consultando as tabelas de coeficientes de acoplamento [24,25], obtêm-se

$$\begin{aligned} V_{2,20}(\vec{R}) = & -\frac{1}{\pi^5} \sum_{m_1, \Lambda} g_{n_2, s_2} \left\{ \left[0,5 \begin{matrix} (0,0) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} + \frac{5}{7} \begin{matrix} (2,2) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} + \frac{9}{7} \begin{matrix} (4,4) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} \right] + \right. \\ & + \left[-\frac{75}{343} \begin{matrix} (2,2) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} - \frac{5}{7} \begin{matrix} (0,2) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} - \frac{5}{7} \begin{matrix} (2,0) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} - \frac{180}{343} \begin{matrix} (2,4) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} - \frac{180}{343} \begin{matrix} (4,2) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} + \right. \\ & + \frac{450}{343} \begin{matrix} (4,4) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} \Big] P_2(\cos \theta) + \left[\frac{180}{343} \begin{matrix} (2,2) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} - \frac{450}{343} \begin{matrix} (2,4) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} - \frac{450}{343} \begin{matrix} (4,2) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} + \right. \\ & + \frac{9}{7} \begin{matrix} (0,4) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} + \frac{9}{7} \begin{matrix} (4,0) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} + \frac{243}{343} \begin{matrix} (4,4) \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix} \Big] P_4(\cos \theta) \Big\}, \quad (\text{II-80}) \end{aligned}$$

onde g_{n_2, s_2} e $\begin{matrix} (L, L') \\ (R) \\ m_1, \Lambda_2 \end{matrix}$ são quantidades definidas por (C-10) e (C-15), respectivamente.

Agora, introduzindo (II-17) em (C-15) (com $L=L'=0$, $L=L'=2$, $L=L'=4$, $L=0$ e $L'=2$, $L=2$ e $L'=0$, $L=0$ e $L'=4$ e $L=4$ e

$L'=0$) teremos

$$V_{2,20}(\vec{R}) = -\frac{(\alpha_1 \alpha_2)^{16}}{64\pi^3} \left(\sum_{m,\lambda} g_{n2,s2} |Q_n|^2 |Q_s|^2 \right) \left\{ \left[0,5 \left(Z_{44}^{04}(R) \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{5}{7} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{9}{7} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] + \left[-\frac{75}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \frac{10}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{24}(R) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{360}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \frac{450}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) + \left[\frac{180}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{900}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \frac{18}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{44}(R) + \frac{243}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_4(\cos \Theta) \right\}, \text{(II-81)}$$

onde as funções $Z_{44}^{04}(R)$, $Z_{44}^{24}(R)$ e $Z_{44}^{44}(R)$ são dadas respectivamente por (II-35), (II-36) e (II-37).

Por outro lado, o método seguido nos itens anteriores fornece

$$\sum_{m,s} g_{n2,s2} |Q_n|^2 |Q_s|^2 = \frac{64\pi^3}{70875} C_{2,20},$$

onde o coeficiente de dispersão $C_{2,20}$ é obtido através de (II-62).

Finalmente, introduzindo este resultado em (II-81) obtêm-se

$$V_{2,20}(\vec{R}) = -\frac{C_{2,20}}{70875} (\alpha_1 \alpha_2)^{16} \left\{ \left[0,5 \left(Z_{44}^{04}(R) \right)^2 + \frac{5}{7} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{9}{7} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[-\frac{75}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \frac{10}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{24}(R) - \frac{360}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{450}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) + \left[\frac{180}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \frac{900}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{18}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{44}(R) + \frac{243}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_4(\cos \Theta) \right\}$$

$$+ \frac{450}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \Big] P_2(\cos \Theta) + \left\{ \frac{180}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \frac{900}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \right. \\ \left. + \frac{18}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{44}(R) + \frac{243}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right\} P_4(\cos \Theta) \Big\} . \quad (\text{II-82})$$

e2) Cálculo de $V_{2,21}(\vec{R})$

Tomando em (II-73) $\ell_1 = \ell_2 = 2$, $m_2 = 1$ e seguindo o mesmo procedimento de (e1), teremos

$$V_{2,21}(\vec{R}) = - \frac{C_{2,21}}{70875} (\alpha_1 \alpha_2)^{16} \left\{ \left[\left(Z_{44}^{04}(R) \right)^2 + \frac{10}{7} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{18}{7} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[- \frac{75}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \frac{10}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{24}(R) - \frac{360}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \right. \right. \\ \left. + \frac{450}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_2(\cos \Theta) + \left[- \frac{240}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{1200}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) - \right. \\ \left. - \frac{24}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{44}(R) - \frac{324}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_4(\cos \Theta) \Big\} , \quad (\text{II-83})$$

onde $C_{2,21}$ é fornecido por (II-62).

e3) Cálculo de $V_{2,22}(\vec{R})$

Para $\ell_1 = \ell_2 = m_2 = 2$ a expressão (II-53) e o método descrito em e1), fornecem

$$V_{2,22}(\vec{R}) = - \frac{C_{2,22}}{70875} (\alpha_1 \alpha_2)^{16} \left\{ \left[\left(Z_{44}^{04}(R) \right)^2 + \frac{10}{7} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{18}{7} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \left[\frac{150}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 + \frac{20}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{24}(R) + \frac{720}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) - \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{900}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \Big] P_2(\cos \Theta) + \left[\frac{60}{343} \left(Z_{44}^{24}(R) \right)^2 - \frac{300}{343} Z_{44}^{24}(R) Z_{44}^{44}(R) + \right. \\
 & \left. + \frac{6}{7} Z_{44}^{04}(R) Z_{44}^{44}(R) + \frac{81}{343} \left(Z_{44}^{44}(R) \right)^2 \right] P_4(\cos \Theta) \Big\} , \quad (II-84)
 \end{aligned}$$

onde $C_{2,22}$ é obtido de (II-62) com $\ell_1 = \ell_2 = m_2 = 2$.

f) Observações

Naturalmente, é de se esperar que a interação átomo-molécula inclua a interação átomo-átomo como um caso particular. Para verificar isso, imaginemos uma aproximação em que desprezamos a anisotropia do potencial intra-molecular. A energia de dispersão seria então independente do número quântico m . Isto quer dizer que devemos tomar $C_{1,11} = C_{1,10} \equiv C_{1,1}$, $C_{1,22} = C_{1,21} = C_{1,20} \equiv C_{1,2}$, $C_{2,11} = C_{2,10} \equiv C_{2,1}$ e $C_{2,22} = C_{2,21} = C_{2,20} \equiv C_{2,2}$.

Nesta situação, conclue-se que:

f1) a substituição de (II-63) e (II-67) em (II-55) reproduz (II-15);

f2) a substituição de (II-71), (II-72) e (II-73) em (II-68) reproduz (II-22);

f3) a substituição de (II-77) e (II-78) em (II-74) reproduz (II-23)

e

f4) a substituição de (II-82), (II-83) e (II-84) em (II-79) reproduz (II-28).

g) *Energia de dispersão na região assintótica. Coeficientes de dispersão*

Para valores suficientemente grandes de R , podemos introduzir os limites (II-38) em (II-63), (II-67), (II-71), (II-72), (II-73), (II-77), (II-78), (II-82), (II-83) e (II-84) obtendo, respectivamente,

$$V_{1,10} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{1,10}}{3} \frac{1}{R^6} \left[1 + P_2(\cos \Theta) \right] = W_{1,10} ,$$

$$V_{1,11} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{1,11}}{3} \frac{1}{R^6} \left[2 - P_2(\cos \Theta) \right] = W_{1,11}$$

$$V_{1,20} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{1,20}}{5} \frac{1}{R^8} \left[1 + \frac{8}{7} P_2(\cos \Theta) + \frac{6}{7} P_4(\cos \Theta) \right] = W_{1,20}$$

$$V_{1,21} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{1,21}}{5} \frac{1}{R^8} \left[2 + \frac{8}{7} P_2(\cos \Theta) - \frac{8}{7} P_4(\cos \Theta) \right] = W_{1,21} ,$$

$$V_{1,22} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{1,22}}{5} \frac{1}{R^8} \left[2 - \frac{16}{7} P_2(\cos \Theta) + \frac{2}{7} P_4(\cos \Theta) \right] = W_{1,22} ,$$

$$V_{2,10} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{2,10}}{3} \frac{1}{R^8} \left[1 + \frac{4}{5} P_2(\cos \Theta) \right] = W_{2,10} ,$$

$$V_{2,11} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{2,11}}{3} \frac{1}{R^8} \left[2 - \frac{4}{5} P_2(\cos \Theta) \right] = W_{2,11} ,$$

$$V_{2,20} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{2,20}}{5} \frac{1}{R^{10}} \left[1 + \frac{350}{343} P_2(\cos \Theta) + \frac{189}{343} P_4(\cos \Theta) \right] = W_{2,20}$$

$$V_{2,21} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{2,21}}{5} \frac{1}{R^{10}} \left[2 + \frac{350}{343} P_2(\cos \Theta) - \frac{252}{343} P_4(\cos \Theta) \right] = W_{2,21}$$

e

$$V_{2,22} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} - \frac{C_{2,22}}{5} \frac{1}{R^{10}} \left[2 - \frac{700}{343} P_2(\cos \Theta) + \frac{63}{343} P_4(\cos \Theta) \right] = W_{2,22}$$

onde a letra W indica a *parte assintótica* do potencial.

Portanto, segue-se, respectivamente, de (II-55), (II-68), (II-74) e (II-79):

$$1) W_{d,d}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{1}{R^6} \left[C_{1,1}^{(0)} + C_{1,1}^{(2)} P_2(\cos \Theta) \right] \quad (II-85)$$

$$\text{com } C_{1,1}^{(0)} = \frac{C_{1,10} + 2 C_{1,11}}{3} \quad \text{e} \quad C_{1,1}^{(2)} = \frac{C_{1,10} - C_{1,11}}{3}.$$

$$2) W_{d,q}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{1}{R^8} \left[C_{1,2}^{(0)} + C_{1,2}^{(2)} P_2(\cos \Theta) + C_{1,2}^{(4)} P_4(\cos \Theta) \right] \quad (II-86)$$

com

$$C_{1,2}^{(0)} = \frac{0,5 C_{1,20} + C_{1,21} + C_{1,22}}{2,5}, \quad C_{1,2}^{(2)} = \frac{4 C_{1,20} + 4 C_{1,21} - 8 C_{1,22}}{17,5}$$

e

$$C_{1,2}^{(4)} = \frac{3 C_{1,20} - 4 C_{1,21} + C_{1,22}}{17,5}.$$

$$3) W_{q,d}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{1}{R^8} \left[C_{2,1}^{(0)} + C_{2,1}^{(2)} P_2(\cos \Theta) \right] \quad (II-87)$$

$$\text{com } C_{2,1}^{(0)} = \frac{C_{2,10} + 2 C_{2,11}}{3} \text{ e } C_{2,1}^{(2)} = \frac{4 C_{2,10} - 4 C_{2,11}}{15}.$$

$$4) W_{q,q}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{1}{R^{10}} \left[C_{2,2}^{(0)} + C_{2,2}^{(2)} P_2(\cos \Theta) + C_{2,2}^{(4)} P_4(\cos \Theta) \right] \quad (\text{II-88})$$

com

$$C_{2,2}^{(0)} = \frac{C_{2,20} + 2 C_{2,21} + 2 C_{2,22}}{5}, \quad C_{2,2}^{(2)} = \frac{10 C_{2,20} + 10 C_{2,21} - 20 C_{2,22}}{49}$$

$$\text{e } C_{2,2}^{(4)} = \frac{27 C_{2,20} - 36 C_{2,21} + 9 C_{2,22}}{245}.$$

Da definição (II-62) segue-se que o cálculo dos *coeficientes de dispersão* $C_{\ell_1, \ell_2 m_2}^{(1), (2)}$ exige o conhecimento das polarizabilidades dinâmicas $\alpha_{\ell_1}^{(1)}(\omega)$ e $\alpha_{\ell_2 m_2}^{(2)}(\omega)$.

Para o sistema He - H₂ esses coeficientes podem ser obtidos com boa precisão [15] a partir de dados fornecidos pelo trabalho de Meyer [16].

Na Tab. II-3 apresentamos os coeficientes de dispersão que serão usados em nosso cálculo numérico. Dela e das expressões (II-85), (II-86), (II-87) e (II-88) segue-se que

$$W_{d,d}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{4,016}{R^6} \left[1 + 0,0976 P_2(\cos \Theta) \right], \quad (\text{II-89})$$

$$W_{d,q}^{(A,M)}(\vec{R}) + W_{q,d}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{55,65}{R^8} \left[1 + 0,099 P_2(\cos \Theta) + 0,00035 P_4(\cos \Theta) \right] \quad (\text{II-90})$$

e

$$W_{q,q}^{(A,M)}(\vec{R}) = - \frac{324,4}{R^{10}} \left[1 + 0,0983 P_2(\cos \Theta) + 0,00039 P_4(\cos \Theta) \right]. \quad (\text{II-91})$$

TABELA II- 3

Coefficientes de dispersão (em u.a.) referentes à interação entre um átomo de hélio e uma molécula de hidrogênio. Foram calculados com dados fornecidos pelo trabalho de Meyer [16]

$C_{1,10}$	4,800	$C_{1,1}^{(0)}$	4,016
$C_{1,11}$	3,624	$C_{1,1}^{(2)}$	$3,920 \times 10^{-1}$
$C_{1,20}$	$4,212 \times 10^1$	$C_{1,2}^{(0)}$	$3,696 \times 10^1$
$C_{1,21}$	$3,947 \times 10^1$	$C_{1,2}^{(2)}$	4,085
$C_{1,22}$	$3,186 \times 10^1$	$C_{1,2}^{(4)}$	$1,943 \times 10^{-2}$
$C_{2,10}$	$2,226 \times 10^1$	$C_{2,1}^{(0)}$	$1,869 \times 10^1$
$C_{2,11}$	$1,691 \times 10^1$	$C_{2,1}^{(2)}$	1,427
$C_{2,20}$	$3,696 \times 10^2$	$C_{2,2}^{(0)}$	$3,244 \times 10^2$
$C_{2,21}$	$3,463 \times 10^2$	$C_{2,2}^{(2)}$	$3,190 \times 10^1$
$C_{2,22}$	$2,798 \times 10^2$	$C_{2,2}^{(4)}$	$1,250 \times 10^{-1}$

Vemos que a contribuição dos termos em $P_4(\cos\theta)$ é muito pequena, para grandes valores de R . Realmente, nosso cálculo numérico mostrou que o mesmo ocorre para distâncias intermediárias (em relação à soma das dimensões lineares do átomo e da molécula). Por isso, vamos desprezar a contribuição dos termos em $P_4(\cos\theta)$ e escrever nosso resultado final na forma

$$V^{(A,M)}(\vec{R}) = V_0(R) + V_2(R) P_2(\cos\theta) \quad (\text{II-92})$$

onde $V_0(R)$ é um termo esfericamente simétrico e $V_2(R)$ é uma função que descreve a dependência radial do termo anisotrópico.

Por outro lado, podemos escrever a parte assintótica de $V^{(A,M)}(\vec{R})$, que coincide com a usual energia de dispersão, na forma

$$W^{(A,M)}(\vec{R}) = W_0(R) + W_2(R) P_2(\cos\theta) \quad (\text{II-93})$$

com

$$W_0(R) = -\frac{C_{1,1}^{(0)}}{R^6} - \frac{\left(C_{1,2}^{(0)} + C_{2,1}^{(0)}\right)}{R^8} - \frac{C_{2,2}^{(0)}}{R^{10}} \quad (\text{II-94})$$

$$W_2(R) = -\frac{C_{1,1}^{(2)}}{R^6} - \frac{\left(C_{1,2}^{(2)} + C_{2,1}^{(2)}\right)}{R^8} - \frac{C_{2,2}^{(2)}}{R^{10}} \quad (\text{II-95})$$

h) Resultados numéricos

Nossos resultados para $V_0(R)$, $W_0(R)$, $V_2(R)$ e $W_2(R)$

estão resumidos na tabela II-4 e reproduzidos graficamente nas figuras II-5 e II-6.

Na tabela II-5 reproduzimos resultados fornecidos pelas expressões (II-92) e (II-93) para $\Theta = \Theta^0$ (geometria linear) e $\Theta = 90^0$ (geometria perpendicular). Os dados desta tabela estão reproduzidos graficamente nas figuras II-7 e II-8.

Para valores do parâmetro α_1 usamos $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. referente à "energia de excitação média" do átomo de hélio {21}, $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. correspondente à transição $1^1S \rightarrow 3^1P$ do átomo He e $\alpha_1 = 1,84102$ u.a. referente à transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ no mesmo átomo. Como valores de α_2 tomamos $\alpha_2 = 1,54888$ u.a. correspondente à "energia de excitação média" da molécula de hidrogênio {26} e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a. referente à transição $X \rightarrow C$ desta molécula.

II-5) Interação de dispersão entre duas moléculas lineares

a) Considerações básicas

Inicialmente, vamos adaptar a expressão (C-11) ao presente estudo. Para uma molécula linear, as forças de oscilador (e os correspondentes *coeficientes de transição*) são definidos em relação a um sistema de coordenadas fixo à molécula e cujo eixo oz passa pelos centros dos núcleos atômicos de tal molécula. Por outro lado, em nosso trabalho adotamos uma representação analítica em que cada amplitude de Born é diretamente relacionada a um coeficiente de transição (ver equações (I-9), (I-10) e (I-11)). Então, neste caso as funções $F_{\vec{n}_1}(\vec{q})$ e $F_{\vec{n}_2}(\vec{q})$ da expressão (C-11) referem-se respectivamente, aos sistemas de ei-

TABELA II-4. Sistema He-H₂

Termos isotrôpico e "anisotrôpico" da energia potencial de dispersão em unidades $u = 10^{-3}$ eV. $\pm n$ indica multiplicação por $10^{\pm n}$.

R(Å)	$V_0^{(a)}$ (u)	$V_0^{(b)}$ (u)	$W_0^{(c)}$ (u)	$V_2^{(d)}$ (u)	$V_2^{(e)}$ (u)	$W_2^{(f)}$ (u)
2,54	-0,668(+1)	-0,788(+1)	-0,157(+2)	-0,382	-0,502	-0,154(+1)
2,86	-0,407(+1)	-0,313(+1)	-0,692(+1)	-0,295	-0,182	-0,679
3,18	-0,246(+1)	-0,191(+1)	-0,339(+1)	-0,202	-0,131	-0,332
3,49	-0,149(+1)	-0,124(+1)	-0,180(+1)	-0,132	-0,974(-1)	-0,176
3,81	-0,913	-0,806	-0,102(+1)	-0,844(-1)	-0,691(-1)	-0,697(-1)
4,13	-0,571	-0,526	-0,606	-0,541(-1)	-0,475(-1)	-0,594(-1)
4,45	-0,365	-0,347	-0,377	-0,351(-1)	-0,323(-1)	-0,369(-1)
4,76	-0,239	-0,232	-0,243	-0,232(-1)	-0,220(-1)	-0,238(-1)
5,08	-0,160	-0,157	-0,162	-0,156(-1)	-0,152(-1)	-0,158(-1)
5,40	-0,110	-0,109	-0,111	-0,107(-1)	-0,106(-1)	-0,108(-1)
5,72	-0,773(-1)	-0,768(-1)	-0,775(-1)	-0,754(-2)	-0,747(-2)	-0,757(-2)
6,03	-0,553(-1)	-0,551(-1)	-0,553(-1)	-0,540(-2)	-0,537(-2)	-0,541(-2)
6,35	-0,402(-1)	-0,402(-1)	-0,403(-1)	-0,393(-2)	-0,393(-2)	-0,394(-2)
6,67	-0,298(-1)	-0,297(-1)	-0,298(-1)	-0,291(-2)	-0,290(-2)	-0,291(-2)
6,99	-0,224(-1)	-0,223(-1)	-0,224(-1)	-0,218(-2)	-0,218(-2)	-0,218(-2)
7,30	-0,170(-1)	-0,170(-1)	-0,170(-1)	-0,166(-2)	-0,166(-2)	-0,166(-2)
7,62	-0,131(-1)	-0,131(-1)	-0,131(-1)	-0,128(-2)	-0,128(-2)	-0,128(-2)
7,94	-0,102(-1)	-0,102(-1)	-0,102(-1)	-0,996(-3)	-0,996(-3)	-0,996(-3)
8,26	-0,802(-2)	-0,802(-2)	-0,802(-2)	-0,784(-3)	-0,784(-3)	-0,784(-3)
8,57	-0,637(-2)	-0,637(-2)	-0,637(-2)	-0,622(-3)	-0,622(-3)	-0,622(-3)
8,89	-0,510(-2)	-0,510(-2)	-0,510(-2)	-0,499(-3)	-0,499(-3)	-0,499(-3)

(a) Valores de $V_0(R)$ para $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.

(b) Valores de $V_0(R)$ para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.

(c) Valores de $W_0(R)$

(d) Valores de $V_2(R)$ para $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.

(e) Valores de $V_2(R)$ para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.

(f) Valores de $W_2(R)$

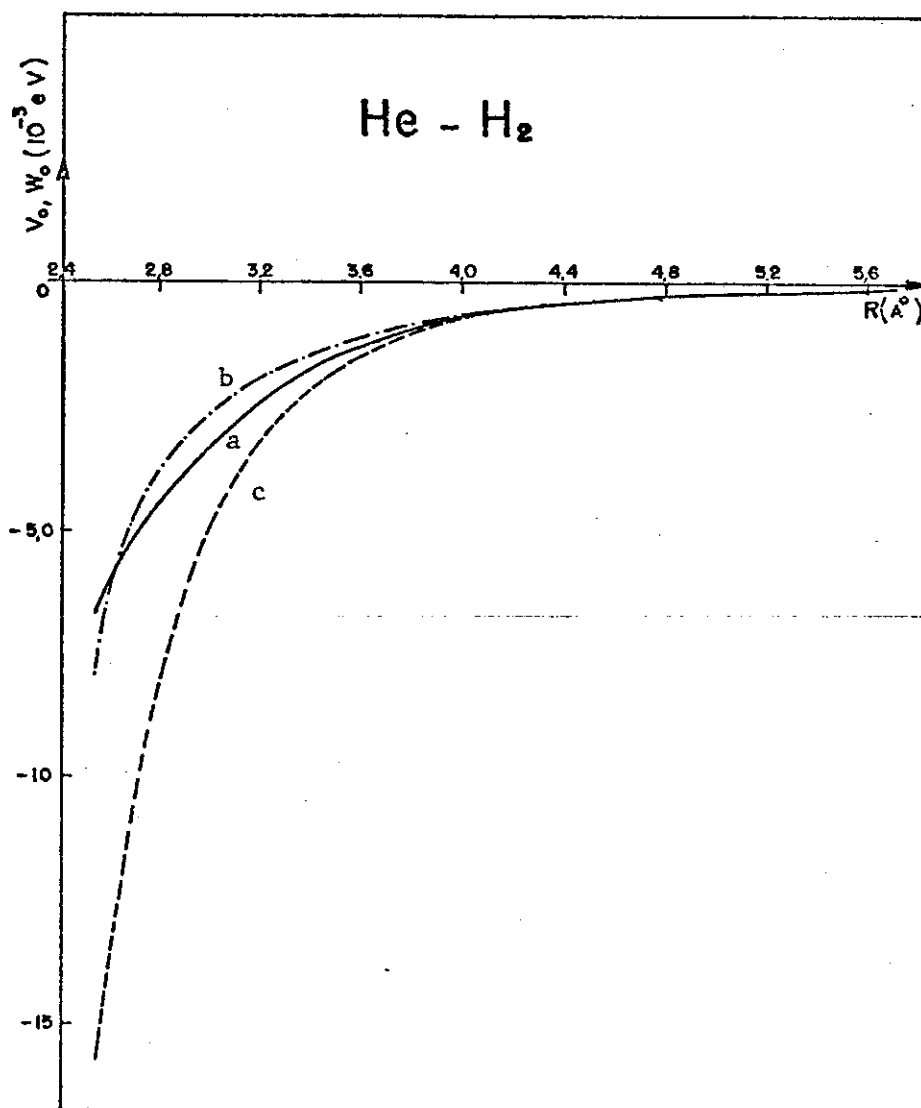
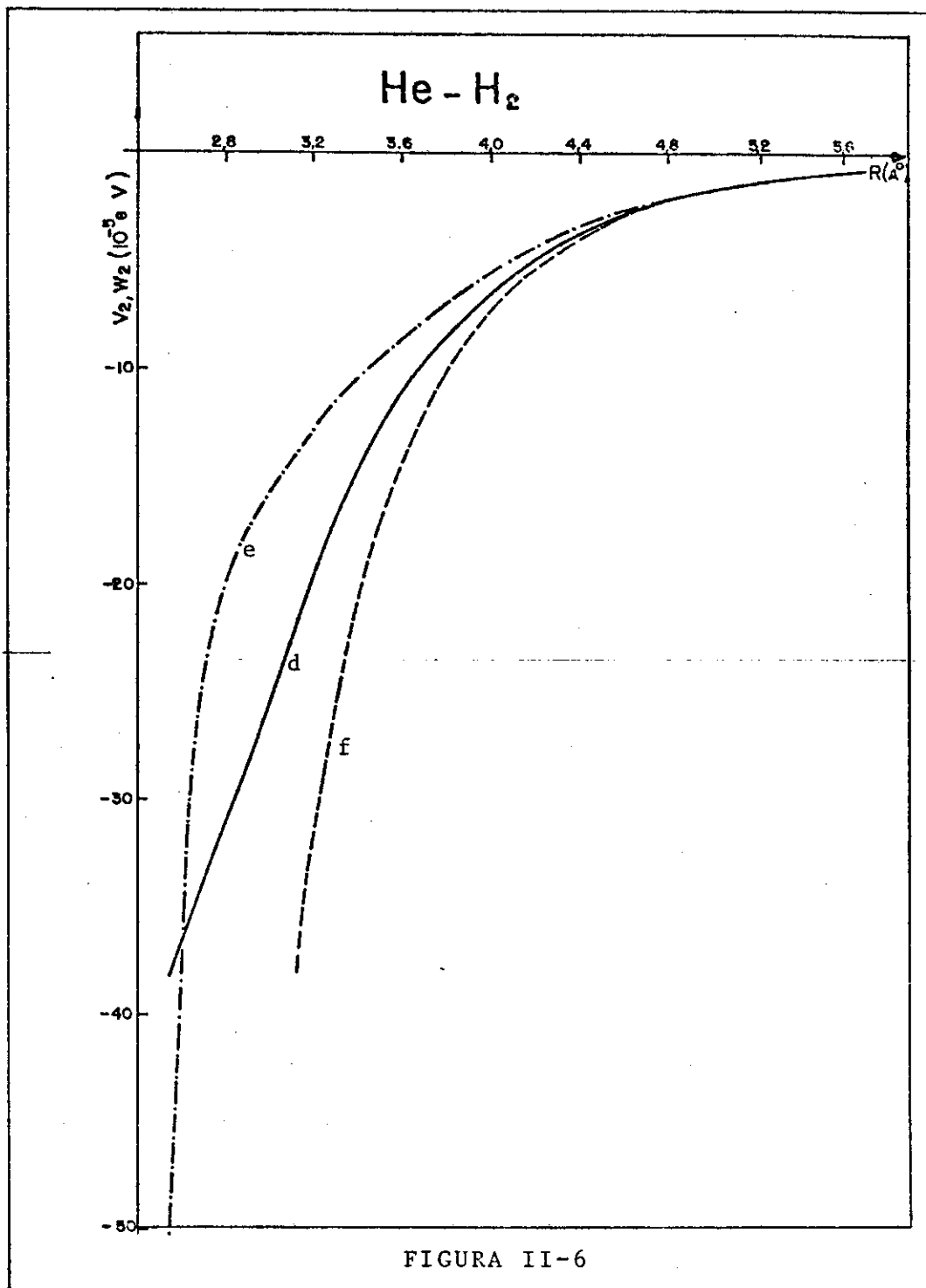


FIGURA II-5

Termo isotrôpico da energia de dispersão

- (a) Valores de $V_0(R)$ para $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.
- (b) Valores de $V_0(R)$ para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.
- (c) Valores de $W_0(R)$



(d) Valores de $V_2(R)$ para $\alpha_1 = 2,48535$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.

(e) Valores de $V_2(R)$ para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,54888$ u.a.

(f) Valores de $W_2(R)$

TABELA II-5. Sistema He-H₂

Energia de dispersão em unidades $v = 10^5$ hartree. $\pm n$ indica multiplicação por $10^{\pm n}$.

$R(a_0)$	$V_{II}^{(a)} (v)$	$V_{II}^{(b)} (v)$	$W_{II}^{(c)} (v)$	$V_{\perp}^{(d)} (v)$	$V_{\perp}^{(e)} (v)$	$V_{\perp}^{(f)} (v)$
3,00	-0,540(+2)	-0,586(+3)	-0,214(+4)	-0,595(+2)	-0,512(+3)	-0,185(+4)
3,50	-0,401(+2)	-0,626(+2)	-0,641(+3)	-0,422(+2)	-0,612(+2)	-0,554(+3)
4,00	-0,302(+2)	-0,321(+2)	-0,325(+3)	-0,303(+2)	-0,316(+2)	-0,203(+3)
4,50	-0,224(+2)	-0,192(+2)	-0,999(+2)	-0,216(+2)	-0,188(+2)	-0,865(+2)
5,00	-0,163(+2)	-0,151(+2)	-0,475(+2)	-0,152(+2)	-0,142(+2)	-0,412(+2)
5,50	-0,116(+2)	-0,106(+2)	-0,246(+2)	-0,106(+2)	-0,973(+1)	-0,213(+2)
6,00	-0,810(+1)	-0,747(+1)	-0,117(+2)	-0,728(+1)	-0,676(+1)	-0,119(+2)
6,50	-0,562(+1)	-0,524(+1)	-0,803(+1)	-0,499(+1)	-0,468(+1)	-0,695(+1)
7,00	-0,389(+1)	-0,369(+1)	-0,493(+1)	-0,342(+1)	-0,326(+1)	-0,427(+1)
7,50	-0,269(+1)	-0,259(+1)	-0,315(+1)	-0,236(+1)	-0,228(+1)	-0,273(+1)
8,00	-0,188(+1)	-0,183(+1)	-0,208(+1)	-0,164(+1)	-0,160(+1)	-0,180(+1)
8,50	-0,132(+1)	-0,130(+1)	-0,141(+1)	-0,115(+1)	-0,113(+1)	-0,122(+1)
9,00	-0,942	-0,930	-0,982	-0,820	-0,809	-0,851
9,50	-0,681	-0,675	-0,698	-0,591	-0,586	-0,605
10,00	-0,498	-0,495	-0,506	-0,432	-0,430	-0,438
10,50	-0,369	-0,368	-0,373	-0,320	-0,319	-0,323
11,00	-0,277	-0,277	-0,279	-0,240	-0,242	-0,242
11,50	-0,211	-0,211	-0,211	-0,183	-0,182	-0,183
12,00	-0,162	-0,162	-0,162	-0,141	-0,140	-0,141

(a) Valores obtidos de (II-92) com $\Theta = 0^\circ$, $\alpha_1 = 1,84102$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.

(b) Valores obtidos de (II-92) com $\Theta = 0^\circ$, $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.

(c) Valores obtidos de (II-93) com $\Theta = 0^\circ$

(d) Valores obtidos de (II-92) com $\Theta = 90^\circ$, $\alpha_1 = 1,84102$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.

(e) Valores obtidos de (II-92) com $\Theta = 90^\circ$, $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.

(f) Valores obtidos de (II-93) com $\Theta = 90^\circ$.

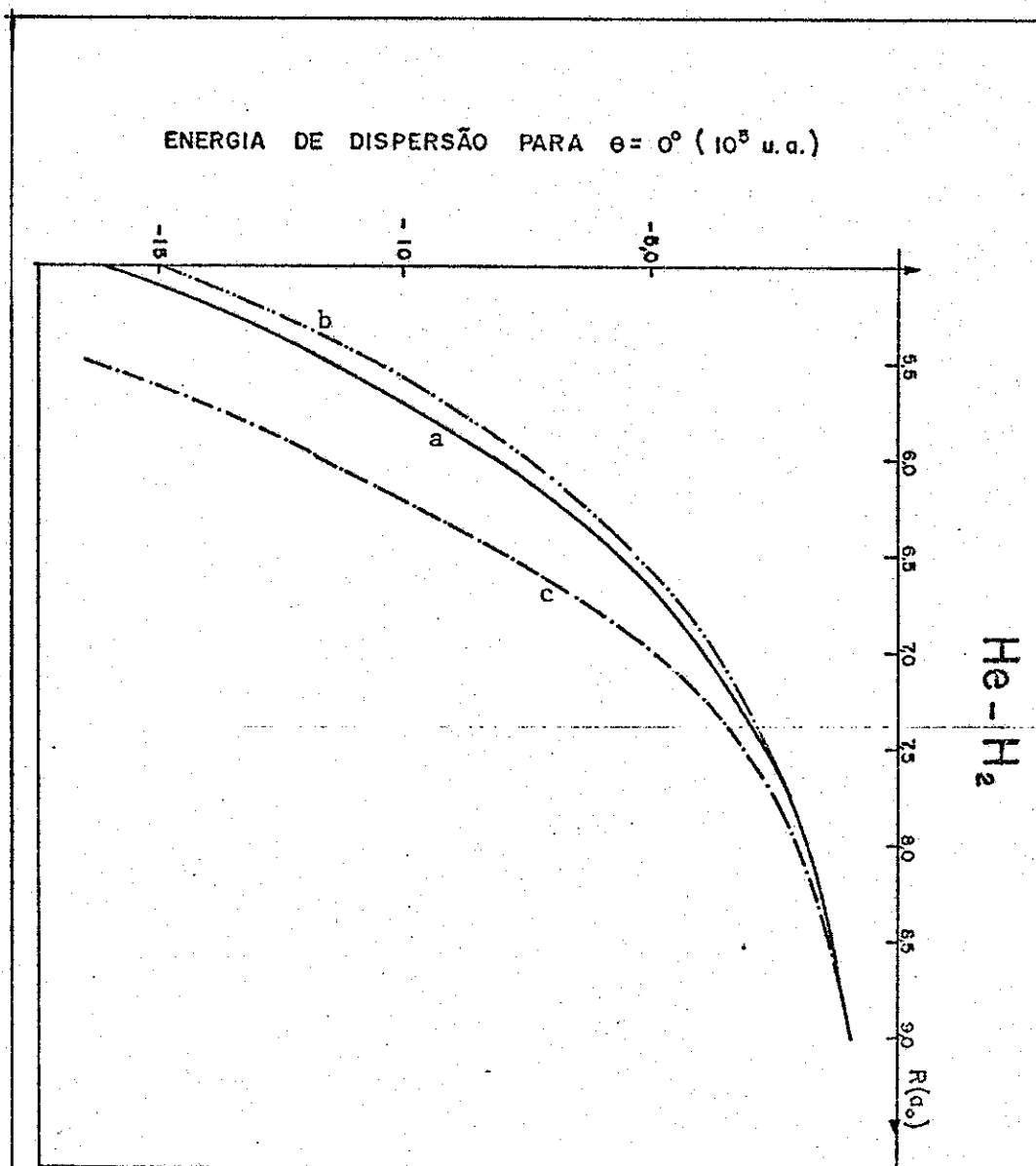
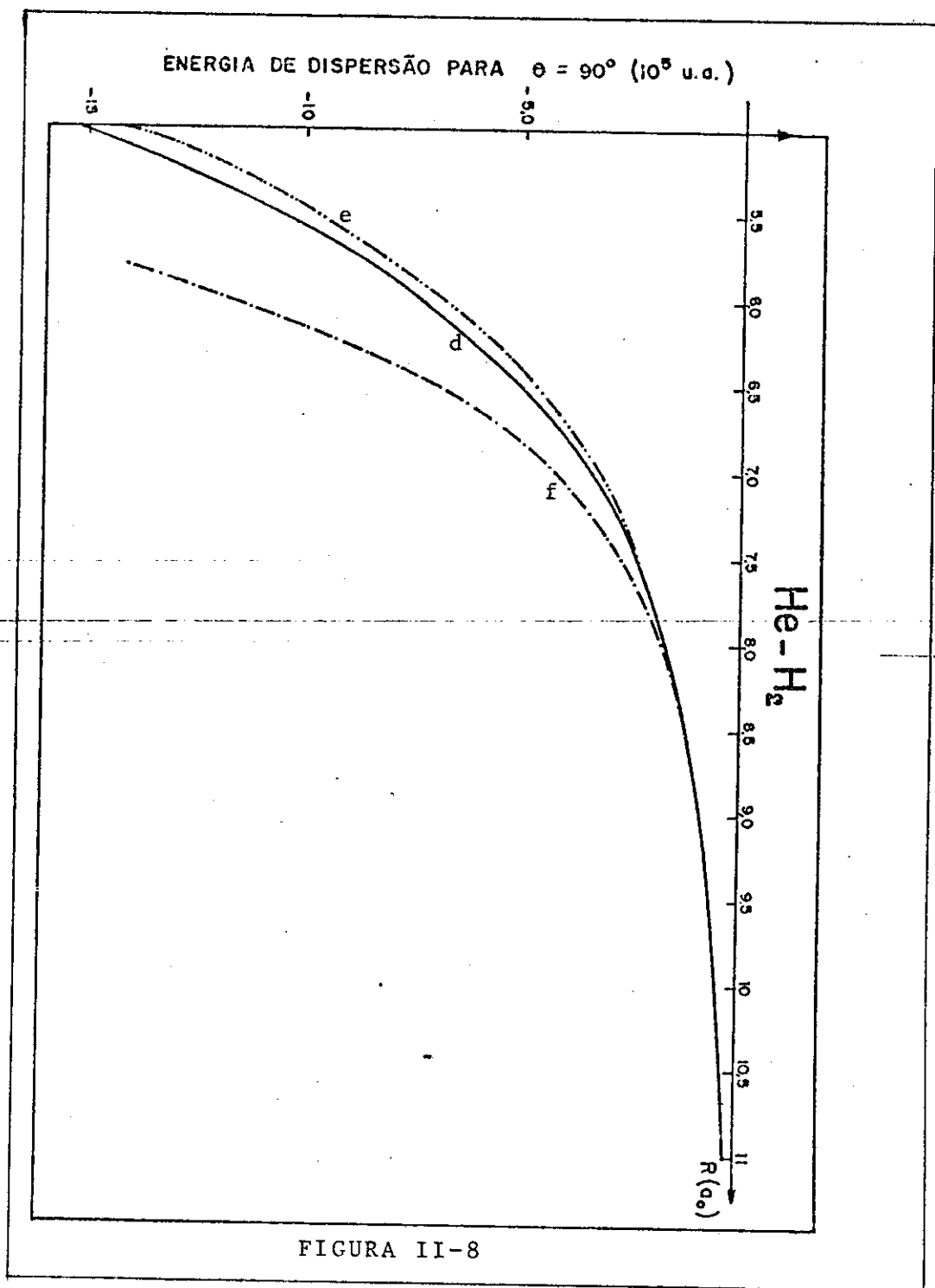


FIGURA II-7

Energia de dispersão para $\theta = 0^\circ$

- (a) Valores obtidos de (II-92) com $\theta = 0^\circ$, $\alpha_1 = 1,84102$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.
- (b) Valores obtidos de (II-92) com $\theta = 0^\circ$, $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.
- (c) Valores obtidos de (II-93) com $\theta = 0^\circ$



- (d) Valores obtidos de (II-92) com $\theta = 90^\circ$, $\alpha_1 = 1,84102$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.
- (e) Idem para $\alpha_1 = 1,67508$ u.a. e $\alpha_2 = 1,53284$ u.a.
- (f) Valores obtidos de (II-93) com $\theta = 90^\circ$.

xos $(x_1 y_1 z_1)$ e $(x_2 y_2 z_2)$ desenhados na figura (II-9).

Entretanto, neste estudo julgamos conveniente efetuar nossos cálculos no referencial (X Y Z) fixo ao vetor $\vec{R}$, mostrado na mesma figura. Assim, é necessário transformar as coordenadas das amplitudes $F_{\vec{n}_1}(\vec{q})$ e $F_{\vec{n}_2}(\vec{q})$ respectivamente dos referenciais $(x_1 y_1 z_1)$ e $(x_2 y_2 z_2)$ para (X Y Z), através de apropriadas operações de rotação. Naturalmente, essas operações afetarão apenas as partes angulares das amplitudes de Born.

Partindo da Eq. (C-11) e introduzindo nela a fatoração (II-42) obtêm-se

$$V = - \frac{1}{2\pi^5} \int d\vec{q} \int d\vec{q}' \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{q^2} \frac{e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}}}{q'^2} \sum_{\vec{m}_1 \neq \vec{0}_1} \sum_{\vec{m}_2 \neq \vec{0}_2} (-)^{\ell_1 + \ell_2} g_{\vec{n}_1, \vec{n}_2} \times$$

$$\times \left\{ F_{m_1 \ell_1}^*(q) F_{m_2 \ell_2}^*(q) F_{m_1 \ell_1}(q') F_{m_2 \ell_2}(q') Y_{\ell_1 m_1}^{(1)}(\hat{q}) Y_{\ell_2 m_2}^{(2)}(\hat{q}) Y_{\ell_1 m_1}^{(1)}(\hat{q}') Y_{\ell_2 m_2}^{(2)}(\hat{q}') \right\}. \quad (\text{II-96})$$

Nesta expressão $g_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}$ é o fator definido em (C-10) e os índices superiores (1) e (2) são usados para caracterizar que ao adotar o referencial (X Y Z) deve-se exprimir as partes angulares das amplitudes de Born para as moléculas (1) e (2) em termos de ângulos medidos neste referencial. Isto é realizado através da teoria das rotações que fornece {27}:

$$Y_{\ell_1 m_1}^{(1)} = \sum_{m'_1} D_{m'_1 m_1}^{\ell_1}(\phi_1, \theta_1, 0) Y_{\ell_1 m'_1}, \quad Y_{\ell_2 m_2}^{(2)} = \sum_{m'_2} D_{m'_2 m_2}^{\ell_2}(\phi_2, \theta_2, 0) Y_{\ell_2 m'_2}, \quad (\text{II-97})$$

onde os ângulos de $Y_{\ell_1 m_1}^{(1)}$ e $Y_{\ell_2 m_2}^{(2)}$ são medidos no referencial (X Y Z). Em (II-97) $D_{m'_m}^{\ell}$ são elementos da matriz de rota

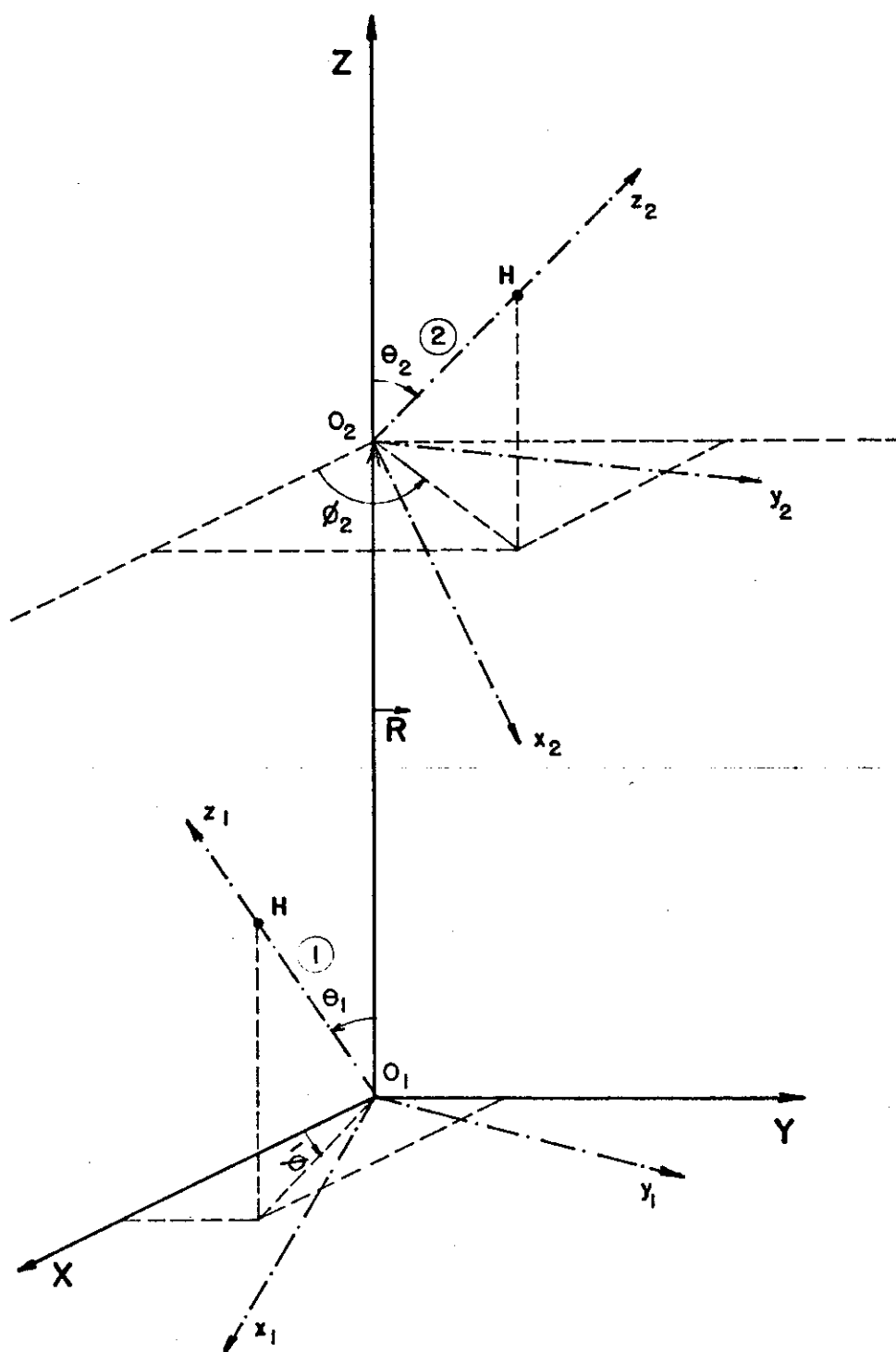


FIGURA II-9

Os centros das moléculas ① e ② coincidem respectivamente com as origens dos referenciais (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) . Dois grupos de rotações descritas pelos ângulos de Euler $(\phi_1, \theta_1, 0)$ e $(\phi_2, \theta_2, 0)$ levam o sistema XYZ a apoiar-se respectivamente sobre as moléculas ① e ②.

ções finitas de Wigner. No presente estudo os ângulos de Euler ϕ_1 e Θ_1 (ϕ_2 e Θ_2) são as coordenadas esféricas do eixo polar $o_1 z_1$ ($o_2 z_2$) em relação ao sistema de coordenadas XYZ (ver Fig. II-9).

Por outro lado, no referencial (X Y Z),

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}} = \sum_{L, L'} i^{L+L'} (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} j_L(q'R) j_{L'}(qR) Y_{L0}(\vec{q}') Y_{L'0}(\vec{q}).$$

Então a Eq. (II-96) assume a forma

$$V = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{m_1, \ell_1, L \\ m_2, \ell_2, L'}}^{L+L'} (-1)^{\ell_1+\ell_2} i^{L+L'} (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \begin{Bmatrix} (L, L') \\ (R) \end{Bmatrix} \times g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \\ \times \sum_{m_1, m_2} \left\{ \left(\int d\vec{q}' Y_{\ell_1 m_1}^{(1)} Y_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \right) \left(\int d\vec{q} Y_{\ell_1 m_1}^{(1)} Y_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} \right) \right\}, \quad (II-98)$$

onde $\begin{Bmatrix} (L, L') \\ (R) \end{Bmatrix}$ são aquelas funções definidas em (C-15) e os harmônicos esféricos reais $Y_{\ell_k m_k}^{(k)}$ ($k=1,2$), de acordo com a definição (II-41), são combinações lineares apropriadas dos harmônicos esféricos $Y_{\ell_k m_k}^{(k)}$ e $Y_{\ell_k, -m_k}^{(k)}$ que, sob rotação, transformam de acordo com a Eq. (II-97).

Por outro lado, como $Y_{\ell m} = Y_{\ell m}$ para $m = 0$, julgamos conveniente exprimir o potencial na forma

$$V = \sum_{\ell_1, m_1, \ell_2} \left[V_{\ell_1 0, \ell_2 0} + V_{\ell_1 0, \ell_2 m_2} + V_{\ell_1 m_1, \ell_2 0} + V_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2} \right], \quad (II-99)$$

($m_1 > 0$, $m_2 > 0$) com

$$V_{\ell_1 0, \ell_2 0} = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L, L' \\ m_1, m_2, k}} \left\{ (-)^{\ell_1 + \ell_2} i^{L+L'} \right. \\ \left. g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \int_{m_1 \ell_1, m_2 \ell_2}^{(L, L')} (R) x \right. \\ \left. \times \left[\int d\hat{q}' Y_{\ell_1 0}^{(1)} Y_{\ell_2 0}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} Y_{\ell_1 0}^{(1)} Y_{\ell_2 0}^{(2)} Y_{L'0} \right] \right\}, \quad (\text{II-100})$$

$$V_{\ell_1 0, \ell_2 m_2} = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L, L' \\ m_1, m_2}} \left\{ (-)^{\ell_1 + \ell_2} i^{L+L'} \right. \\ \left. g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \int_{m_1 \ell_1, m_2 \ell_2}^{(L, L')} (R) x \right. \\ \times \left[\left(\int d\hat{q}' Y_{\ell_1 0}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} Y_{\ell_1 0}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int d\hat{q}' Y_{\ell_1 0}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} Y_{\ell_1 0}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} \right) \right] \right\}, \quad (\text{II-101})$$

$$V_{\ell_1 m_1, \ell_2 0} = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L, L' \\ m_1, m_2}} \left\{ (-)^{\ell_1 + \ell_2} i^{L+L'} \right. \\ \left. g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \int_{m_1 \ell_1, m_2 \ell_2}^{(L, L')} (R) x \right. \\ \times \left[\left(\int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} Y_{\ell_2 0}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} Y_{\ell_2 0}^{(2)} Y_{L'0} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} Y_{\ell_2 0}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} Y_{\ell_2 0}^{(2)} Y_{L'0} \right) \right] \right\} \quad (\text{II-102})$$

$$V_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2} = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L, L' \\ m_1, m_2}} \left\{ (-)^{\ell_1 + \ell_2} i^{L+L'} \right. \\ \left. g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \int_{m_1 \ell_1, m_2 \ell_2}^{(L, L')} (R) x \right. \\ \times \left[\left(\int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} + \right. \right. \\ \left. \left. + \int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} \right) \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
 & + \int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} + \\
 & + \left. \int d\hat{q}' \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} \bar{Y}_{\ell_1 m_1}^{(1)} \bar{Y}_{\ell_2 m_2}^{(2)} Y_{L'0} \right\} . \quad (II-103)
 \end{aligned}$$

Conforme antecipamos em nossa proposta de trabalho, nosso cálculo da interação de dispersão entre duas moléculas lineares refere-se apenas ao termo dipolo-dipolo. Entretanto, as expressões (II-99) - (II-103) valem para as demais contribuições.

b) Contribuição dipolo-dipolo $V_{d,d}^{(M,M)}$

Tal contribuição é obtida de (II-99) com $\ell_1 = \ell_2 = 1$:

$$V_{d,d}^{(M,M)} = V_{10,10} + V_{10,11} + V_{11,10} + V_{11,11} . \quad (II-104)$$

Neste item, por razões didáticas, usaremos as letras s e p para denotarem, respectivamente, os números quânticos principais dos estados moleculares em que $m = 0$ e $m = 1$.

b1) Cálculo de $V_{10,10}$

Este termo é obtido tomando em (II-100) $\ell_1 = \ell_2 = 1$:

$$V_{10,10} = - \frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L,L' \\ s_1, s_2}}^{L+L'} i \, g_{s_1,1, s_2,1} \int_{A_1,1, A_2,1}^{(L,L')}^{(L,L')} f_{10,10} \quad (II-105)$$

com

$$f_{10,10}^{(L,L')} = (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \int d\hat{q}' Y_{10}^{(1)} Y_{10}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} Y_{10}^{(1)} Y_{10}^{(2)} Y_{L'0} . \quad (II-106)$$

Por outro lado, de (II-97) obtêm-se

$$Y_{10}^{(k)} = \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \Theta_k e^{-i\phi_k} \right) Y_{1,1}(\hat{q}) + (\cos \Theta_k) Y_{1,0}(\hat{q}) + \\ + \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \sin \Theta_k e^{i\phi_k} \right) Y_{1,-1}(\hat{q}), \quad (\text{II-107})$$

onde $k = 1, 2$ e $\hat{q}$ representa os ângulos que especificam a direção do vetor $\hat{q}$ no sistema de eixos XYZ. (L, L')

De (II-107), (II-106) e (C-16) conclue-se que $f_{10,10} \neq 0$

apenas se $L = 0, 2$ e $L' = 0, 2$; e

$$f_{10,10}^{(0,0)} = \left(\cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) \right)^2, \quad (\text{II-108})$$

$$f_{10,10}^{(0,2)} = f_{10,10}^{(2,0)} = - \left[\left(\cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) \right) \times \right. \\ \left. \times \left(-2 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) \right) \right] \quad (\text{II-109}).$$

e

$$f_{10,10}^{(2,2)} = \left(-2 \cos \Theta_1 \cos \Theta_2 + \sin \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) \right)^2. \quad (\text{II-110})$$

Da Eq. (II-105) segue-se que

$$V_{10,10} = -\frac{1}{2\pi^5} \sum_{\lambda_1, \lambda_2} g_{s_1, s_2} \left[\int_{\lambda_1, \lambda_2}^{(0,0)} f_{10,10}^{(0,0)} - \left(\int_{\lambda_1, \lambda_2}^{(0,2)} + \int_{\lambda_1, \lambda_2}^{(2,0)} \right) f_{10,10}^{(0,2)} + \right. \\ \left. + \int_{\lambda_1, \lambda_2}^{(2,2)} f_{10,10}^{(2,2)} \right]. \quad (\text{II-111})$$

Agora, introduzindo (II-8) em (C-15) (com $L=L'=0$, $L=0$ e $L'=2$, $L=2$ e $L'=0$, $L=L'=2$) e substituindo os resultados assim obtidos em (II-111), obtêm-se

$$V_{10,10} = - \frac{\alpha^{24}}{8\pi^3} \left(\sum_{\lambda_1, \lambda_2} g_{s_1, s_2} |D_{s_1}|^2 |D_{s_2}|^2 \right) \left[\left(K^{(0)}(R) \right)^2 f_{10,10}^{(0,0)} - \right. \\ \left. - 2 K^{(0)}(R) K^{(2)}(R) f_{10,10}^{(0,2)} + \left(K^{(2)}(R) \right)^2 f_{10,10}^{(2,2)} \right], \quad (\text{II-112})$$

onde

$$K^{(L)}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq j_L(qR) \frac{q^2}{(\alpha^2 + q^2)^6} \quad (\text{II-113})$$

com $L=0$ e $L=2$.

Em (II-113) α é aquele parâmetro definido em (I-15).

Por outro lado, uma imediata generalização da secção II-4) fornece

$$\sum_{\lambda_1, \lambda_2} g_{s_1, s_2} |D_{s_1}|^2 |D_{s_2}|^2 = \frac{8\pi^3}{9} C_{10,10}, \quad (\text{II-114})$$

onde o coeficiente $C_{10,10}$ é obtido da expressão {17}

$$C_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2} \equiv \frac{1}{2\pi} \int du \alpha_{\ell_1 m_1}^{(1)}(iu) \alpha_{\ell_2 m_2}^{(2)}(iu), \quad (\text{II-115})$$

(k)

sendo $\alpha_{\ell_k m_k}^{(k)}$ ($k = 1, 2$) a polarizabilidade dinâmica da k -ésima molécula.

Finalmente, introduzindo (II-114) em (II-112) teremos

$$V_{10,10} = -\frac{C_{10,10}}{9} \alpha^{24} \left[\left(K^{(0)}(R) \right)^2 f_{10,10}^{(0,0)} - \left(2 K^{(0)}(R) K^{(2)}(R) \right) f_{10,10}^{(0,2)} + \left(K^{(2)}(R) \right)^2 f_{10,10}^{(2,2)} \right] \quad (\text{II-116})$$

b2) Cálculo de $V_{10,11}$

Tomando em (II-101) $\ell_1 = \ell_2 = m_2 = 1$, obtêm-se

$$V_{10,11} = -\frac{1}{2\pi^5} \sum_{\substack{L, L' \\ \Delta_1, P_1}}^{L+L'} i g_{S_1, P_1} \int_{\Delta_1, P_1}^{(L, L')} f_{10,11}^{(L, L')} \quad (\text{II-117})$$

com

$$f_{10,11}^{(L, L')} = (4\pi) \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \left[\int d\hat{q}' Y_{10}^{(1)} \bar{Y}_{11}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} Y_{10}^{(1)} \bar{Y}_{11}^{(2)} Y_{L'0} + \right. \\ \left. + \int d\hat{q}' Y_{10}^{(1)} \bar{Y}_{11}^{(2)} Y_{L0} \int d\hat{q} Y_{10}^{(1)} \bar{Y}_{11}^{(2)} Y_{L'0} \right] \quad (\text{II-118})$$

Para calcular as integrais contidas em (II-118) é necessário obter previamente expressões para $\bar{Y}_{11}^{(k)}$ e $\bar{Y}_{11}^{(k)}$ no sistema de coordenadas XYZ. $Y_{10}^{(1)}$, como vimos, é dado por (II-107). Para isso, basta que usemos (II-41a) e (II-97) que fornecem os seguintes resultados:

$$\bar{Y}_{11}^{(k)} = \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} \cos \Theta_k e^{-i\phi_k} \right) Y_{11}(\hat{q}) + (-\sin \Theta_k) Y_{10}(\hat{q}) + \\ + \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \cos \Theta_k e^{i\phi_k} \right) Y_{1,-1}(\hat{q}) \quad (\text{II-119})$$

$$\bar{Y}_{11}^{(k)} = \left(i \frac{\sqrt{2}}{2} e^{-i\phi_k} \right) Y_{11}(\hat{q}) + \left(i \frac{\sqrt{2}}{2} e^{i\phi_k} \right) Y_{1,-1}(\hat{q}) \quad (\text{II-120})$$

Agora, introduzindo em (II-118) os resultados (II-107), (II-119), (II-120) e usando (C-16) conclue-se que $f_{10,11}^{(L,L')} \neq 0$ apenas para $L=0, 2$ e $L'=0, 2$; e

$$f_{10,11}^{(0,0)} = \left[\left(\sin \theta_1 \cos \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) - \cos \theta_1 \sin \theta_2 \right)^2 + \left(\sin \theta_1 \sin (\phi_2 - \phi_1) \right)^2 \right], \quad (II-121)$$

$$f_{10,11}^{(0,2)} = f_{10,11}^{(2,0)} = - \left[\left(-\cos \theta_1 \sin \theta_2 + \sin \theta_1 \cos \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) \right) \left(2 \cos \theta_1 \sin \theta_2 + \sin \theta_1 \cos \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) \right) + \left(\sin \theta_1 \sin (\phi_2 - \phi_1) \right)^2 \right] \quad (II-122)$$

e

$$f_{10,11}^{(2,2)} = - \left(\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \right)^2 + 3 \cos^2 \theta_1 + 1 \quad (II-123)$$

Ademais, introduzindo (II-8) em (C-15) (com $L=L'=0$, $L=0$ e $L'=2$, $L=2$ e $L'=0$, $L=L'=2$) e substituindo os resultados obtidos em (II-117), obtêm-se

$$V_{10,11} = - \frac{\alpha}{8\pi^3} \left(\sum_{\lambda_1, \mu_1} g_{s_1, p_1}^{\lambda_1, \mu_1} |D_{s_1}|^2 |D_{p_2}|^2 \right) \left[\left(K^{(0)}(R) \right)^2 f_{10,11}^{(0,0)} - 2 K^{(0)}(R) K^{(2)}(R) f_{10,11}^{(0,2)} + \left(K^{(2)}(R) \right)^2 f_{10,11}^{(2,2)} \right], \quad (II-124)$$

(L)

onde $K^{(L)}(R)$ ($L=0, 2$) são funções obtidas de (II-113).

Por outro lado,

$$\sum_{A_1, P_2} g_{s_1, p_2} |D_{s_1}|^2 |D_{p_2}|^2 = \frac{8\pi^3}{9} C_{10,11},$$

onde o coeficiente $C_{10,11}$ é obtido de (II-115). Então, a expressão (II-124) assume a forma

$$V_{10,11} = - \frac{C_{10,11}}{9} \alpha^{24} \left[\left(\begin{matrix} (0) \\ K & (R) \end{matrix} \right)^2 f_{10,11}^{(0,0)} - \left(2 \begin{matrix} (0) & (2) \\ K & (R) & K & (R) \end{matrix} \right) f_{10,11}^{(0,2)} + \left(\begin{matrix} (2) \\ K & (R) \end{matrix} \right)^2 f_{10,11}^{(2,2)} \right]. \quad (II-125)$$

b3) Cálculo de $V_{11,10}$

Tomando em (II-102) $\ell_1 = \ell_2 = m_1 = 1$, o procedimento seguido em b2) fornece

$$V_{11,10} = - \frac{C_{11,10}}{9} \alpha^{24} \left[\left(\begin{matrix} (0) \\ K & (R) \end{matrix} \right)^2 f_{11,10}^{(0,0)} - \left(2 \begin{matrix} (0) & (2) \\ K & (R) & K & (R) \end{matrix} \right) f_{11,10}^{(0,2)} + \left(\begin{matrix} (2) \\ K & (R) \end{matrix} \right)^2 f_{11,10}^{(2,2)} \right], \quad (II-126)$$

onde o coeficiente $C_{11,10}$ é obtido de (II-115), as funções $K^{(L)}(R)$ ($L=0,2$) são dados por (II-113) e

$$f_{11,10}^{(0,0)} = \left(\cos \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) - \sin \Theta_1 \cos \Theta_2 \right)^2 + \left(\sin \Theta_2 \sin(\phi_2 - \phi_1) \right)^2 \quad (II-127)$$

$$f_{11,10}^{(0,2)} = - \left[\left(\cos \Theta_1 \sin \Theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) - \sin \Theta_1 \cos \Theta_2 \right) x \right]$$

$$x \left(\cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) + 2 \sin \theta_1 \cos \theta_2 \right) + \left(\sin \theta_2 \sin (\phi_2 - \phi_1) \right)^2 \quad (\text{II-128})$$

$$f_{11,10}^{(2,2)} = - \left(\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) - 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \right)^2 + 3 \cos^2 \theta_2 + 1. \quad (\text{II-129})$$

b4) Cálculo de $V_{11,11}$

Tomando em (II-103) $\ell_1 = \ell_2 = m_1 = m_2 = 1$, seguindo o procedimento delineado anteriormente e usando diversos resultados já apresentados, teremos finalmente

$$V_{11,11} = - \frac{C_{11,11}}{9} \alpha^{24} \left[\left(K^{(0)}(R) \right)^2 f_{11,11}^{(0,0)} - \left(2 K^{(0)}(R) K^{(2)}(R) \right) f_{11,11}^{(0,2)} + \left(K^{(2)}(R) \right)^2 f_{11,11}^{(2,2)} \right], \quad (\text{II-130})$$

onde o coeficiente $C_{11,11}$ é obtido de (II-115), as funções $K^{(0)}(R)$ e $K^{(2)}(R)$ de (II-113) e

$$f_{11,11}^{(0,0)} = \left(\cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \right)^2 + \left(\cos \theta_1 \sin (\phi_2 - \phi_1) \right)^2 + \left(\cos \theta_2 \sin (\phi_2 - \phi_1) \right)^2 + \cos^2 (\phi_2 - \phi_1), \quad (\text{II-131})$$

$$f_{11,11}^{(0,2)} = - \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos (\phi_2 - \phi_1) + \right.$$

$$+ \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \left(\cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) - 2\text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \right) +$$

$$+ \left(\cos\theta_1 \text{sen}(\phi_2 - \phi_1) \right)^2 + \left(\cos\theta_2 \text{sen}(\phi_2 - \phi_1) \right)^2 + \cos^2(\phi_2 - \phi_1) \quad (\text{II-132})$$

$\mathbf{f}_{11 \ 11}^{(2,2)} = \left(\text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 \right)^2 -$

$$- 3\cos^2\theta_1 - 3\cos^2\theta_2 + 4 . \quad (\text{II-133})$$

(L)

c) *Cálculo das integrais* $K(R)$

Lembrando que {28}

$$j_0(qR) = \frac{\text{sen}(qR)}{qR} , \quad j_2(qR) = \left(\frac{3}{q^3 R^3} - \frac{1}{qR} \right) \text{sen}(qR) - \frac{3}{q^2 R^2} \cos(qR) ,$$

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\cos(qR)}{(q^2 + \alpha^2)^n} = \frac{e^{-\alpha R}}{2^{2n-2} \alpha^{2n-1} (n-1)!} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(2n-2-k)! (2\alpha R)^k}{k! (n-1-k)!}$$

e

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty dq \frac{\text{sen}(qR)}{q(\alpha^2 + q^2)^{n+1}} = \frac{1}{\alpha^{2n+2}} \left[1 - \frac{e^{-\alpha R}}{2^n n!} F_n(\alpha R) \right] \quad (\text{onde } F_0(z) = 1$$

$$F_1(z) = z + 2, \dots, F_n(z) = (z+2n) F_{n-1}(z) - z F'_{n-1}(z) , \quad \text{de (II-113)}$$

obtem-se

$$K(R) = \frac{e^{-\alpha R}}{\alpha^9} P_4(\alpha R) , \quad (\text{II-134})$$

onde $P_4(\alpha R) = \frac{1}{256} \left[7 + 7(\alpha R) + 3(\alpha R)^2 + \frac{2}{3}(\alpha R)^3 + \frac{1}{15}(\alpha R)^4 \right]$,

e

$$K^{(2)}(R) = \frac{3}{\alpha^{12} R^3} \left[1 - e^{-\alpha R} P_7(\alpha R) \right], \quad (\text{II-135})$$

com $P_7(\alpha R) = 1 + (\alpha R) + \frac{1}{2}(\alpha R)^2 + \frac{1}{6}(\alpha R)^3 + \frac{1}{24}(\alpha R)^4 + \frac{31}{3840}(\alpha R)^5 +$
 $+ \frac{13}{11520}(\alpha R)^6 + \frac{1}{11520}(\alpha R)^7.$

d) *Energia de dispersão na região assintótica*

Para valores suficientemente grandes de R, segue-se de (II-134) e (II-135) que

$$K^{(0)}(R) \rightarrow 0 \quad \text{e} \quad K^{(2)}(R) \rightarrow \frac{3}{\alpha^{12} R^3}.$$

Portanto, introduzindo estes limites em (II-116), (II-125), (II-126) e (II-130) e levando os resultados assim obtidos em (II-104), obtêm-se

$$W_{d,d}^{(M,M)} = - \frac{1}{R^6} \left[C_{10,10}^{(2,2)} f_{10,10}^{(2,2)} + C_{10,11}^{(2,2)} f_{10,11}^{(2,2)} + C_{11,10}^{(2,2)} f_{11,10}^{(2,2)} + \right. \\ \left. C_{11,11}^{(2,2)} f_{11,11}^{(2,2)} \right], \quad (\text{II-136})$$

onde usamos a letra W para denotar a forma de nossa energia de dispersão para valores suficientemente grandes de R. Finalmente, considerando em (II-136) os resultados (II-110), (II-123), (II-129)

e (II-133), teremos

$$\begin{aligned}
 W_{d,d}^{(M,M)} = - \frac{1}{R^6} \left\{ \left(C_{10,10} - C_{10,11} - C_{11,10} + C_{11,11} \right) \left[\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\phi_2 - \phi_1) - \right. \right. \\
 \left. \left. - 2\cos\theta_1 \cos\theta_2 \right]^2 + 3 \left(C_{10,11} - C_{11,11} \right) \cos^2\theta_1 + 3 \left(C_{11,10} - C_{11,11} \right) \cos^2\theta_2 + \right. \\
 \left. + \left(C_{10,11} + C_{11,10} + 4 C_{11,11} \right) \right\}. \quad (II-137)
 \end{aligned}$$

Assim, como um primeiro resultado, nosso formalismo reproduz corretamente a usual expressão {12, 17} da interação de Van der Waals entre duas moléculas lineares.

e) Resultados numéricos

A seguir, apresentamos nosso cálculo numérico referente à energia de interação entre duas moléculas de hidrogênio, dispostas segundo quatro diferentes orientações relativas. Escolhemos o sistema $H_2 - H_2$ porque para ele foram publicados bons coeficientes de dispersão obtidos por Meyer {16} e já se conhece uma expressão para esse potencial, na região assintótica.

Nossos resultados, para cada uma das quatro geometrias selecionadas, estão resumidos nas tabelas (II-6), (II-7),

(II-8) e (II-9).

(M,M)

(M,M)

No cálculo de $V_{d,d}$ {Eq. (II-104)} e de $W_{d,d}$ {Eq. (II-137)} usamos os coeficientes de dispersão de Meyer:

$$C_{10,10} = 2,972 \text{ u.a.}, \quad C_{10,11} = C_{11,10} = 2,189 \text{ u.a.} \text{ e } C_{11,11} = 1,620 \text{ u.a.}$$

A distância R é medida em unidade atômica ($a_0 = 0,52917 \text{ \AA}$) e a energia na unidade $u = 10^{-15} \text{ erg}$. Os resultados da segunda e terceira colunas referem, respectivamente, a $\alpha = 1,53824 \text{ u.a.}$ (tran

sição $X \rightarrow C$) e $\alpha = 1,54888$ u.a. ("energia de excitação média" {26}). Na última coluna apresentamos os valores da energia de dispersão usual. Na Fig. II-10 reproduzimos graficamente parte dos resultados contidos na Tab. II-7. Figuras similares poderiam ser construídas a partir das tabelas II-6, II-8 e II-9.

II-6) Análise dos resultados

a) Sistema He + Ne

a1) Na região de longo alcance nossos resultados reproduzem a usual energia de dispersão — sendo então praticamente independentes dos parâmetros α_1 e α_2 (ver na Fig. II-2 a região $R > 4,0 \text{ \AA}$).

a2) Na região intermediária nossas curvas decrescem bem mais lentamente que o correspondente gráfico da energia de dispersão usual. E a dependência de nossa energia em relação a α_1 e α_2 não é mais desprezível. A modificação fica cada vez mais drástica à medida que R vai diminuindo (ver na Fig. II-2 a região $R \leq 4,0 \text{ \AA}$).

a3) Nossa energia total de interação, dada pela Eq. (II-40), apresenta uma boa concordância com o trabalho teórico de Rae {10} e com os resultados experimentais de Chen e colaboradores {11} (ver Fig. II-3). Vale apenas observar que na problemática região do *mínimo de Van der Waals* nossos cálculos estão em melhor concordância com os dados experimentais que os resultados de Rae.

b) Sistema He + H₂

b1) Como era de se esperar, nosso formalismo referente a um sistema átomo + molécula inclui a interação átomo-átomo como um caso particular. Isto foi mostrado no item f) da secção II-5).

b2) É de 10^1 a ordem de grandeza da razão V_0/V_2 dos "coeficientes" da expansão (II-92) (ver, por exemplo, a Tab. II-4).

b3) Na região de longo alcance nossos cálculos para V_0 e V_2 reproduzem os correspondentes termos W_0 e W_2 da energia de dispersão usual representada pela Eq. (II-93) (ver em cada uma das Figs. II-5 e II-6 a região $R \gtrsim 4,4 \text{ \AA}$). Nesta região estas mesmas figuras mostram que as funções V_0 e V_2 são praticamente independentes dos parâmetros α_1 e α_2 .

b4) Na região intermediária, as figuras II-5, II-6, II-7 e II-8, mostram que nossas curvas decrescem bem mais lentamente que os correspondentes gráficos referentes às usuais energias de dispersão. Ademais, nesta região, estas mesmas figuras mostram que a dependência de nossos resultados em relação aos parâmetros α_1 e α_2 não é mais desprezível. Tal dependência cresce gradualmente à medida que R vai diminuindo.

b5) A Tab. II-5 revela que, nas regiões consideradas em nosso trabalho, para cada valor de R a razão $V_{||}/V_{\perp}$ é um número próximo à unidade. Este fato se repete para qualquer valor do ângulo θ . Em resumo, a assimetria da energia de dispersão do sistema $\text{He} + \text{H}_2$ é razoavelmente pequena.

c) Sistema $\text{H}_2 + \text{H}_2$

c1) Nossos resultados {ver expressões (II-104), (II-116), (II-125), (II-126) e (II-130)} são constituídos de funções analíticas para todos os valores físicos de R ; e, na região assintótica, reproduzem a usual energia de London dada pela Eq. (II-5).

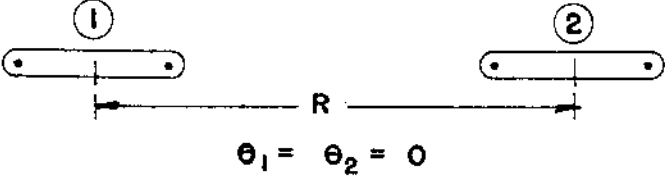
c2) Na região assintótica ($R > 8,0 a_0$) a dependência de nossos resultados em relação ao parâmetro α é desprezível (ver tabelas II-6, II-7, II-8, II-9 e Fig. II-10).

c3) Na região intermediária ($3,0 a_0 \leq R \leq 8,0 a_0$) nossas curvas decrescem bem mais lentamente que o gráfico da energia de London usual (ver Fig. II-10).

c4) A análise das tabelas II-6, II-7, II-8 e II-9 revela que a dependência da energia de dispersão em relação aos ângulos (θ_1, ϕ_1) e (θ_2, ϕ_2) que determinam as orientações das duas moléculas é bastante acentuada. Por exemplo, da comparação das tabelas II-6 e II-9 para $R = 8,00 a_0$ segue-se que

$$\frac{V_{d,d}(\text{Tab. II-6})}{V_{d,d}(\text{Tab. II-9})} = 1,36$$

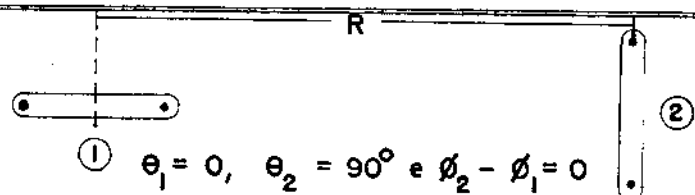
TABELA II- 6. Energia de dispersão. Sistema H_2-H_2

 $\theta_1 = \theta_2 = 0$			
$R(a_0)$	$V_{d,d}^{(a)}(u)$	$V_{d,d}^{(b)}(u)$	$W_{d,d}^{(c)}(u)$
3,00	-36,7	-38,4	-905
3,50	-28,5	-29,8	-359
4,00	-23,0	-24,1	-161
4,50	-18,5	-19,3	- 74,4
5,00	-14,5	-15,0	- 42,2
5,50	-11,0	-11,3	- 23,8
6,00	- 8,16	- 8,35	- 14,1
6,50	- 5,95	- 6,06	- 8,74
7,00	- 4,30	- 4,36	- 5,61
7,50	- 3,09	- 3,13	- 3,71
8,00	- 2,23	- 2,25	- 2,52
8,50	- 1,62	- 1,62	- 1,75
9,00	- 1,18	- 1,18	- 1,24
9,50	- 0,868	- 0,870	- 0,897
10,00	- 0,646	- 0,647	- 0,660
10,50	- 0,486	- 0,486	- 0,492
11,00	- 0,362	- 0,369	- 0,372
11,50	- 0,284	- 0,284	- 0,285
12,00	- 0,220	- 0,220	- 0,221

(a) Resultados para $\alpha = 1,53284$ u.a.(b) Resultados para $\alpha = 1,54888$ u.a.

(c) Energia de dispersão usual.

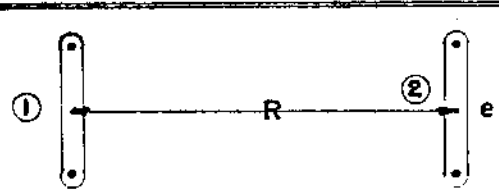
TABELA II-7 . Energia de dispersão. Sistema H_2-H_2

			
$R (a_0)$	$V_{d,d}^{(a)} (u)$	$V_{d,d}^{(b)} (u)$	$W_{d,d}^{(c)} (u)$
3,00	-42,4	-44,2	-751
3,50	-31,1	-32,4	-298
4,00	-23,5	-24,4	-134
4,50	-17,8	-18,4	- 66,0
5,00	-13,3	-13,8	- 35,1
5,50	- 9,81	-10,1	- 19,8
6,00	- 7,12	- 7,28	- 11,7
6,50	- 5,12	- 5,20	- 7,26
7,00	- 3,66	- 3,70	- 4,66
7,50	- 2,61	- 2,64	- 3,08
8,00	- 1,87	- 1,89	- 2,09
8,50	- 1,35	- 1,36	- 1,45
9,00	- 0,983	- 0,987	- 1,03
9,50	- 0,723	- 0,725	- 0,745
10,00	- 0,537	- 0,538	- 0,548
10,50	- 0,404	- 0,404	- 0,409
11,00	- 0,307	- 0,307	- 0,309
11,50	- 0,236	- 0,236	- 0,237
12,00	- 0,183	- 0,183	- 0,183

(a) Resultados para $\alpha = 1,53284$ u.a.(b) Resultados para $\alpha = 1,54888$ u.a.

(c) Energia de dispersão usual.

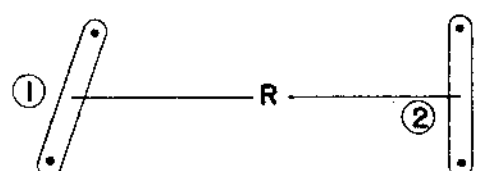
TABELA II- 8. Energia de dispersão. Sistema H_2-H_2

 $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$ $\phi_2 - \phi_1 = 0$			
$R (a_0)$	$V_{d,d}^{(a)} (u)$	$V_{d,d}^{(b)} (u)$	$W_{d,d}^{(c)} (u)$
3,00	-50,6	-52,6	-662
3,50	-35,6	-37,0	-263
4,00	-25,5	-26,4	-118
4,50	-18,4	-19,0	- 58,1
5,00	-13,2	-13,6	- 30,9
5,50	- 9,40	- 9,62	- 17,4
6,00	- 6,66	- 6,78	- 10,3
6,50	- 4,70	- 4,77	- 6,40
7,00	- 3,32	- 3,35	- 4,10
7,50	- 2,35	- 2,37	- 2,71
8,00	- 1,67	- 1,68	- 1,84
8,50	- 1,20	- 1,21	- 1,28
9,00	- 0,872	- 0,874	- 0,908
9,50	- 0,640	- 0,641	- 0,657
10,00	- 0,475	- 0,475	- 0,483
10,50	- 0,356	- 0,357	- 0,360
11,00	- 0,271	- 0,271	- 0,272
11,50	- 0,208	- 0,208	- 0,209
12,00	- 0,161	- 0,161	- 0,162

(a) Resultados para $\alpha = 1,53284$ u.a.(b) Resultados para $\alpha = 1,54888$ u.a.

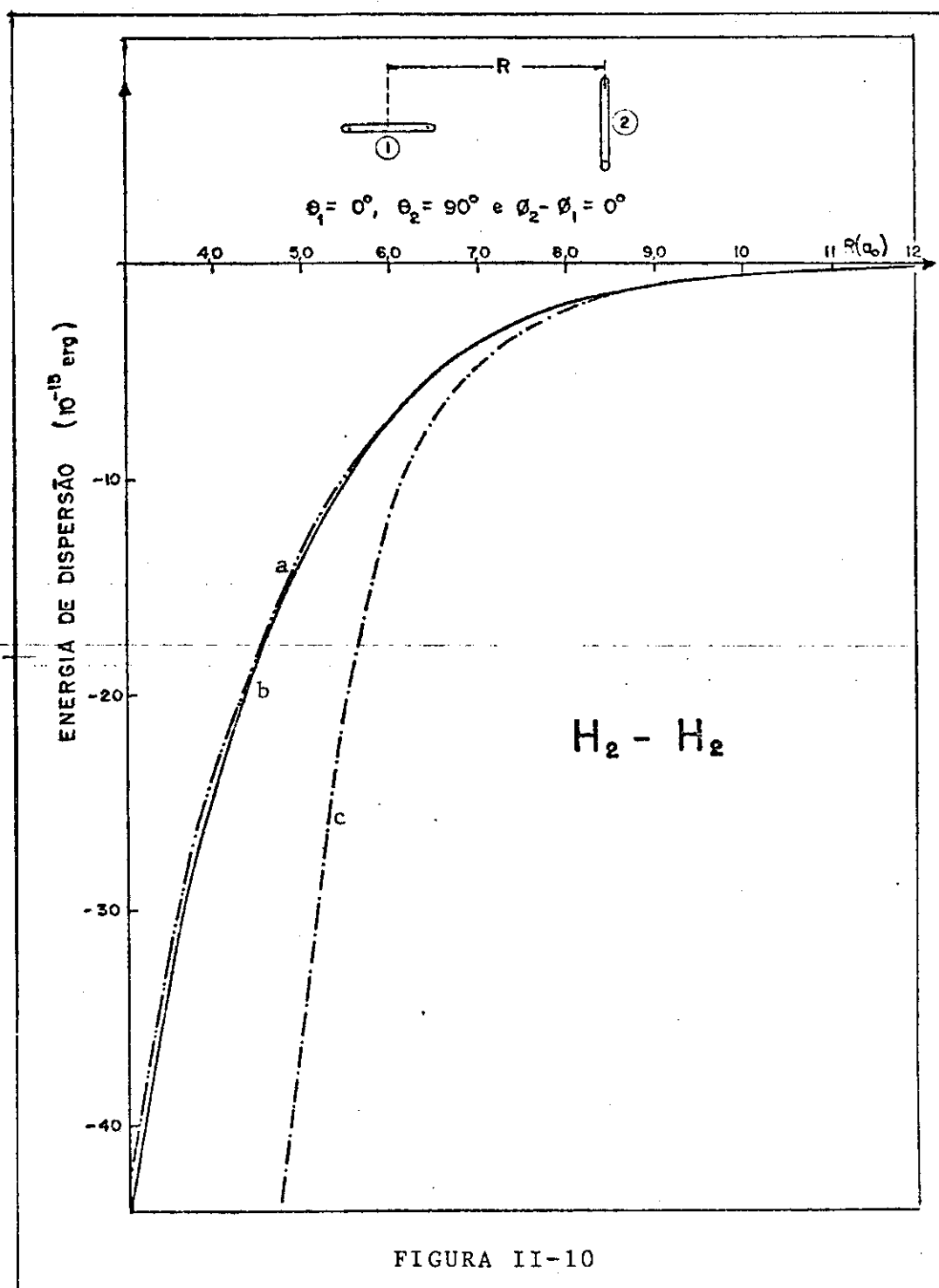
(c) Energia de dispersão usual.

TABELA II-9 . Energia de dispersão. Sistema H_2-H_2

 $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$ $\phi_2 - \phi_1 = 90^\circ$			
$R(a_0)$	$V_{d,d}^{(a)} (u)$	$V_{d,d}^{(b)} (u)$	$W_{d,d}^{(c)} (u)$
3,00	-48,3	-50,2	-649
3,50	-34,1	-35,4	-258
4,00	-24,5	-25,4	-116
4,50	-18,3	-18,3	- 57,0
5,00	-12,8	-13,1	- 30,3
5,50	- 9,14	- 9,36	- 17,1
6,00	- 6,49	- 6,61	- 10,1
6,50	- 4,59	- 4,66	- 6,28
7,00	- 3,24	- 3,28	- 4,02
7,50	- 2,30	- 2,32	- 2,66
8,00	- 1,64	- 1,65	- 1,81
8,50	- 1,18	- 1,18	- 1,26
9,00	- 0,854	- 0,857	- 0,891
9,50	- 0,627	- 0,628	- 0,644
10,00	- 0,465	- 0,466	- 0,473
10,50	- 0,350	- 0,350	- 0,353
11,00	- 0,265	- 0,266	- 0,267
11,50	- 0,204	- 0,204	- 0,205
12,00	- 0,158	- 0,158	- 0,158

(a) Resultados para $\alpha = 1,53284$ u.a.(b) Resultados para $\alpha = 1,54888$ u.a.

(c) Energia de dispersão usual.



(a) Resultados para $\alpha = 1,53284$ u.a.

(b) Resultados para $\alpha = 1,54888$ u.a.

(c) Energia de dispersão usual.

CAPÍTULO III

ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS EM SEGUNDA
APROXIMAÇÃO DE BORNIII-1) Proposta de trabalho

Neste capítulo aplicamos a *representação analítica da amplitude de Born* (RAAB) de Csanak - Taylor {1} (discutida no capítulo I) ao cálculo dos termos de segunda ordem da *segunda aproximação de Born* (SAB), em processos de espalhamento inelástico elétron-átomo.

Até recentemente a SAB, ao contrário da *primeira aproximação de Born* (PAB), havia sido pouco usada no estudo das colisões elétron-átomo. Isto ocorreu principalmente em virtude de enormes dificuldades referentes ao cálculo das integrais que aparecem nos termos de segunda ordem. Mas quando Dalitz {29}, Lewis {30} e outros desenvolveram uma técnica para o cálculo de várias dessas integrais, o interesse pela SAB aumentou consideravelmente e surgiram publicações sobre o assunto {31,32}. Entretanto, os cálculos permanecem ainda muito laboriosos e, para o espalhamento inelástico, só foram publicados resultados referentes aos átomos de hidrogênio e hélio.

O tratamento algébrico que adotamos reduz consideravelmente tais cálculos e, assim, viabiliza o uso da SAB ao estudo de excitações eletrônicas em átomos mais pesados.

Neste trabalho abordamos três transições atômicas: $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$, $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ do átomo de hélio e $^1S \rightarrow 1s_2$ (notação de

Paschen para o estado excitado) no átomo de neônio.

Para estas três transições calculamos as *seções de choque* - *que diferenciais inelásticas* (SCD) e, no caso da transição $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ do átomo de He, calculamos ainda os *parâmetros de coerência e correlação* que caracterizam o estado do alvo imediatamente após o processo de excitação.

O átomo de hélio foi escolhido como um padrão de teste da eficiência da RAAB de Csanak - Taylor em problemas de espalhamento. Isto porque as transições deste átomo já foram estudadas teoricamente por diversos autores {31, 32, 33, 34, 35, 36} e para várias delas são também conhecidos bons resultados experimentais {37, 38, 39, 40}.

O átomo de hélio, no estado fundamental, apresenta a configuração eletrônica $1s^2$ - camada fechada. Assumiremos que em todos os seus estados há conservação, em separado, dos valores dos momentos angulares orbital (L) e de spin (S). Isto é, a regra de acoplamento LS (Russel - Saunders) é obedecida e, assim, eles podem ser caracterizados espectroscopicamente pela notação $2S+1\ L_J$ - onde J é o momento angular total.

O átomo de neônio, no estado fundamental, apresenta a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6$. Como este estado envolve apenas camadas fechadas, sua energia de interação spin-órbita é desprezível e ele (denotado espectroscopicamente por 1S) poderá então ser representado por funções de onda de Hartree - Fock (HF) acopladas segundo a regra de Russel - Saunders. Entretanto esta regra não é adequada ao tratamento dos estados excitados do átomo de neônio. Vamos então tratá-los através do *esquema intermediário de acoplamento* de Cowan e Andrew {41}. Em tal esquema,

a função de onda que determina um dado estado excitado é construída na forma de combinações lineares de funções de onda HF acoplados segundo a regra LS. Em nosso trabalho, estas funções são obtidas numericamente, através de uma das versões do programa FCHF de Froese-Fischer {42}. Na região de "energias intermediárias", algumas transições do átomo de neônio, incluindo a $1S \rightarrow 1s_2$, foram recentemente estudadas por Luiz E. Machado e outros {43,44} através da teoria de muitos corpos em primeira ordem (FOMBT). Por outro lado, há o trabalho de Balashov e colaboradores {45}, onde a excitação desse mesmo átomo é tratada através de um modelo denominado *aproximação de difração em múltiplos canais*. Também já são conhecidos alguns resultados experimentais {46}. Assim, poderemos comparar (em parte) nossos cálculos com correspondentes resultados teóricos e experimentais.

Na secção III-2) apresentamos uma breve revisão sobre conceitos e definições relevantes referentes ao processo de colisão elétron-átomo, bem como dos diversos métodos de tratar o problema - incluindo a SAB.

A secção III-3) contém uma revisão da teoria geral de espalhamento inelástico elétron-átomo.

Na Secção III-4) introduzimos as amplitudes de espalhamento em primeira e segunda aproximações de Born, expressas em termos das amplitudes de Born definidas no capítulo I {Equações (III-46), (III-49) e (III-54)}, e tecemos alguns comentários sobre aproximações à SAB.

Iniciamos a secção III-5) escrevendo as formas gerais da SAB para os casos particulares que iremos calcular. Depois introduzi-

mos no termo de segunda ordem da SAB a *representação analítica da amplitude de Born* (RAAB) de Csanak-Taylor {1}. Finalmente, comentamos os principais detalhes relativos aos cálculos realizados.

Fechamos o capítulo na seção III-6), apresentando e discutindo nossos resultados.

III-2) *Introdução aos processos de colisão*

As colisões de elétrons com átomos (ou moléculas) desempenham importante papel em uma larga variedade de fenômenos que ocorrem na natureza ou são produzidos em laboratório. Em função desta importância elas tem sido objeto de considerável pesquisa, particularmente nas últimas décadas {33, 47, 48}. Por exemplo, foi a importância dos processos de impacto eletrônico em física solar e astrofísica que motivou grande parte dos primeiros trabalhos teóricos sobre espalhamento eletrôn-átomo. Em particular, no caso de nebulosas gasosas {49} as intensidades relativas das linhas proibidas, que são excitadas somente por impacto eletrônico fornecem relevantes informações das quais muito se pode deduzir a respeito da estrutura e origem dos objetos astronômicos.

Por outro lado, a descoberta relativamente recente de lasers de alta potência e elevada eficiência, cujo gás é excitado por feixes de elétrons, também contribuiu para incrementar o interesse pelos processos de colisão eletrônica.

Na análise de dados do espalhamento a *seção de choque diferencial* (SCD) é um parâmetro de relevante importância. Ele informa a respeito do número de elétrons espalhados, por unida

de de ângulo sólido, numa particular direção determinada pelas posições do *alvo* (átomo) e do *detector* (Ver Fig. III-1). O detector conta o número de partículas de uma determinada espécie (em nosso caso, elétrons) que atingem sua posição. No esquema da Fig. III-1 está também representado um *colimador*, cuja função é estreitar o feixe de partículas incidentes de modo que o detector receba apenas as partículas espalhadas.

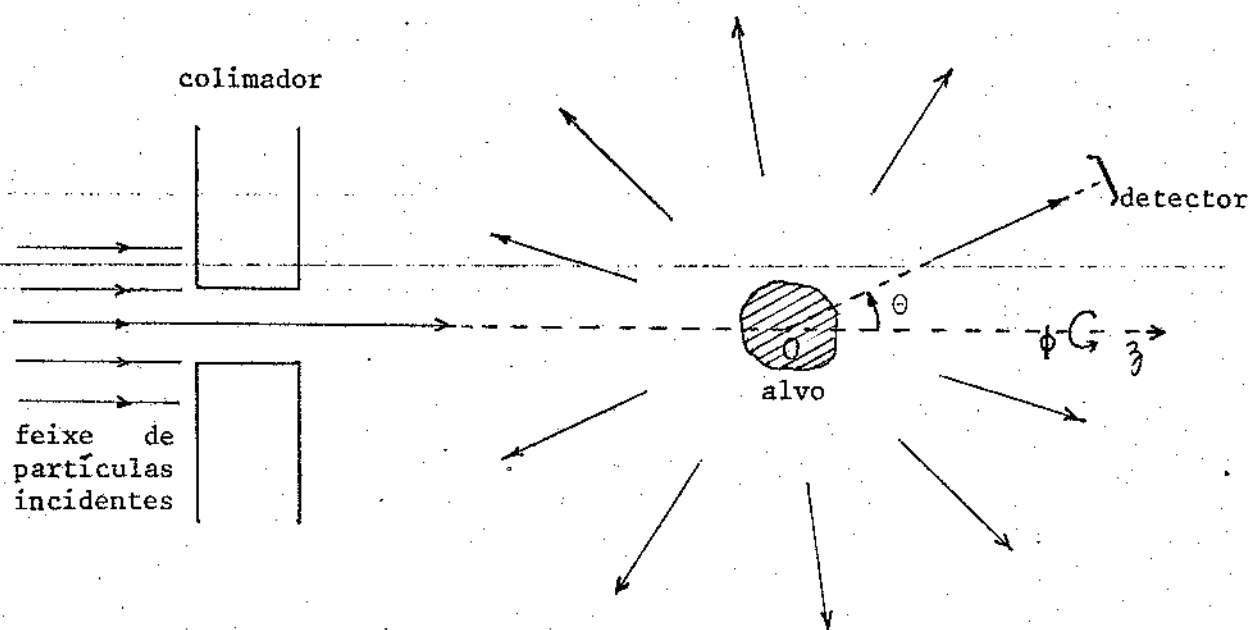


FIGURA III-1

Esquema básico de uma experiência de espalhamento. O eixo polar oz está orientado na direção do feixe de partículas incidentes.

Seja j_i a densidade do fluxo de partículas incidentes e j_e a densidade do fluxo de partículas espalhadas. O número de de partículas espalhadas que passarão, por segundo, através de de uma área $dA = r^2 d\Omega$ (onde $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$ é um elemento de ângulo sólido em torno da direção escolhida e r é a distância

alvo-detector) será, naturalmente,

$$dN = j_e r^2 d\Omega .$$

Então, a *seção de choque do espalhamento* é definida como

$$d\sigma = \frac{dN}{j_i} = \frac{j_e}{j_i} dA \quad (\text{III-1})$$

e a *seção de choque diferencial* é

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{1}{j_i} \frac{dN}{d\Omega} = \frac{j_e}{j_i} r^2 , \quad (\text{III-2})$$

onde (θ, ϕ) são as coordenadas esféricas que determinam a direção do espalhamento.

Outra grandeza que se pode medir em uma experiência de espalhamento é a *seção de choque total* σ_T , obtida através da integração da SCD sobre todos os ângulos de espalhamento:

$$\sigma_T = \int \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega . \quad (\text{III-3})$$

Em física atômica, onde os centros de espalhamento têm dimensão linear da ordem de $1\text{\AA} = 10^{-8}$ cm, usualmente os cálculos numéricos são efetuados no *sistema de unidades atômicas* (SUA). Então, o "raio da primeira órbita de Bohr" do átomo de hidrogênio, $a_0 = (5,29173 \pm 0,00002) \times 10^{-9}$ cm, é a unidade de comprimento e as seções de choque diferencial e total são expressas, respectivamente, em unidades $a_0^2 \text{ str}^{-1}$ e a_0^2 (str é a

abreviação de sterioradiano). Entre os vários tipos de processos de colisão, estamos interessados naqueles em que as partículas incidente e espalhada são as mesmas. Neste caso, o espalhamento é dito *elástico* se as partículas incidente e espalhada tiverem a mesma energia e o alvo encontrar-se no estado fundamental, antes e após a colisão. E será *inelástico* quando o alvo é excitado; neste caso a partícula incidente deve ceder uma quantidade de energia igual à energia de excitação do alvo.

No caso de espalhamento inelástico referente a transições óticamente permitidas, além da SCD e da SCT pode-se medir também os *parâmetros de coerência e correlação* $\lambda(\theta)$ e $\chi(\theta)$ [50]. Tais parâmetros estão relacionados à diferentes distribuições dos elétrons nos subníveis magnéticos acessíveis do átomo. Estes subníveis apresentam distintas "populações" e irradiam diferentemente durante o processo de de-excitação para o nível fundamental; isto pode ser detectado em experiências denominadas de "concidência retardada". Para a medida destes parâmetros deve-se acrescentar à Fig. III-1 um detector de fótons que funcione em "sincronização retardada" com o detector de partículas.

A seguir, apresentamos um rápido resumo a respeito das diversas técnicas usadas na solução do problema de espalhamento de elétrons por átomo.

No cálculo das seções de choque do espalhamento inelástico usualmente trata-se, em separado, três regiões de energia, e em cada uma delas são usadas diferentes técnicas.

A região de *baixas energias*, bem abaixo do limiar de io

nização, é comumente estudada por técnicas de expansão em auto-funções associadas a métodos variacionais. Destaca-se aí o modelo do *acoplamento forte*, que consiste na expansão da função de onda do sistema em uma série truncada de auto-funções do alvo. Infelizmente, este método exige um enorme esforço computacional, que cresce com a energia e com a complexidade do alvo, o que tem limitado sua aplicação apenas a átomos pequenos e a energias não superiores ao primeiro limiar inelástico do alvo considerado.

Para a região de *energias médias*, que pode ser definida como a região entre o limiar de ionização até o limite inferior de aplicabilidade da *primeira aproximação de Born* (PAB), diversos modelos teóricos já foram apresentados. Citamos, em primeiro lugar, as *aproximações eikonais*, que representam uma espécie de extensão da PAB até a região de médias energias. Estas aproximações não envolvem a física essencialmente necessária para fornecer seções de choque diferenciais confiáveis, para o espalhamento de elétrons. Por exemplo, elas são inadequadas ao tratamento dos processos de troca. Recentemente, tem sido muito usada a teoria das *ondas distorcidas*. Originalmente proposta para certos estudos em física nuclear [47], na última década ela passou a ser usada [51] no espalhamento *eletron-átomo*. Paralelamente, surgiu a *teoria de muitos corpos em primeira ordem* [52], que é equivalente a uma teoria de ondas distorcidas, podendo no entanto ser formulada de uma maneira mais simples e eficaz que esta.

As aproximações eikonais tem sido também usadas, com algum sucesso, na região de *altas energias*. Entretanto, nesta re-

gião merece especial destaque a *primeira aproximação de Born*. Sua principal vantagem é a extrema simplicidade, uma vez que descreve os elétrons de espalhamento por ondas planas. Um de seus pontos negativos é que ela despreza completamente os efeitos de troca; contudo, a influência destes efeitos é pequena para elétrons incidentes de alta energia. Realmente, nesta faixa de energia, a principal deficiência da PAB é não descrever satisfatoriamente as SCD para grandes ângulos de espalhamento. Tal deficiência pode ser, aproximadamente, eliminada com a consideração do termo de segunda ordem na série de Born, formando assim a *segunda aproximação de Born* (SAB).

III-3). *Espalhamento inelástico de um elétron por um átomo*

Nesta seção formulamos o problema da colisão de um elétron por um átomo de uma forma que nos parece adequada ao estudo da segunda aproximação de Born.

Como a massa m do elétron é apreciavelmente menor que a do átomo, a origem do referencial fixo ao centro de massa do sistema elétron + átomo coincide, praticamente, com o *centro de massa do átomo*. Assim, tomamos o centro de massa do átomo como origem de nosso referencial e denotamos por $\vec{r}$ as coordenadas de posição do elétron incidente e por X o conjunto de coordenadas do átomo. Então, se o elétron incidente não é idêntico a qualquer partícula do átomo e se $V(\vec{r}, X)$ é a energia de interação entre o elétron e o átomo, a equação de Schrödinger para o sistema é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + H(X) + V(\vec{r}, X) \right] \Psi(\vec{r}, X, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, X, t) . \quad (\text{III-4})$$

Esta equação admite soluções da forma

$$\Psi(\vec{r}, X, t) = \psi(\vec{r}, X) \exp(-i \frac{E}{\hbar} t), \quad (\text{III-5})$$

onde a função de onda $\psi(\vec{r}, X)$ é uma solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + H(X) + V(\vec{r}, X) \right] \psi(\vec{r}, X) = E_{ok} \psi(\vec{r}, X), \quad (\text{III-6})$$

sendo E_{ok} a energia total do sistema partícula + alvo, $H(X)$ o operador hamiltoniano que determina os estados do alvo e $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2$ o operador associado ao movimento do elétron incidente em relação ao alvo. Ademais, se N é o número de elétrons do alvo

$$H(X) = \sum_{j=1}^N \left\{ -\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_j}^2 + \frac{Z e^2}{r_j} \right] + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \quad (\text{III-7})$$

e

$$V(\vec{r}, X) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \frac{Z e^2}{r} \right] . \quad (\text{III-8})$$

Os autovalores de $H(X)$ serão denotados por ϵ_n e suas autofunções por $\psi_n(X)$

Vamos agora escrever (III-6) na forma

$$\left[E_{ok} - \mathcal{H} \right] \psi(\vec{r}, X) = V(\vec{r}, X) \psi(\vec{r}, X) \quad (\text{III-9})$$

com

$$\mathcal{H} = H(X) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 \quad (III-10)$$

Os autovalores e autofunções deste operador $\mathcal{H}$ serão dados, respectivamente, por

$$E_{nq} = \varepsilon_n + \frac{\hbar^2 q^2}{2m} \quad (III-11)$$

e

$$\Phi_{n\vec{q}}(\vec{r}, X) = \psi_n(X) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (III-12)$$

Estas autofunções $\Phi_{n\vec{q}}$ constituem um conjunto completo de acordo com a relação {53}

$$\frac{1}{(2\pi)^3} \sum_n \left\{ \psi_n(X) \psi_n^*(X') e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \right\} d\vec{q} = \delta(X - X') \delta(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (III-13)$$

De acordo com a equação (III-12) representaremos o estado inicial ("a onda incidente") pela função

$$\Phi_{0\vec{k}}(\vec{r}, X) = \psi_0(X) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (III-14)$$

onde $\psi_0(X)$ determina o estado inicial do átomo e a onda plana $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, com vetor de onda $\vec{k}$, descreve o movimento do elétron incidente em relação ao alvo. A energia total, antes da

colisão, é dada por

$$E_{ok} = \epsilon_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{III-15})$$

Em consequência da colisão inelástica, a partícula incidente é espalhada na direção determinada pelo vetor $\vec{k}'$ ($k' < k$) enquanto o alvo passa para o estado excitado $\psi_e(X)$. Desse modo, representaremos um estado final pela função de onda

$$\Phi_{e\vec{k}'}(\vec{r}, X) = \psi_e(X) e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} \quad (\text{III-16})$$

e sua energia por

$$E_{ek'} = \epsilon_e + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \quad (\text{III-17})$$

Os dois termos do segundo membro desta última equação representam, respectivamente, as energias do átomo e do elétron após a colisão. Por outro lado, como a lei da conservação da energia estabelece que $E_{ok} = E_{ek'}$, segue-se que

$$k'^2 = k^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_0 - \epsilon_e) \quad (\text{III-18})$$

Agora, considerando o segundo membro da equação (III-9) como uma perturbação, sua solução geral pode ser escrita na forma

$$\Psi_{ok}(\vec{r}, X) = \Phi_{ok}(\vec{r}, X) + \int G(\vec{r}X, \vec{r}'X') V(\vec{r}', X') \Psi_{ok}(\vec{r}', X') dX' d\vec{r}', \quad (\text{III-19})$$

onde $\phi_{0\vec{k}}$, dada pela equação (III-14), é uma solução da equação homogênea

$$[E_{0k} - \mathcal{H}] \phi_{0\vec{k}} = 0 \quad (\text{III-20})$$

e $G(\vec{r}X, \vec{r}'X')$ é uma função de Green correspondente a energia E_{0k} e ao operador $\mathcal{H}$, definido em (III-10), isto é

$$[E_{0k} - \mathcal{H}] G(\vec{r}X, \vec{r}'X') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(X - X'). \quad (\text{III-21})$$

A equação (III-19) representa a equação de Schrödinger (III-6) na forma integral.

No problema do espalhamento, é conveniente encontrar uma particular solução da equação (III-19) denominada "função de onda do espalhamento estacionário" {48}, $\Psi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X)$, cuja forma, para grandes valores de r , é

$$\Psi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_{0\vec{k}}(\vec{r}, X) + \sum_n f_{n0}(\theta, \phi) \psi_n(X) \frac{e^{ik_n r}}{r}, \quad (\text{III-22})$$

onde $\phi_{0\vec{k}}$ é a função dada por (III-14) e $\psi_n(X)$ é uma autofunção do operador $H(X)$. Os ângulos (θ, ϕ) estão representados na Fig. III-2, bem como os vetores $\vec{k}$, $\vec{k}_n$ e $\vec{r}$. A grandeza $f_{n0}(\theta, \phi)$, a ser determinada, é a amplitude de espalhamento.

A fim de que $\Psi_{0\vec{k}}^{+}$ satisfaça a condição de contorno (III-22), usaremos a função de Green na forma (E-8) — que comporta exatamente como uma "onda emergente".

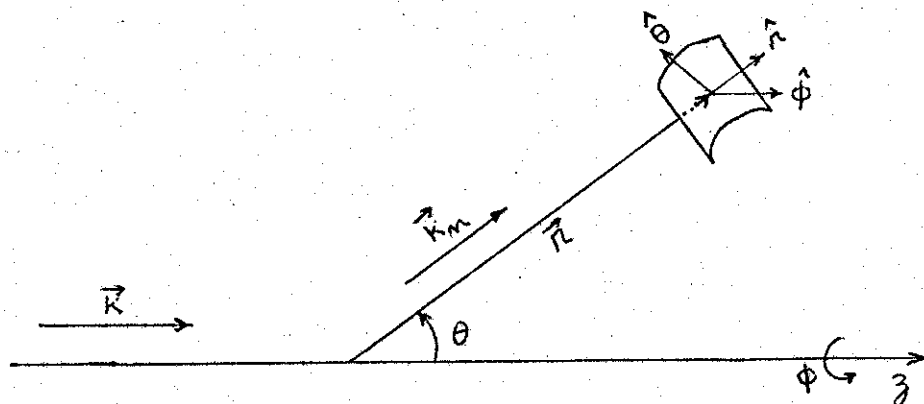


FIGURA III-2

Então, a equação (III-19) assume a forma

$$\psi_{ok}^{(+)}(\vec{r}, X) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_{ok}(\vec{r}, X) + \sum_n \left[-\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \psi_n^*(X') e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}', X') \psi_{ok}^{(+)}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX' \right] \psi_n(X) \frac{e^{ik_n r}}{r}.$$

Comparando então este resultado com (III-22), obtêm-se

$$f_{no}(\theta, \phi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \psi_n^*(X) e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} V(\vec{r}, X) \psi_{ok}^{(+)}(\vec{r}, X) d\vec{r} dX ;$$

ou, usando uma notação compacta, teremos para $n = e$ ($\vec{k}_n = \vec{k}'$):

$$f_{eo} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_{e\vec{k}'} | V | \psi_{ok}^{(+)} \rangle, \quad (III-23)$$

que é a representação integral da amplitude de espalhamento.

Agora, estamos em condições de encontrar uma expressão para a seção de choque diferencial, correspondente a transição $|0\rangle \rightarrow |e\rangle$ do átomo. Para isso, vamos multiplicar (III-22) por $\psi_e^*(X)$ e integrar sobre todos os valores das variáveis internas X ; desse modo, obteremos a expressão

$$\int_{\text{ok}}^{(+)} \psi_e(\vec{r}, X) \psi_e(X) dX \xrightarrow{r \rightarrow \infty} f_{e0}^{(+)}(\vec{r}) \equiv f_{e0}(\theta, \phi) \frac{e^{ik'r}}{r}, \quad (e \neq 0) \quad (\text{III-24})$$

correspondente a uma *onda espalhada*. Segue-se que o fluxo de partículas espalhadas por unidade de tempo no interior de um ângulo sólido $d\Omega$, em torno da direção $\vec{k}'$, será igual a

$$dN = \frac{\hbar k'}{m} |f_{e0}(\theta, \phi)|^2 d\Omega.$$

Como a densidade do fluxo de elétrons incidentes é

$$j_i = \frac{\hbar k}{m},$$

a equação (III-2) fornece a expressão

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k'}{k} |f_{e0}|^2, \quad (\text{III-25})$$

para a seção de choque diferencial do espalhamento inelástico.

III-4) As aproximações de Born

Iniciaremos esta seção apresentando um breve resumo sobre a *série de Born* - que dá origem às denominadas *aproximações de Born*. Esta série é formada por uma expansão do tipo perturbação da função de onda (ou da amplitude de espalhamento), em potências do potencial de interação. O primeiro termo da série constitui a *primeira aproximação de Born* (PAB). Juntos, os dois primeiros termos da série formam a *segunda aproximação de Born* (SAB).

Visando obter a série de Born, vamos escrever a Eq. (III-19) na forma

$$\Psi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) = \phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) + \int G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X') V(\vec{r}'X') \Psi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX', \quad (\text{III-26})$$

onde as "quantidades" $\phi_{0\vec{k}}^{(+)}$, $G^{(+)}$ e V são dadas, respectivamente, por (III-14), (E-7) e (III-8). A expressão (III-26) é conhecida como *equação de Lippman - Schwinger*. Ela substitue a equação de Schrödinger (III-6) mais a condição de contorno (III-22), que está incorporada a (III-26) através da função de Green $G^{(+)}$. A série de Born pode ser obtida com a solução da equação integral (III-26) pelo *método iterativo*. Este procedimento é iniciado tomando $\phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X)$ como a *aproximação de ordem zero*. Assim, obtêm-se a seqüência de funções

$$\left. \begin{aligned} \Psi_0(\vec{r}, X) &= \phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) \\ \Psi_1(\vec{r}, X) &= \phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) + \int G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X') V(\vec{r}'X') \phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX' \\ \Psi_2(\vec{r}, X) &= \phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) + \int G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X') V(\vec{r}'X') \Psi_1(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX' \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ &\cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \Psi_n(\vec{r}, X) &= \phi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) + \int G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X') V(\vec{r}'X') \Psi_{n-1}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX'. \end{aligned} \right\} (\text{III-27})$$

Podemos, também, escrever a função Ψ_m na forma

$$\Psi_m(\vec{r}, X) = \sum_{m=0}^m \Phi_m(\vec{r}, X), \quad (\text{III-28})$$

com

$$\Phi_0(\vec{r}, X) = \Psi_0(\vec{r}, X) = \Phi_{0\vec{k}}(\vec{r}, X) \quad (\text{III-29})$$

$$\begin{aligned} \Phi_1(\vec{r}, X) &= \int^{(+)} G(\vec{r}X, \vec{r}'X') V(\vec{r}', X') \Phi_{0\vec{k}}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX' \\ &= \int K_1(\vec{r}X, \vec{r}'X') \Phi_{0\vec{k}}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX' \end{aligned} \quad (\text{III-30})$$

$$\Phi_m(\vec{r}, X) = \int K_m(\vec{r}X, \vec{r}'X') \Phi_{0\vec{k}}(\vec{r}', X') d\vec{r}' dX', \quad (m \geq 2) \quad (\text{III-31})$$

onde

$$K_1(\vec{r}X, \vec{r}'X') = \int^{(+)} G(\vec{r}X, \vec{r}''X'') V(\vec{r}'', X'') d\vec{r}'' dX'' \quad (\text{III-32})$$

e

$$K_m(\vec{r}X, \vec{r}'X') = \int K_1(\vec{r}X, \vec{r}''X'') K_{m-1}(\vec{r}''X'', \vec{r}'X') d\vec{r}'' dX'', \quad (m \geq 2) \quad (\text{III-33})$$

Tomando $n \rightarrow \infty$ em (III-28) e admitindo que a seqüência (III-27) converge na direção da solução exata $\Psi_{0\vec{k}}^{(+)}$, obteremos a série de Born para função de onda de espalhamento

$$\Psi_{0\vec{k}}^{(+)}(\vec{r}, X) = \sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\vec{r}, X) \quad (\text{III-34})$$

Trata-se de uma série de perturbações das potências da energia de interação V , o que se conclue imediatamente das expressões (III-29) — (III-33).

Vamos, agora, construir a *série de Born* para a amplitude de espalhamento. Com este objetivo, substituiremos na equação (III-23) a função de onda de espalhamento exata $\psi_{0k}^{(+)}$, sucessivamente, pelas funções da seqüência (III-27). Assim, teremos

$$f_{B_1} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_{ek}, |V| \phi_{0k} \rangle \quad (\text{III-35})$$

$$f_{B_2} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_{ek}, |V| \psi_1 \rangle \quad (\text{III-36})$$

$$\begin{aligned} & \cdot \\ & \cdot \\ & \cdot \\ f_{B_n} &= - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_{ek}, |V| \psi_{n-1} \rangle \quad (\text{III-37}) \end{aligned}$$

As grandezas $f_{B_1}, f_{B_2}, \dots, f_{B_n}$ são denominadas, respectivamente, *primeira aproximação de Born, segunda aproximação de Born, ..., n-ésima aproximação de Born* — para a amplitude de espalhamento.

Agora, usando a equação (III-28) com $j \equiv m+1$, podemos escrever (III-37) como

$$f_{B_n} = \sum_{j=1}^n \bar{f}_{Bj} \quad (\text{III-38})$$

onde $\bar{f}_{Bj}$, é dada pela expressão

$$\bar{f}_{Bj} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_{ek}, |V| \phi_{j-1} \rangle, \quad (j > 1) \quad (\text{III-39})$$

ou ainda, usando as equações (III-29) - (III-33),

$$\bar{f}_{Bj} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left\langle \phi_{ek}, \left| V G^{(+)} V \dots G^{(+)} V \right| \phi_{ok} \right\rangle . \quad (\text{III-40})$$

Vemos que a grandeza $\bar{f}_{Bj}$ contém j vezes a energia de interação V e $(j-1)$ vezes a função de Green $G^{(+)}$.

A série de Born para a amplitude de espalhamento é obtida tomando $n \rightarrow \infty$ na equação (III-38). Se esta série converge para a amplitude de espalhamento exata f_B , podemos então escrever

$$f_B = \lim_{n \rightarrow \infty} f_{Bn} = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{f}_{Bj} . \quad (\text{III-41})$$

A amplitude de espalhamento em primeira aproximação de Born é determinada pelo primeiro termo da série (III-41). Isto é,

$$f_{B1} = \bar{f}_{B1} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left\langle \phi_{ek}, \left| V \right| \phi_o \right\rangle ;$$

ou, usando (III-29)

$$f_{B1} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \left\langle \phi_{ek}, \left| V \right| \phi_{ok} \right\rangle . \quad (\text{III-42})$$

De agora em diante, simplificaremos nossa notação tomando

$$|\phi_{n\vec{q}}\rangle \equiv |\vec{q}, n\rangle .$$

Desse modo, das equações (III-12) e (III-8) segue-se

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}_1, n | V | \vec{k}_2, m \rangle = & \int e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}} \psi_n^* (X) \sum_{j=1}^N \left[\frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \right. \\ & \left. - \frac{Z e^2}{r} \right] \psi_m (X) d\vec{r} dX. \end{aligned} \quad (\text{III-43})$$

Então, usando a integral de Bethe {4}

$$\int d\vec{r} \frac{e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}}}{|\vec{r}' - \vec{r}|} = \frac{4\pi}{p^2} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}'}$$

podemos efetuar, em (III-43), a integração sobre as coordenadas do elétron de espalhamento obtendo

$$\langle \vec{k}_1, n | V | \vec{k}_2, m \rangle = \frac{4\pi e^2}{|\vec{k}_2 - \vec{k}_1|^2} \left[F_{nm}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) - Z \delta_{nm} \right], \quad (\text{III-44})$$

onde

$$F_{nm}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) = \sum_{j=1}^N \int \psi_n^* (X) e^{i(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) \cdot \vec{r}_j} \psi_n (X) dX \quad (\text{III-45})$$

é a amplitude de Born — cuja representação analítica foi discutida no capítulo I — e δ_{nm} é o símbolo de Kronecker.

Então, a equação (III-42) assume a forma

$$f_{B1} = - \frac{m e^2}{\hbar^2} \frac{2}{\Delta^2} F_{e0}(\vec{\Delta}) \quad (e \neq 0) \quad (\text{III-46})$$

com

$$F_{e0}(\vec{\Delta}) = \sum_{j=1}^N \int \psi_e^*(X) e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_j} \psi_0(X) dX, \quad (\text{III-47})$$

onde tomamos

$$\vec{\Delta} = \vec{k} - \vec{k}', \quad (\text{III-48})$$

sendo $\hbar\vec{\Delta}$ o momento linear que o elétron transfere ao átomo durante a colisão.

A amplitude de espalhamento em segunda aproximação de Born é formada pelos dois primeiros termos da série (III-41); isto é,

$$f_{B_2} = \bar{f}_{B_1} + \bar{f}_{B_2} = f_{B_1} + \bar{f}_{B_2}, \quad (\text{III-49})$$

com a amplitude f_{B_1} dada pela Eq (III-46) e $\bar{f}_{B_2}$ fornecida por (III-40):

$$\bar{f}_{B_2} = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \vec{k}', e | V G^{(+)} V | \vec{k}, 0 \rangle, \quad (\text{III-50})$$

onde tomaremos para $G^{(+)}$ a representação integral (E-10) que, em vista de (III-12) assume a forma

$$G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X') = \frac{m}{4\pi^3\hbar^2} \sum_m \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(\phi_{n\vec{q}}^*(\vec{r}', X') \frac{1}{k_n^2 - q^2 + i\eta} \phi_{n\vec{q}}(\vec{r}, X) d\vec{q} \right). \quad (\text{III-51})$$

Então, substituindo este resultado em (III-50), obtém-se,

$$\bar{f}_{B_2} = - \frac{m^2}{8\pi^4 \hbar^4} \sum_n \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int d\vec{q} \frac{\langle \vec{k}', e | V | \vec{q}, n \rangle \langle \vec{q}, n | V | \vec{k}, 0 \rangle}{k_n^2 - q^2 + i\eta}, \quad (\text{III-52})$$

onde

$$k_n^2 = k^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\epsilon_0 - \epsilon_n). \quad (\text{III-53})$$

Podemos, ainda, usar (III-44) obtendo, finalmente:

$$\bar{f}_{B_2} = - \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} \sum_n \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{[F_{en}(\vec{q}-\vec{k}') - Z \delta_{en}] [F_{no}(\vec{k}-\vec{q}) - Z \delta_{no}]}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k_n^2 - q^2 + i\eta)}. \quad (\text{III-54})$$

Recordando, nesta expressão Z é o número atômico do alvo e m é a massa do elétron de espalhamento. A somatória em n estende-se sobre todos os *estados* (ligados e do contínuo) do átomo.

O "cálculo exato" do termo de segunda ordem da amplitude de espalhamento em SAB, Eq. (III-54), envolve um enorme esforço computacional. São recentemente os primeiros cálculos desta natureza foram publicados {54}. Por isso, existem diversas formas de aproximação para a SAB. Destacamos, a seguir, três delas:

a) Aproximação introduzida por Massey e Mohr {55} em suas pesquisas a respeito do espalhamento elástico. Ela consiste em tomar em (III-54) $k_n = k$, para todos os valores de n . Desse modo, usando a *relação de fechamento* para os estados do alvo, a somatória reduzir-se-á a um único termo.

b) A aproximação que Kingston e outros {56} introduziram ao es

tudarem a excitação $1s \rightarrow 2s$ do átomo de hidrogênio. É obtida considerando apenas a contribuição de um número finito de esta dos intermediários.

c) Uma forma ligeiramente modificada da aproximação devida a Holt e Moiseiwitsch {31}. Ela consiste em calcular exatamente os termos de (III-54) que surgem do acoplamento dos N estados de mais baixa energia do átomo, sendo que para os demais estados introduz-se a substituição

$$k_n^2 \approx \bar{k}^2 = k^2 - 2 \epsilon_c, \quad (\text{III-55})$$

onde ϵ_c é a denominada *energia de fechamento*. Então, a *relação de fechamento* é usada para eliminar o símbolo de somatória em (III-54). Desse modo, obtém-se uma forma fechada para a amplitude de espalhamento em segunda aproximação de Born.

Destas aproximações a última é a mais sofisticada e a adotamos no estudo das excitações do átomo de hélio. Para o átomo de neônio, entretanto, apresentamos resultados baseados na aproximação b); e consideramos na somatória apenas o estado fundamental e os estados excitados $1s_2$ e $2p_1$ (notação de Paschen).

Detalhes de como implementar estas aproximações em nossos cálculos são encontrados na próxima secção.

III-5) *Aplicação da representação analítica da amplitude de Born ao estudo do espalhamento inelástico de elétrons por átomos em segunda aproximação de Born*

a) *Formalismo*

Iniciaremos esta secção deduzindo fórmulas explícitas para o termo de segunda ordem da amplitude de espalhamento em SAB ($\bar{f}_{B_2}$), em cada uma das transições seleccionadas. Visando simplificar os cálculos, de agora em diante usaremos o sistema de unidades atômicas ($\hbar = e = m = 1$) e adotaremos duas diferentes formas de aproximação; uma para as duas transições do átomo de hélio e outra para a excitação do átomo de neônio. Os dois correspondentes grupos de fórmulas serão mostrados a seguir.

a) *Transições $1^1S \rightarrow 2^1S$ e $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio.*

Estudaremos estas excitações através da aproximação c) descrita na secção anterior. Assim, da Eq. (III-54) segue-se que

$$\bar{f}_{B_2} = \bar{f}_{B_2} = - \sum_{m=0}^{N-1} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{[F_{en}(\vec{q}-\vec{k}') - Z\delta_{en}][F_{no}(\vec{k}-\vec{q}) - Z\delta_{no}]}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} \right) + T \quad (III-56)$$

onde

$$T = \sum_{m=0}^{N-1} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{[F_{en}(\vec{q}-\vec{k}') - Z\delta_{en}][F_{no}(\vec{k}-\vec{q}) - Z\delta_{no}]}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} \right) + TS \quad (III-57)$$

com

$$TS = - \sum_{\substack{m \\ \text{Todos}}} \left(\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{[F_{en}(\vec{q}-\vec{k}') - Z\delta_{en}][F_{no}(\vec{k}-\vec{q}) - Z\delta_{no}]}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} \right). \quad (III-58)$$

Nestas expressões, N indica o número de estados (de mais baixa energia) correspondentes aos termos que serão calculados "exatamente" e Z é o número atômico. F_{mn} e $\bar{k}^2$ são "quantidades" calculadas, respectivamente, através das expressões (III-45) e (III-55).

Para o caso particular do átomo de hélio, se denotarmos

por $\psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ a parte espacial da função de onda do n -ésimo estado e usarmos a relação de fechamento simetrizada {57}

$$\sum_{\text{Todos } n} \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_n^*(\vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \frac{1}{2} \left[\delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_1) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'_2) + \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}'_2) \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}'_1) \right],$$

a Eq. {III-58} assume a forma

$$\begin{aligned} T S = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{1}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (\vec{k}^2 - q^2 + i\eta)} & \left[2 F_{eo}(\vec{k}-\vec{q}) + \right. \\ & + 2 F_{eo}(\vec{q}-\vec{k}') - F_{eo}(\vec{k}-\vec{k}') \\ & - 2 \left(\psi_e^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) e^{i(\vec{q}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_1} e^{i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{r}_2} \psi_o(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right) \Big]. \quad \text{(III-59)} \end{aligned}$$

Simplificando o cálculo do último elemento de matriz de (III-59) segundo a aproximação de Buckley e Walters {35}, teremos, finalmente:

$$\begin{aligned} T S \approx \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{1}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (\vec{k}^2 - q^2 + i\eta)} & \left\{ 2 F_{eo}(\vec{k}-\vec{q}) + \right. \\ & + 2 F_{eo}(\vec{q}-\vec{k}') - F_{eo}(\vec{k}-\vec{k}') - \frac{1}{2} \left[F_{eo}(\vec{k}-\vec{q}) F_{oo}(\vec{q}-\vec{k}') + \right. \\ & \left. \left. + F_{eo}(\vec{q}-\vec{k}') F_{oo}(\vec{k}-\vec{q}) \right] \right\}. \quad \text{(III-60)} \end{aligned}$$

a2) Transição $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio

Neste caso, para o cálculo do termo de segunda ordem da

SAB, usaremos a aproximação b) discutida na parte final da seção III-4). Como estados intermediários selecionamos o inicial, $1S$, o final $1s_2$, e o $2p_1$ - onde estamos usando a notação Paschen para os estados excitados. Esses três estados estão bem "resolvidos" espectroscopicamente e, no esquema de acoplamento de Cowan e Andrew [41], os termos singletes predominam em suas respectivas funções de ondas. Então, segue-se de (III-54) que (em unidades atômicas)

$$\begin{aligned} \bar{f}_{B_2} \approx \bar{f}_{B_2} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} & \left[\frac{2Z}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{1s_2,0}(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} + \right. \\ & + \frac{2Z}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{1s_2,0}(\vec{k}-\vec{q})}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k'^2 - q^2 + i\eta)} - \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{0,0}(\vec{k}-\vec{q}) F_{1s_2,0}(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} \\ & \left. - \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{1s_2,0}(\vec{k}-\vec{q}) F_{1s_2,1s_2}(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k'^2 - q^2 + i\eta)} - \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{2p_1,0}(\vec{k}-\vec{q}) F_{1s_2,2p_1}(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k_s^2 - q^2 + i\eta)} \right] \cdot (III-61) \end{aligned}$$

Nesta expressão $|0\rangle$ indica o estado fundamental. Os estados $|1s_2\rangle$ e $|2p_1\rangle$, de acordo com o esquema de Cowan e Andrew, são dados respectivamente por:

$$|1s_2\rangle = a |^1P_1\rangle + b |^3P_1\rangle, \quad (III-62a)$$

onde {58}

$$a = 0,964 \quad e \quad b = 0,266, \quad (III-62b)$$

e

$$|2p_1\rangle = c |^1S_0\rangle + d |^3P_0\rangle \quad (III-63a)$$

com {43}

$$c = 0,99 \quad e \quad d = 0,14 \quad (\text{III-63b})$$

Ademais, de acordo com (III-53),

$$k_S^2 = k^2 - 2 (\epsilon_{2p_1} - \epsilon_0) , \quad (\text{III-64})$$

onde $(\epsilon_{2p_1} - \epsilon_0)$ é a energia de excitação para o estado $|2p_1\rangle$.

Vê-se que, no esquema de acoplamento de Cown e Andrew, os estados excitados que selecionamos são formados através de combinações de duas funções de ondas que obedecem a regra de Russel - Saunders, uma *singlete* e outra *triplete*. Então, como o estado fundamental é *singlete*, segue-se da fórmula de definição da amplitude de Born que apenas os termos *singletes* de $|1s_2\rangle$ e $|2p_1\rangle$ contribuem para o cálculo das respectivas amplitudes de Born. Isto é,

$$\left. \begin{aligned} F_{1s_2,0}(\vec{p}) &= a F_{1p_1,0}(\vec{p}), \quad F_{2p_1,0}(\vec{p}) = c F_{1s_0,0}(\vec{p}) \\ F_{1s_2,2p_1}(\vec{p}) &= ac F_{1p_1,1s_0}(\vec{p}) \quad e \quad F_{1s_2,1s_2}(\vec{p}) = a^2 F_{1p_1,1p_1}(\vec{p}) \end{aligned} \right\} . \quad (\text{III-65})$$

Finalmente, levando estes resultados em (III-61) teremos

$$\bar{F}_{B2} = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[(aZ) \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + (aZ) \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{PO}(\vec{k}-\vec{q})}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k'^2 - q^2 + i\eta)} - \\
 & - a \cdot \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{OO}(k-q) F_{PO}(q-k')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k^2 - q^2 + i\eta)} - \\
 & - a^3 \cdot \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{PO}(\vec{k}-\vec{q}) F_{PP}(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k'^2 - q^2 + i\eta)} - \\
 & - ac^2 \frac{2}{\pi^2} \int d\vec{q} \frac{F_{SO}(\vec{k}-\vec{q}) F_{PS}(\vec{q}-\vec{k}')}{|\vec{k}-\vec{q}|^2 |\vec{q}-\vec{k}'|^2 (k_S^2 - q^2 + i\eta)} \Bigg] , \tag{III-66}
 \end{aligned}$$

onde omitimos os números que aparecem na notação espectroscópica de Russel - Saunders.

b) Parâmetros das amplitudes de Born

Visando simplificar o cálculo das integrais encontradas no item a) desta secção, vamos substituir todas as amplitudes de Born pelas correspondentes representações analíticas {ver equações (I-9), (I-10) e (I-11)} e calcular os inerentes parâmetros. Trataremos primeiro das transições do átomo de hélio.

b1) Parametrização das excitações $1^1S \rightarrow 2^1S$ e $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio.

Para cada um destes processos, tomaremos em (III-56) e (III-57) $n = 1^1S, 2^1S, (2^1P)_{M=0}$ e $(2^1P)_{M=\pm 1}$. Então, as amplitudes de Born que contribuem efetivamente para o termo de segunda ordem da SAB {Eq. (III-56)}, referem-se às transições $1^1S \rightarrow 1^1S, 1^1S \rightarrow 2^1S, 1^1S \rightarrow 2^1P, 2^1S \rightarrow 2^1S$ e $2^1S \rightarrow 2^1P$. Assim, escrevendo a Eq. (I-3) na forma

$$F_{ji}(\vec{p}) = \sum_{\ell=|\ell_j-\ell_i|}^{\ell_j+\ell_i} F_{ji}(\vec{p}) = \sum_{\ell=|\ell_j-\ell_i|}^{\ell_j+\ell_i} Y_{\ell, m_j - m_i}^*(\hat{p}) F_{ji}(p) \quad (\ell) \quad (\text{III-67})$$

e usando as relações (B-37) e (B-38), teremos:

$$(0) \\ F_{00}(\vec{p}) = Y_{0,0}^*(\hat{p}) \frac{1}{2} \alpha_{00}^6 M_{00} \frac{p^2}{(\alpha_{00}^2 + p^2)^3}, \quad (\text{III-68})$$

$$(0) \\ F_{S0}(\vec{p}) = Y_{0,0}^*(\hat{p}) \frac{1}{2} \alpha_{S0}^6 M_{S0} \frac{p^2}{(\alpha_{S0}^2 + p^2)^3}, \quad (\text{III-69})$$

$$(1) \\ F_{P0}(\vec{p}) = Y_{1,M}^*(\hat{p}) \alpha_{P0}^6 D_{P0} \frac{p}{(\alpha_{P0}^2 + p^2)^3}, \quad (\text{III-70})$$

$$(0) \\ F_{SS}(\vec{p}) = Y_{0,0}^*(\hat{p}) \frac{1}{2} \alpha_{SS}^6 M_{SS} \frac{p^2}{(\alpha_{SS}^2 + p^2)^3}, \quad (\text{III-71})$$

e

$$(1) \\ F_{PS}(\vec{p}) = Y_{1,M}^*(\hat{p}) \alpha_{PS}^6 D_{PS} \frac{p}{(\alpha_{PS}^2 + p^2)^3}. \quad (\text{III-72})$$

Nestas expressões (III-68) - (III-72)

$$\alpha_{ji} = \sqrt{2I} + \sqrt{2 \{I - (\epsilon_j - \epsilon_i)\}}, \quad (\text{III-73})$$

onde I é a energia de ionização do átomo e $(\epsilon_j - \epsilon_i)$ a energia de transição entre os estados $|i\rangle$ e $|j\rangle$; e os parâmetros M_{ji} e D_{ji} são calculados através das expressões

$$M_{ji} = - \frac{2\pi}{3} \sum_{k=1}^2 \left(\psi_j^* (\vec{r}_1, \vec{r}_2) r_k^2 Y_{00}(\hat{r}_k) \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right) \quad (\text{III-74})$$

e

$$D_{ji} = i \frac{4\pi}{3} \sum_{k=1}^2 \left(\psi_j^* (\vec{r}_1, \vec{r}_2) r_k Y_{10}(\hat{r}_k) \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right) . \quad (\text{III-75})$$

Cálculos dos parâmetros α_{ji}

Usamos em (III-73) $I = 0,90332$ u.a., $(\epsilon_S - \epsilon_O) = 0,75772$ u.a., $(\epsilon_P - \epsilon_O) = 0,77986$ u.a., $(\epsilon_P - \epsilon_S) = 0,022140$ u.a., e obtemos para α_{ji} os valores reproduzidos na Tab. III-1.

Cálculos dos parâmetros M_{ji} e D_{ji}

Introduzindo em (II-74) e (III-75) as funções de ondas analíticas recolhidas da referência {32}, encontramos para estes parâmetros os resultados mostrados na Tab. III-1.

TABELA III-1

Átomo de hélio

Parâmetros α_{ji} , M_{ji} e D_{ji} (em u.a.)

$\alpha_{OO} = 2,6882$	$\alpha_{SO} = 1,9837$	$\alpha_{SS} = 1,0793$	$\alpha_{PO} = 1,8410$	$\alpha_{PS} = 1,0365$
$M_{OO} = -2,8077$	$M_{SO} = 1,5950$	$M_{SS} = -44,135$	$D_{PO} = i 0,85020$	$D_{PS} = -i 6,2570$

Energia de Fechamento

Como energia de fechamento, ϵ_c , escolhemos a "energia de excitação média" calculada na referência [26], $\epsilon_c = 1,5545$ u.a.

Portanto, segue-se de (III-55) que

$$\bar{k}^2 = k^2 - 3,1090 \quad (\text{III-76})$$

b2) *Parametrização da excitação $^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio.*

Neste caso, adotamos o esquema de acoplamento intermediário para descrever os estados excitados do átomo e pudemos, de acordo com (III-66), parametrizar as amplitudes de Born se gundo o método de Russel - Saunders.

Para as amplitudes $F_{OO}(\vec{p})$, $F_{SO}(\vec{p})$, $F_{PO}(\vec{p})$ e $F_{PS}(\vec{p})$ pode-se usar, respectivamente, as representações analíticas (III-68), (III-69), (III-70) e (III-72). E, para $F_{PP}(\vec{p})$, de acordo com (III-67), tem-se

$$F_{PP}(\vec{p}) = \sum_{l,m}^{(l)} Y_{lm}^*(\hat{p}) F_{PP}^{(l)}(p) . \quad (\text{III-77})$$

Para esta excitação, em que adotamos o método de Burkova e Ochkur [36] no cálculo das integrais do termo de segunda ordem, apenas o termo $l = 0$ de (III-77) contribue para o resultado da quarta integral da expressão (III-66). Assim, pudemos completar a representação analítica das amplitudes de Born com

$$F_{PP}^{(0)}(\vec{p}) = Y_{0,0}^*(\hat{p}) \frac{1}{2} \alpha_{PP}^6 M_{PP} \frac{p^2}{(\alpha_{PP}^2 + p^2)^3} , \quad (\text{III-78})$$

onde a letra P refere-se ao estado $|^1P_1\rangle$ da Eq. (III-62a).

Os parâmetros α_{ji} das transições do átomo de neônio são, também, fornecidos pela Eq. (III-73); enquanto que M_{ji} e D_{ji} podem ser calculados através das expressões

$$M_{ji} = -\frac{2\pi}{3} \sum_{k=1}^{10} \int \psi_j^*(X) r_k^2 Y_{00}(\hat{r}_k) \psi_i(X) d\tau \quad (\text{III-79})$$

e

$$D_{ji} = i \frac{4\pi}{3} \sum_{k=1}^{10} \int \psi_j^*(X) r_k Y_{10}(\hat{r}_k) \psi_i(X) d\tau, \quad (\text{III-80})$$

onde com $X = (x_1, x_2, \dots, x_{10})$ estamos denotando o conjunto de coordenadas dos elétrons do átomo de neônio. A "integração" estende-se sobre todas as coordenadas do átomo (incluindo soma sobre os de spin) e $d\tau$ é o elemento de "volume".

Cálculo dos parâmetros α_{ji}

Usando para o espectro do átomo de neônio os valores experimentais de Moore {59}: $I = 0,79230$ u.a., $(\epsilon_{1P} - \epsilon_0) = 0,61917$ u.a. e $(\epsilon_{1S_0} - \epsilon_0) = 0,69700$ u.a., obtém-se para α_{ji} os resultado reproduzidos na Tab. III-2.

Cálculo dos parâmetros M_{ji} e D_{ji}

Introduzindo em um programa de computação, especificamente preparado para tal fim, funções de ondas ψ_i e ψ_j de Slater, construídas com orbitais gerados pelo programa FCHF de

Froese-Fischer {42}, encontramos para M_{ji} e D_{ji} os valores mostrados na Tab. III-2.

TABELA III-2

Átomo de neônio

Parâmetros α_{ji} , M_{ji} e D_{ji} (em u.a.)

$\alpha_{oo} = 2,5176$	$\alpha_{po} = 1,8473$	$\alpha_{so} = 1,6954$	$\alpha_{ps} = 1,0250$	$\alpha_{pp} = 1,1769$
$M_{oo} = -13,439$	$D_{po} = i 0,70017$	$M_{so} = 1,4717$	$D_{ps} = -i 5,7672$	$M_{pp} = -36,478$

c) Detalhes do cálculo numérico

Uma vez conhecidos os parâmetros das amplitudes de Born, pudemos realizar a difícil tarefa que é calcular as diversas integrais presentes no termo de segunda ordem $\bar{f}_{B_2}$ de cada uma das excitações escolhidas. Cerca de setenta por cento delas foram calculadas analiticamente, com o auxílio de técnicas desenvolvidas por Lewis {30}, Byron e Latour {60} e Burkova - Ochkur {36}. O cálculo das demais foi efetuado numericamente pelo método de Dalitz {29}, usando uma sub-rotina de integração de alta precisão desenvolvida por Patrerson {61}.

Para as excitações $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio e $1^1S \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio, o cálculo do termo f_{B_1} {Eq. (III-46)} foi efetuado com orbitais de Hartree - Fock geradas numericamente pelo programa FCHF de Froese - Fischer {42}. Para a amplitude f_{B_1} da transição $1^1S \rightarrow 2^1P$, tomamos as funções ϕ_{1s} de Byron e Joachain {62} e ϕ_{2p} do trabalho de John Z. Terebey {63}.

Terminado o cálculo da amplitude de espalhamento em SAB, $f_{B_2} = f_{B_1} + \bar{f}_{B_2}$, as seções de choque diferenciais são imediatamente obtidas através de (III-25). Como um estado LS da forma $n \ ^1P_1$ é formado por três sub-estados ($M=0, \pm 1$), para as excitações $1 \ ^1S \rightarrow 2 \ ^1P$ do átomo de hélio podemos reescrever (III-25) na forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k'}{k} \sum_{M=-1}^1 |f_{B_2}^{(M)}|^2 \quad (\text{III-81})$$

e calcular os parâmetros de coincidência e correlação $\lambda(\theta)$ e $\chi(\theta)$ através das expressões {50}

$$\lambda(\theta) = \frac{|f_{B_2}^{(0)}|^2}{|f_{B_2}^{(0)}|^2 + 2|f_{B_2}^{(1)}|^2} \quad (\text{III-82})$$

e

$$\chi = \arg(f_{B_2}^{(1)}) - \arg(f_{B_2}^{(0)}) \equiv \alpha_1 - \alpha_0. \quad (\text{III-83})$$

Vemos que λ caracteriza a contribuição (para a SCD) do sub-estado $(n \ ^1P_1)_{M=0}$ relativa ao estado completo $n \ ^1P_1$. χ é a diferença entre as fases das amplitudes de espalhamento dos sub-níveis magnéticos $M=1$ e $M=0$, respectivamente.

TABELA III-3

Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de hélio

E (eV) θ (GRaus)	100	200	300	400	500
0	2,65(-1)	2,34(-1)	2,32(-1)	2,27(-1)	2,20(-1)
10	1,48(-1)	1,10(-1)	8,04(-2)	6,18(-2)	4,84(-2)
20	7,40(-2)	4,06(-2)	2,09(-2)	1,18(-2)	7,16(-3)
30	3,29(-2)	1,52(-2)	6,02(-3)	2,76(-3)	1,43(-3)
40	1,38(-2)	6,25(-3)	1,99(-3)	8,16(-4)	3,96(-4)
50	5,87(-3)	2,73(-3)	7,79(-4)	3,06(-4)	1,47(-4)
60	2,50(-3)	1,33(-3)	3,61(-4)	1,40(-4)	6,76(-5)
70	1,21(-3)	7,17(-4)	1,91(-4)	7,50(-5)	3,65(-5)
80	6,43(-4)	4,27(-4)	1,14(-4)	4,50(-5)	2,21(-5)
90	3,86(-4)	2,77(-4)	7,43(-5)	2,96(-5)	1,46(-5)
100	2,49(-4)	1,92(-4)	5,21(-5)	2,09(-5)	1,04(-5)
110	1,76(-4)	1,42(-4)	3,89(-5)	1,57(-5)	7,83(-6)
120	1,31(-4)	1,11(-4)	3,05(-5)	1,24(-5)	6,20(-6)
130	1,04(-4)	9,08(-5)	2,51(-5)	1,02(-5)	5,13(-6)
140	8,64(-5)	7,75(-5)	2,15(-5)	8,79(-6)	4,41(-6)
150	7,53(-5)	6,87(-5)	1,92(-5)	5,32(-6)	3,94(-6)
160	6,86(-5)	6,31(-5)	1,76(-5)	7,22(-6)	3,63(-6)
170	6,49(-5)	6,00(-5)	1,68(-5)	6,88(-6)	3,46(-6)
180	6,37(-5)	5,90(-5)	1,65(-5)	6,78(-6)	3,41(-6)

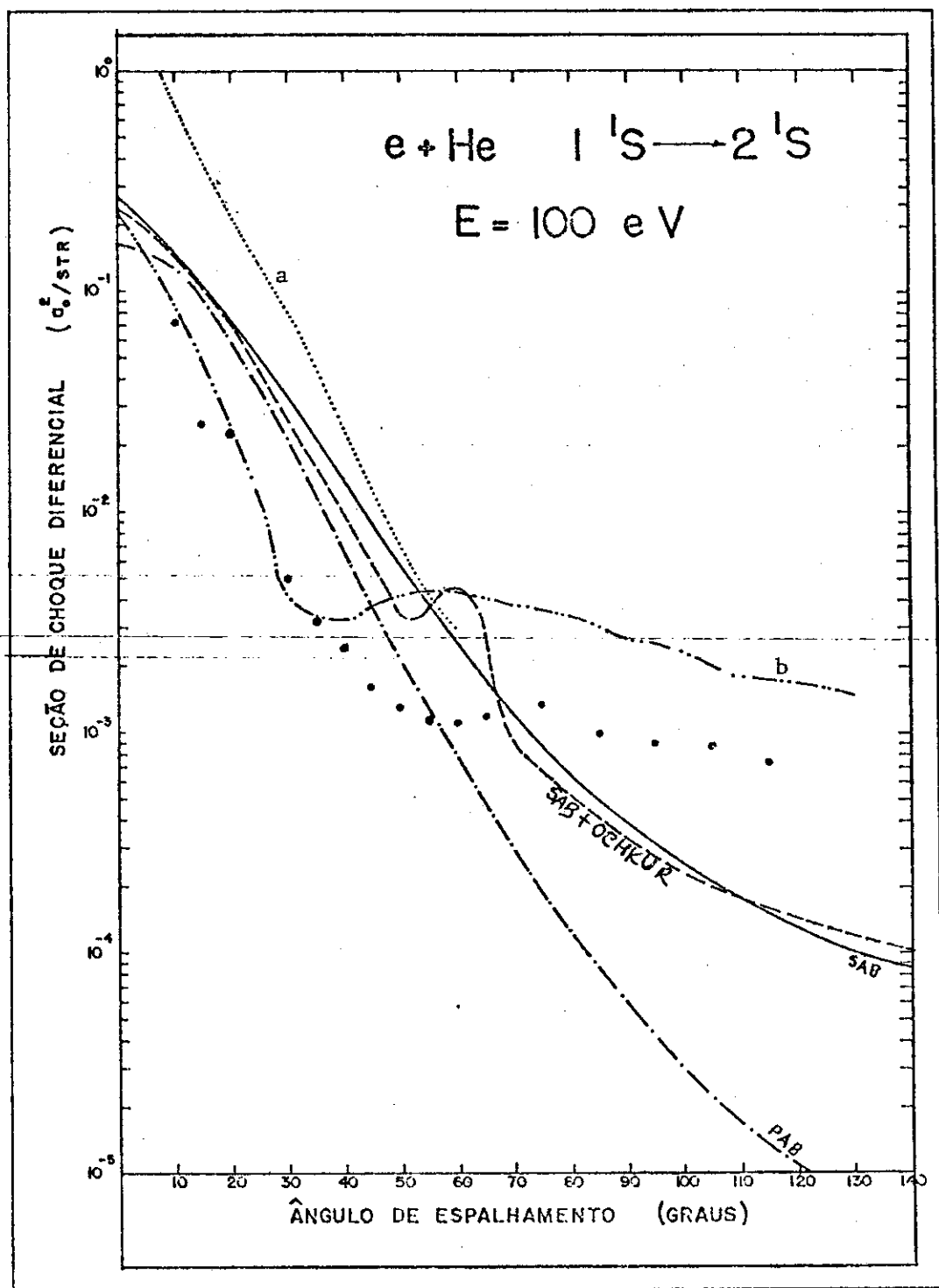


FIGURA III-3

- (a) Resultados teóricos da Tab. 3.41 de Bransden e McDowell {33}.
- (b) Resultados teóricos de Buckley e Walters {35}
- (•) Dados experimentais de Suzuki e Takayanagi {38}

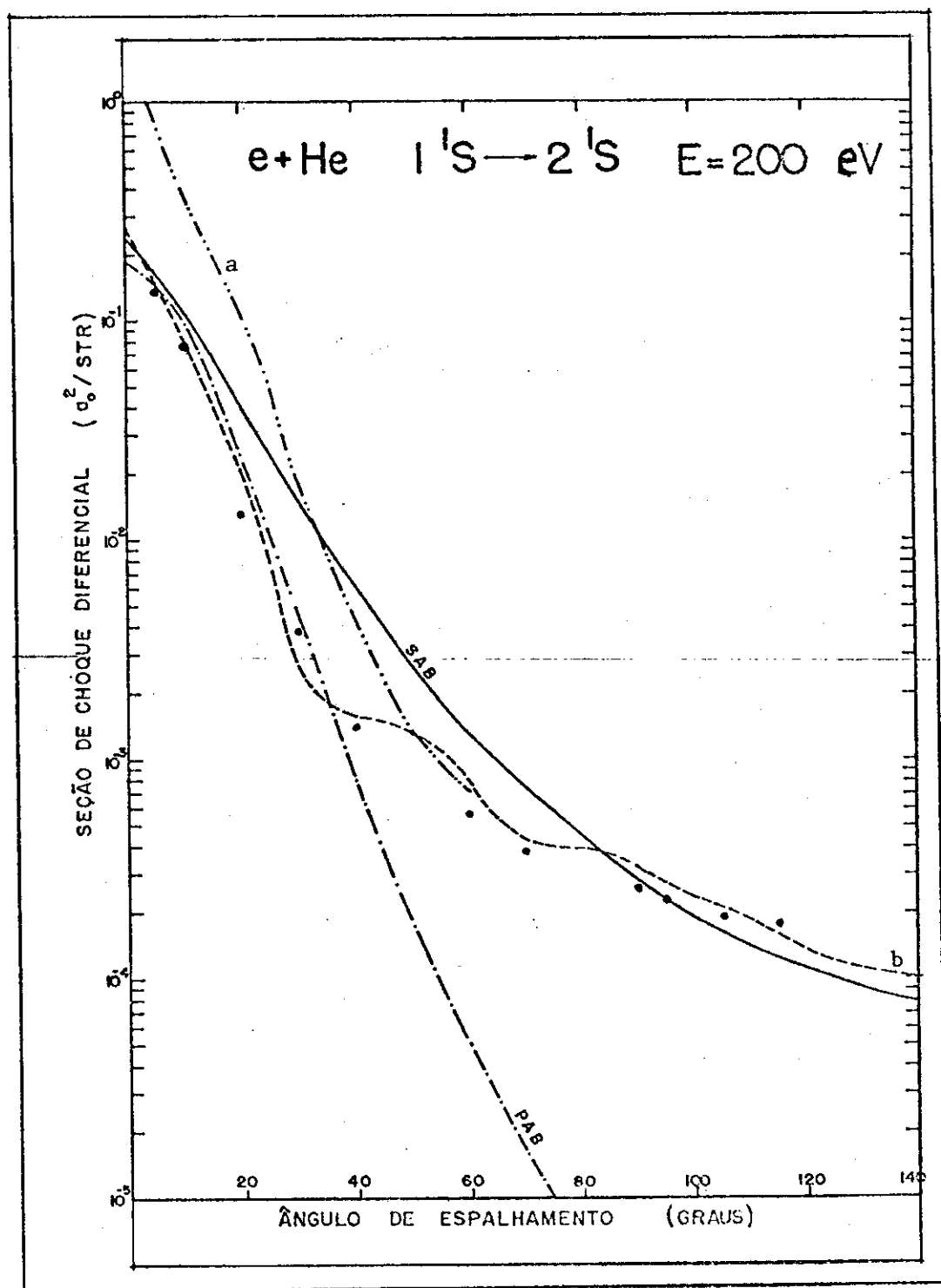


FIGURA III-4

(a) Dados da Tab. 3.41 de Bransden e McDowell {33}.

(b) Resultados teóricos de Buckley-Walters {35}.

(•) Dados experimentais de Suzuki e Takayanagi {38}

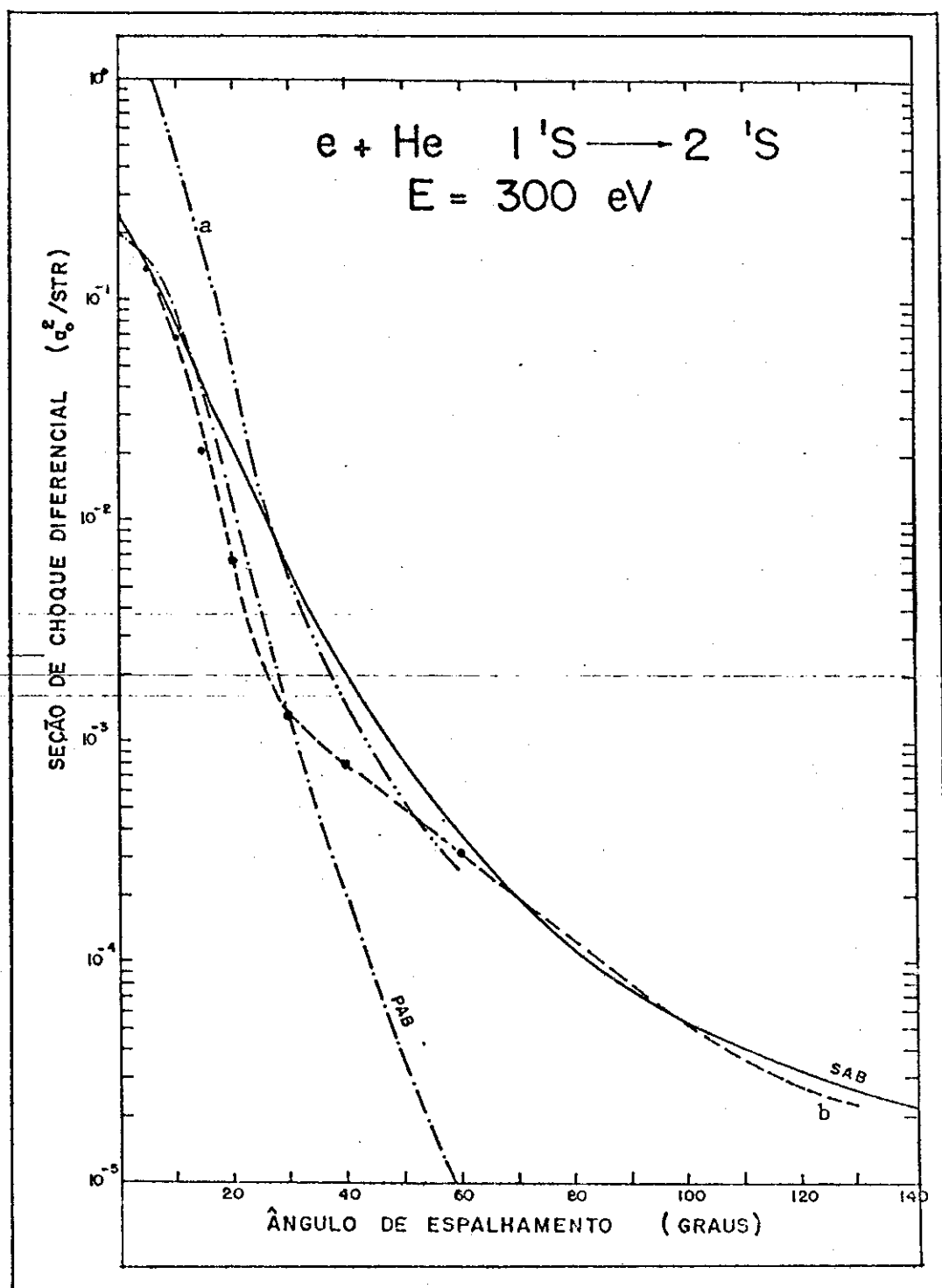


FIGURA III-5

Vide legenda da Fig. III-4.

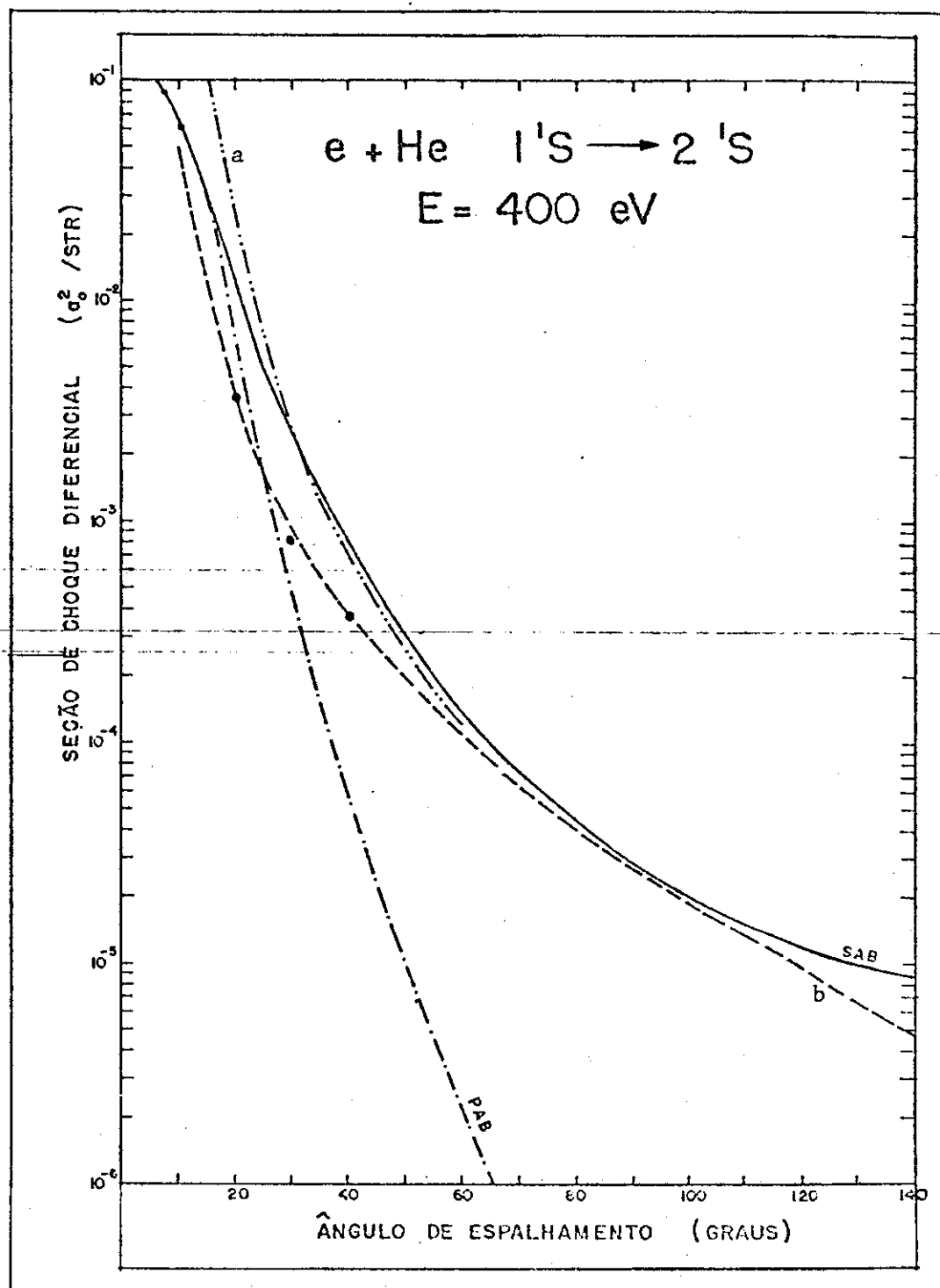


FIGURA III-6

Vide legenda da Fig. III-4.

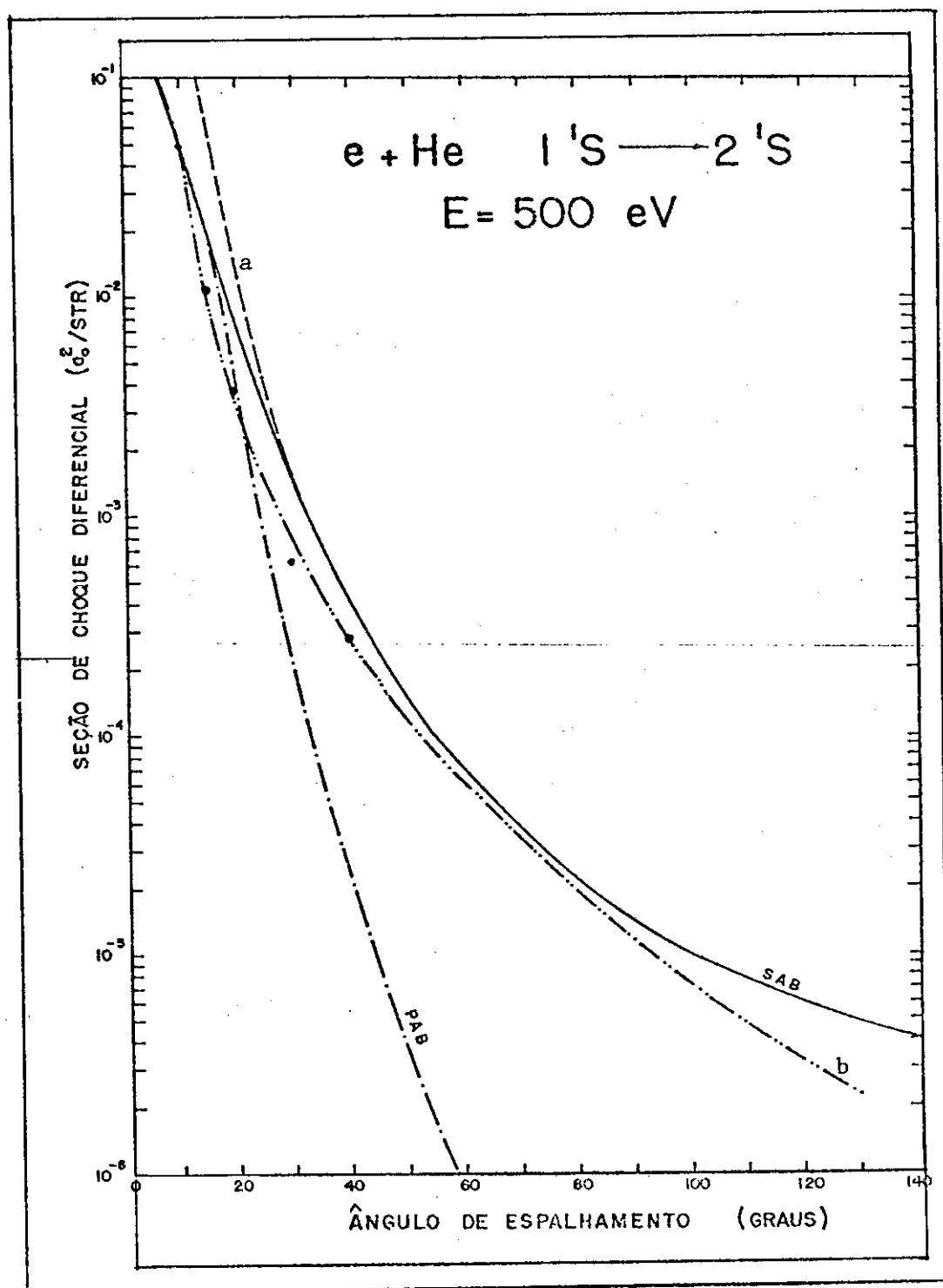


FIGURA III-7

Vide legenda da Fig. III-4.

TABELA III- 4

Seções de choque diferenciais para a transição $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ do átomo de hélio (a_0^2/str)

$\begin{matrix} E \\ \theta \\ \text{(GRAUS)} \end{matrix}$ ($\text{\AA V}$)	100	200	300	400	500
0	3,45	8,88	1,59(+1)	2,33(+1)	3,06(+1)
10	6,94(-1)	5,58(-1)	3,44(-1)	2,18(-1)	1,38(-1)
20	8,56(-2)	3,76(-2)	1,23(-2)	4,43(-3)	1,79(-3)
30	2,45(-2)	4,08(-3)	8,52(-4)	2,53(-4)	1,02(-4)
40	1,07(-2)	1,14(-3)	2,72(-4)	1,05(-4)	5,23(-5)
50	6,42(-3)	6,35(-4)	1,73(-4)	7,13(-5)	3,63(-5)
60	4,26(-3)	4,43(-4)	1,25(-4)	5,21(-5)	2,65(-5)
70	3,03(-3)	3,35(-4)	9,60(-5)	4,00(-5)	2,04(-5)
80	2,39(-3)	2,67(-4)	7,68(-5)	3,20(-5)	1,63(-5)
90	1,94(-3)	2,21(-4)	6,37(-5)	2,66(-5)	1,35(-5)
100	1,64(-3)	1,88(-4)	5,44(-5)	2,27(-5)	1,15(-5)
110	1,43(-3)	1,65(-4)	4,77(-5)	1,99(-5)	1,01(-5)
120	1,28(-3)	1,48(-4)	4,28(-5)	1,78(-5)	9,06(-6)
130	1,17(-3)	1,35(-4)	3,91(-5)	1,63(-5)	8,29(-6)
140	1,09(-3)	1,26(-4)	3,64(-5)	1,52(-5)	7,71(-6)
150	1,03(-3)	1,19(-4)	3,45(-5)	1,44(-5)	7,31(-6)
160	9,92(-4)	1,15(-4)	3,32(-5)	1,38(-5)	7,03(-6)
170	9,70(-4)	1,12(-4)	3,25(-5)	1,35(-5)	6,87(-6)
180	9,63(-4)	1,11(-4)	3,22(-5)	1,34(-5)	6,82(-6)

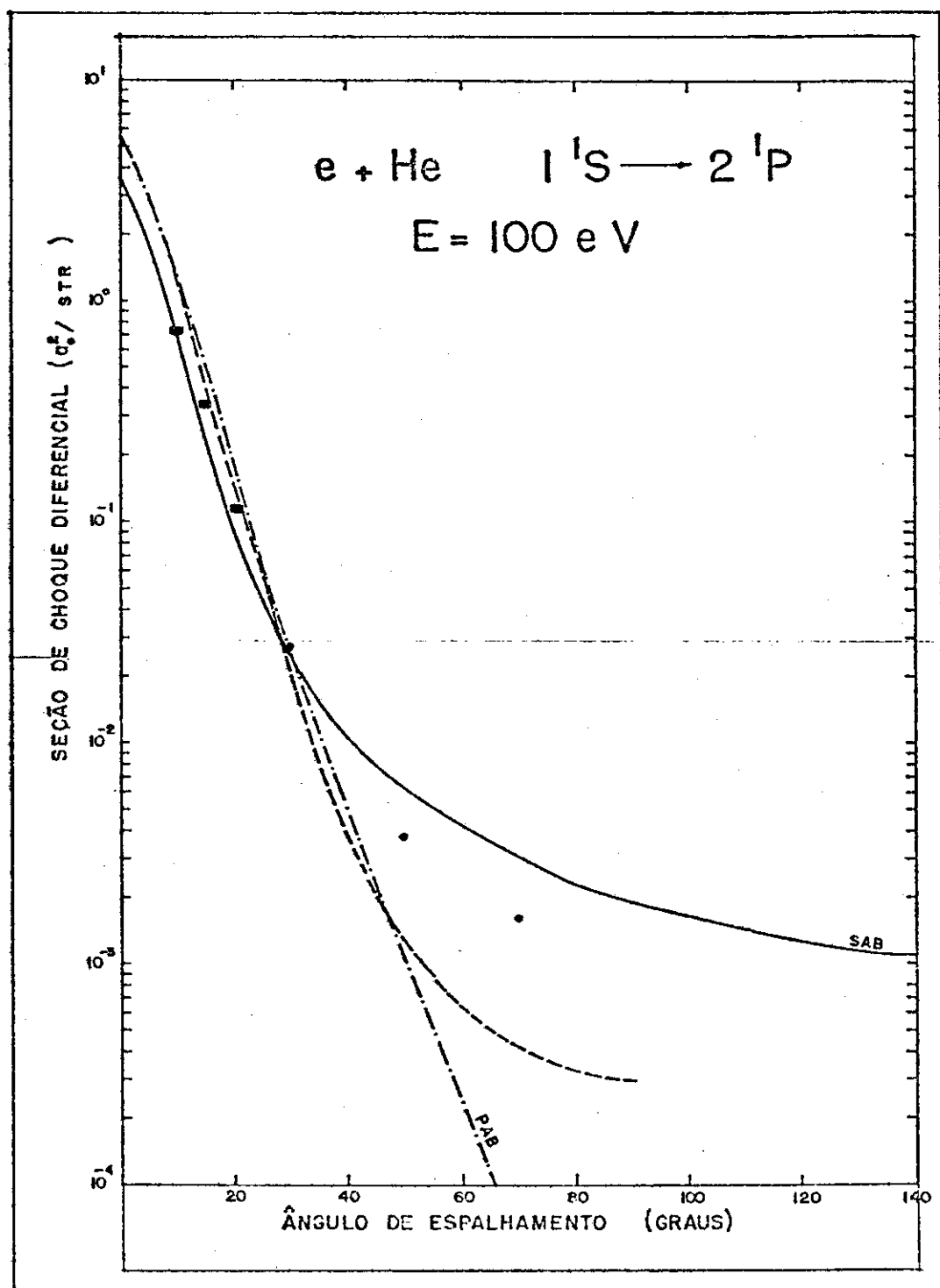


FIGURA III-8

- (■) Dados experimentais de Vriens e outros {37}
- (●) Resultados experimentais de Crooks e colaboradores {39}
- (- -) Resultados teóricos de Scott {65}

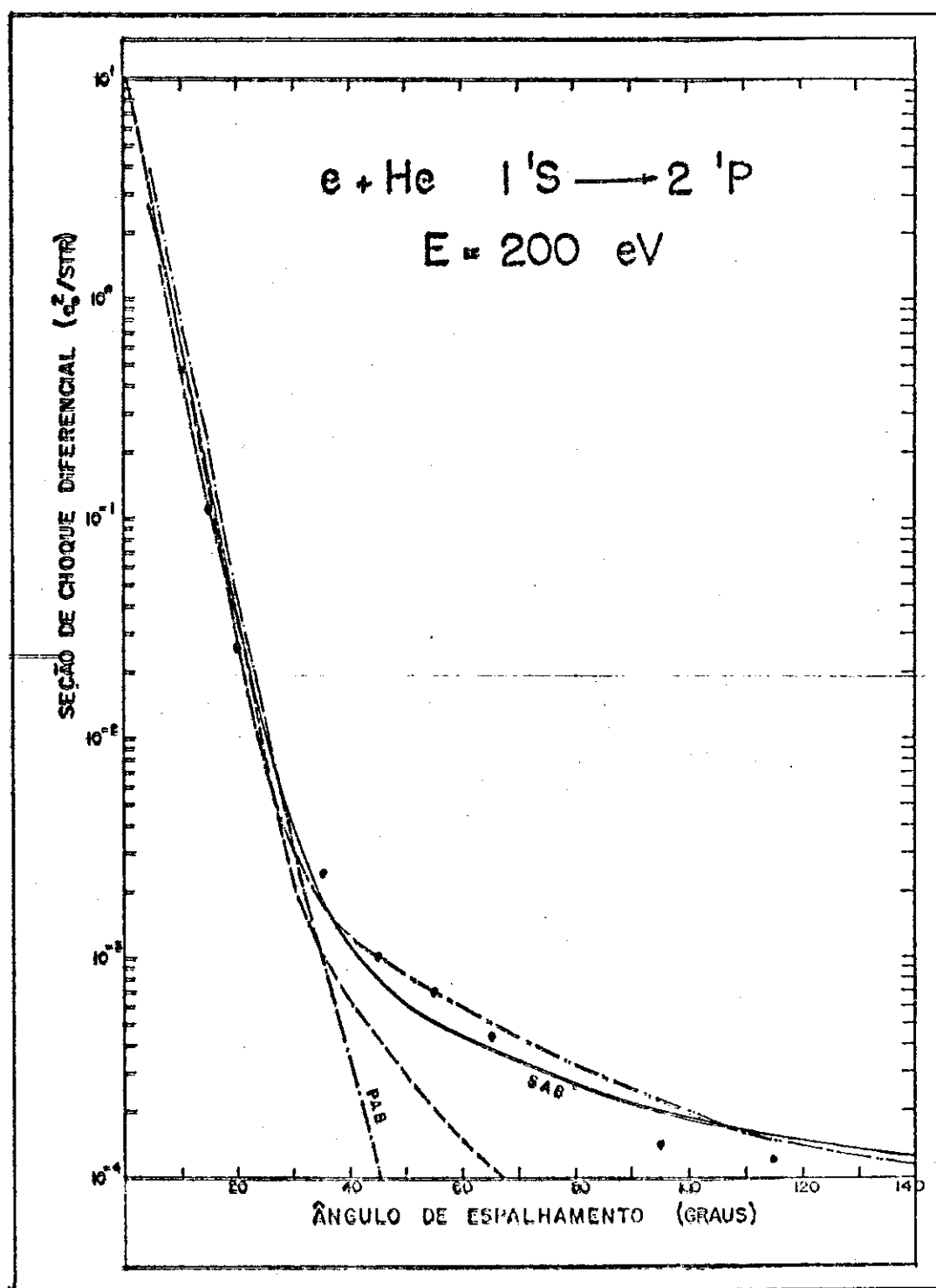


FIGURA III-9

- (---) Resultados teóricos de Scott {65}
- (-.-) Resultados teóricos de Joachain e Winters {34}
- (•) Dados experimentais de Suzuki e Takayanagi {38}

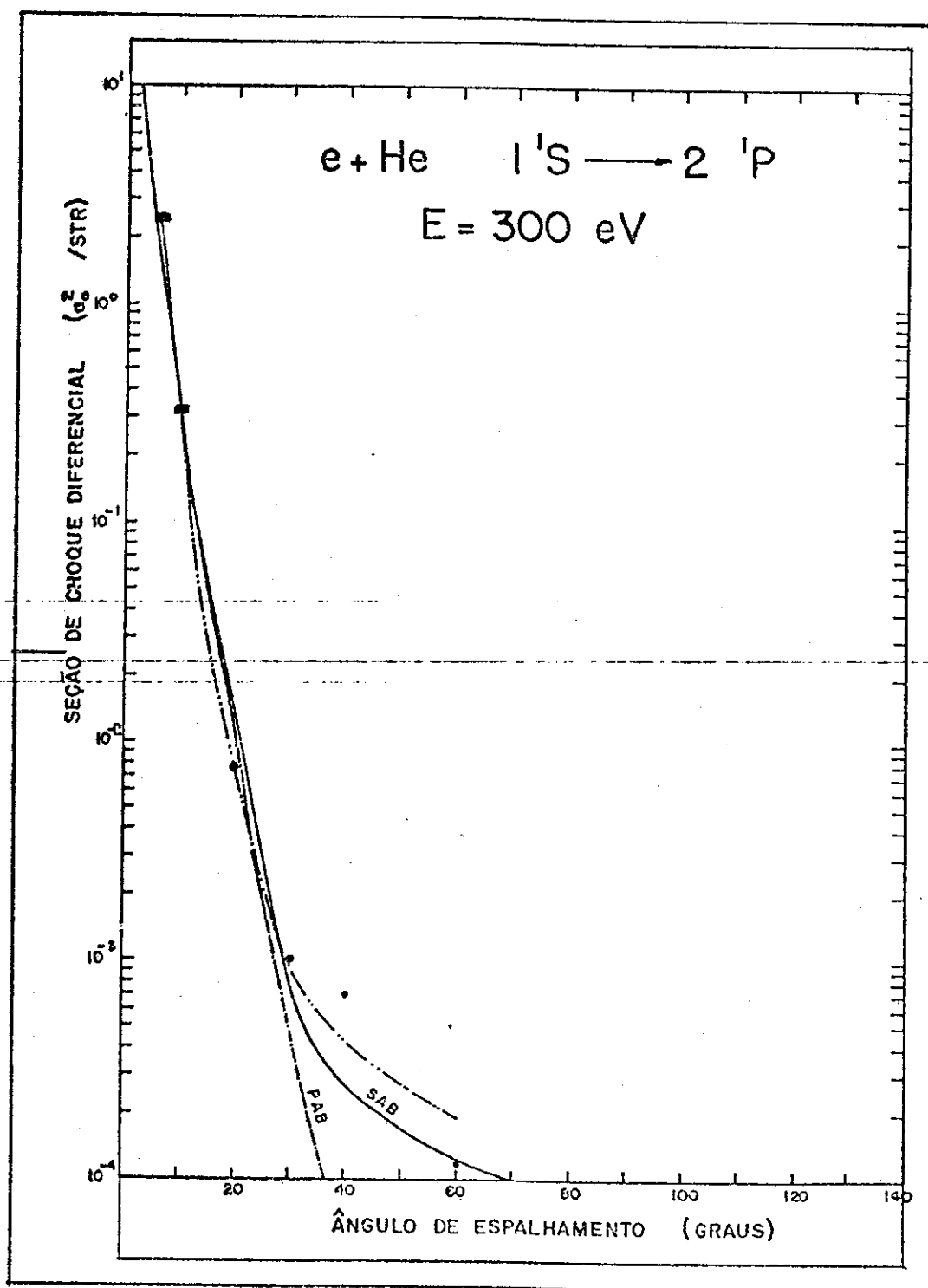


FIGURA III-10

- (■) Dados experimentais Vriens e outros {37}
- (●) Dados experimentais de Suzuki e Takayanagi {38}
- (--●) Resultados teóricos de Joachain e Winters {34}

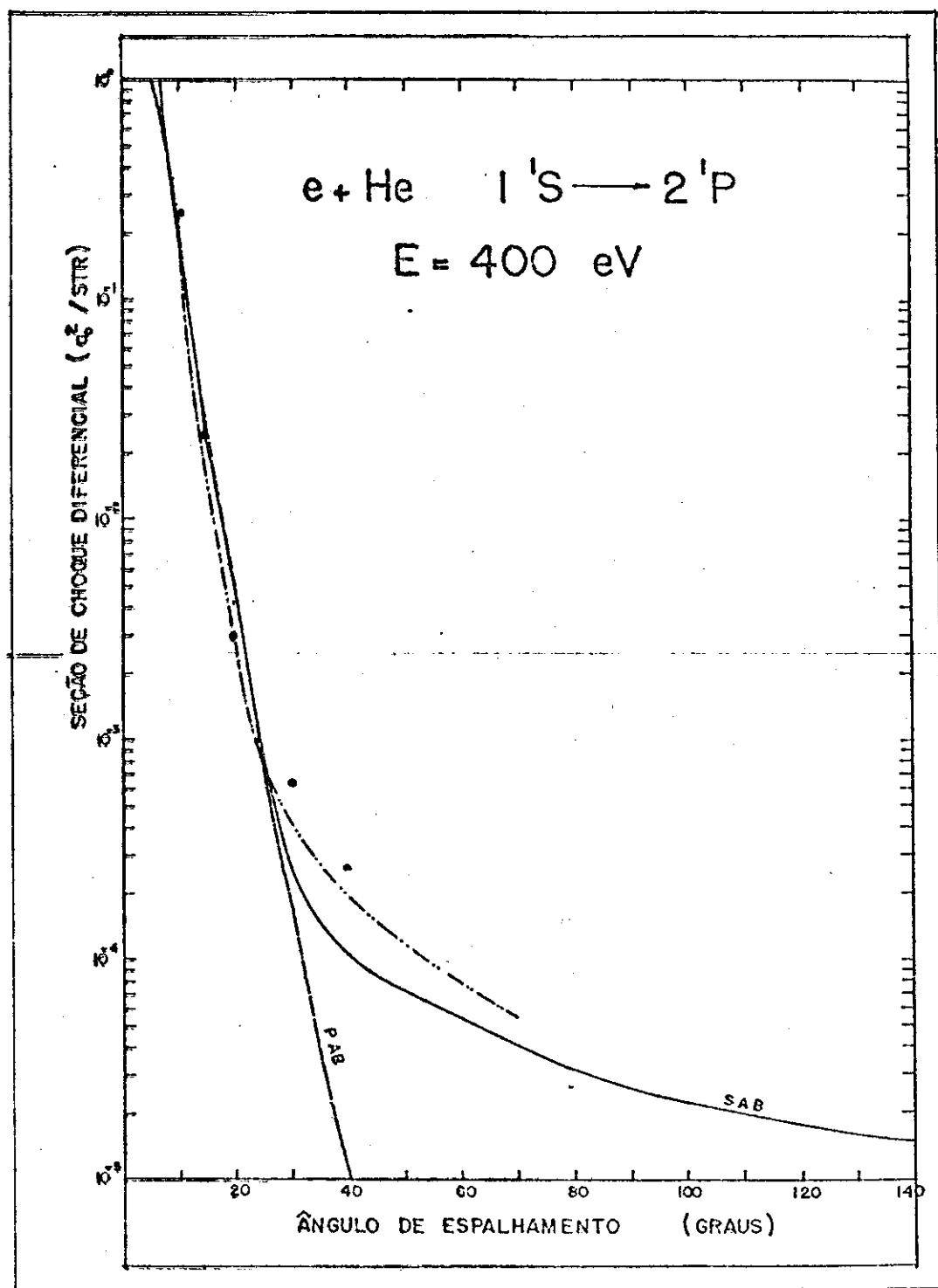


FIGURA III-11

(—) Resultados teóricos de Joachain e Winters [34]

(•) Dados experimentais de Suzuki e Takayanagi [38]

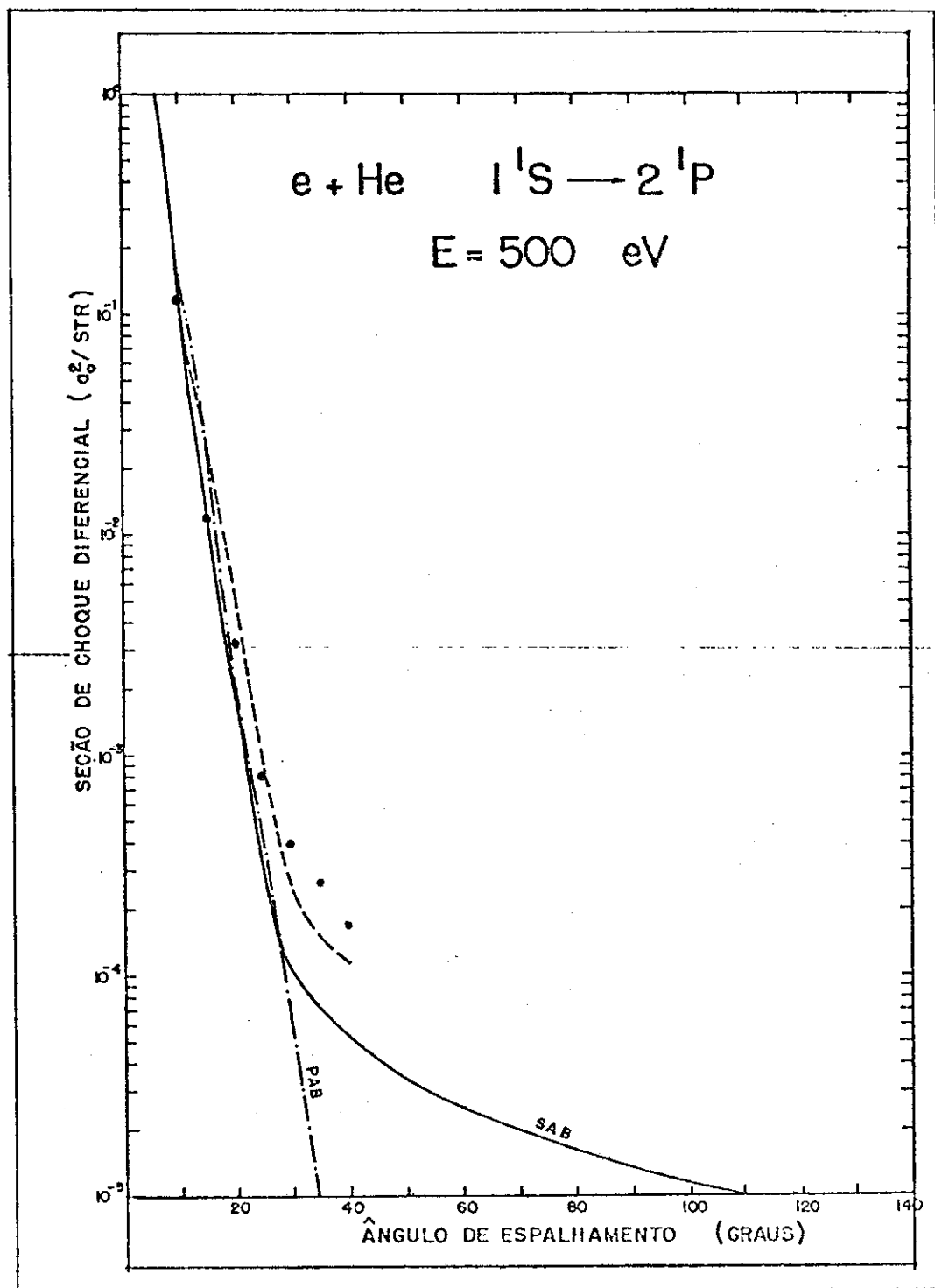


FIGURA III -12

(—) Resultados teóricos de Joachain e Winters {34}

(•) Resultados experimentais de Suzuki e Takayanagi {38}

TABELA III-5

Parâmetros λ e $|\chi|$ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. (-n) significa multiplicação por 10^{-n} .

E = 200 eV		
θ (GRAUS)	λ	$ \chi $ (radianos)
0	1,00	-
5	2,11(-1)	5,48(-1)
10	1,31(-1)	2,20(-1)
15	1,73(-1)	1,09(-1)
20	2,19(-1)	1,14
30	1,28(-1)	8,25(-1)
40	6,07(-2)	2,02
50	5,47(-2)	2,29
60	7,99(-2)	2,71
70	1,27(-1)	2,90
80	1,90(-1)	3,00
90	2,66(-1)	3,05
100	3,54(-1)	3,08
110	4,51(-1)	3,10
120	5,55(-1)	3,11
130	6,62(-1)	3,11
140	7,65(-1)	3,12
150	8,59(-1)	3,12
160	9,34(-1)	3,12
170	9,83(-1)	3,13
180	1,00	-

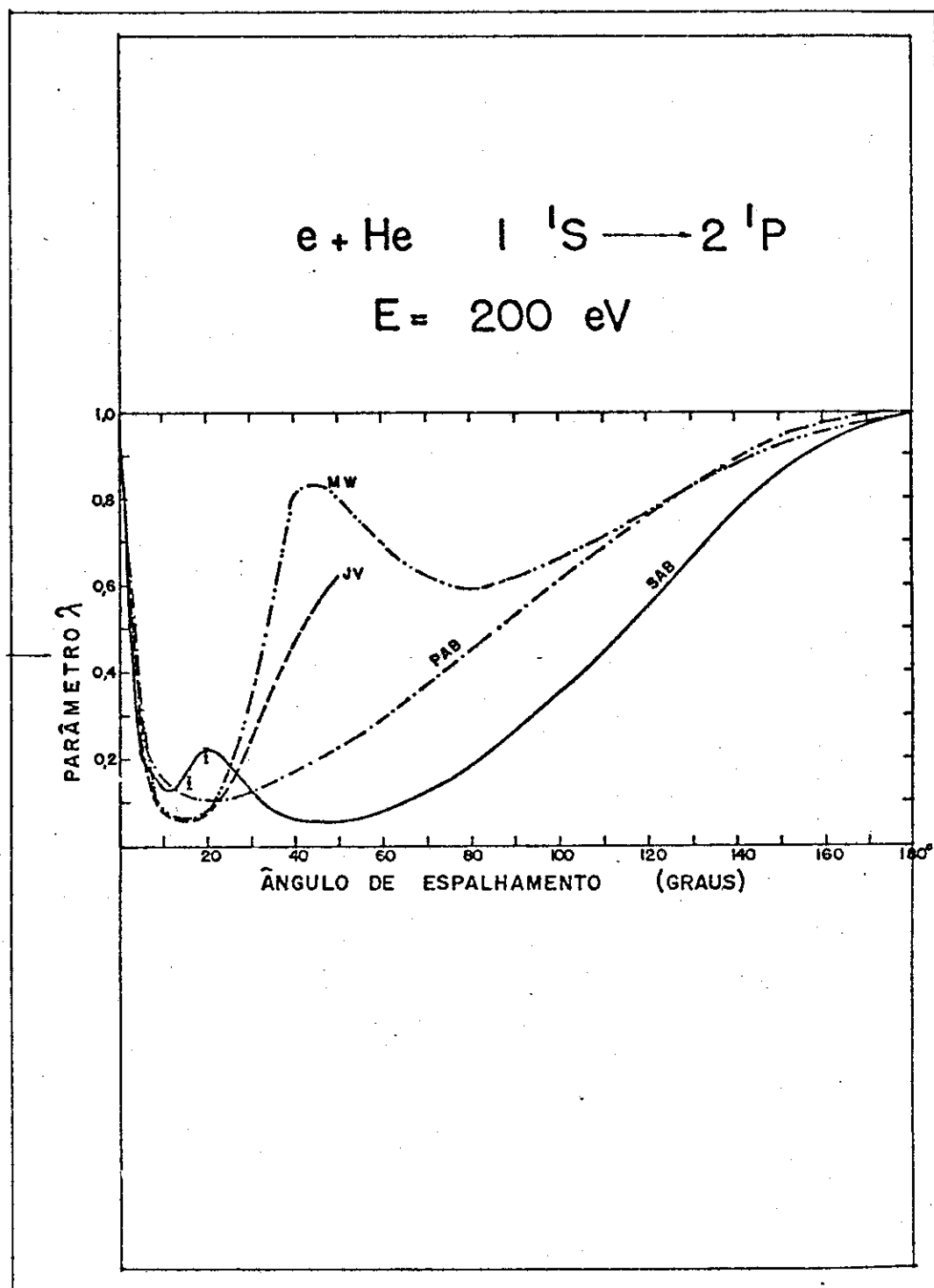


FIGURA III-13

- (—) Resultados teóricos de Joachain Vanderpoorten {67}
- (-.-) Resultados teóricos de Madison e Winters {68}
- (•) Dados experimentais de Emynan e colaboradores {66}

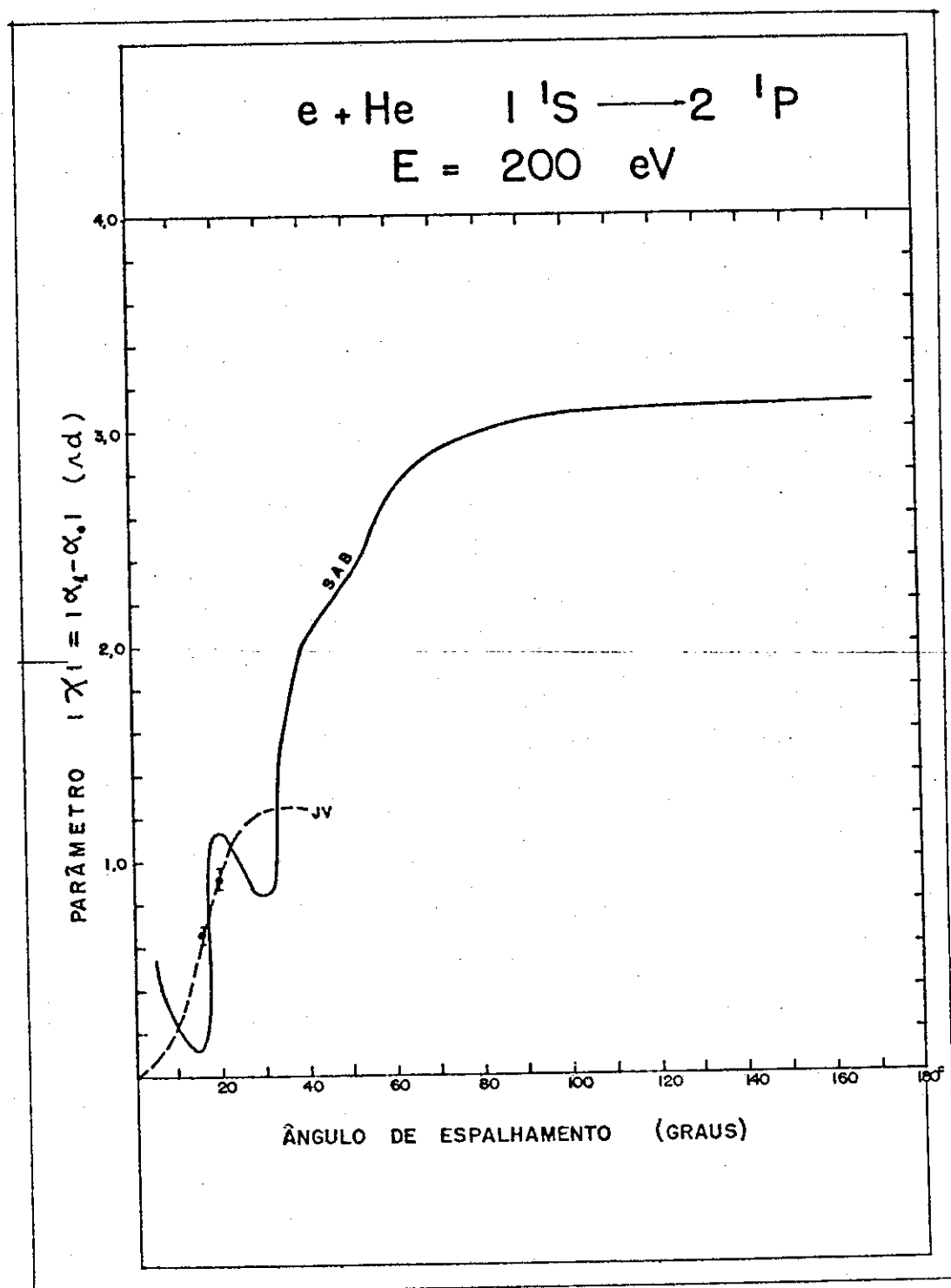


FIGURA III-14

(—) Resultados teóricos de Joachain e Vanderpoorten {67}

(•) Dados experimentais de Emynan e colaboradores {66}

TABELA III-6

Seções de choque diferenciais para a transição $^1S_0 \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio (a_0^2/str)

$\begin{matrix} E \\ \theta \\ (\text{GRAUS}) \end{matrix}$ (eV)	100	120	300	500
0	4,06	5,49	2,01(+1)	3,66(+1)
10	1,23	2,33(-1)	2,35(+1)	6,24(-2)
20	2,61(-1)	9,38(-3)	7,52(-3)	7,96(-4)
30	2,83(-2)	2,21(-2)	8,50(-4)	7,86(-5)
40	2,47(-2)	1,82(-2)	3,74(-4)	8,48(-5)
50	1,29(-2)	1,19(-2)	3,91(-4)	1,14(-4)
60	8,65(-3)	8,16(-3)	4,04(-4)	1,13(-4)
70	7,48(-3)	6,28(-3)	3,83(-4)	9,98(-5)
80	6,64(-3)	5,31(-3)	3,47(-4)	8,58(-5)
90	6,13(-3)	4,74(-3)	3,09(-4)	7,37(-5)
100	5,69(-3)	4,34(-3)	2,76(-4)	6,41(-5)
110	5,32(-3)	4,03(-3)	2,49(-4)	5,67(-5)
120	5,00(-3)	3,73(-3)	2,27(-4)	5,10(-5)
130	4,74(-3)	3,58(-3)	2,10(-4)	4,67(-5)
140	4,54(-3)	3,41(-3)	1,97(-4)	4,35(-5)
150	4,38(-3)	3,28(-3)	1,87(-4)	4,12(-5)
160	4,27(-3)	3,19(-3)	1,81(-4)	3,97(-5)
170	4,20(-3)	3,12(-3)	1,77(-4)	3,88(-5)
180	4,18(-3)	3,11(-3)	1,76(-4)	3,85(-5)

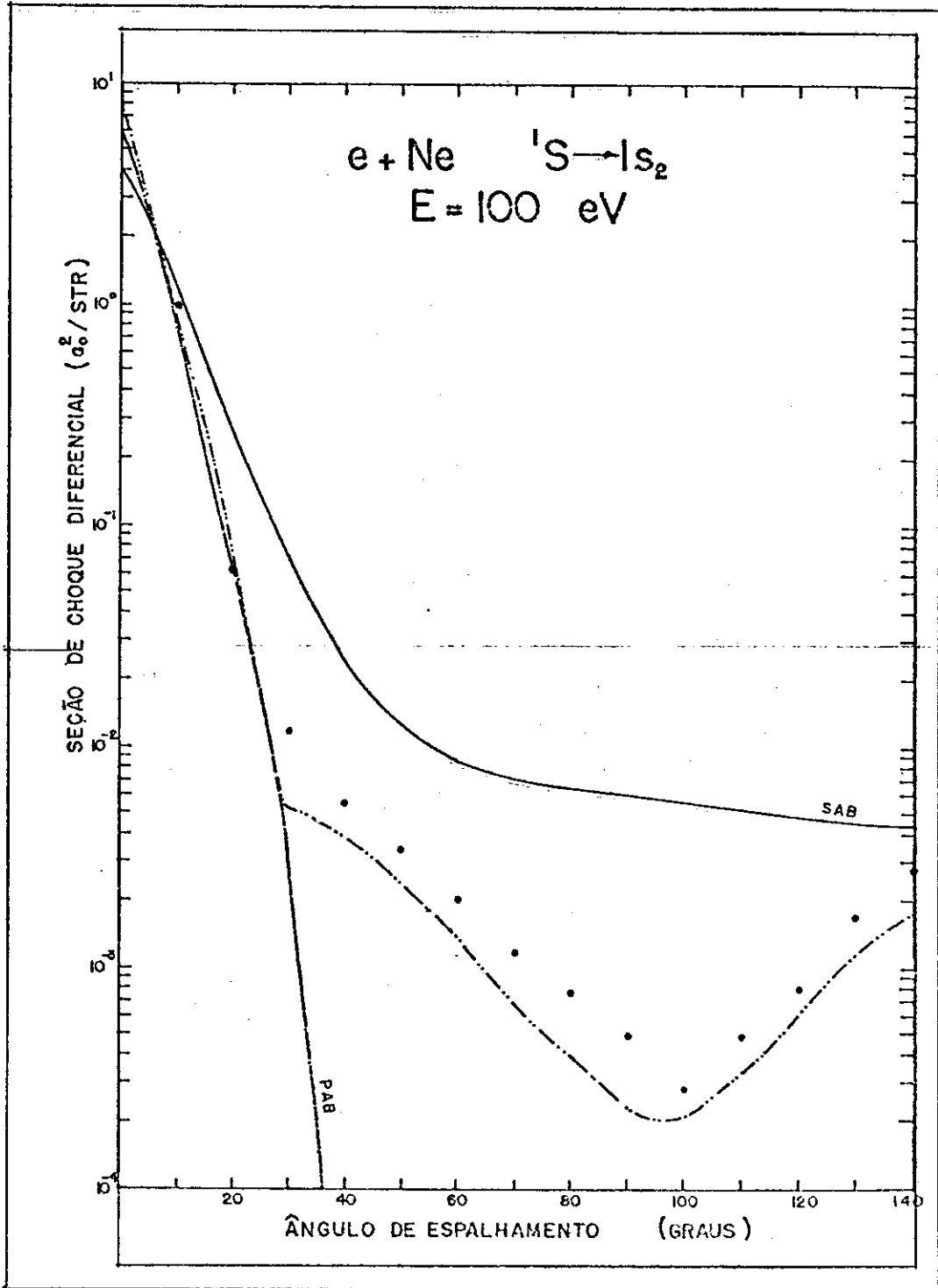


FIGURA III-15

- (—•) Resultados teóricos de Luiz E. Machado e colaboradores {44}
(•) Dados experimentais Register e colaboradores {46}

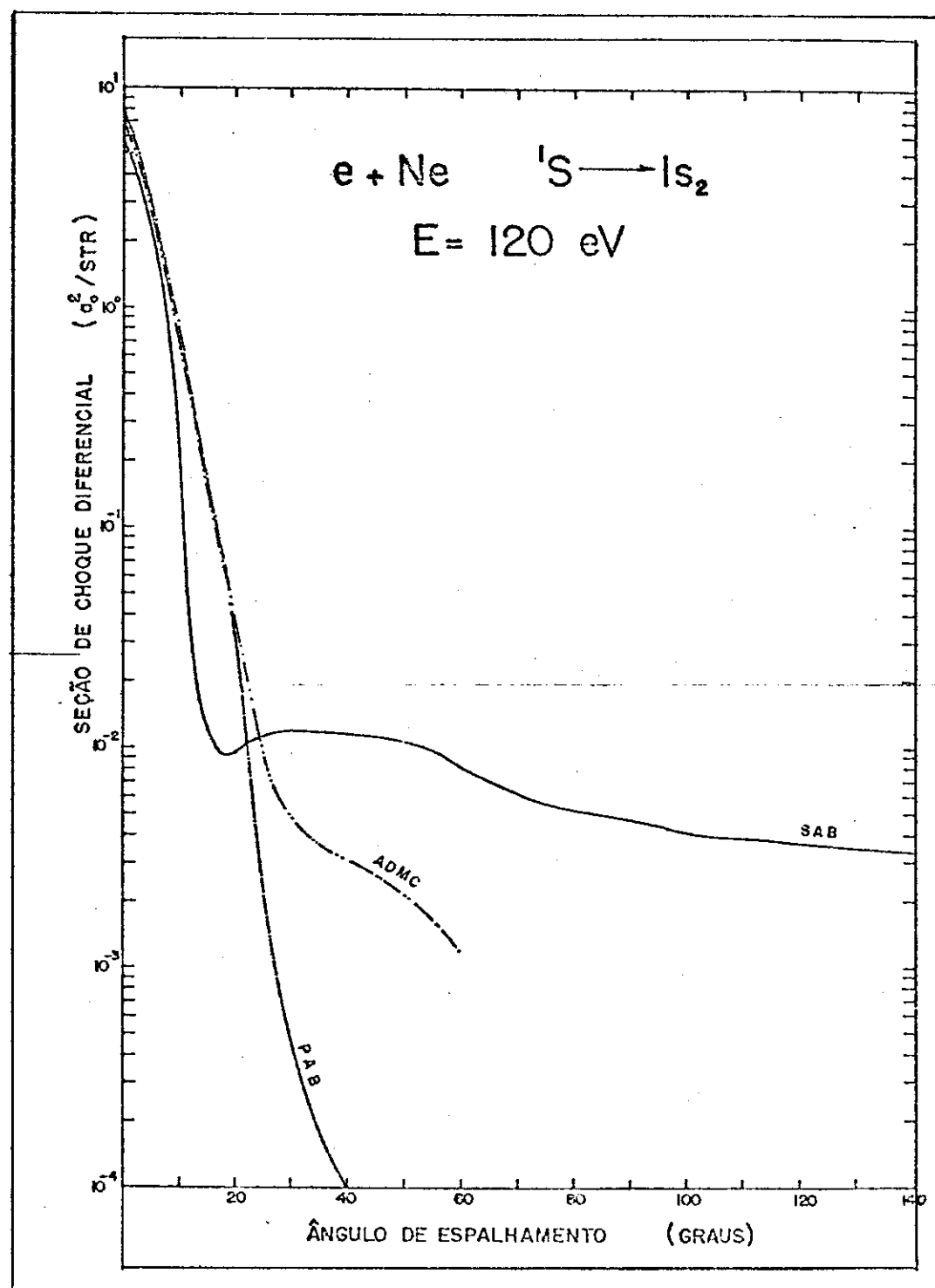


FIGURA III-16

(-.) Resultados teóricos de Balashov e colaboradores [45] para oito canais

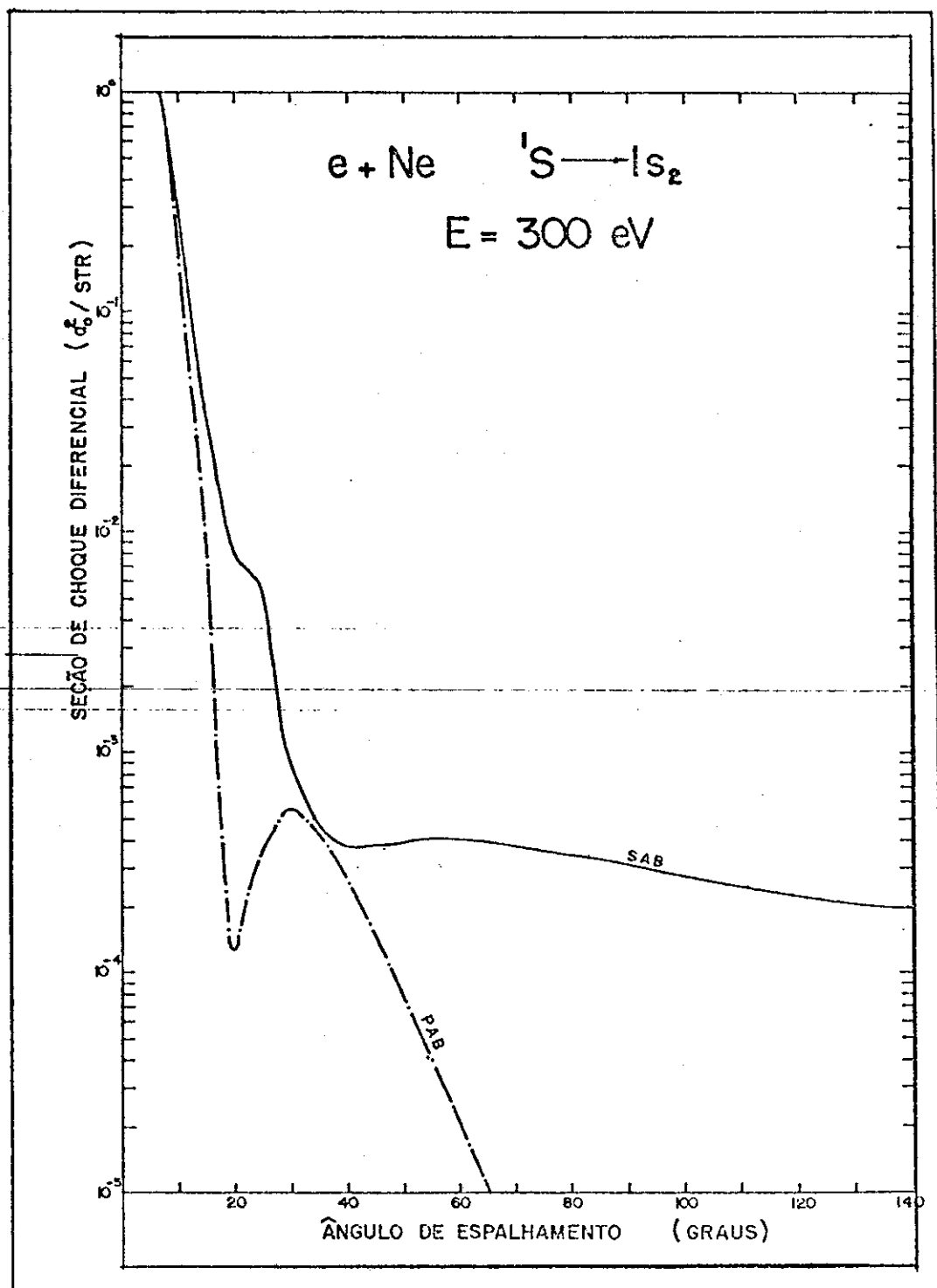


FIGURA III-17

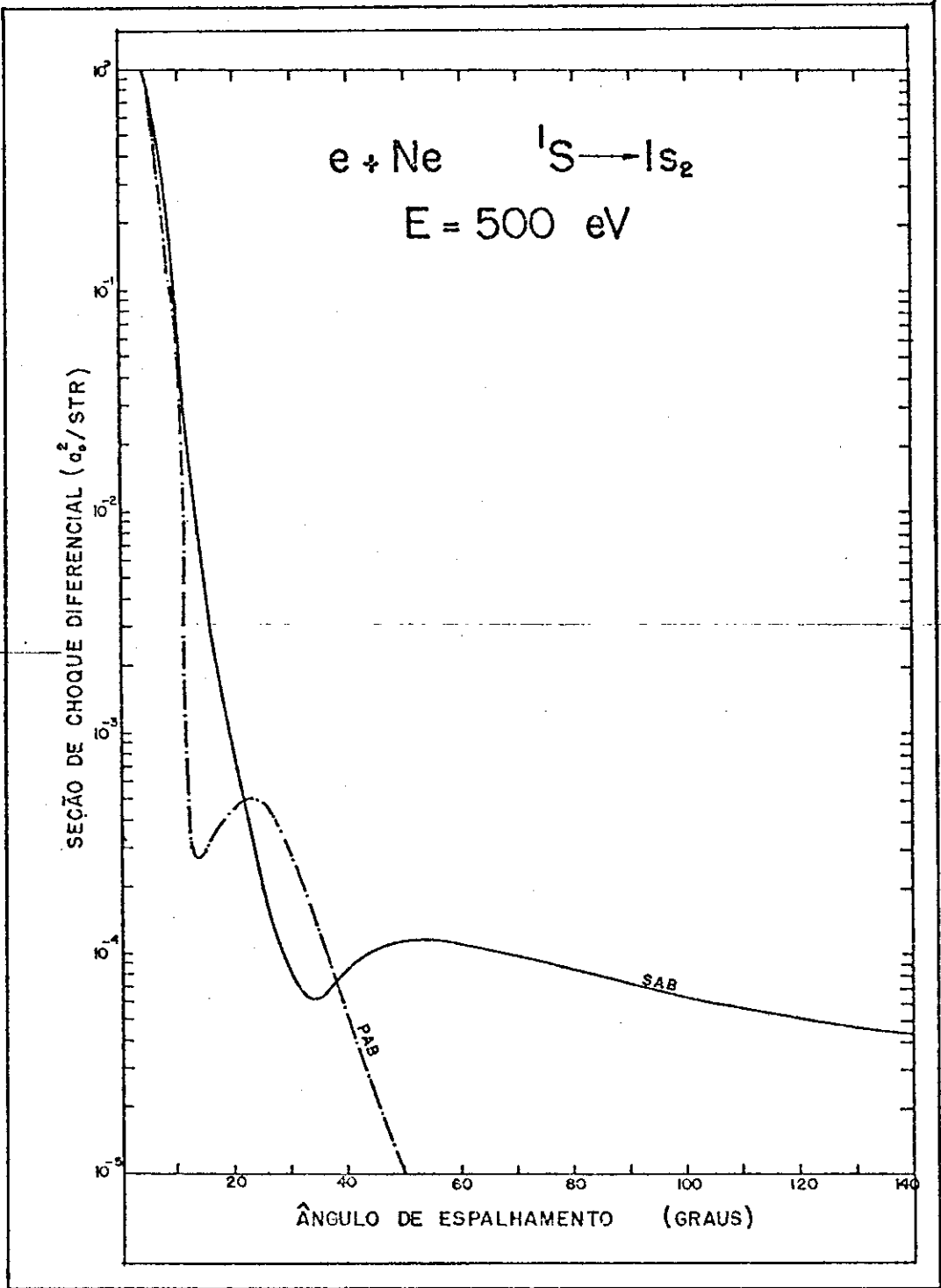


FIGURA III-18

III-6) *Discussão dos resultados*

Vamos, a seguir, apresentar os resultados obtidos a partir dos cálculos que acabamos de descrever e compará-los a resultados equivalentes disponíveis na literatura. A apresentação será feita separadamente para cada uma das três excitações selecionadas.

a) *Transição $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$ do átomo de hélio.*

Nossos cálculos foram efetuados para cinco diferentes energias do elétron incidente: $E = (100, 200, 300, 400 \text{ e } 500) \text{ eV}$. As seções de choque diferenciais são mostradas na Tab. III-3 e reproduzidas graficamente nas figuras III-3 - III-7. Note-se, em primeiro lugar, que, para grandes ângulos de espalhamento, nossos resultados em SAB são algumas ordens de grandeza maiores que os correspondentes em PAB. Em segundo, que geralmente a qualidade das seções de choque diferenciais melhora com o crescimento da energia do elétron incidente. Isto se deve, principalmente, ao fato de que as aproximações de Born desprezam completamente os efeitos de troca de cargas, cuja influência decresce com o aumento da energia. Na Fig. III-3 ($E = 100 \text{ eV}$) incluímos em nosso cálculo os efeitos de troca em primeira ordem, através da aproximação de Ochkur. Vê-se que a forma do gráfico SAB é consideravelmente alterada. Entretanto, esta alteração diminui rapidamente com o aumento da energia de impacto eletrônico.

Comparamos nossos cálculos com os resultados teóricos de Buckley - Walters [35] e com aqueles da Tab. 3.41 de Bransden-McDowell [33]; e com os dados experimentais de Suzuki - Takayangi [38]. O trabalho de Buckley - Walters baseia-se na aproximação ECSSA ("static exchange corrected simplified second Born approximation").

Nele são usadas amplitudes de Born bastante precisas e considerados os efeitos de troca de cargas em primeira ordem, segundo o procedimento de Ochkur. A Tab. 3.41 da referência {33} foi obtida através da aproximação eikonal de múltiplos canais de Flannery - McCann {64}, onde os efeitos de troca são completamente desprezados. Tal aproximação é, essencialmente, equivalente a PAB: funciona, razoavelmente, apenas para altas energias e pequenos ângulos de espalhamento. Em todas as energias consideradas nossos resultados são de melhor qualidade que os correspondentes obtidos através da aproximação eikonal.

b) *Transição $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1P$ do átomo de hélio.*

Para seções de choque diferenciais nossos resultados referem-se às mesmas energias consideradas na excitação $1\ ^1S \rightarrow 2\ ^1S$. Um resumo deles é mostrado na Tab. III-4 e as correspondentes representações gráficas são apresentadas nas figuras III-8 — III-12. A Tab. III-5 contém um resumo de nossos resultados referentes à dependência angular dos parâmetros de coincidência e correlação $\lambda(\theta)$ e $|\chi(\theta)|$. Estes dados estão reproduzidos graficamente nas figuras III-13 e III-14. Comparamos nossas seções de choque diferenciais com equivalentes resultados teóricos de Scott {65} (para energias de 100 eV e 200 eV) e Joachain-Winters {34} (para $E = (200, 300, 400 \text{ e } 500) \text{ eV}$); e também com os dados experimentais de Vriens e outros {37} e Suzuki - Takayanagi {38}. Em seus cálculos Scott usou um modelo de ondas distorcidas, enquanto que Joachain-Winters adotaram uma série do tipo Born - eikonal.

Quanto ao parâmetro λ , comparamos na Fig. III-13 nossos cálculos com os dois dados experimentais de Eminyan e colabora-

dores {66}; e com os resultados teóricos de Joachain - Vanderpoorten {67} e Madison - Winters {68}, ambos obtidos através de modelos envolvendo ondas distorcidas. Na Fig. III-14 comparamos nossos cálculos para o parâmetro $|\chi|$ com os dois dados experimentais da referência {66} e com os resultados teóricos da referência {67}.

Para o parâmetro λ observa-se uma excelente concordância de nossos resultados com os dados experimentais (recolhidos em pequenos ângulos de espalhamento). De fato, para pequenos ângulos é sabido que mesmo a PAB fornece resultados melhores para λ que os correspondentes fornecidos pelos modelos de ondas distorcidas {69}. Entretanto, para ângulos maiores a PAB não apresenta o segundo mínimo (Fig. III-13) que aparece na SAB. Apesar de não dispormos de dados experimentais para grandes ângulos de espalhamento na faixa de energias consideradas em nosso trabalho, para energias um pouco inferiores (60 eV e 80 eV) o parâmetro λ foi medido também para ângulos maiores {70, 71} (até 125°); e estas medidas revelam a existência de tal segundo mínimo. O cálculo de Madison e Winters apresenta igualmente este mínimo enquanto que Joachain e Vanderpoorten não publicaram resultados para ângulos de espalhamento maiores que 50° .

Para o parâmetro $|\chi|$ observa-se também uma boa concordância de nossos resultados com os dois dados experimentais de Emilianyan e colaboradores {66}. Um importante fato, que devemos ressaltar, é que a PAB não permite o cálculo de $\chi(\theta)$ (a parte real da amplitude de espalhamento é igual a zero para todos os ângulos θ) e nós, provavelmente, apresentamos o primeiro cálculo deste parâmetro (e de λ) em SAB. Recorde-se que χ mede a dife -

ferença de fase nas amplitudes de espalhamento dos subníveis magnéticos $m = 1$ e $m = 0$. Esta diferença de fase não é, naturalmente, revelada no cálculo da seção de choque diferencial, que é um parâmetro proporcional ao quadrado do módulo da respectiva amplitude de espalhamento.

c) *Transição $1s \rightarrow 1s_2$ do átomo de neônio.*

Neste caso, nossos cálculos foram efetuados para quatro diferentes energias do elétron incidente: $E = (100, 120, 300 \text{ e } 500) \text{ eV}$. As seções de choque diferenciais estão resumidas na Tab. III-6 e nas figuras III-15 — III-18 são mostradas as correspondentes curvas.

Para $E = 100 \text{ eV}$ pudemos comparar nossa SCD com o excelente cálculo teórico de Luiz E. Machado e colaboradores {44} {efetuado através da teoria de muitos corpos em primeira ordem (FOMBT)} e com os recentes dados experimentais de Register e outros {46}. Para $E = 120 \text{ eV}$ comparamos nossa seção de choque diferencial com os resultados teóricos de Balashov e colaboradores {45}. Em seus cálculos estes autores adotaram a *aproximação de difração em múltiplos canais* de Feshbach e Hüfner.

A análise da Fig. III-15 revela que nosso cálculo de SAB, embora bem mais realista que o correspondente em PAB, reproduz apenas razoavelmente a SCD experimental. Deve-se, contudo, observar que a FOMBT, que fornece resultados excelentes para $E = 100 \text{ eV}$, é uma teoria formulada especificamente para energias intermediárias; ela não deve ser usada em cálculos referentes a energias maiores que cerca de 120 eV .

Para $E > 100 \text{ eV}$ não dispomos de dados experimentais. Entretanto, é razoável esperar que nesta faixa de energias

ocorra uma melhoria na qualidade de nossos resultados, porque esta é uma tendência natural de cálculos efetuados através das aproximações de Born. Para $E = 120$ eV e $0^\circ < \theta < 60^\circ$, juntamos ao nosso resultado (Fig. III-16) o correspondente cálculo de Balashov e colaboradores [45]. Infelizmente estes autores não publicaram resultados para $\theta > 60^\circ$.

Possivelmente, obteríamos melhores resultados através do método que usamos nas excitações do átomo de hélio. Entretanto, para o neônio não é possível usar no "termo de fechamento" TS [Eq. (III-58)] a aproximação de Buckley e Walters [35], que foi obtida especialmente para o átomo de hélio. Por outro lado, a adaptação de tal procedimento para o átomo de neônio não nos parece simples, em virtude das várias antissimetrizações envolvidas no tratamento das variáveis referentes aos dez elétrons atômicos das funções $\psi_n(X)$. Desse modo, os cálculos tornam-se muito laboriosos.

Também é interessante lembrar que descrevemos os estados excitados do átomo de neônio através do esquema de acoplamento de Cown e Andrew, onde a função de onda que representa um determinado estado é construída na forma de combinações lineares de termos LS singlete e triplete. Tendo em vista que as representações analíticas das amplitudes de Born foram formuladas no esquema LS e que o estado fundamental é singlete puro, com a adoção do método de Cown e Andrew perdemos a contribuição da parte triplete de cada uma das funções de ondas que representam estados excitados. Provavelmente, este é um dos motivos pelo qual os resultados para o neônio são piores que aqueles referentes ao átomo de hélio. Entretanto, dentro da técnica de aproxi-

mação aqui adotada, possivelmente poderíamos ainda melhorar os resultados mediante as seguintes providências: 1) Incluir mais estados intermediários; 2) Aperfeiçoar o método analítico de Burkova e Ochkur adotado no cálculo das integrais, no sentido de adequá-lo a faixa de energias intermediárias.

RESUMO DAS CONCLUSÕES

Dos resultados e discussões da secção II-6) concluimos que a técnica introduzida por Jacobi e Csanak {1} no estudo da interação de London entre dois sistemas atômicos pode ser estendida com sucesso a sistemas envolvendo moléculas lineares, mediante a introdução de funções denominadas *harmônicos esféricos reais* nas partes angulares das amplitudes de Born das moléculas.

Por outro lado, considerando o exposto na secção III-6), concluimos que a parametrização do termo de segunda ordem da segunda aproximação de Born, através da introdução da representação analítica da amplitude de Born adotada neste trabalho, constitui um instrumento eficaz e bastante poderoso. Desse modo, a SAB é consideravelmente simplificada e pode ser então usada no estudo do espalhamento de partículas carregadas por sistemas relativamente complexos.

A P Ê N D I C E A

REPRESENTAÇÃO EM SÉRIE DA FORÇA DE OSCILADOR GENERALIZADA $f_{no}(q)$

Em (I-7) pode-se expandir $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$ em uma série de potências de $i\vec{q} \cdot \vec{r}_j$ e obter para $f_{no}(q)$ uma série infinita de potências de q^2 . Para pequenos valores de q , consegue-se uma boa representação para $f_{no}(q)$ tomando apenas alguns dos primeiros termos da série. Entretanto, este comportamento não se repete para as demais faixas de valores de q {6}. Daí a importância do trabalho de Lassetre {5}, que conseguiu obter uma representação em série, para a força de oscilador generalizada, que converge rapidamente para todos os valores físicos de q . Para isso ele observou, inicialmente, que os pontos $q = \pm i\alpha$ (singularidades da amplitude de Born) são também os únicos pontos singulares da força de oscilador generalizada {ver Eq. (I-8)} na região finita do plano-complexo- q . E que a localização dessas singularidades independe do número quântico l e, portanto, da orientação do alvo (quando este for uma molécula). Assim, uma vez obtida uma representação em série de potências de $f_{no}(q)$ de um átomo, é imediata sua extensão para uma molécula, já que o fator de Frank-Condon (referente ao movimento de vibração dos núcleos atômicos no interior da molécula) é independente de q .

Resumindo, uma expansão em série de Taylor de $f_{no}(q)$ converge no interior de um círculo de raio α , cujo centro é a origem do plano-complexo- q , e diverge fora de tal círculo. Ademais, esta função conterá apenas potências pares de q {5} e pode ser estendida analiticamente através de uma região maior do

plano complexo. Para isso, tomemos a transformação de variáveis

$$v = \frac{q^2}{q^2 + \alpha^2} \quad . \quad (A-1)$$

Vemos que v cobre o intervalo $\{0, 1\}$ quando q varia de 0 a ∞ , o maior intervalo provido de significado físico. Portanto uma expansão de f_{no} em série de potências de v converge no interior do círculo de raio unitário, com centro na origem do plano-complexo- v . Em termos de q^2 a série de potências assim obtida será convergente para todos os valores físicos de q .

Escrita em uma forma convenientemente adaptada para ajuste de dados experimentais do hélio, a série de Lassetre, no caso de transições monopolares, pode ser escrita na forma {1}.....

$$f_{no}^{(0)}(q) = A v (1-v)^5 \left[1 + \sum_r a_r v^r \right] \quad . \quad (A-2)$$

Inspirado no trabalho de Lassetre {5}, Vriens {6} obteve para a força de oscilador generalizada representações em série de potências convenientes para o ajuste de resultados experimentais, referentes a diversas transições dos átomos de hélio e hidrogênio. Em termos da variável v , o trabalho de Vriens forneceu

$$f_{no}^{(1)}(q) = B (1-v)^6 \left[1 + \sum_r b_r v^r \right] \quad (A-3)$$

$$f_{no}^{(2)}(q) = C v (1-v)^7 \left[1 + \sum_{r=1} c_r v^r \right], \quad (A-4)$$

respectivamente, para transições dipolar e quadrupolar. Nas

três últimas expressões o primeiro termo é dominante e apenas ele foi considerado em nosso trabalho.

A P Ê N D I C E B

REPRESENTAÇÕES ANALÍTICAS DAS AMPLITUDES DE BORN

Neste apêndice apresentamos um resumo dos aspectos mais importantes dos trabalhos de Lassetre {7} e Csanak-Taylor {1} referentes a representações analíticas das amplitudes de Born. Antes de tudo é necessário estudar a localização dos polos destas amplitudes.

Consideramos sistemas de camadas fechadas e adotamos a aproximação de um único elétron excitado. Então, em seu estado fundamental, cada orbital do sistema é ocupado por pares de elétrons de spins opostos e a função de onda apropriada é o determinante de Slater

$$\psi_0(X) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \alpha, \phi_1 \beta, \phi_2 \alpha, \phi_2 \beta, \dots, \phi_{N/2} \alpha, \phi_{N/2} \beta), \quad (B-1)$$

onde α e β são as funções de spin e as $N/2$ ϕ 's são funções espaciais ortonormalizadas (orbitais de uma partícula). Consideremos um processo de excitação em que um elétron é transferido do orbital ϕ_i para o orbital ϕ_f . A função de onda do estado excitado assim formado, pode ser escrita como uma combinação linear de dois determinantes de Slater apropriados, que são auto-estados dos operadores L^2 , L_z , S^2 e S_z . Nesta condição, a amplitude de Born, definida por (I-1), assume a forma simplificada

$$F_{no}(\vec{q}) = \sqrt{2} \left(\phi_f^*(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right). \quad (B-2)$$

Aqui a integração estende-se apenas sobre as coordenadas de po

sição de um elétron e $d\vec{r}$ o elemento de volume. Agora, tomando em (B-2)

$$\phi_i(\vec{r}) = \frac{1}{r} P_{n_1 \ell_1}^{(\ell_1)} Y_{\ell_1 m_1}(\hat{r}) \quad \text{e} \quad \phi_f(\vec{r}) = \frac{1}{r} P_{n_2 \ell_2}^{(\ell_2)} Y_{\ell_2 m_2}(\hat{r})$$

e substituindo e $i\vec{q} \cdot \vec{r}$ pela expressão (I-2), obtêm-se

$$F_{no}(\vec{q}) = \sum_{\ell=|\ell_2-\ell_1|}^{\ell_1+\ell_2} F_{no}^{(\ell)}(q) Y_{\ell, m_2-m_1}^*(\hat{q}) \quad (B-3)$$

onde

$$F_{no}^{(\ell)}(q) = (-)^{m_1} i^\ell \sqrt{\frac{8\pi(2\ell+1)(2\ell+1)}{2\ell+1}} \times (\ell_1 \ell_2 \ell | m_1, -m_2, m_1-m_2) \times \\ \times (\ell_1 \ell_2 \ell | 0 0 0) \times \int_{n_2 \ell_2, n_1 \ell_1}^{(\ell)}(q) \quad (B-4)$$

com

$$\int_{n_2 \ell_2, n_1 \ell_1}^{(\ell)}(q) = \int_0^\infty P_{n_2 \ell_2}^{(\ell)}(qr) j_\ell(qr) P_{n_1 \ell_1}^{(\ell)}(qr) dr. \quad (B-5)$$

Em (B-4) com $(L_1 L_2 L | M_1 M_2 M)$ estamos denotando os coeficientes de Clebsch - Gordan de Rose {27}.

Analisando o comportamento da função definida em (B-5) para valores complexos q , Lassetre {7} chegou a importante conclusão de que (para valores finitos de q) cada termo da soma (B-3) apresenta singularidades apenas nos pontos $q=\pm i\alpha$ do eixo imaginário; onde (em u.a.)

$$\alpha = \sqrt{-2E_i} + \sqrt{-2E_f} \quad (B-6)$$

sendo E_i e E_f , respectivamente, as energias dos orbitais ϕ_i e ϕ_f . Seguindo ainda os argumentos de Lassetre, em (B-6) a energia E_i pode ser substituída por $-I$, sendo I a energia de ionização, e E_f por $-(I-W)$, onde W é a energia de excitação entre os orbitais ϕ_i e ϕ_f . Então

$$\alpha = \sqrt{2I} + \sqrt{2(I-W)} . \quad (B-7)$$

As energias I e W podem ser obtidas experimentalmente.

Da localização dos polos da amplitude de Born ($q=\pm i\alpha$) conclue-se que uma representação em série de Taylor de $F_{no}(\tilde{q})$ converge no interior de um círculo de raio α , com centro na origem do plano-complexo- q , e diverge na região externa a este círculo.

Para obter uma série convergente para a amplitude de Born (AB) Lassetre {7} introduziu a transformação de variáveis

$$t = \frac{q}{\sqrt{q^2 + \alpha^2}} \quad (B-8)$$

que possui pontos de ramificação em $q=\pm i\alpha$. Esta transformação fica unívoca com a introdução dos cortes mostrados na figura B-1, de $i\alpha$ a $i\infty$ e de $-i\alpha$ a $-i\infty$.

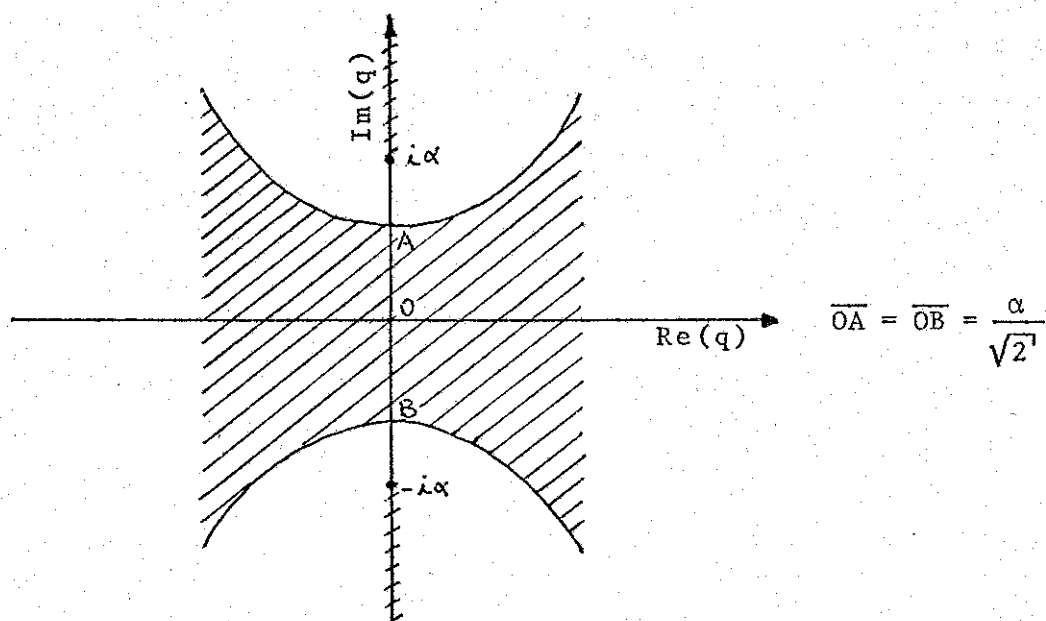


FIGURA B-1

A relação (B-8) transforma a área assinalada na figura B-1 em um círculo do plano-complexo- t , de raio unitário e centro na origem. Como a porção finita de tal área não contém singularidades, segue-se que a amplitude de Born não apresenta singularidades no interior do referido círculo do plano-complexo- t . Portanto, uma expansão de F_{no} em potências de t é necessariamente convergente quando $|t| < 1$, porque o interior do círculo unitário não contém pontos singulares. Isto inclui todos os valores reais positivos de q , realmente os únicos de interesse para a Física.

Naturalmente, os coeficientes da expansão de AB em potências de t podem ser diretamente relacionadas aos coeficientes da expansão da mesma amplitude em potências de q .

Expandindo $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ em série de potências de q , podemos es-

crever (B-2) como

$$F_{no}(\vec{q}) = \sum_{s=0}^{\infty} \ell_s \left(\frac{q}{\alpha}\right)^s \quad (B-9)$$

onde

$$\ell_s = \frac{i^s \alpha^s}{s!} \int (\hat{n} \cdot \vec{r})^s \phi_f^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (B-10)$$

e $\hat{n} = \vec{q}/q$. Agora, usando a equação (B-8) para explicitar q em termos de t , obtêm-se

$$q = \frac{\alpha t}{\sqrt{1-t^2}} \quad (B-11)$$

A introdução deste resultado em (B-9) leva à série {7}

$$F_{no}(\vec{q}) = \ell_1 t + \ell_2 t^2 + \sum_{m=3}^{\infty} (\ell_m + d_m) t^m, \quad (B-12)$$

onde

$$d_m = \sum_{n=1}^{(m)} \ell_{m-2n} \frac{(m-2n)(m-2n+2)\dots(m-2)}{2^n (n!)} \dots \quad (B-13)$$

e

$$(m) = \begin{cases} \frac{m}{2} & \text{se } m \text{ é par} \\ \frac{m-1}{2} & \text{se } m \text{ é ímpar.} \end{cases} \quad (B-14)$$

$\ell_0 = 0$ devido a ortogonalidade dos orbitais ϕ_i e ϕ_f .

Da relação de transformação de variáveis (B-8) vemos

que t assume valores pequenos somente quando q também toma valores pequenos. Portanto, a série (B-12) converge rapidamente apenas nos processos que envolvem pequena transferência de momento linear.

Entretanto, o mesmo Lassetre [7] obteve para $F_{n_0}(\vec{q})$ uma outra representação em série de potências que converge rapidamente para todos os valores fisicamente importantes de q . Nisso, ele foi auxiliado pelo trabalho de Rau e Fano [71] onde é provado que, na região dos grandes valores de q , a amplitude de Born para uma transição de ψ_{n_1} a ψ_{n_2} assume a forma

$$F_{n_1 n_2}(\vec{q}) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{1}{q^{\ell_1 + \ell_2 + 4}}, \quad (\text{B-15})$$

onde ℓ_1 e ℓ_2 são os respectivos números quânticos do momento angular orbital dos estados ψ_{n_1} e ψ_{n_2} . Então, quando q assume valores suficientemente grandes, a AB para um átomo deve de crescer pelo menos tão rapidamente quanto $1/q^4$, para qualquer transição. A análise dos diversos métodos de representar orbitais moleculares como combinações de orbitais atômicos mostra, imediata [7], que o mesmo comportamento se repete em moléculas. Como o polimônio $(1-t^2)^2$ comporta assintoticamente como $(\alpha/q)^4$,

$$F_{n_0}(\vec{q}) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} (1-t^2)^2. \quad (\text{B-16})$$

Segue-se de (B-16) e (B-12) que a expansão

$$F(\vec{q}) = (1-t^2)^2 (A_1 t + A_2 t^2 + A_3 t^3 + \dots) \quad (\text{B-17})$$

converge rapidamente para todos os valores físicos de q . Na última expressão, $A_1 = \ell_1$, $A_2 = \ell_2$ e $A_3 = \ell_3 + \frac{5}{2} \ell_1$ {7}.

Csanak e Taylor {1} também expressaram a amplitude de Born através de uma série de potências que converge rapidamente para todos os valores físicos de q . Eles procederam da seguinte forma. Inicialmente, substituíram a função j_L de (I-6) pela sua expansão em série de Taylor {48}, em torno da origem,

$$j_L(z) = \frac{z^L}{1.3.5 \dots (2L+1)} \left[1 - \frac{z^2}{2(2L+3)} + \frac{z^4}{8(2L+3)(2L+5)} - \dots \right] \quad (B-18)$$

obtendo

$$\left[\begin{matrix} (L) \\ q \end{matrix} \right]_{m0} = \sum_{K=L}^{\infty} \frac{C_{no}^{(K)}}{K!} q^K = \frac{C_{no}^{(L)}}{L!} q^L + \frac{C_{no}^{(L+2)}}{(L+2)!} q^{L+2} + \dots \quad (B-19)$$

onde

$$C_{m0}^{(L)} = \frac{4\pi i^L}{1.3.5 \dots (2L+1)} \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) r_j^L \int_{LM} (\hat{n}_j) \psi_o(X) d\tau \right) \quad (B-20)$$

e

$$C_{m0}^{(L+2)} = - \frac{2\pi i^L}{1.3.5 \dots (2L+3)} \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) r_j^{L+2} \int_{LM} (\hat{n}_j) \psi_o(X) d\tau \right) \quad (B-21)$$

Os coeficientes $C_{no}^{(L)}$ e $C_{no}^{(L+2)}$ são grandezas conhecidas, na espectroscopia, como {1} "multipole oscillator strength" e "multipole hyperoscillator strength", respectivamente.

Para $K = L+2$ e $L=0$, (B-21) fornece o *coeficiente de transição monopolar* ("monopole hyperoscillator strength"):

$$M_{m0} \equiv C_{no}^{(0+2)} = - \frac{2\pi}{3} \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) r_j^2 \right) Y_{00}(\hat{r}_j) \psi_0(X) d\tau. \quad (B-22)$$

Se $K=L=1$, de (B-20) obtêm-se o *coeficiente de transição dipolar* ("dipole oscillator strength"):

$$D_{no} \equiv C_{no}^{(1)} = i \frac{4\pi}{3} \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) r_j \right) Y_{10}(\hat{r}_j) \psi_0(X) d\tau. \quad (B-23)$$

Finalmente, para $L = 2$ a mesma relação (B-20) fornece o *coeficiente de transição quadrupolar* ("quadrupole oscillator strength"):

$$Q_{no} \equiv C_{no}^{(2)} = - \frac{4\pi}{15} \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) r_j^2 \right) Y_{20}(\hat{r}_j) \psi_0(X) d\tau. \quad (B-24)$$

Depois, os mesmos autores seguiram a estratégia de manter na expansão de $F_{m0}^{(L)}(q)$ apenas os termos suficientes para reproduzir as correspondentes expressões analíticas da *força de oscilador generalizada* que Lassetre {5} e Vriens {6} julgaram adequadas para reproduzir resultados experimentais então disponíveis sobre esta grandeza física (ver apêndice A).

A força de oscilador generalizada associada a uma transição atômica foi definida na Eq. (I-7) e sua relação com a correspondente amplitude de Born estabelecida em (I-8).

Neste trabalho estamos particularmente interessado no termo principal de F_{no} que, como se deduz da Eq. (I-8), pode ser obtido através do respectivo termo dominante da força de oscilador generalizada f_{no} . Tal termo, de acordo com as expressões (A-1) -- (A-4) do apêndice A, é

$$f_{m0}^{(0)}(q) = A\alpha^{10} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^6}, \quad (B-25)$$

$$f_{m0}^{(1)}(q) = B\alpha^{12} \frac{1}{(q^2 + \alpha^2)^6} \quad (B-26)$$

e

$$f_{m0}^{(2)}(q) = C\alpha^{14} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^8}, \quad (B-27)$$

respectivamente para transições monopolar, dipolar e quadrupolar. Vê-se que as expressões (B-25), (B-26) e (B-27) são reproduzidas quando tomamos em (I-8), respectivamente,

$$F_{m0}^{(0)}(q) = A_{no} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^3}, \quad (B-28)$$

$$F_{m0}^{(1)}(q) = B_{no} \frac{q}{(q^2 + \alpha^2)^3} \quad (B-29)$$

$$F_{m0}^{(2)}(q) = C_{no} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^4}. \quad (B-30)$$

Os parâmetros A_{no} , B_{no} e C_{no} podem ser relacionados aos coeficientes de transições M_{no} , D_{no} e Q_{no} . Para conseguir isto, seguiremos o método de Csanak e Taylor, baseado em propriedades de longo alcance (valores pequenos de q) da amplitude de Born. No limite em que $q \rightarrow 0$, (B-28), (B-29) e (B-30) fornecem, respectivamente,

$$F_{m0}^{(0)} \longrightarrow \frac{A_{n0}}{\alpha^6} q^2, \quad (B-31)$$

$$F_{m0}^{(1)} \longrightarrow \frac{B_{n0}}{\alpha^6} q \quad (B-32)$$

e

$$F_{m0}^{(2)} \longrightarrow \frac{C_{n0}}{\alpha^8} q^2. \quad (B-33)$$

Por outro lado, para valores suficientemente pequenos de q , segue-se das expressões (B-19), (B-22), (B-23) e (B-24) que

$$F_{m0}^{(0)} \longrightarrow \frac{M_{n0}}{2} q^2, \quad (B-34)$$

$$F_{m0}^{(1)} \longrightarrow D_{n0} q \quad (B-35)$$

$$F_{m0}^{(2)} \longrightarrow \frac{Q_{n0}}{2} q^2. \quad (B-36)$$

Esses coeficientes M_{n0} , D_{n0} e Q_{n0} podem ser medidos por processos óticos [1] e/ou calculados através de suas respectivas equações de definição. Dos três pares de expressões (B-31) e (B-34), (B-32) e (B-35), (B-33) e (B-36), obtemos, respectivamente:

$$A_{n0} = \frac{1}{2} \alpha^6 M_{n0}, \quad B_{n0} = \alpha^6 D_{n0} \quad \text{e} \quad C_{n0} = \frac{1}{2} \alpha^8 Q_{n0}.$$

Levando estes resultados em (B-28), (B-29) e (B-30) obtém-se,

respectivamente para transições monopolar, dipolar e quadrupolar, as seguintes representações analíticas para a amplitude de Born:

$$F_{m0}^{(0)}(q) = \frac{1}{2} \alpha^6 M_{no} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^3}, \quad (B-37)$$

$$F_{m0}^{(1)}(q) = \alpha^6 D_{no} \frac{q}{(q^2 + \alpha^2)^3}, \quad (B-38)$$

$$F_{m0}^{(2)}(q) = \frac{1}{2} \alpha^8 Q_{no} \frac{q^2}{(q^2 + \alpha^2)^4}. \quad (B-39)$$

Finalmente, ressaltamos que no trabalho de Csanak-Taylor {1} a parte radial da AB para uma transição dipolar é dada por

$$F_{m0}^{(1)}(q) = \alpha^6 D_{no} \frac{q}{(q^2 + \alpha^2)^3} + \frac{\alpha^6}{2} \left[D_{no} + \frac{\alpha^2}{3} H_{no} \right] \frac{q^3}{(\alpha^2 + q^2)^4}, \quad (B-40)$$

onde o coeficiente H_{no} é dado por

$$H_{no} = -i \frac{4\pi}{5} \sum_{j=1}^N \left(\psi_n^*(X) r_j^3 \right) \nabla_{10} \left(\hat{r}_j \right) \psi_0(X) d\tau. \quad (B-41)$$

Contudo, em nosso trabalho não consideramos o segundo termo em (B-40) porque: (i) sua contribuição é pequena em relação a do primeiro e (ii) a inclusão de tal termo dificulta enormemente a solução dos problemas que nos propomos resolver.

APÊNDICE C

A TÉCNICA DE JACOBI - CSANAK

Sabe-se que, para os sistemas envolvidos em nossa pesquisa, a energia de dispersão (que em primeira ordem de perturbação é nula) é dada pela expressão {8,18}

$$V(\vec{R}) = - \int dx_1 dx'_1 dx_2 dx'_2 \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}'_1 - \vec{r}'_2|} \times \sum_{\vec{m}_1 \neq \vec{0}_1} \frac{\tilde{X}_{\vec{n}_1}(x_1, x_1) X_{\vec{n}_1}(x'_1, x'_1) \tilde{X}_{\vec{n}_2}(x_2, x_2) X_{\vec{n}_2}(x'_2, x'_2)}{\epsilon_{\vec{n}_1} - \epsilon_{\vec{0}_1} + \epsilon_{\vec{n}_2} - \epsilon_{\vec{0}_2} - i\eta} \quad (C-1)$$

que envolve a correção de segunda ordem na energia dos sistemas (1) e (2). Em (C-1) com $\vec{n}_j = (n_j, \ell_j, m_j)$ estamos denotando o conjunto de números quânticos que especificam o $\vec{n}$ -ésimo estado do j -ésimo sistema ($j = 1, 2$). ℓ_j e m_j são os números quântico do momento angular e n_j refere-se a todos os demais números quânticos. $x_j = (\vec{r}_j, \vec{\omega}_j)$ (implicando integração sobre as coordenadas espaciais $\vec{r}_j$ e soma sobre as coordenadas de spin ω_j); e

$$X_{\vec{n}_j}(x, x') = \langle \psi_{\vec{n}_j}^\dagger | \phi_j(x) \phi_j(x') | \psi_{\vec{0}_j} \rangle, \quad (C-2)$$

$$\tilde{X}_{\vec{n}_j}(x, x') = \langle \psi_{\vec{0}_j}^\dagger | \phi_j(x) \phi_j(x') | \psi_{\vec{n}_j} \rangle = X_{\vec{n}_j}^*(x', x). \quad (C-2)'$$

Nestas duas relações $\psi_{\vec{0}_j}$ e $\psi_{\vec{n}_j}$ denotam, respectivamente, as

funções de onda dos estados fundamental e excitado do j -ésimo sistema (átomo ou molécula) com energias $\epsilon_{\bar{0}_j}$ e $\epsilon_{\bar{n}_j}$ e $\phi_j(x)$ é o operador de campo de um elétron do j -ésimo sistema na representação de Schrödinger [72]. $\vec{R}$ é um vetor que une os centros dos dois sistemas em interação e η um infinitésimo positivo.

$X_{\bar{n}_j}(x, x')$ pode ser fatorada nas partes espacial e de spin das coordenadas x e x' . Nesse trabalho, em que o estado fundamental é sempre da forma 1S , apenas os estados singletes contribuem para a interação de dispersão e temos a fatoração

$$X_{\bar{n}_j}(x, x') = X_{\bar{n}_j}(\vec{r}, \vec{r}') \frac{1}{2} \left[\alpha^*(\omega) \alpha(\omega') + \beta^*(\omega) \beta(\omega') \right] \quad (C-3)$$

A parte espacial é dada por [8]

$$X_{\bar{n}_j}(\vec{r}, \vec{r}') = N_j \int \psi_{\bar{n}_j}^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_j}) \psi_{\bar{0}_j}(\vec{r}', \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_j}) d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_{N_j}, \quad (C-4)$$

onde $\psi_{\bar{0}_j}$ e $\psi_{\bar{n}_j}$ são, respectivamente, as partes espaciais das funções de onda (normalizadas) do j -ésimo estado fundamental e do $\bar{n}_j$ -ésimo estado excitado. N_j refere-se ao número de elétrons do j -ésimo do sistema.

Introduzindo a fatorização (C-3) em (C-1) e realizando as somatórias sobre as variáveis de spin obtém-se

$$V(\vec{R}) = - \int d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}'_2 \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_1 - \vec{r}'_2|} \frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}'_1 - \vec{r}_2|} \times \sum_{\bar{m}_1 \neq \bar{0}_1} \sum_{\bar{m}_2 \neq \bar{0}_2} \left[\right]$$

$$\left. \frac{X_{\vec{n}_1}^* (\vec{r}_1, \vec{r}_1) X_{\vec{n}_1} (\vec{r}_1', \vec{r}_1') X_{\vec{n}_2}^* (\vec{r}_2, \vec{r}_2) X_{\vec{n}_2} (\vec{r}_2', \vec{r}_2')}{\epsilon_{\vec{n}_1} - \epsilon_{\vec{0}_1} + \epsilon_{\vec{n}_2} - \epsilon_{\vec{0}_2} - i\eta} \right], \quad (C-5)$$

onde as somatórias referem-se apenas aos estados singletes.

Introduzindo nesta expressão a representação de Fourier do potencial coulombiano

$$\frac{1}{|\vec{R} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \frac{1}{2\pi^2} \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2)}}{q^2} \quad (d\vec{q} = q^2 dq d\hat{q}) \quad (C-6)$$

e definindo a transformada de Fourier da parte espacial da matriz-densidade de transição como

$$F_{\vec{n}_j}(\vec{q}) = \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} X_{\vec{n}_j}(\vec{r}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (C-7)$$

teremos

$$V = - \frac{1}{4\pi^4} \int d\vec{q} d\vec{q}' \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{q^2} \frac{e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}}}{q'^2} \times \sum_{\vec{n}_1 \neq \vec{0}_1} \sum_{\vec{n}_2 \neq \vec{0}_2} \left[\frac{F_{\vec{n}_1}^*(-\vec{q}) F_{\vec{n}_1}(\vec{q}') F_{\vec{n}_2}^*(\vec{q}) F_{\vec{n}_2}(-\vec{q}')}{\epsilon_{\vec{n}_1} - \epsilon_{\vec{n}_1} + \epsilon_{\vec{n}_2} - \epsilon_{\vec{0}_2} - i\eta} \right]. \quad (C-8)$$

Agora, usando nesta expressão a identidade {73}

$$\frac{1}{a+b} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \frac{ab}{(a^2 + u^2)(b^2 + u^2)} \quad (a > 0, b > 0) \quad (C-9)$$

e tomando

$$g_{\bar{n}_1, \bar{n}_2} = \int_0^\infty du \left[\frac{W_{\bar{n}_1}}{W_{\bar{n}_1}^2 + u^2} - \frac{W_{\bar{n}_2}}{W_{\bar{n}_2}^2 + u^2} \right] \quad (C-10)$$

(onde $W_{\bar{n}_j} = \epsilon_{\bar{n}_j} - \epsilon_{\bar{0}_j}$ é a energia de excitação), obtemos

$$V = -\frac{1}{2\pi^5} \left(d\vec{q} \, d\vec{q}' \, \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{q^2} - \frac{e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}}}{q'^2} \times \sum_{\bar{m}_1 \neq \bar{0}_1} \sum_{\bar{m}_2 \neq \bar{0}_2} \left[g_{\bar{n}_1, \bar{n}_2} F_{\bar{n}_1}^*(-\vec{q}) F_{\bar{n}_1}(\vec{q}') F_{\bar{n}_2}^*(\vec{q}) F_{\bar{n}_2}(-\vec{q}') \right] \right). \quad (C-11)$$

Por outro lado, de acordo com a Eq. (I-2)

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} = 4\pi \sum_{L'=0}^{\infty} i^{L'} j_{L'}(qR) \sum_{M'=-L'}^{L'} Y_{L',M'}^*(\hat{q}) Y_{L',M'}(\hat{R})$$

e

$$e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}} = 4\pi \sum_{L=0}^{\infty} i^L j_L(q'R) \sum_{M=-L}^L Y_{LM}(\hat{q}') Y_{LM}^*(\hat{R}).$$

Desse modo obtém-se a expressão

$$V(\vec{R}) = -\frac{8}{\pi^3} \sum_{\substack{L+L' \\ M, M' \\ L, L'}} i^{L+L'} Y_{L',M'}(\hat{R}) Y_{LM}^*(\hat{R}) \sum_{\bar{m}_1, \bar{m}_2} g_{\bar{n}_1, \bar{n}_2} \times \left[\left(d\vec{q} Y_{L',M'}^*(\hat{q}) \frac{1}{q^2} j_{L'}(qR) F_{\bar{n}_1}^*(-\vec{q}) F_{\bar{n}_2}^*(\vec{q}) \times \right. \right. \quad (C-12)$$

$$\times \int d\vec{q}' Y_{LM}(\hat{q}') \frac{1}{q'^2} j_L(q'R) F_{\vec{n}_1}(\vec{q}') F_{\vec{n}_2}(-\vec{q}') \Bigg] ,$$

que se aplica a um par de sistemas de camadas fechadas em seus respectivos estados fundamentais, separados por uma distância R tal que o recobrimento entre suas nuvens de cargas elétricas seja desprezível.

Por outro lado, como a expressão (C-7) pode ser escrita na forma (B-2) a função $F_{\vec{n}_j}(\vec{q})$ é a *amplitude de Born* referente a um processo em que o j -ésimo alvo (átomo ou molécula) é levado do estado fundamental $\psi_{\vec{0}_j}$ ao estado excitado $\psi_{\vec{n}_j}$.

Na situação particular tratada por Jacobi-Csanak (interação átomo-átomo), pode-se usar um sistema de coordenadas esféricas com eixo polar orientado como na Fig. C-1



F I G U R A C-1

e escrever a fatoração (I-5) da amplitude de Born na forma simplificada

$$F_{\vec{n}}(\vec{q}) = F_{n\ell}(q) Y_{\ell m}^*(\hat{q}) , \quad (C-13)$$

que, introduzida em (C-12), fornece

$$V^{(A,A)}(R) = - \frac{2}{\pi^4} \sum_{L,L'}^{L+L'} \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \sum_{\substack{m_1, \ell_1, m_1 \\ m_2, \ell_2, m_2}}^{L_1+L_2} (-1)^{L_1+L_2} g_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \times \quad (C-14)$$

$$\int_{m_1, \ell_1, m_2, \ell_2}^{(L, L')} (R) \times \int d\hat{q} Y_{\ell_1 m_1} Y_{\ell_2 m_2} Y_{L' 0}^* \int d\hat{q}' Y_{\ell_1 m_1}^* Y_{\ell_2 m_2}^* Y_{L' 0}$$

onde

$$\int_{m_1, \ell_1, m_2, \ell_2}^{(L, L')} (R) = \int dq' j_L(q'R) F_{n_1 \ell_1}(q') F_{n_2 \ell_2}(q') \int dq j_L(qR) F_{n_1 \ell_1}^*(q) F_{n_2 \ell_2}^*(q). \quad (C-15)$$

Por outro lado, como {27}

$$\int d\hat{q} Y_{j_1 m_1}(\hat{q}) Y_{j_2 m_2}(\hat{q}) Y_{jm}^*(\hat{q}) = \sqrt{\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)}{4\pi(2j+1)}} (j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) (j_1 j_2 j; 000) \quad (C-16)$$

e

$$\sum_{m_1, m_2} (j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) (j_1 j_2 j'; m_1 m_2 m') = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (C-17)$$

onde $(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$ são coeficientes de Clebsch-Gordon, segue-se que

$$\int_{m_1, \ell_1, m_2, \ell_2}^{(A, A)} (R) = -\frac{1}{2\pi^5} \sum_L \left[(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)(\ell_1 \ell_2 L; 000)^2 \times \right. \quad (C-18)$$

$$\left. \sum_{m_1, m_2} \varepsilon_{n_1 \ell_1, n_2 \ell_2} \int_{m_1, \ell_1, m_2, \ell_2}^{(L, L)} (R) \right]$$

Esta é a expressão final do trabalho de Jacobi-Csanak

{8}.

A P Ê N D I C E D

INTEGRAIS $Z_{mn}^{rs}(R; \alpha_1, \alpha_2)$

Para ilustrar a técnica analítica que usamos no cálculo das integrais Z_{mn}^{rs} definidas no Cap. II, tomemos

$$Z_{33}^{02}(R; \alpha_1, \alpha_2) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \, j_0(qR) \frac{q^2}{(q^2 + \alpha_1^2)^3 (q^2 + \alpha_2^2)^3} . \quad (D-1)$$

Como $j_0(qR) = \frac{\text{sen}(qR)}{qR}$

$$Z_{33}^{02}(R; \alpha_1, \alpha_2) = - \frac{1}{R} \frac{dI(R)}{dR} \quad (D-2)$$

com
$$I(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq \frac{\cos(qR)}{(q^2 + \alpha_1^2)^3 (q^2 + \alpha_2^2)^3} \quad (D-3)$$

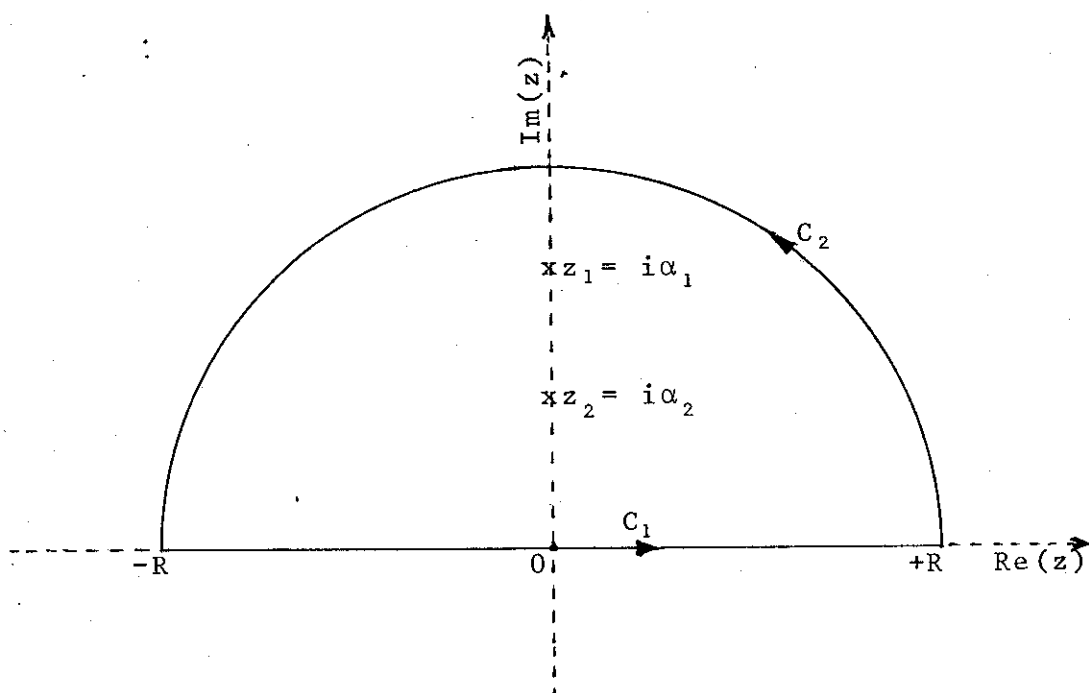
Em (D-3) o integrando é uma função par; então

$$\begin{aligned} I(R) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{\cos(qR)}{(q^2 + \alpha_1^2)^3 (q^2 + \alpha_2^2)^3} = \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{e^{iqR}}{(q^2 + \alpha_1^2)^3 (q^2 + \alpha_2^2)^3} + \right. \\ &\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{e^{-iqR}}{(q^2 + \alpha_1^2)^3 (q^2 + \alpha_2^2)^3} \right] = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dq \frac{e^{iqR}}{(q^2 + \alpha_1^2)^3 (q^2 + \alpha_2^2)^3} . \end{aligned} \quad (D-4)$$

A integral (D-4) pode ser calculada com o auxílio do teorema dos resíduos. Para isso, vamos definir a função $f(z)$ de uma variável complexa z como se segue.

$$f(z) = \frac{e^{iRz}}{(z^2 + \alpha_1^2)^3 (z^2 + \alpha_2^2)^3} = \frac{e^{iRz}}{(z - i\alpha_1)^3 (z + i\alpha_1)^3 (z - i\alpha_2)^3 (z + i\alpha_2)^3} \quad (D-5)$$

e usar o contorno mostrado na Fig. D-1.



F I G U R A D-1

CONTORNO A SER USADO NO CÁLCULO DA INTEGRAL (D-4)

De acordo com o referido teorema

$$\oint f(z) dz = \int_{-R}^R f(q) dq + \int_{C_2} f(z) dz = 2\pi i (R_1 + R_2), \quad (D-6)$$

onde R_1 e R_2 são os resíduos dos polos de $f(z)$ que jazem dentro do contorno de integração (ver Fig. D-1). Sabe-se que esses resíduos são dados por

$$R_k = \frac{1}{(m-1)!} \frac{d^{m-1}}{dz^{m-1}} \left[(z - z_k)^m f(z) \right]_{z=z_k}, \quad (k = 1, 2) \quad (D-7)$$

onde $\underline{m}$ é a ordem do polo. No limite em que $R \rightarrow \infty$, $\int_{C_2} f(z) dz \rightarrow 0$.

$$\text{Então} \quad I(R) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(q) dq = 2i R_1 + 2i R_2. \quad (D-8)$$

De (D-5) e (D-7) segue-se (para $m = 3$) que

$$2i R_1 = -e^{-\alpha_1 R} \left[\frac{R^2}{8 \alpha_1^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{3R}{8 \alpha_1^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{3R}{2 \alpha_1^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \right. \\ \left. + \frac{3}{8 \alpha_1^5 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{3}{2 \alpha_1^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{6}{\alpha_1 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} \right]$$

e

$$2i R_2 = -e^{-\alpha_2 R} \left[-\frac{R^2}{8 \alpha_2^5 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} - \frac{3R}{8 \alpha_2^4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} + \frac{3R}{2 \alpha_2^2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \right. \\ \left. - \frac{3}{8 \alpha_2^5 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^3} + \frac{3}{2 \alpha_2^3 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^4} - \frac{6}{\alpha_2 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2)^5} \right].$$

Levando estes dois resultados em (D-8) e efetuando as operações indicadas em (D-2), obtêm-se a Eq. (II-29).

Este método é também de fundamental importância na reprodução das expressões (II-30) - (II-37); ou melhor, para calcular qualquer integral da forma

$$Z_{mn}^{rs}(R; \alpha_1, \alpha_2) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dq j_r(qr) \frac{q^s}{(q^2 + \alpha_1^2)^m (q^2 + \alpha_2^2)^n}. \quad (D-9)$$

A P Ê N D I C E E

A FUNÇÃO DE GREEN $G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X')$

Das equações (III-21) e (III-13) segue-se que

$$G(\vec{r}X, \vec{r}'X') = (E_{ok} - \mathcal{H})^{-1} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(X - X') = \sum_n g_n \quad (E-1)$$

com

$$g_n = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{\psi_n(X) \psi_n^*(X') e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{E_{ok} - E_{nq}} d\vec{q}.$$

Ou, lembrando que

$$E_{ok} = E_{nk_n},$$

$$g_n = -\frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} \psi_n(X) \psi_n^*(X') \int \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{q^2 - k_n^2} d\vec{q} = -\frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} \psi_n(X) \psi_n^*(X') h_n, \quad (E-2)$$

$$\text{onde } h_n = \int \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{q^2 - k_n^2} d\vec{q}. \quad (E-3)$$

Para calcular esta integral é conveniente tomar

$\vec{R} \equiv \vec{r} - \vec{r}'$ e escolher um sistema de coordenadas como mostrado na Fig. E-1

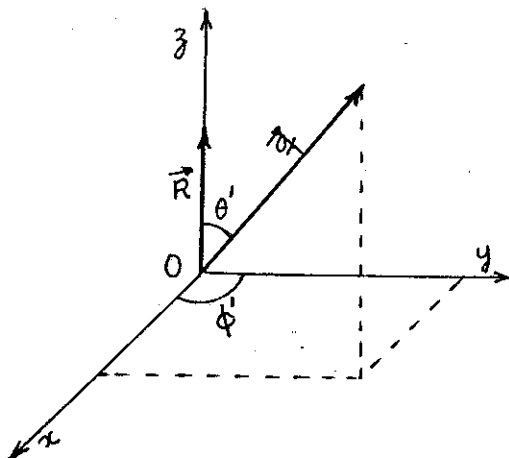


Fig. E-1. ILUSTRAÇÃO DOS VETORES $\vec{R}$ e $\vec{q}$ DO TEXTO.

Então, teremos

$$h_n = \int_0^{\infty} dq \, q^2 \int_0^{\pi} d\theta' \, \sin\theta' \int_0^{2\pi} d\phi' \, \frac{\exp(iqR \cos \theta')}{q^2 - k_n^2} ;$$

ou, após realizar as integrações angulares:

$$h_n = \frac{2\pi}{R} \int_{-\infty}^{\infty} dq \, \frac{q \sin(qR)}{q^2 - k_n^2} , \quad (E-4)$$

onde usamos o fato de que o integrando é uma função par de q para estender a integral em q de $-\infty$ a $+\infty$.

A análise da equação (E-4), por meio da integração de contorno no plano-complexo- q , mostra que a única maneira de definir a função de Green

$$G(X, X'; R) = - \frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} \sum_n \psi_n(X) \psi_n^*(X') h_n(R)$$

de tal modo que ela comporte exatamente como uma onda emergente, para grandes valores de R (ou de r), é tomar

$$G^{(+)}(X, X'; R) = - \frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} \sum_n \psi_n(X) \psi_n^*(X') h_n^{(+)}(R) \quad (E-5)$$

com

$$h_n^{(+)}(R) = \frac{2\pi}{R} \oint_C \frac{q \sin(qR)}{q^2 - k_n^2} dq , \quad (E-6)$$

onde C é o contorno de integração mostrado na Fig. E-2. Então, lembrando que

$$\text{sen}(qR) = \frac{e^{iqR} - e^{-iqR}}{2i},$$

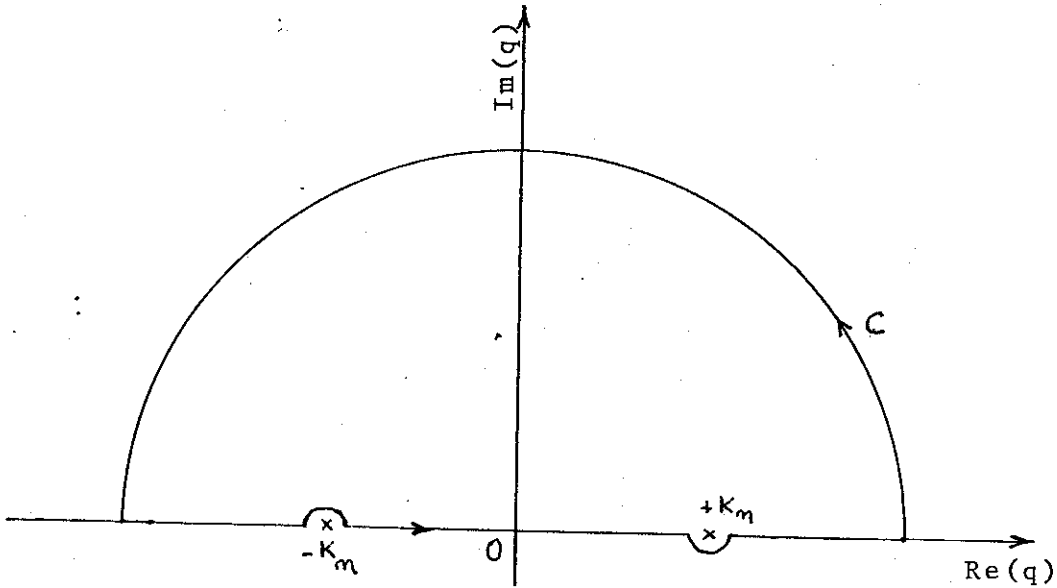


Fig. E-2

Contorno de integração para o cálculo da integral $h_n^{(+)}(R)$

a aplicação do teorema de Cauchy a este contorno C fornece:

$$h_n^{(+)}(R) = 2\pi^2 \frac{e^{ik_n R}}{R}.$$

Levando este resultado em (E-5) e voltando às variáveis $\vec{r}$ e $\vec{r}'$, teremos, finalmente:

$$G^{(+)}(\vec{r}X, \vec{r}'X') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_n \psi_n(X) \psi_n^*(X') \frac{e^{ik_n |\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|}. \quad (E-7)$$

Para valores suficientemente grandes de r , $k_n |\vec{r}-\vec{r}'| \rightarrow (k_n r - \vec{k}_n \cdot \vec{r}')$, onde $\vec{k}_n$ é paralelo a $\vec{r}$ (ver Fig. III-2). Desse modo, para valores suficientemente grandes de r , a função de Green $G^{(+)}$ toma a forma

$$G^{(+)}(\vec{r}_X, \vec{r}'_X) = - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_n \psi_n(X) \psi_n^*(X') e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}'} \frac{e^{ik_n r}}{r}, \quad (E-8)$$

onde a somatória refere-se a todos os estados do alvo.

Por outro lado, para melhor adaptação ao estudo da segunda aproximação de Born, vamos reformular a integração indicada em (E.6). Em vez de deformar a trajetória de modo a evitar os polos em $q = \pm k_n$ (ver Fig. E-2), vamos mantê-la sobre o eixo real e deslocar ligeiramente os polos, como mostrado na Fig. E-3. Isto é, o polo $q = k_n$,

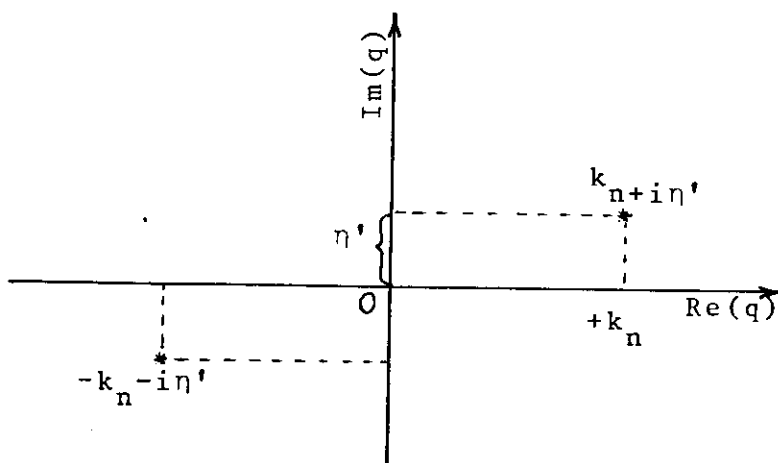


FIGURA E-3

Deslocamento dos polos no plano -q

após receber pequena parte imaginária positiva η' , afasta-se do eixo real para o interior do primeiro quadrante do plano- q , atingindo a posição $k_n + i\eta'$. E o polo $q = -k_n$, recebendo uma parte imaginária ($-\eta'$), move-se para a posição $-k_n - i\eta'$ do terceiro quadrante. Resumindo, os polos estarão agora localizados em

$$q = \pm(k_n + i\eta') , \quad (\eta' \rightarrow 0^+)$$

onde o símbolo 0^+ significa que η' tende para zero assumindo apenas valores positivos. Por outro lado, como η' é um infinitésimo, podemos usar a aproximação

$$q^2 = k_n^2 + i\eta, \quad (\eta \rightarrow 0^+) \quad (E-9)$$

com $\eta = 2q\eta'$. Desse modo, a função de Green $G^{(+)}$ atinge a forma desejada:

$$G^{(+)}(rX, r'X') = + \frac{m}{4\pi^3 \hbar^2} \sum_n \psi_n(X) \psi_n^*(X') \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left(\frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{k_n^2 - q^2 + i\eta} \right) d\vec{q}. \quad (E-10)$$

REFERÊNCIAS

- {1} Gy. Csanak e H.S. Taylor, Phys. Rev. A 6, 1843 (1972)
- {2} M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971)
- {3} L.A. Burkova e V.I. Ochkur, Sov. Phys. JETP 49, 38 (1979)
- {4}: H. Bethe, Ann. Physik 5, 325 (1930)
- {5} E.N. Lassetre, J. Chem. Phys. 43, 4479 (1965)
- {6} L. Vriens, Phys. Rev. 160, 100 (1967)
- {7} E.N. Lassetre, J. Chem. Phys. 57, 4357 (1972)
- {8} N. Jacobi e Gy. Csanak, Chem. Phys. Letters 30, 367 (1975)
- {9} José Carlos Antonio, Tese de Mestrado (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, (1981))
- {10} A.I.M. Rae, Molecular Physics 29, 467 (1975)
- {11} C.H. Chem., P.N. Siska e Y.T. Lee, J. Chem. Phys. 59, 601 (1973)
- {12} J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss e R.B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" Willey New York, 1954)
- {13} K.T. Tang e J.P. Toennies, J. Chem. Phys. 66, 1496 (1977)
- {14} K.T. Tang, J.M. Norbeck e P.R. Certain, J. Chem. Phys. 64, 3063 (1976)
- {15} K.T. Tang e J.P. Toennies, J. Chem. Phys. 68, 5501 (1978)
- {16} W. Meyer, Chem. Phys. 17, 27 (1976)
- {17} G.A. Victor e A. Dalgarno, J. Chem. Phys. 53, 1316 (1970)
- {18} R. Boehm e R. Yaris, J. Chem. Phys. 55, 2620 (1971)
- {19} H.C. Longuet - Higgins, Proc. Roy. Soc. A 235 537 (1956)
- {20} R. Wcweeny, Proc. Roy. Soc. A 253, 242 (1959)
- {21} G.A. Victor, A. Dalgarno e A.J. Taylor, J. Phys. B 1,

13 (1968)

- {22} C.D.H. Chisholm, "Group Theoretical Techniques in Quantum Chemistry" (Academic Press, 1976)
- {23} A. Messiah, "Quantum Mechanics" (North Holland Publishing Company); Apêndice C
- {24} Tabela construída por Fernando Jorge da Paixão Filho, IFGW - UNICAMP (Não publicada)
- {25} Tabela devida a Rotemberg e outros (MIT Press, 1959)
- {26} G.A. Victor e A. Dalgarno, J. Chem. Phys. 50, 2535 (1969)
- {27} M.E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum" (John Wiley & Sons, Inc., 1957)
- {28} I.S. Gradshteyn e I.M. Ryzhik, "Table of Integrals, Series and Products" (Academic Press. Inc. (1980))
- {29} R.H. Dalitz, Proc. R. Soc. A 206, 509 (1951)
- {30} R. Lewis Jr., Phys. Rev. 102, 537 (1956)
- {31} A.R. Holt e B.L. Moiseiwitsch, J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.) 1 (2), 36 (1968)
- {32} A.R.Holt, J.Hunt e B.L. Moiseiwitsh, J. Phys. B (Atom. Molec. Phys.) 4 1318 (1971)
- {33} B.H. Bransden e M.R.C. McDowell, PHYSICS REPORTS (Review Section of Physics Letters) 46 (7), 249 (1978)
North - Holland Publishing Company
- {34} C.J. Joachain e K.H. Winters, J. Phys. B 10, L727 (1977)
- {35} B.D. Buckley e H.R.J. Walters, J. Phys. B 8, 1693 (1975)
- {36} L.A. Burkova e V.I. Ochkur, Sov. Phys. JETP, 49, 38 (1979)
- {37} L. Vriens, J.A. Simpson e S.R. Mielczarek, Phys. Rev. 165, 7 (1968)
- {38} H. Suzuki e T. Takayanagi, "Proc. 8th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions" (Belgrade:

Institute of Physics) Abstracts pp. 286-7

- {39} G.B. Crooks, R.D. Dubois, D.E. Golden e M.E. Rudd, Phys. Rev. Lett. 29, 327 (1972)
- {40} C.B. Opal e E.C. Beaty, J. Phys. B5, 627 (1972)
- {41} R.D. Cown e K.L. Andrew, J. Opt. Soc. Am. 55, 502 (1965)
- {42} C. Froese - Fischer, Comp. Phys. Comm. 14, 155 (1978)
- {43} Luiz E. Machado (Tese de doutoramento), Instituto de Física e Química de São Carlos, USP (1981)
- {44} Luiz E. Machado, Emerson P. Leal e Gy. Csanak, Physical Review A 29, 1811 (1984)
- {45} V.V. Balashov, I.V. Kozhevnikov e A.I. Magunov, J.Phys. B 14, 2059 (1981)
- {46} D.F. Register, S. Trajmar, G. Steffensen e D.C. Cartwright, Physical Review A 29, 1793 (1984)
- {47} N. Mott e H. Massey, "The Theory of Atomic Collisions" (Oxford Press, Third Edition (1965))
- {48} C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory" (North - Holland Publishing Company (1975))
- {49} S.J. Czyzak, "Atomic Proces. With Special Applications to Gaseous Nebulae". Edited by B.M. Middlehurst and L. H. Allen (University of Chicago Press, Chicago, p. 403 (1968)
- {50} U. Fano e J. Macek, Rev. Mod. Phys. 45, 533 (1973)
- {51} D.H. Madison e W.N. Shelton, Phys. Rev. A7 , 499 (1973)
- {52} Gy. Csanak, H.S. Taylor e R. Yaris, Phys. Rev. A3, 1322 (1971)
- {53} A.S. Davydov, "Quantum Mechanics" (Pergamon Press, Cap.XI) (1966)
- {54} A.M. Ermolaev e H.R.J. Walters, J. Phys. B 12, L 779 (1979)
- {55} H.S.W. Massey e C.B.O. Mohr, Proc. R. Soc. A 146, 880

(1934)

- {56} A.E. Kingston, B.L. Moiseiwitsch e B.G. Skinner, Proc. R. Soc. A 258, 237 (1960)
- {57} B.D. Buckley e H.R.J. Walters, J. Phys. B, 1380 (1974)
- {58} R.D. Cowan - J. Opt. Soc. Am. 58, 808 (1968) e 58, 924 (1968)
- {59} C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ. N° 467 (U.S. GPO, Washington, P.C., 1952)
- {60} F.W. Byron Jr. e L.J. Latour Jr., Physical Review A 13, 649 (1976)
- {61} T.N.L. Patrerson, Maths. Comp. 22, 847 (1968)
- {62} F.W. Byron Jr. e C.J. Joachain, Phys. Rev. 146, 1 (1966)
- {63} John Z. Terebey, J. Phys. B 7, 460 (1974)
- {64} M.R. Flannery e J.K. McCann, J. Phys. B 8 1716 (1975)
- {65} T. Scott, Tese, Londres (1976)
- {66} M. Eminyan, K.B. MacAdam, J. Slevin e H. Kleinpoppen; J. Phys. B 7, 1519 (1974)
- {67} C.J. Joachain e R. Vanderpoorten, J. Phys. B 7, L528 (1974)
- {68} D.H. Madison e K.H. Winters, J. Phys. B 16, 4437 (1973)
- {69} Gilda D. Meneses, Nely Padial e Gy. Csanak; J. Phys. B 11, L 237 - 42 (1978)
- {70} N.C. Steph e D.E. Golden - Phys. Rev. A 21, 759 (1980); Phys. Rev. A 21, 1848 (1980)
- {71} A.R.P. Rau e U. Fano, Phys. Rev. 162 , 68 (1967)
- {72} Gy. Csanak, H.S. Taylor e R. Yaris, Adv. At. Mol. Phys. 7, 287 (1971)
- {73} H.B.G. Casimir e D. Polder, Phys. Rev. 73, 360 (1948).