UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÔBRE O PERFIL DE COMPTON
DO ÁTOMO DE HÉLIO

FERNANDO REI ORNELLAS
Dissertação de Mestrado
Orientador: Prof.Dr. Hsiao Sze Kiang

São Paulo
1976

Aos meus pais,

Roberto e Isabel,
por terem me proporcionado
a oportunidade de estudar.

À Emilia,

por ter compreendido
os meus sonhos, e

ao Frederico,

pelo impulso novo dado
em minha vida

Expresso os meus agradecimentos

ao Prof.Dr.H.S.Kiang pela orientação recebida,

ao Prof.Dr.P.Senise pelo apoio e confiança depositada,

ao Prof.Dr.J.R.Leite, do Instituto de Física da USP, pelas discussões e valiosas sugestões,

ao Prof.Dr.N.Bernardes pelas sugestões e atenção prestadas,

ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas Bolsas de Estudos ofertadas,

ao Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico (BNDE) pelo apoio financeiro prestado,

aos colegas, amigos, funcionários e professores deste Instituto que me incentivaram em meu campo de estudo e finalmente,

à Biblioteca do Conjunto das Químicas da USP pela composição gráfica deste trabalho.

ÍNDICE

	pág.
APRESENTAÇÃO	1
I - INTRODUÇÃO	3
1 - O Espalhamento Compton	3
2 - O Perfil de Compton e Função de Onda no Espaço de momentum	4
3 - Considerações Gerais	6
II - PERFIL DE COMPTON	8
1 - A Intensidade de Raios-X Espalhados por N elé - trons	8
2 - A Intensidade de Raios-X Espalhados por 1 elé - tron	10
3 - A Expressão para o Perfil de Compton	11
4 - A Distribuição Radial de Momentum	14
III - A FUNÇÃO DE ONDA	16
1 - A Função de Onda com Correlação Radial e Angu - lar	18
2 - Os Coeficientes da Função de Onda e do Produto $\psi^*\psi$	19
IV - O CÁLCULO DO PERFIL DE COMPTON, UM EXEMPLO	31
V - RESULTADOS	38
VI - DISCUSSÕES	43
VII - CONCLUSÕES	49
RESUMO	50
ABSTRACT	51
APENDICE A	52
REFERÊNCIAS	54

APRESENTAÇÃO

"Não devemos discutir no
intuito de glorificar no
mes e teorias, mas sô de
aprender"

Galileu Galilei

Este trabalho se refere a estudos que realizamos sô
bre o perfil de Compton e distribuição de momentum no âtomos
de hélio, focalizando principalmente as discrepâncias que sur
gem quando são comparados os cálculos teóricos com os resultata
dos experimentais. Apesar de ser o âtomos de hélio um sistema
relativamente simples, o ponto aqui enfatizado passou desperce
bido de pesquisadores do campo e o consideramos extremamente
relevante, pois a sua negligência poderá levar muitos a te
cerem considerações errôneas sôbre a comparação de dados expe
rimentais e cálculos teóricos relativos ao perfil de Compton.
Assim, além de novos cálculos e da tentativa de explicação
das discrepâncias observadas esperamos, principalmente, que
esse nosso esforço, cujos resultados são aqui expressos, possa
servir como um alerta em futuros estudos sôbre esse assunto.

Notamos ainda, que a motivação deste trabalho se de
ve à International Union of Crystallography, comissão específi

al sôbre densidade de carga e densidade de momentum que estabeleceu um projeto sôbre exatidão de funções de onda e se dirigindo aos teóricos sugeriu a estes que calculassem distribuições de momentum e perfis de Compton para diversos sistemas.

I - INTRODUÇÃO

O crescente interesse em estudos de Espalhamento Compton¹, motivados principalmente pelas informações que pode fornecer a respeito da distribuição de momentum do elétron em um átomo ou molécula, ou mesmo como um teste para a qualidade das funções de onda empregadas nos cálculos tem se tornado o assunto de recentes pesquisas.

1 - O Espalhamento Compton

No processo de colisão de raios-X com elétrons sabemos que devido à transferência de momentum e energia da radiação eletromagnética ao elétron, há um aumento no comprimento de onda da radiação espalhada. Este efeito, cuja descoberta e primeira explicação são atribuídas a Compton remonta ao ano de 1922. No caso especial de um elétron em um estado estacionário, o efeito Compton, como assim ficou sendo chamado, nos permite obter a familiar expressão para o aumento no comprimento de onda da radiação.

$$\lambda_1 - \lambda_0 = \frac{2h}{mc} \sin^2 \phi/2$$

onde, λ_1 e λ_0 são respectivamente os comprimentos de onda das radiações espalhada e incidente, h a constante de Planck, m a massa do elétron, c a velocidade da luz e ϕ o ângulo de espalhamento. A expressão $\frac{h}{mc} = 0.02426 \text{ \AA}$ é conhecida como o comprimento de onda de Compton do elétron. Entretanto, se levarmos em consideração o fato de que o elétron se encontra em movimento, haverá um alargamento da linha acima.

Observamos que nesse tratamento, apesar de o elétron e a radiação serem tratados como dois corpos em colisão, chamaremos tal aproximação de semi-clássica, pelo fato de nas equações de conservação ter aparecido a constante de Planck, que é característica de fenômenos quânticos. Notamos ainda que a condição de Compton deve ser satisfeita, ou seja $\lambda_0 \ll r_0$, onde r_0 é o parâmetro de impacto.

2 - Perfil de Compton e Função de Onda no Espaço de Momentum

Seja a interação representada na Figura 1.

Figura 1

Do par de equações de conservação

$$\text{momentum : } \hbar \vec{k}_1 - \hbar \vec{k}_0 = \vec{p}_0 - \vec{p}_1$$

$$\text{energia : } \hbar c k_1 - \hbar c k_0 = \frac{1}{2m} (\vec{p}_0^2 - \vec{p}_1^2)$$

e definindo o vetor de espalhamento $\vec{S} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$ e assumindo que $|\vec{S}| \gg |\vec{k}_0| - |\vec{k}_1|$, obtemos a expressão

$$\lambda_1 - \lambda_0 = \frac{2h}{mc} \sin^2 \phi/2 - \frac{2\lambda_0 \sin \phi/2}{mc} p_z$$

Nessa expressão observamos que o alargamento no comprimento de onda da radiação espalhada é proporcional à projeção do momento do elétron na direção do eixo z de coordenadas. Na Figura 2 apresentamos uma representação esquemática do perfil de linha que se observa em experiências típicas de colisões ilustradas acima.

Figura 2

Esse perfil é comumente chamado de perfil de Compton (Compton profile). Note-se que num ponto qualquer do perfil, para uma dada componente p_z , a intensidade será proporcional à probabilidade de se observar aquela componente do momentum, e essa probabilidade é dependente da função distribuição de probabilidade, que por conveniência é expressa em termos da função de onda no espaço de momentum.

3 - Considerações Gerais

Dessas considerações iniciais observamos portanto, que o cálculo do perfil de Compton tem ligação íntima com a função de onda no espaço de momentum do sistema com o qual a radiação irá colidir, e duas formas alternativas existem para se obter essa função. A primeira é escrever a equação de Schrödinger na representação de momentum²⁻⁵ e resolvê-la para o sistema desejado. Esse procedimento mostrou-se muito difícil e somente soluções para sistemas muito simples foram obtidas. A segunda alternativa é baseada no fato de as representações de coordenada e momentum serem equivalentes, isto é, o estado de um sistema quântico pode ser descrito tanto por funções escritas numa ou noutra representação, sendo elas entre si relacionadas por uma transformação unitária⁶. Este tem sido e é procedimento aqui adotado, visto que muitas funções de onda relativamente boas são disponíveis hoje em dia.

Antes porém de detalharmos o estudo por nós realizado convém salientar o relativo interesse atual em cálculos sô-

bre espalhamento de Compton.

Primeiramente, como para o cálculo do perfil de Compton empregamos funções de onda, as comparações de dados teóricos e experimentais nos fornecem mais elementos para julgarmos a qualidade de uma função de onda. Essa comparação tem sido extremamente valiosa principalmente nos estudos com metais e sólidos cristalinos.^{1a} Além disso, como será abordado posteriormente, o perfil de Compton é bastante sensível aos elétrons mais fracamente ligados^{1b}, por exemplo, os elétrons livres nos metais ou os elétrons de valência, daí o interesse nessas pesquisas, pois de considerações sobre distribuição de momentum e de energia cinética novas luzes poderão ser lançadas na elucidação do que seja uma ligação química. As revisões de Copper^{1a} e Epstein^{1b} dão boas informações sobre as potencialidades de tais estudos.

Até agora procuramos, em linhas gerais, mostrar o que se entende por perfil de Compton e sua correlação com funções de onda no espaço de momentum. A seguir desenvolveremos de uma forma mais rigorosa a teoria do perfil de Compton, assim como teceremos considerações sobre as funções de onda empregadas, para depois nos determos mais demoradamente na apresentação e análise de nossos cálculos realizados para o átomo de hélio e as conclusões deles provenientes.

A menos que seja explicitamente indicado, trabalharemos com unidades atômicas de Hartree ou seja, a unidade de massa é a massa do elétron, a unidade de carga é a carga do elétron, $\hbar = 1$, a unidade de distância é o raio de Bohr e a unidade de energia é o Hartree ou 27.2 eV.

II - PERFIL DE COMPTON

A primeira explicação quantitativa do perfil de Compton foi dada por DuMond⁷ em 1929 em termos de efeito Doppler e em 1965 Kilby⁸ obteve o resultado de DuMond de uma forma quanto-mecânica. Em sua abordagem ao problema Kilby fez uso da chamada aproximação impulso⁹ — as energias de ligação dos elétrons são assumidas como pequenas quando comparadas com a transferência de energia do fóton — e dentro dessa aproximação o perfil de Compton é dado por

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{(q)}^{\infty} p^{-1} I(p) dp \quad (1)$$

Na equação (1) $I(p)dp$ é a probabilidade de se achar o elétron entre p e $p+dp$ e q , algumas vezes chamado de comprimento de onda reduzido é dado por

$$q = \frac{mc\{\lambda_1 - \lambda_0 - (2h \sin^2 \phi / 2) / mc\}}{2\lambda_0 \sin \phi / 2}$$

1 - A Intensidade de raios-X espalhados por N-elétrons

Procuraremos agora desenvolver um dos métodos pelo qual podemos obter a expressão acima.

Essencialmente, para o cálculo da intensidade de raios-X espalhados por um sistema de N-elétrons o procedimento mais simples é considerar a radiação incidente como uma perturbação no campo produzido pelos elétrons e núcleos; com a função de onda perturbada a densidade de corrente perturbada é obtida e desta a intensidade. Uma boa apresentação deste assunto é achada em James¹⁰. Este procedimento foi desenvolvido por Waller e em um de seus artigos¹¹ ele mostra que sob certas condições a intensidade da radiação espalhada na direção $\hat{s}_1$ de um sistema de elétrons inicialmente no estado ψ_n e deixados no estado ψ_m é dado por

$$I_{nm} = I_{c1} \left(\frac{\nu_1}{\nu_0} \right)^2 |D_{nm}|^2 \quad (2)$$

onde, I_{c1} é a intensidade da radiação espalhada calculada segundo a fórmula clássica dada por J.J.Thomson; ν_1 e ν_0 são as frequências das radiações espalhadas e incidente respectivamente, e

$$D_{nm} = \int d\vec{x} \psi_n^*(\vec{x}) \psi_m(\vec{x}) \sum_{j=1}^N \exp \left\{ \frac{2\pi i}{c} (\nu_1 \hat{s}_1 - \nu_0 \hat{s}_0) \cdot \vec{r}_j \right\} \quad (3)$$

onde, $\hat{s}_1$ e $\hat{s}_0$ são vetores unitários nas direções das radiações espalhada e incidente respectivamente; os ψ_j são funções de onda normalizadas das coordenadas espaciais e de spin dos N elétrons.

Assumindo $\nu_1 \approx \nu_0$, isto é, que a perda de energia pelo fóton é pequena e pondo

$$\vec{k} = \frac{2\pi\nu_0}{c} (\hat{s}_1 - \hat{s}_0)$$

então, a equação (2) pode ser reescrita como

$$\frac{I_{nm}}{I_{el}} = \mathcal{J}_{nm} = \left| \int d\vec{x} \psi_n^*(\vec{x}) \psi_m(\vec{x}) \sum_{j=1}^N \exp i \vec{\kappa} \cdot \vec{r}_j \right|^2 \quad (4)$$

2 - A Intensidade de raios-X espalhados por 1 elétron

Tomaremos agora ψ_n como a função de onda do estado fundamental e aproximaremos ψ_m por uma onda plana

$$\psi_m \approx \Omega^{1/2} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}$$

normalizada segundo as condições periódicas de contorno, e multiplicada pela função de spin apropriada. Esta aproximação é justificada se a transferência de energia do fóton para o elétron é suficientemente grande quando comparada com sua energia de ligação. Isto é, o elétron após a colisão pode ser considerado como livre. Esta aproximação é normalmente referida como aproximação impulso. Assim, para um sistema com 1 elétron temos

$$\mathcal{J}_{\vec{k}} = \Omega^{-1} \left| \int d\vec{r} \psi(\vec{r}) \exp \{i(\vec{k} + \vec{\kappa}) \cdot \vec{r}\} \right|^2 \quad (5)$$

onde, $\psi(\vec{r})$ é a parte espacial da função de onda no estado fundamental.

3 - A Expressão para o perfil de Compton

Nosso objetivo agora é mostrar que sob certas condições podemos obter da equação (5) a equação (1) cuja forma atualmente empregada é devida a Duncanson e Coulson¹².

Reescrevendo a equação (5) numa forma mais conveniente temos

$$f_{\vec{k}} = \Omega^{-1} \iint \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \exp \{ i(\vec{k} + \vec{\kappa}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (6)$$

Fixando $\vec{k}$ e $\vec{\kappa}$ no sistema de laboratório e fazendo-se uma média sobre um conjunto de sistemas de espalhamento independentes e aleatoriamente orientados, o valor médio de $f_{\vec{k}}$, denotado por $\bar{f}_{\vec{k}}$, se torna

$$\bar{f}_{\vec{k}} = \Omega^{-1} \iint \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}') \frac{\sin(\frac{|\vec{k} + \vec{\kappa}| |\vec{r} - \vec{r}'|}{|\vec{k} + \vec{\kappa}| |\vec{r} - \vec{r}'|})}{|\vec{k} + \vec{\kappa}| |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' = \Omega^{-1} P(|\vec{k} + \vec{\kappa}|) \quad (7)$$

Visto que a energia de um fóton espalhado é independente da direção de $\vec{k}$, podemos então integrar em relação às coordenadas angulares de (7) obtendo

$$\bar{f}(k) dk = (2\pi)^{-3} \Omega k^2 dk \int \bar{f}_{\vec{k}} \sin \theta_{\vec{k}} d\theta_{\vec{k}} d\phi_{\vec{k}} \quad (8)$$

onde, $(2\pi)^{-3} \Omega$ é a densidade de estados no espaço dos k .

A equação (8) agora se torna

$$\bar{f}(k)dk = (2\pi)^{-3} k^2 dk \int P(|\vec{k}+\vec{\kappa}|) \sin\theta_{\vec{k}} d\theta_{\vec{k}} d\phi_{\vec{k}} \quad (9)$$

Escolhendo-se $\vec{\kappa}$ como eixo polar e fazendo-se a substituição $p = |\vec{k}+\vec{\kappa}|$, a equação (9) se reduz a

$$\bar{f}(k)dk = (2\pi)^{-2} \kappa^{-1} k dk \int_{|\vec{\kappa}-\vec{k}|}^{|\vec{\kappa}+\vec{k}|} P(p) p dp \quad (10)$$

A energia do elétron espalhado é $E = \frac{1}{2}k^2$, portanto $dE = kdk$ e a equação (10) pode ser reescrita como

$$\bar{f}(E)dE = (2\pi)^{-2} \kappa^{-1} dE \int_{|\kappa-\sqrt{2E}|}^{|\kappa+\sqrt{2E}|} P(p) p dp \quad (11)$$

Em (1) a intensidade da radiação espalhada é expressa como uma função de q , portanto nosso próximo passo é o expressar q como uma função de E .

Assumindo agora que a energia do elétron recuado é aproximadamente igual à energia perdida pelo fóton, $h(\nu_0 - \nu_1)$ e substituindo-se $\lambda_1 \lambda_0$ por λ_0^2 e usando-se as expressões

$$q = mc \frac{(\lambda_1 - \lambda_0 - (2h \sin^2 \phi/2)/mc)}{2 \lambda_0 \sin \phi/2}$$

$$E \approx h(\nu_0 - \nu_1) \approx \frac{hc}{\lambda_0^2} (\lambda_1 - \lambda_0)$$

$$\kappa = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \phi/2$$

a energia do elétron espalhado fica sendo dada por

$$E = \frac{1}{2} \kappa^2 (1 + 2\kappa^{-1}q) \quad (12)$$

As aproximações acima implicam que $\kappa^{-1}q \ll 1$. Agora ex pandindo o termo entre parênteses em (12) numa série binomial obtemos

$$\sqrt{2E} \approx \kappa + q, \quad |\kappa + \sqrt{2E}| = 2\kappa + q, \quad |\kappa - \sqrt{2E}| = |q|$$

tal que (11) pode ser colocada na seguinte forma

$$\bar{f}(q)dq = (2\pi)^{-2} dq \int \frac{2\kappa + q}{|q|} P(p) p dp \quad (13)$$

Agora, usando-se a relação

$$2\pi^2 I(p) = p^2 P(p)$$

onde $I(p)$ é dado pela equação (17) e dependente de $\chi(p)$, a fun ção de onda no espaço de momentum, segue-se que

$$\bar{f}(q)dq = \frac{1}{2} \int \frac{2\kappa + q}{|q|} p^{-1}(p) dp \quad (15)$$

A expressão (15) para ser igual à expressão (1) de- ve ter seu limite superior substituído por infinito. Esta substituição é justificada pelo seguinte raciocínio. Numa ex periência típica de espalhamento Compton com $\lambda_0 \approx 1\text{\AA}$, $\phi \approx 180^\circ$

e $\kappa = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \phi/2 = 6$ u.a., a transferência de energia é cerca de 20^{λ_0} u.a.. Considerando um átomo do tipo hidrogênio com uma energia de ligação de cerca de 4 u.a. e uma raiz quadrática média do momentum de cerca de 3 u.a. espera-se que $I(p)$ seja negligenciável além de $2\kappa \approx 12$ u.a.; assim isso implica que em (15) o limite superior seja substituído por infinito, reduzindo-se assim à forma desejada. Este método é essencialmente devido a Kilby⁸.

O uso de expressão

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{|q|}^{\infty} p^{-1} I(p) dp \quad (16)$$

é limitado a átomos leves e aos elétrons mais fracamente ligados em sistemas mais complexos. Para sistemas com mais de um elétron o perfil de Compton total é tomado como a soma dos perfis de Compton de cada elétron individualmente.

Uma apresentação mais rigorosa derivada de "primeiros princípios" é apresentada por Eisenberger e Platzman.⁹

4 - A Distribuição Radial de Momentum

O termo $I(p)$ que aparece em (16) é conhecido como a distribuição radial de momentum e quando expresso em coordenadas esféricas polares é dado por

$$I(p)dp = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} x^*(\vec{p}) x(\vec{p}) \sin \theta_{\vec{p}} d\theta_{\vec{p}} d\phi_{\vec{p}} p^2 dp \quad (17)$$

onde, $x(\vec{p})$ é a função de onda no espaço de momentum.

Frizamos anteriormente que o espaço de coordenadas e o espaço de momentum são equivalentes e que elementos nos dois espaços podem ser relacionados por uma transformação unitária, que neste caso é identificada como uma transformação de Fourier⁶. Portanto, se $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ é a função de onda no espaço de coordenadas, a correspondente função de onda no espaço de momentum será dada por

$$x(\vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_n) = (2\pi)^{-3n/2} \int \prod_{j=1}^n \exp(-i\vec{p}_j \cdot \vec{r}_j) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

III - A FUNÇÃO DE ONDA

Antes de descrevermos em detalhes as funções de onda aqui empregadas faremos algumas considerações gerais.

É de interesse para o estudioso das estruturas dos átomos e moléculas que as funções de onda empregadas possam lhe fornecer valores de energia o mais correto possível. Essa afirmação um tanto óbvia é feita para enfatizar o fato de que se a aproximação à função de onda exata não é muito boa, perguntas de interesse químico relacionadas à energia de ligação ou mesmo sobre potenciais de ionização ficam sem sentido, pois o erro na energia chega a superar os valores correspondentes a essas grandezas.

Dos métodos de cálculo de função de onda, o método do campo auto-consistente de Hartree-Fock¹³ (HF-SCF) tem sido tomado como um limite superior para cálculos mais exatos de energia.

Dado o hamiltoniano abaixo para um sistema atômico

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}$$

a diferença entre o auto-valor da equação $\hat{H}\psi = E\psi$ e o auto-valor obtido pelo método Hartree-Fock é chamada energia de correlação¹⁴. Os métodos mais exatos de obtenção de funções de

onda são referidos como métodos que incluem correlação. As funções de onda aqui empregadas¹⁵⁻¹⁷ são correlacionadas e de um tipo especial chamada superposição de configurações ou interação de configurações¹³. O método de obtenção dessas funções é um método de variação linear. A função de onda exata é aproximada por uma combinação linear de configurações, sendo cada configuração uma função apropriadamente anti-simetrizada construída como produtos de funções de onda de um elétron ou orbitais. Em nosso caso particular a função de onda contém um parâmetro não linear como um fator de escala.

No caso de um sistema como o átomo de hélio, a parte dependente de spin pode ser fatorada resultando com isso muitas simplificações nos cálculos. Em particular, para o estado fundamental (¹S) do átomo de hélio, a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) (\alpha_1 \beta_2 - \alpha_2 \beta_1) / \sqrt{2}$$

onde, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ deve ser simétrica nas coordenadas $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ para que seja satisfeito o princípio de exclusão de Pauli. Explicitamente, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é dada por

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = & \sum_{m,l} C_{mml} \Psi_{ml}(\vec{r}_1) \Psi_{ml}(\vec{r}_2) + \\ & + \sum_{m < n, l} C_{mnl} [\Psi_{ml}(\vec{r}_1) \Psi_{nl}(\vec{r}_2) + \Psi_{nl}(\vec{r}_1) \Psi_{ml}(\vec{r}_2)] / \sqrt{2} \end{aligned} \quad (1)$$

Na expressão (1) a parte radial de $\Psi(\vec{r})$ são funções normalizadas^{15,17} e representadas por polinômios de Laguerre

associados de ordem $(2l + 2)$ com um único expoente orbital e a parte angular é representada por harmônicos esféricos.

Em particular, a parte radial é dada por

$$\begin{aligned} \psi_{nl}(r) &= (2Z)^{3/2} \{(n + l + 1)!\}^{-3/2} \{(n - l - 1)!\}^{1/2} \times \\ &\times (2Zr)^l L_{n+l+1}^{2l+2}(2Zr) \exp(-Zr) \end{aligned} \quad (2)$$

1 - A Função de Onda com Correlação Radial e Angular

Quando na expansão da função de onda (1) l é tornado igual a zero, a função de onda resultante, agora dependente de r_1 e r_2 , é referida como uma função de onda com correlação radial. Na Tabela I reproduzimos dados de Shull e Löwdin¹⁷ referentes a funções de onda com correlação radial.

TABELA I - Energia do estado fundamental do átomo de hélio como uma função do fator de escala e do número de configurações radiais simétricas incluídas.

Número e tipo de configurações	Energia para $Z=1.6875$	Energia para $Z = 2,0$
6 $\langle 1s \rangle^2, \langle 1s, 2s \rangle \dots \langle 3s \rangle^2$	-2.877266	-2.878116
10 $\langle 1s \rangle^2 \dots \langle 4s \rangle^2$	-2.878368	-2.878597
15 $\langle 1s \rangle^2 \dots \langle 5s \rangle^2$	-2.878742	-2.878868
21 $\langle 1s \rangle^2 \dots \langle 6s \rangle^2$	-2.878871	-2.878939

Para efeito de comparação lembramos que a energia para o átomo de hélio calculada pelo método HF-SCF é igual a -2.8617u.a.

Quando l assume valores diferentes de zero dizemos que a função de onda inclui correlação angular. Nas funções de onda aqui empregadas os termos angulares introduzidos foram todos os possíveis até o número quântico principal $n=4$.

2 - Os Coeficientes da função de onda e do produto $\psi^*\psi$

Partindo-se da função de onda

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_k \bar{c}_{kk} \psi_k(1) \psi_k(2) + \sum_{k < l} \bar{c}_{kl} [\psi_k(1) \psi_l(2) + \psi_l(1) \psi_k(2)] / \sqrt{2}$$

com a condição de normalização

$$\sum_k |\bar{c}_{kk}|^2 + \sum_{k < l} |\bar{c}_{kl}|^2 = 1$$

e definindo-se os coeficientes

$$c_{kk} = \bar{c}_{kk} \quad , \quad c_{kl} = c_{lk} = 2^{-1/2} \bar{c}_{kl}$$

obtem-se a matriz densidade de primeira ordem^{17,18}

$$\gamma(\vec{X}_1' | \vec{X}_1) = (\alpha_1' \alpha_1 + \beta_1' \beta_1) \sum_{k,l} \psi_k^*(r_1') \psi_l(r_1) \gamma_{lk}$$

onde, $\gamma_{jk} = \sum_m C_{jm} C_{km}^*$, $\gamma = \psi\psi^+$

As considerações acima foram feitas visto que os coeficientes na literatura são apresentados sem a barra. Note-se que ao calcularmos a função distribuição de probabilidade estaremos trabalhando com os coeficientes γ_{kj} da matriz densidade de primeira ordem. Nas Tabelas¹⁹ que se seguem são apresentados os coeficientes C_{kj} da expansão da função, assim como os coeficientes γ_{kj} .

TABELA II - Coeficientes C_{kj} para a função de onda com 6 termos e $Z = 1.6875$

.9929438E+00	-.4252629E-01	.5579363E-01
	-.6442591E-01	-.3480297E-02
simétrica		-.6703731E-02

TABELA III - Coeficientes γ_{kj} para os coeficientes da Tabela II

.9908587E+00	-.3968060E-01	.5517392E-01
	.5971296E-02	-.2125144E-02
simétrica		.3169982E-02

TABELA IV - Coeficientes C_{kl} para a função de onda
com 6 termos e $Z = 2.0$

.963175E+00	-.177035E+00	.652030E+01
	-.326130E-01	-.219203E-03
simétrica		-.669200E-02

TABELA V - Coeficientes γ_{kl} para os coeficientes da
Tabela IV

.963299E+00	-.164757E+00	.624044E-01
	.324052E-01	-.115346E-01
simétrica		.429627E-02

TABELA VI - Coeficientes C_{kl} para a função de onda
com 10 termos e $Z = 1.6875$

.9941240E+00	-.3997389E-01	.4491054E-01	.1195737E-01
	-.6380435E-01	-.5738252E-02	.3058327E-02
		-.5288120E-02	-.1926664E-02
simétrica			-.3297097E-02

TABELA VII - Coeficientes γ_{kl} para os coeficientes da
Tabela VI

.9920403E+00	-.3740963E-01	.4461549E-01	.1163890E-01
	.5711188E-02	-.1404671E-02	-.6721451E-03
		.2081560E-02	.5360033E-03
simétrica			.1669149E-03

TABELA XII - Coeficientes C_{kl} para a função de onda com 15 termos e $Z = 2.2$

.9266572E+00	-.2462803E+00	.9671306E-01	-.2281627E-01	.5990420E-02
	.1019969E-02	-.7381261E-03	.4296570E-02	.1323277E-02
		-.4469667E-02	-.1114874E-02	.9392747E-03
			-.1440516E-02	-.4959039E-03
				-.1186596E-02
simétrica				

TABELA XIII - Coeficientes γ_{kl} para os coeficientes da Tabela XII

.9292575E+00	-.2286301E+00	.9103650E-01	-.2227895E-01	.5320215E-02
	.6067577E-01	-.2382630E-01	.5617558E-02	-.1478367E-02
		.9430001E-02	-.2232222E-02	.5648244E-03
			.5426068E-03	-.1307379E-03
				.4017236E-04
simétrica				

TABELA XIV - Coeficientes C_{Kl} para a função de onda com 21 termos e $Z = 1.687$.

.9941435E+00	-.3971734E-01	.4572510E-01	.7204011E-02	.3722394E-02	.1328569E-02
	-.6374790E-01	-.5912042E-02	.4753242E-03	.2200542E-02	.2095753E-02
		.5528434E-02	-.2333902E-02	.8317414E-04	.1272544E-02
			-.2167640E-02	-.9713632E-03	.9441148E-04
				-.1024249E-02	-.6850535E-03
					-.1087904E-02
Simétrica					

TABELA XV - Coeficientes γ_{Kl} para os coeficientes da Tabela XIV

.9920571E+00	-.3720876E-01	.4542452E-01	.7017118E-02	.3605277E-02	.1292423E-02
	.5685674E-02	-.1404774E-02	-.3055969E-03	-.2927666E-03	-.1976330E-03
		.2163374E-02	.3445952E-03	.1580474E-03	.3966189E-04
			.6322193E-04	.3070382E-04	.7955274E-05
				.2116745E-04	.1101833E-04
					.9438395E-05
Simétrica					

TABELA XVI - Coeficientes C_{Kl} para a função de onda com 21 termos e $Z = 2.0$

.9617142E+00	-.1781728E+00	.7153489E-01	-.9636363E-02	.4472810E-02	-.5088079E-03
..3292428E-01	-.2646756E-02	.1984548E-02	.1727274E-02	.1069635E-02	
	-.5222471E-02	-.1521290E-02	.3521455E-03	.1013783E-02	
		-.1692358E-02	-.6603338E-03	.2370208E-03	
			-.7592910E-03	-.4383475E-03	
				-.8204640E-03	
simétrica					

TABELA XVII - Coeficientes γ_{Kl} para os coeficientes da Tabela XVI

.9618702E+00	-.1656864E+00	.6890983E-01	-.9716611E-02	.4022192E-02	-.6112141E-03
.3284462E-01	-.1264593E-01	.1651379E-02	-.8578251E-03	.5159114E-04	
	.5154985E-02	-.6840615E-03	.3138440E-03	-.4586974E-04	
		.1024685E-03	-.3869446E-04	.5177407E-05	
			.2431822E-04	.4647206E-06	
				.3352251E-05	
simétrica					

TABELA XX - Coeficientes C_{k1} para as funções de onda com 20 termos

Fator de escala Energia (u.a.)	2.0 -2.900992	2.1 -2.901157	2.2 -2.901231	2.3 -2.901180
$\langle 1s \rangle^2$	0.961608	0.945537	0.927627	0.908409
$\langle 1s \rangle \langle 2s \rangle$	-0.247404	-0.298360	-0.343830	-0.384079
$\langle 2s \rangle^2$	-0.030613	-0.014801	0.002684	0.021222
$\langle 1s \rangle \langle 3s \rangle$	0.094018	0.110595	0.128300	0.146507
$\langle 2s \rangle \langle 3s \rangle$	-0.003767	-0.006042	-0.010247	-0.016242
$\langle 3s \rangle^2$	-0.004447	-0.004111	-0.003587	-0.002652
$\langle 1s \rangle \langle 4s \rangle$	-0.005762	-0.013210	-0.020701	-0.028180
$\langle 2s \rangle \langle 4s \rangle$	0.004448	0.005157	0.006268	0.007785
$\langle 3s \rangle \langle 4s \rangle$	-0.001617	-0.001344	-0.001170	-0.001143
$\langle 4s \rangle^2$	-0.002333	-0.002178	-0.002039	-0.001906
$\langle 2p \rangle^2$	-0.060501	-0.061400	-0.061986	-0.062297
$\langle 2p \rangle \langle 3p \rangle$	-0.014088	-0.010207	-0.006390	-0.002687
$\langle 3p \rangle^2$	-0.010614	-0.010276	-0.010163	-0.010252
$\langle 2p \rangle \langle 4p \rangle$	0.000719	0.001682	0.002288	0.002587
$\langle 3p \rangle \langle 4p \rangle$	-0.006204	-0.005273	-0.004409	-0.003586
$\langle 4p \rangle^2$	-0.005113	-0.004719	-0.004395	-0.004132
$\langle 3d \rangle^2$	-0.009689	-0.010243	-0.010745	-0.011192
$\langle 3d \rangle \langle 4d \rangle$	-0.007454	-0.006962	-0.006400	-0.005788
$\langle 4d \rangle^2$	-0.005926	-0.005719	-0.005517	-0.005329
$\langle 4f \rangle^2$	-0.002969	-0.003256	-0.003524	-0.003769

IV - O CÁLCULO DO PERFIL DE COMPTON. UM EXEMPLO.

Para ilustrarmos os passos dados no cálculo do perfil de Compton daremos a seguir um exemplo com a função de onda¹⁶ com 6 termos e $Z = 2.0$.

Na construção dessa função somente orbitais do tipo 1s, 2s e 3s foram empregados e desses orbitais seis configurações simétricas e normalizadas podem ser obtidas. Servindo-se do método variacional a seguinte função de onda foi calculada.

$$\begin{aligned} \psi(1,2) = & 0,963175 \langle 1s \rangle^2 - 0,250366 \langle 1s, 2s \rangle - \\ & -0,032613 \langle 2s \rangle^2 + 0,092211 \langle 1s, 3s \rangle - \\ & -0,000310 \langle 2s, 3s \rangle - 0,006692 \langle 3s \rangle^2 \end{aligned}$$

onde,

$$\langle 1s \rangle^2 = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) \end{vmatrix}$$

$$\langle 1s \rangle^2 = \phi_1 \phi_1 \frac{(\alpha\beta - \beta\alpha)}{2^{1/2}}$$

$$\langle 1s, 2s \rangle = 2^{-1/2} (|\phi_1 \bar{\phi}_2| - |\bar{\phi}_1 \phi_2|)$$

$$|\phi_1, \bar{\phi}_2| = 2^{-1/2} (\phi_1 \phi_2^{\alpha\beta} - \phi_2 \phi_1^{\beta\alpha})$$

$$|\bar{\phi}_1, \phi_2| = 2^{-1/2} (\phi_1 \phi_2^{\beta\alpha} - \phi_2 \phi_1^{\alpha\beta})$$

$$\langle 1s, 2s \rangle = \frac{(\phi_1 \phi_2 + \phi_2 \phi_1)}{2^{1/2}} \times \frac{(\alpha\beta - \beta\alpha)}{2^{1/2}}$$

e de maneira análoga são obtidas as outras configurações.

Explicitamente, os ϕ 's são dados por

$$\phi_1(\vec{r}) = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} \exp(-Zr)$$

$$\phi_2(\vec{r}) = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{1}{3^{1/2}} (3 - 2Zr) \exp(-Zr)$$

$$\phi_3(\vec{r}) = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} \frac{2}{6^{1/2}} (Z^2 r^2 - 4Zr + 3) \exp(-Zr)$$

O passo seguinte é obter a função de onda no espaço de momentum. Para tal, lembramos que se a função de onda no espaço de configuração é dada como uma combinação linear de determinantes de Slater construídos com um dado conjunto de orbitais $\{\phi_j(\vec{r})\}$, então a função de onda no espaço de momentum terá a mesma forma e mesmos coeficientes que no espaço de configuração, sendo que o conjunto de orbitais $\{\phi_j(\vec{r})\}$ é agora substituído pelo novo conjunto $\{\phi_j(\vec{p})\}$, onde $\phi_j(\vec{p})$ é definido por

$$\phi_j(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \phi_j(\vec{r}) d\vec{r}$$

No caso, como o exemplo, em que $\phi_j(\vec{r})$ tem simetria esférica, então

$$\phi_j(\vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} \int e^{-i\vec{p}\vec{r}\cos\theta} \phi_j(r) r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

Mas como

$$\int_0^\pi e^{-i\vec{p}\vec{r}\cos\theta} \sin\theta d\theta = \frac{2\sin pr}{pr}$$

então,

$$\phi_j(\vec{p}) = \frac{2^{1/2}}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \phi_j(r) \frac{\sin pr}{pr} r^2 dr$$

Explicitamente, os $\phi_j(\vec{p})$ são dados por

$$\phi_1(\vec{p}) = \frac{2^{3/2}}{\pi} z^{5/2} \frac{1}{(z^2 + p^2)^2}$$

$$\phi_2(\vec{p}) = \frac{2^{3/2}}{3^{1/2}} \frac{z^{5/2}}{\pi} \frac{(-3z^2 + 5p^2)}{(z^2 + p^2)^3}$$

$$\phi_3(\vec{p}) = \frac{4}{3^{1/2}} \frac{z^{5/2}}{\pi} \frac{(3z^4 - 14z^2 p^2 + 7p^4)}{(z^2 + p^2)^4}$$

Para o cálculo das funções acima as seguintes integrais foram empregadas

$$\int_0^\infty e^{-Zr} \sin pr r dr = \frac{2Zp}{(Z^2 + p^2)^2}$$

$$\int_0^\infty e^{-Zr} \sin pr r^2 dr = \frac{2p(3Z^2 - p^2)}{(Z^2 + p^2)^3}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-Zr} \sin pr r^3 dr = \frac{24Zp(Z^2 - p^2)}{(Z^2 + p^2)^4}$$

De um modo geral

$$\int_0^{\infty} e^{-Zr} \sin pr r^n dr = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial Z^n} \left[\frac{p}{Z^2 + p^2} \right]$$

Precisamos obter agora a distribuição radial de momentum total

$$I(p_1) dp_1 = 2 \times 4\pi \{ 4\pi \int_0^{\infty} |\psi(p_1, p_2)|^2 p_2^2 dp_2 \} p_1^2 dp_1$$

Após laboriosa manipulação chegamos à expressão

$$\begin{aligned} I(p_1) dp_1 = & 32\pi^2 \{ 0,963299 |\phi_1(p_1)|^2 - \\ & -0,329514 \phi_1(p_1)\phi_2(p_1) + 0,124809 \phi_1(p_1)\phi_3(p_1) + \\ & +0,0324052 |\phi_2(p_1)|^2 - 0,0230692 \phi_2(p_1)\phi_3(p_1) + \\ & +0,0042963 |\phi_3(p_1)|^2 \} p_1^2 dp \end{aligned}$$

Notamos que

$$\begin{aligned} \gamma_{11} &= 0.963299 & \gamma_{22} &= 0.0324052 \\ -2\gamma_{12} &= 0.329514 & -2\gamma_{23} &= 0.0230692 \\ 2\gamma_{13} &= 0.124809 & \gamma_{33} &= 0.0042963 \end{aligned}$$

onde os γ_{kl} são os coeficientes da matriz densidade de primeira ordem.

Finalmente, o perfil de Compton será dado pela integral

$$J(q) = \frac{1}{2} \int_{|q|}^{\infty} p_1^{-1} I(p_1) dp_1$$

que, novamente após laborioso cálculo se reduz a

$$\begin{aligned} J(q) = & \frac{16Z^5}{\pi(Z^2 + q^2)^3} \{ 0,2356662 \frac{Z^8}{(Z^2 + q^2)^4} - \\ & - 0,2935446 \frac{Z^6}{(Z^2 + q^2)^3} + 0,5207576 \frac{Z^4}{(Z^2 + q^2)^2} - \\ & - 0,2966952 \frac{Z^2}{(Z^2 + q^2)} + 0,2517294 \} \end{aligned}$$

Observamos que dos casos estudados o exemplo acima é dos mais simples e que mesmo assim um considerável esforço de cálculo foi empregado, tendo-nos servido para tal de um computador B6700.

No exemplo acima analisado os orbitais ϕ_j tinham simetria esférica simplificando razoavelmente o cálculo de transformada. Quando, entretanto os orbitais têm dependência angular um trabalho adicional é exigido.

Seja a expressão

$$\phi(\vec{p}) = (2\pi)^{-3/2} e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r}} \phi(\vec{r}) d\vec{r}$$

Esta integral²⁰ pode ser calculada lançando-se mão da expansão de uma onda plana

$$e^{-i\vec{p}\cdot\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^{-l} j_l(pr) Y_{lm}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta_p, \phi_p)$$

onde, $\vec{r} \equiv (r, \theta, \phi)$, $\vec{p} \equiv (p, \theta_p, \phi_p)$ e $j_l(pr)$ é a função de Bessel esférica.

Para um orbital do tipo

$$\phi_j(\vec{r}) = N_j R_j(r) Y_{l_j m_j}(\theta, \phi)$$

onde, N_j é a constante de normalização, $\phi_j(p)$ é dado por

$$\phi_{nlm}(\vec{p}) = i^{-l} \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \langle J_l(pr) \rangle Y_{lm}(\theta_p, \phi_p)$$

onde,

$$\langle J_l(pr) \rangle = N(n, l) \int_0^{\infty} j_l(pr) e^{-Zr} r^{n+1} dr$$

Empregando-se a fórmula de recorrência

$$j_l(x) = (2l-1) j_{l-1}(x)/x - j_{l-2}(x)$$

e as relações

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x}$$

$$j_{-1}(x) = \frac{\cos x}{x}$$

a integral acima pode ser facilmente calculada fazendo-se uso das integrais²⁰

$$S_n(\beta) = \int_0^{\infty} r^n e^{-Zr} \sin \beta r dr = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial Z^n} \left[\frac{\beta}{\beta^2 + Z^2} \right]$$

$$C_n(\beta) = \int_0^{\infty} r^n e^{-Zr} \cos \beta r dr = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial Z^n} \left[\frac{Z}{\beta^2 + Z^2} \right]$$

No apêndice A apresentamos os orbitais aqui empregados e as respectivas transformadas.

V - RESULTADOS

Escolhemos para o estudo do perfil de Compton e da distribuição radial de momentum do átomo de hélio o conjunto de funções de onda do tipo interação de configurações devidas a Shull e Löwdin¹⁵⁻¹⁷. Primeiramente, usamos um conjunto de funções de onda com correlação radial e investigamos o efeito do número de configurações no perfil de Compton total calculado. Os valores de $J(0)$ obtidos com diferentes fatores de escala são apresentados na Tabela I.

TABELA I - Valores de $J(0)$ para o hélio

Número de configurações	fator de escala		
	1.6875	2.0	2.2
6	1.0932	1.0642	-----
10	1.0748	-----	-----
15	1.0809	1.0788	1.0759
21	1.0793	1.0794	1.0789

Notamos que as funções de onda empregadas nos fornecem aproximadamente 40% da energia de correlação e que os valores das energias eletrônicas diferem entre si no máximo de 0.05% nos tres casos, enquanto que o perfil de Compton em $q=0$ difere na maioria dos casos de aproximadamente 1% de valor ex

perimental²¹ (1.066), exceto para a função de onda¹⁵ com 6 termos e fator de escala 2.0, cujo cálculo nos fornece um valor bastante concordante com o valor experimental.

Em segundo lugar, usamos um conjunto de quatro funções de onda¹⁷ do tipo interação de configurações com 20 termos cada que incluem todos os tipos de correlação radial e angular possíveis até o número quântico principal 4. Estas funções de onda nos fornecem cerca de 94% da energia de correlações e seus correspondentes valores de energia eletrônica diferem entre si no máximo de 0.008%. Na Tabela II apresentamos os perfis de Compton calculados com estas quatro funções e também o correspondente à função de onda com 6 termos e fator de escala igual a 2.0 e suas respectivas energias.

TABELA II - Valores de $J(q)$ e E , em unidades atômicas, para o átomo de hélio calculados com diferentes funções de onda

Fator de escala	2.0	2.0	2.1	2.2	2.3
$-E(\text{ref.17})$	2.878116	2.900992	2.901157	2.901231	2.901180
q	$J(q)$				
0.0	1.0642	1.0651	1.0628	1.0595	1.0551
0.1	1.0512	1.0518	1.0498	1.0467	1.0426
0.2	1.0134	1.0134	1.0118	1.0094	1.0062
0.3	0.9544	0.9535	0.9526	0.9512	0.9491
0.4	0.8793	0.8775	0.8773	0.8769	0.8761
0.5	0.7940	0.7915	0.7919	0.7924	0.7928
0.6	0.7042	0.7014	0.7022	0.7034	0.7047
0.7	0.6151	0.6122	0.6133	0.6148	0.6167
0.8	0.5303	0.5278	0.5289	0.5305	0.5326
0.9	0.4526	0.4506	0.4515	0.4530	0.4551
1.0	0.3832	0.3819	0.3826	0.3839	0.3857
1.2	0.2706	0.2706	0.2710	0.2716	0.2726
1.4	0.1896	0.1905	0.1906	0.1907	0.1910
1.6	0.1331	0.1344	0.1343	0.1343	0.1342
1.8	0.0941	0.0956	0.0955	0.0953	0.0951
2.0	0.0674	0.0686	0.0686	0.0684	0.0682
2.5	0.0308	0.0314	0.0314	0.0314	0.0314
3.0	0.0151	0.0154	0.0154	0.0154	0.0154

Nas Tabelas III e IV apresentamos respectivamente as distribuições radiais nos espaços de coordenadas e momentum para a função de onda com 6 termos e fator de escala 2.0 e para o conjunto de funções de onda com 20 termos.

TABELA III - Distribuição radial no espaço de configuração

r	6 termos	20 termos			
	2.0	2.0	2.1	2.2	2.3
0.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.1	0.15465	0.15250	0.15251	0.15249	0.15247
0.2	0.41736	0.41466	0.41490	0.41526	0.41582
0.3	0.63977	0.63916	0.93962	0.64036	0.64142
0.4	0.78234	0.78448	0.78497	0.78575	0.78678
0.5	0.84867	0.85273	0.85308	0.85359	0.85421
0.6	0.85599	0.86062	0.86079	0.86095	0.86106
0.7	0.82290	0.82693	0.82695	0.82685	0.82663
0.8	0.76500	0.76771	0.76768	0.76748	0.76720
0.9	0.69398	0.69511	0.69512	0.69501	0.69491
1.0	0.61800	0.61763	0.61776	0.61786	0.61808
1.2	0.47051	0.46815	0.46857	0.46915	0.47005
1.4	0.34429	0.34145	0.34203	0.34288	0.34408
1.6	0.24455	0.24225	0.24279	0.24358	0.24461
1.8	0.16952	0.16816	0.16852	0.16902	0.16958
2.0	0.11504	0.11456	0.11470	0.11484	0.11487
2.5	0.04024	0.04089	0.04063	0.04019	0.03947
3.0	0.01273	0.01335	0.01306	0.01261	0.01198
4.0	0.00100	0.00114	0.00105	0.00094	0.00081

TABELA IV - Distribuição radial no espaço de momentum

r	6 termos	20 termos			
	2.0	2.0	2.1	2.2	2.3
0.0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
0.1	0.02581	0.02623	0.02585	0.02532	0.02468
0.2	0.09830	0.09974	0.09841	0.09657	0.09428
0.3	0.20407	0.20659	0.20421	0.20086	0.19663
0.4	0.32491	0.32792	0.32490	0.32054	0.31491
0.5	0.44228	0.44480	0.44183	0.43742	0.43149
0.6	0.54118	0.54219	0.53998	0.53650	0.53153
0.7	0.61234	0.61114	0.61009	0.60825	0.60521
0.8	0.65252	0.64892	0.64909	0.64908	0.64841
0.9	0.66340	0.65773	0.65888	0.66046	0.66199
1.0	0.64988	0.64283	0.64455	0.64717	0.65033
1.2	0.57472	0.56743	0.56912	0.57203	0.57617
1.4	0.47279	0.46777	0.46866	0.47040	0.47330
1.6	0.37326	0.37127	0.37143	0.37188	0.37300
1.8	0.28864	0.28917	0.28892	0.28859	0.28844
2.0	0.22145	0.22350	0.22310	0.22248	0.22176
2.5	0.11483	0.11743	0.11706	0.11653	0.11585
3.0	0.06163	0.06322	0.06299	0.06265	0.06221
4.0	0.01990	0.02024	0.02028	0.02027	0.02018

VI - DISCUSSÕES

Os dados obtidos experimentalmente e os cálculos realizados por Henneker²³ são apresentados na Tabela V para comparação com os nossos.

TABELA V - Perfis de Compton teóricos e experimentais para o hélio

q	(Liq.) ref.21	(Liq.) ref.21	(Gas) ref.21	(Média) ref.21	(Gas) ref.22	(HF-SCF) ref.23	(MC-SCF) ref.23
0.0	1.071	1.068	1.058	1.066 $\pm$ 0.7%	1.070 $\pm$ 8%	1.0705	1.068
0.1	1.057	1.053	1.047	1.052	1.050	1.0568	1.055
0.2	1.017	1.011	1.009	1.012	1.014	1.017	1.015
0.3	0.955	0.951	0.956	0.954	0.949	0.955	0.954
0.4	0.877	0.872	0.879	0.876	0.873	0.878	0.876
0.5	0.789	0.786	0.803	0.789	0.785	0.791	0.788
0.6	0.697	0.696	0.710	0.700	0.703	0.700	0.698
0.7	0.608	0.608	0.620	0.612	0.616 $\pm$ 1%	0.611	0.609
0.8	0.524	0.524	0.532	0.527 $\pm$ 1%	0.530	0.527	0.525
0.9	0.448	0.447	0.449	0.448	0.454	0.450	0.449
1.0	0.381	0.383	0.381	0.382	0.388	0.382	0.381
1.2	0.273	0.281	0.272	0.275	0.280	0.271	0.271
1.4	0.196	0.200	0.190	0.195	0.197	0.190	0.191
1.6	0.141	0.144	0.127	0.137	0.142	0.134	0.135
1.8	0.102	0.100	0.092	0.098	0.102	0.095	0.096
2.0	0.074	0.069	0.059	0.067	0.071	0.068	0.069
2.5	0.030	0.025	0.026	0.027 $\pm$ 10%	0.033 $\pm$ 5%	0.031	0.031
3.0	0.010	0.007	0.007	0.008	0.014	0.015	0.015

É aparente, inspecionando-se as tabelas II e V, que os cálculos realizados com a função de onda com 20 termos e fator de escala igual a 2.0 estão em melhor concordância com os resultados experimentais relatados por Eisenberger do que os cálculos de Henneker, tomados como os melhores, exceto para valores de $q > 1.0$ onde ambos os resultados são concordantes. É também claro dessas tabelas que funções de onda igualmente "boas" para o cálculo da energia podem não necessariamente dar funções de onda igualmente "boas" para o cálculo do perfil de Compton. E isto é de certo modo razoável se lembrarmos que essas funções de onda foram obtidas pelo método variacional minimizando-se a energia. Podemos também concluir baseados nos dados de distribuição radial da Tabela III, que o efeito dessas funções de onda nos cálculos de energia para valores grandes de r é negligenciável, visto que para esses valores as discrepâncias entre as distribuições radiais para essas funções se eleva a aproximadamente 10%, enquanto que as energias permanecem praticamente inalteradas. A figura 1 ilustra essa situação.

Essas discrepâncias embora não importantes para o cálculo de energia, podem causar desvios sensíveis nos cálculos do perfil de Compton. A justificação para essa conclusão repousa no fato de que obtivemos a função de onda no espaço de momentum fazendo a transformação de Fourier da função de onda no espaço de coordenadas e sendo esta uma transformação integral, as funções de onda no espaço do momentum serão certamente afetadas de maneiras diferentes pelos valores das funções de onda no espaço de configuração para grandes valores de r . Raciocinando agora em termos de física, podemos dizer que sendo as contribuições para a energia de elétrons bem afastados do núcleo muito pequena e tendo esses elétrons um momentum não muito alto, espera-se que a descrição inadequada do comportamento desses elétrons nessa região será com certeza marcante na região de baixo momentum do perfil de Compton como se procura mostrar com este trabalho. A Figura 2 nos mostra os perfis de Compton para pequenos valores de q , para os dados da Tabela II da seção RESULTADOS.

Analisando ainda as Tabelas II e V (Seção: RESULTADOS) também observamos que os cálculos feitos com a função de onda com 20 termos e fator de escala igual a 2.2 estão em excelente concordância com os dados obtidos na experiência de Eisenberger no estado gasoso para valores de q até 0.5 e cai dentro do erro experimental para valores maiores de q . É interessante notar que neste caso a função de onda corresponde à menor energia no conjunto mencionado.

Referindo-se agora aos dados da Tabela I (Seção: RESULTADOS), podemos dizer que embora as funções de onda usadas sejam "piores" no sentido de energia, acreditamos que as discrepâncias observadas sejam em sua maior parte explicadas pelas razões expostas acima. Note-se que enfatiza-se muito a parte radial dessas funções e que um aumento no número de termos radiais, que no cálculo das energias conduziram a um pequeno decréscimo nestas, não dá uma indicação positiva de uma melhor concordância com os dados experimentais relativos ao perfil de Compton.

Agora, a concordância observada entre o cálculo realizado com a função de onda com 6 termos e fator de escala igual a 2.0, com os dados experimentais, uma explicação é dada se notarmos que essa função subestimando a distribuição de probabilidade em torno do ponto de máximo e sobrestimando esta distribuição para valores pequenos de r , aumenta a energia do sistema dando assim um valor mais pobre para a energia. Este comportamento é agora refletido na distribuição radial de momentum, havendo uma sobrestimação da distribuição em torno do ponto de máximo e uma subestimação para pontos afastados dessa região. O resultado final é que existe uma compensação

de erros e o perfil de Compton se aproxima do valor correto .
A Figura 3 ilustra as considerações acima.

Para a boa concordância entre os cálculos HF - SCF (Hartree-Fock Self - Consistent Field) e os dados experimentais, uma justificação tentativa pode ser dada dizendo-se simplesmente que houve um cancelamento de erros que fez com que os cálculos se aproximassem do valor experimental, sendo esses erros uma consequência da transformação integral na função de onda no espaço de configuração. Lembremos, novamente,

que o valor da energia obtida usando-se uma função de onda do tipo HF-SCF é -2.8617 u.a., portanto, um valor bem mais pobre que os aqui empregados. Por outro lado, salientamos que embora o perfil de Compton determinado experimentalmente possa servir como um teste para a qualidade de uma função de onda, como é discutido por Cooper,¹ a simples concordância entre valores calculados e dados experimentais somente, não é uma medida justa da qualidade da função de onda. Se a energia é tam**ẽ**m levada em consideração, então um critério mais judicioso pode ser efetuado.

VII - CONCLUSÕES

Em vista dos resultados aqui apresentados enfatizamos o cuidado que se deve ter quando são comparados os cálculos teóricos e os dados de experiência em determinações do perfil de Compton, visto que para esses cálculos o comportamento impróprio da função de onda no espaço de configuração, para valores grandes de r , apresenta discrepâncias relevantes no perfil de Compton na região de baixo momentum, sendo essas discrepâncias principalmente devidas ao caráter integral da transformada de Fourier.

Para finalizar, sugerimos que uma extensão do raciocínio aqui empregado pode ser aplicado para explicar as discrepâncias observadas entre dados teóricos e experimentais relativos ao perfil de Compton para a molécula de hidrogênio.²⁴

RESUMO

Em vista de recentes determinações experimentais do perfil de Compton (Eisenberger, Phys. Rev., A2, 1678(1970); Wellenstein e Bonham, Phys. Rev., A7, 1568(1973), procuramos efetuar um estudo comparativo de cálculos teóricos do perfil de Compton para o átomo de hélio ($1s$). Para tal, o conjunto de funções de onda elaboradas por Shull e Löwdin (J.Chem.Phys., 23, 1362(1955); 23, 1565(1955); 30, 617(1959) mostrou-se bastante adequado, visto que permitiu observar a influência da função de onda no cálculo de perfil de Compton. Nossos resultados mostram em contraste a idéia geralmente aceita, que mesmo funções de onda igualmente boas para o cálculo da energia podem fornecer perfis de Compton com um erro maior que o experimental. Além disso, apresentamos um conjunto de novos dados para o perfil de Compton e para a distribuição radial de momentum. Procuramos, também explicar essas discrepâncias relacionando-as com a transformada de Fourier da função de onda no espaço de configuração.

ABSTRACT

In view of the recent experimental determination of the Compton profile (Eisenberger, Phys., Rev., A2,1678(1970); Wellenstein and Bonham, Phys, Rev., A7, 1568(1973), we have performed a comparative study of theoretical calculation of the Compton profile for the helium atom (1S). For such, the set of wave functions elaborated by Shull and Löwdin (J.Chem. Phys., 23, 1362(1955); 23, 1565(1955); 30, 617(1959) show itself specially suitable since it was possible to observe the influence of the wave functions on the calculated profile. Our results show in contrast to general accepted idea, that even equally good wave functions in the energy sense may give theoretical profiles in error greater than the experimental one. Besides, we have presented a set of new data for the Compton profile and radial momentum distribution. Also we have tried to explain the source of these discrepancies relating them to the Fourier transformation of the wave function in the configuration space.

APÊNDICE A

Orbitais empregados e suas respectivas transformadas

$$\phi_{10}(\vec{r}) = \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} \exp(-Zr)$$

$$\phi_{10}(\vec{p}) = 2^{3/2} \frac{Z^{5/2}}{\pi} \frac{1}{(Z^2 + p^2)^2}$$

$$\phi_{20}(\vec{r}) = \frac{1}{3^{1/2}} \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} (3 - 2Zr) \exp(-Zr)$$

$$\phi_{20}(\vec{p}) = \frac{2^{3/2}}{3^{1/2}} \frac{Z^{5/2}}{\pi} \left\{ \frac{-3Z^2 + 5p^2}{(Z^2 + p^2)^3} \right\}$$

$$\phi_{30}(\vec{r}) = \frac{2}{6^{1/2}} \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} (Z^2 r^2 - 4Zr + 3) \exp(-Zr)$$

$$\phi_{30}(\vec{p}) = \frac{4}{3^{1/2}} \frac{Z^{5/2}}{\pi} \frac{3Z^4 - 14Z^2 p^2 + 7p^4}{(Z^2 + p^2)^4}$$

$$\phi_{40}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{3 \times 5^{1/2}} \frac{Z^{3/2}}{\pi^{1/2}} (-2Z^3 r^3 + 15Z^2 r^2 - 30Zr + 15) \exp(-Zr)$$

$$\phi_{40}(\vec{p}) = \frac{4}{5^{1/2}} \frac{Z^{5/2}}{\pi} \left\{ \frac{-5Z^6 + 45Z^4 p^2 - 63Z^2 p^4 + 15p^6}{(Z^2 + p^2)^5} \right\}$$

$$\phi_{21}(\vec{r}) = \frac{Z^{5/2}}{\pi^{1/2}} r \exp(-Zr) \cos \theta$$

$$\phi_{21}(\vec{p}) = \frac{2^{7/2}}{i} \frac{z^{7/2}}{\pi} \frac{p}{(z^2 + p^2)^3} \cos \theta_p$$

$$\phi_{31}(\vec{r}) = \frac{1}{5^{1/2}} \frac{z^{5/2}}{\pi^{1/2}} (-2Zr^2 + 5r) \exp(-Zr) \cos \theta$$

$$\phi_{31}(\vec{p}) = \frac{2^{7/2}}{5^{1/2}i} \frac{z^{7/2}}{\pi} \frac{-5Z^2p + 7p^3}{(z^2 + p^2)^4} \cos \theta_p$$

$$\phi_{41}(\vec{r}) = \frac{1}{3^{1/2} 5^{1/2}} \frac{z^{5/2}}{\pi^{1/2}} (2Z^2r^3 - 12Zr^2 + 15r) \exp(-Zr) \cos \theta$$

$$\phi_{41}(\vec{p}) = \frac{2^{7/2} 3^{1/2}}{5^{1/2}i} \frac{z^{7/2}}{\pi} \left\{ \frac{5Z^4p - 18Z^2p^3 + 9p^5}{(z^2 + p^2)^5} \right\} \cos \theta_p$$

$$\phi_{32}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{12} \frac{z^{7/2}}{\pi^{1/2}} r^2 \exp(-Zr) (1 + 3 \cos 2\theta)$$

$$\phi_{32}(\vec{p}) = -2^5 \frac{z^{9/2}}{\pi} \frac{p^2}{(z^2 + p^2)^4} (1 + 3 \cos 2\theta_p)$$

$$\phi_{42}(\vec{r}) = \frac{2^{1/2}}{12 \times 7^{1/2}} \frac{z^{7/2}}{\pi^{1/2}} (-2Zr^3 + 7r^2) \exp(-Zr) (1 + 3 \cos 2\theta)$$

$$\phi_{42}(\vec{p}) = \frac{2^5}{7^{1/2}} \frac{z^{9/2}}{\pi} \left\{ \frac{7Z^2p^2 - 9p^4}{(z^2 + p^2)^5} \right\} (1 + 3 \cos 2\theta_p)$$

$$\phi_{43}(\vec{r}) = \frac{1}{24 \times 5^{1/2}} \frac{z^{9/2}}{\pi^{1/2}} r^3 \exp(-Zr) (3 \cos \theta + 5 \cos 3\theta)$$

$$\phi_{43}(\vec{p}) = \frac{2^8}{10^{1/2}i} \frac{z^{11/2}}{\pi} \frac{p^3}{(z^2 + p^2)^5} (3 \cos \theta_p + 5 \cos 3\theta_p)$$

REFERÊNCIAS

- 1 - Para uma revisão veja: a) M. Cooper, *Advan. Phys.*, 20, 453 (1970) e b) I.R.Epstein, *Accounts Chem.Res.*, 5, 145 (1973).
- 2 - R. McWeeny e C.A.Coulson, *Proc.Phys.Soc., London, Sect. A62*, 509 (1949).
- 3 - R. McWeeny, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. A62*, 519 (1949).
- 4 - M. Levy, *Proc. Roy. Soc., London, Sect. A204*, 145 (1950).
- 5 - E.E.Salpeter, *Phys. Rev.*, 84, 1226 (1951).
- 6 - P. Roman, "Advanced Quantum Theory", Addison-Wesley, New York, 1968.
- 7 - J.W.M.DuMond, *Rev.Mod.Phys.*, 5, 1 (1933).
- 8 - G.E.Kilby, *Proc.Phys.Soc., London, A86*, 1037 (1965).
- 9 - P.Eisenberger e P.M.Platzman, *Phys. Rev.*, A2, 415 (1970).
- 10 - R.W.James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays", G.Bell and Sons Ltd., 1954.
- 11 - I.Waller e D.R.Hartree, *Proc.Roy.Soc., London, Sect. A124*, 119 (1929)

- 12 - W.E.Duncanson e C.A.Coulson, Proc.Phys.Soc., London,Sect.
A57, 190(1945).
- 13 - F.L.Pilar, "Elementary Quantum Chemistry", McGraw-Hill ,
Inc.New York, 1968.
- 14 - P.O.Löwdin, Advan.Chem.Phys., 2,207(1959)
- 15 - H.Shull e P.O.Löwdin, J.Chem.Phys., 23, 1362(1955)
- 16 - H.Shull e P.O.Löwdin, J.Chem.Phys., 23, 1565(1955)
- 17 - H.Shull e P.O.Löwdin, J.Chem.Phys., 30, 617(1959)
- 18 - P.O.Löwdin, Phys.Rev., 97, 1474(1955)
- 19 - Os dados referentes às Tabelas, II, VI, VIII, X, XII, XVI
XVIII foram gentilmente cedidos pelo Prof. S.Hagstrom da
Universidade de Indiana, USA.
- 20 - R.Benesch e V.H.Smith, Jr., Int. J.Quantum Chem., 4,131
(1971).
- 21 - P.Eisenberger, Phys.Rev., A2, 1678(1970).
- 22 - H.F.Wellenstein e R.A.Bonham, Phys.Rev.,A7,1568(1973).
- 23 - Henneker, citado na referência 21.
- 24 - R.E.Brown e V.H.Smith,Jr., Phys.Rev., A5, 140(1972).