UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

O POTENCIAL VAN DER WAALS DIPOL-QUADRUPOL

JOSÉ CARLOS ANTÔNIO

Tese apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, USP, para obtenção do
título de Mestre em Física.

Orientador: Silvestre Ragusa

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos — 1981

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
José Carlos Antonio APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMI
CA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 09 DE 02
DE 1981.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Silvestre Ragusa - Orientador

Prof. Dr. Rogério Cantarino T. da Costa

Prof. Dr. Paulo R. de Paula e Silva

Ao meu pai e à
minha mãe

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Silvestre Ragusa pelo seu interesse, ensinamentos, dedicação e paciência na orientação deste trabalho.

Ao Prof. György Csanak que sugeriu o problema e me orientou no início deste trabalho.

Aos Profs. José Lindoso, Octávio Hamilton Botelho Mourão, Roberto Vieira, Raiumundo Moacir Lima Filho, Heyrton Bessa, Guillermo Cabrera, Antônio Penna, Roland Köberle pelos estímulos e amizade.

Aos amigos Emerson Pires Leal e Luiz Eugênio Machado pelos contatos e amizade.

Ao Departamento de Física do Instituto de Física e Química de São Carlos pela atenção que sempre me foi dada.

À Universidade do Amazonas e ao P.I.C.D pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - A INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS DIPOLO-QUADRUPOLO INDUZIDO ENTRE DOIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO	3
CAPÍTULO II - AS FORÇAS DE DISPERSÕES DE LONDON NA INTERAÇÃO ENTRE DOIS SISTEMAS NEUTROS.....	13
2.1 - Considerações gerais	13
2.2 - A interação dipolo-dipolo das forças de dispersões de London	21
CAPÍTULO III - A INTERAÇÃO DIPOLO-QUADRUPOLO DAS FORÇAS DIS PERSIVAS	23
CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTE TRABALHO	29
CONCLUSÃO	30
APÊNDICE I - A POLARIZABILIDADE	31
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

RESUMO

Estudamos a parte dipolo-quadrupolo da energia de interação entre dois sistemas neutros, para distâncias intermediárias e grandes em relação às dimensões lineares dos mesmos.

ABSTRACT

We study the dipole-quadrupole part of the interaction energy between two neutral systems for intermediary distances and large distances in relation to its linears dimensions.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho estudamos a energia de interação dipolo-quadrupolo entre dois sistemas neutros separados entre si por uma distância intermediária e grande em relação a soma das dimensões lineares dos sistemas.

Como preparação ao estudo da situação geral consideramos no capítulo I a situação particular na qual os sistemas são dois átomos de hidrogênio e focalizamos o caso de grandes distâncias entre os núcleos. Fazemos aqui o cálculo para a interação dipolo-quadrupolo estendendo deste modo o cálculo feito por London [9] para a parte dipolo-dipolo da interação. A expressão perturbada da energia de interação do sistema é estabelecida e através desta expressão calculamos um limite superior para a energia. Um limite inferior pode ser conseguido empregando o método variacional e o determinamos logo em seguida. Na parte final do capítulo mostramos como a correção da energia dipolo-quadrupolo pode ser relacionada com as polarizabilidades elétrica dependente da frequência. Isto é feito de maneira análoga com o que Dalgarno [18] fez para a parte dipolo-dipolo. Aliás, esta dependência é a razão pela qual as forças de Van der Waals são também chamadas de forças de dispersão de London.

No capítulo II consideramos a situação mais geral de dois sistemas atômicos separados por uma distância intermediária e grande (em relação à soma das dimensões lineares dos dois sistemas). Neste capítulo apresentamos as fórmulas básicas que foram deduzidas por Longuet-Higgins [10] e Boehm e Yaris [11]. De

lineamos aqui o estudo feito por Jacobi e Csanak [16] delineando o cálculo por eles feito para a interação dipolo-dipolo das forças de dispersões de London.

No capítulo III estendemos os resultados do capítulo II. Calculamos a energia de interação dipolo-quadrupolo entre os dois sistemas neutros para distâncias intermediárias e grandes. Mostramos aqui que para R grande recuperamos o resultado apresentado no capítulo I. Na parte final do capítulo mencionamos a importância destes cálculos e onde eles são aplicados.

CAPÍTULO I

A INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS DIPOLO-QUADRUPOLO INDUZIDO
ENTRE DOIS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO

Neste capítulo calcularemos a interação de Van der Waals dipolo-quadrupolo induzido entre dois átomos de hidrogênio no seu estado fundamental

Na figura acima colocamos as cargas positivas em A e B e as cargas negativas em 1 e 2. Os vetores deslocamentos entre as cargas estão nela desenhados. O Hamiltoniano para os dois elétrons é

$$H = H_0 + H' \quad , \quad (1)$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{e^2}{r_{1A}} - \frac{e^2}{r_{2B}} \quad (2)$$

$$H' = \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{r_{1B}} - \frac{e^2}{r_{2A}} \quad (3)$$

O Hamiltoniano não perturbado H_0 tem a seguinte solução para os dois átomos de hidrogênio no estado fundamental

$$U_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U_{100}(\vec{r}_1) U_{100}(\vec{r}_2) \quad (4)$$

Consideraremos a situação na qual $\vec{R}$ é muito grande comparado com $\vec{r}_{1A}$ e $\vec{r}_{2A}$. Neste caso H' é o termo de perturbação. Expandimos agora H' em termos de $1/R$, segurando apenas os primeiros termos da expansão. Obtemos desse modo

$$H' = -\frac{e^2}{R^3}(2x_1x_2 - y_1y_2 - z_1z_2) + \frac{3e^2}{2R^4} [r_1^2x_2 - x_1r_2^2(2y_1y_2 + 2z_1z_2 - 3x_1x_2)(x_1 - x_2)] + \dots \quad (5)$$

O primeiro termo da Eq.(5) representa a energia de interação dipolo-dipolo. O segundo termo da Eq.(5) representa a energia de interação dipolo-quadrupolo.

O valor esperado dos dois termos da Eq.(5) entre o estado $U_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ é zero. Isto porque U_0 é uma função par de cada componente de $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ separadamente e H' é uma função ímpar de $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ separadamente. Por isto a energia de interação de Van der Waals em primeira ordem de perturbação é zero tanto para a parte dipolo-dipolo como para a parte dipolo-quadrupolo.

O termo principal da energia de interação de Van der

Waals é o termo em segunda ordem de perturbação, o qual é proporcional a $\langle H' \rangle \langle H' \rangle$. Concluimos então que a correção de energia devido a parte dipolo-dipolo de interação é proporcional a $1/R^6$ (London) e que a correção de energia devido a parte dipolo-quadrupolo de interação é proporcional a $1/R^8$. Notemos que existe um termo de cruzamento envolvendo as duas partes de H' . Tal termo é da ordem de $1/R^7$.

A energia de interação dos dois átomos de hidrogênio em segunda ordem de perturbação é dada pela expressão

$$W(R) = \sum_n' \frac{|\langle 0 | H' | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} \quad (6)$$

A linha no símbolo da soma indica que ela é válida para todo $n \neq 0$. E_0 é a energia do estado fundamental e E_n é a energia do estado excitado.

Explicitando os números quânticos de cada sistema em separado escrevemos

$$-W(R) = \sum_{n_1, n_2}' \frac{|\langle o_1, o_2 | H' | n_1, n_2 \rangle|^2}{(E_{n_1} - E_{o_1}) + (E_{n_2} - E_{o_2})} \quad (7)$$

o_1, o_2 indicamos números quânticos dos estados fundamentais e n_1, n_2 indicamos números quânticos de um estado excitado.

Na Eq. (6) $E_0 < E_n$ e o numerador de cada termo da Eq. (6) é positivo, portanto $W(R)$ é negativo. Concluimos então que a energia de interação é atrativa.

Da Eq. (6) é possível determinar um limite inferior pa

ra $-W(R) > 0$.

Para obter o limite superior substituímos na Eq. (6) cada E_n pela energia E_{n^*} do primeiro estado excitado. Obtemos deste modo

$$-W(R) \leq \sum_n' \frac{|\langle 0 | H' | n \rangle|^2}{E_{n^*} - E_0} \quad (8)$$

O denominador da Eq. (8) pode ser colocado para fora da soma e o numerador pode ser calculado do seguinte modo

$$\begin{aligned} \sum_n' |\langle 0 | H' | n \rangle|^2 &= \sum_n \langle 0 | H' | n \rangle \langle n | H' | 0 \rangle - (\langle 0 | H' | 0 \rangle)^2 \\ &= \langle 0 | H'^2 | 0 \rangle - (\langle 0 | H' | 0 \rangle)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

Já vimos que $\langle 0 | H' | 0 \rangle = 0$. Substituindo a Eq. (9) na Eq. (8) teremos a expressão

$$-W(R) \leq \frac{\langle 0 | H'^2 | 0 \rangle}{E_{n^*} - E_0} \quad (10)$$

Na interação dipolo-dipolo o limite superior da energia de interação é obtido substituindo-se o primeiro termo de H' da Eq. (5) na Eq. (10). O cálculo é conhecido e não o reproduziremos aqui. Estamos interessados na parte dipolo-quadrupolo da interação.

Vamos calcular o limite superior da energia de interação dipolo-quadrupolo. Notemos antes que o termo de cruzamento de H'^2 não contribui na Eq. (10) pois este termo de cruzamento é im-

par em pelo menos uma das coordenadas.

Na interação dipolo-quadrupolo o limite superior da energia de interação é obtido substituindo-se o segundo termo de H' da Eq. (5) na Eq. (10) e obtêm-se

$$-W(R) \leq \frac{9e^4}{4R^8} \cdot \frac{\langle 0 | [r_1^2 x_2 - r_2^2 x_1 + (2y_1 y_2 + 2z_1 z_2 - 3x_1 x_2)(x_1 - x_2)]^2 | 0 \rangle}{E_{n^*} - E_0} \quad (11)$$

Nesta expressão os átomos são excitados para estados de número quântico principal 2 de modo que $E_0 = -2(e^2/2a_0)$, $E_{n^*} = -2(e^2/8a_0)$ e $E_{n^*} - E_0 = 3e^2/4a_0$.

No cálculo do numerador da Eq. (11) basta tomar os termos quadráticos em cada componente das coordenadas, como por exemplo $r_1^4 x_2^2$, pois os termos cruzados, como exemplo $r_1^2 r_2^2 x_2 x_1$, não dão contribuição. Isto é devido ao fato de que U_0 é uma função par de cada componente de $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ separadamente e os termos cruzados da Eq. (11) são funções ímpares de $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$ separadamente.

Os cálculos do denominador da Eq. (11) envolvem integrais do tipo

$$\int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = n!/\alpha^{n+1} \quad (12)$$

Calculando o numerador da Eq. (11) e substituindo o valor $(E_{n^*} - E_0) = 3e^2/4a_0$ obtemos

$$-W(R) \leq 180 \frac{e^2 a_0^7}{R^8} \quad (13)$$

Este resultado coincide com o resultado mencionado por

L. Pauling no seu livro [20].

É possível determinar o limite inferior da energia de interação utilizando o método variacional. A função teste é escolhida do seguinte modo

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = U_{100}(\vec{r}_1) U_{100}(\vec{r}_2) (1 + AH')$$
(14)

Esta escolha foi feita de modo que $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ tem um termo proporcional a H' . Calculando-se o valor esperado de H' com $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ aparecerão termos proporcional a H'^2 . Na Eq. (14) "A" é um parâmetro. A função $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ não é normalizada e determinamos o limite inferior da energia de interação por

$$E_0 + W(R) \leq \frac{\iint U_0 (1 + AH') (H_0 + H') U_0 (1 + AH') d^3 r_1 d^3 r_2}{\iint U_0^2 (1 + AH')^2 d^3 r_1 d^3 r_2}$$
(15)

O valor esperado dos termos de H' e H'^3 entre o estado U_0 é zero. O lado direito da Eq. (15) se reduz a

$$\frac{E_0 + 2A \langle 0 | H'^2 | 0 \rangle + A^2 \langle 0 | H' H_0 H' | 0 \rangle}{(1 + A^2 \langle 0 | H'^2 | 0 \rangle)}$$
(16)

O valor esperado do termo $H' H_0 H'$ entre o estado U_0 é zero. A Eq. (16) se reduz a

$$\frac{E_0 + 2A \langle 0 | H'^2 | 0 \rangle}{(1 + A^2 \langle 0 | H'^2 | 0 \rangle)}$$
(17)

Expandindo o denominador da Eq. (17) e utilizando des-

ta expansão apenas termos da ordem de H'^2 , que são os termos do nosso interesse, obtemos

$$\frac{(E_0 + 2A\langle 0|H'^2|0\rangle)}{(1 + A^2\langle 0|H'^2|0\rangle)} \approx E_0 + (2A - E_0 A^2)\langle 0|H'^2|0\rangle \quad (18)$$

A Eq. (18) tem um mínimo em relação ao parâmetro "A" quando $A = 1/E_0$. Relembrando que E_0 é negativo e substituindo $A=1/E_0$ na Eq. (18) obtemos o limite inferior da energia de interação

$$E_0 + W(R) \leq E_0 + \frac{\langle 0|H'^2|0\rangle}{E_0} \quad (19)$$

Na interação dipolo-dipolo o limite inferior da energia de interação pode ser calculado de maneira usual. Focalizaremos agora a parte que nos interessa, a parte dipolo-quadrupolo induzido da interação.

O limite inferior da energia de interação dipolo-quadrupolo é obtido pela substituição do segundo termo de H' da Eq. (5) no lado direito da Eq. (19)

$$-W(R) \leq \frac{9e^4}{4R^8} \cdot \frac{\langle 0|[r_1^2 x_2 - r_2^2 x_1 + (2y_1 y_2 + 2z_1 z_2 - 3x_1 x_2)(x_1 - x_2)]^2|0\rangle}{E_0} \quad (20)$$

Calculando o numerador da Eq. (20) e substituindo o valor $E_0 = -2e^2/2a_0$ obtemos

$$-W(R) \geq 135 \frac{e^2 a_0^7}{R^8} \quad (21)$$

Dalgarno expressiu a energia de interação de Van der

Waals dipolo-dipolo calculada por London em termos da polarizabilidade elétrica dependente da frequência. Por esta razão chamou essas forças de forças de dispersões de London. Iremos agora exprimir a parte dipolo-quadrupolo da interação em termos da polarizabilidade dipolar e quadrupolar.

Na interação dipolo-quadrupolo o cálculo do numerador da Eq.(7) envolve termos iguais ao do cálculo da Eq.(11). Os únicos termos do cálculo da Eq.(7) que dão contribuição diferente de zero, no cálculo do valor esperado, são os termos quadráticos de cada coordenada. Notemos também que os elementos de matriz de x_1^2 , y_1^2 e z_1^2 são todos iguais pois o nosso estado fundamental é esfericamente simétrico. Temos então que cada um deles pode ser colocado sob a forma de $1/3$ do valor $\vec{r}_1^2$.

Obtemos deste modo, para a parte dipolo-quadrupolo da Eq.(7), a expressão

$$-W(R) = \left(\frac{3e^2}{2R^4} \right)^2 \sum_{\substack{n_1 \neq 0 \\ n_2 \neq 0}} \frac{|\langle 0 | r_1^2 | n_1 \rangle|^2 |\langle 0 | r_2 | n_2 \rangle|^2}{(E_{n_1} - E_{o_1}) + (E_{n_2} - E_{o_2})} \quad (22)$$

Podemos separar agora a soma dos dois termos indicados no denominador da Eq.(22) usando a identidade

$$\frac{1}{(a+b)} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \frac{ab}{(a^2 + u^2)(b^2 + u^2)} \quad (23)$$

Substituindo (23) na Eq.(22) a energia de interação dipolo-quadrupolo fica

$$\begin{aligned}
 -W(R) = & \left(\frac{3e^2}{2R^4} \right)^2 \frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \sum_{n_1 \neq 0} \frac{(E_{n_1} - E_{o_1}) |\langle 0 | \vec{r}_1^2 | n_1 \rangle|^2}{[(E_{n_1} - E_{o_1})^2 + u^2]} \cdot \\
 & \cdot \sum_{n_2 \neq 0} \frac{(E_{n_2} - E_{o_2}) |\langle 0 | \vec{r}_2^2 | n_2 \rangle|^2}{[(E_{n_2} - E_{o_2})^2 + u^2]} \cdot
 \end{aligned} \quad (24)$$

No apêndice (I) mostramos que a polarizabilidade dependente da frequência é dada pela seguinte relação

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{2}{3} \sum_{n_2} \frac{(E_{n_2} - E_o) |\langle 0 | \vec{d} | n_2 \rangle|^2}{(E_{n_2} - E_o)^2 - (\hbar\omega)^2} \cdot \quad (25)$$

Vemos então que o segundo fator do integrando presente na Eq. (24) é igual a $\alpha(iu)/e$.

O primeiro fator da Eq. (24) é igual a $\frac{\beta(iu)}{2e}$ onde $\beta(\hbar\omega)$ é a polarizabilidade quadrupolar,

$$\beta(\hbar\omega) = \frac{2e}{3} \sum_{n_1 \neq 0} \frac{(E_{n_1} - E_o) |\langle 0 | \vec{r}_1^2 | n_1 \rangle|^2}{[(E_{n_1} - E_o)^2 - (\hbar\omega)^2]} \cdot \quad (26)$$

Concluimos então que a Eq. (24) pode ser escrita sob a forma

$$-W(R) = \frac{27e^2}{4\pi} \cdot \frac{1}{R^8} \int_0^\infty du \alpha(iu) \beta(iu) \cdot \quad (27)$$

Deste modo relacionamos a correção da energia de interação dipolo-quadrupolo de London com as polarizabilidades dipolar e quadrupolar elétricas dependentes da frequência.

CAPÍTULO II

AS FORÇAS DE DISPERSÕES DE LONDON NA INTERAÇÃO
ENTRE DOIS SISTEMAS NEUTROS

2.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

A teoria das forças de dispersões para distâncias intermediárias e grandes foram consideradas em particular por Longuet-Higgins. Este autor preocupou-se em escrever os elementos de matriz de interação de modo fechado, sem expandi-la nos multipolos.

A energia de interação eletrostática para dois sistemas quaisquer é dada pela expressão

$$H' = \int \frac{\rho_1(\vec{r}_1) \rho_2(\vec{r}'_1)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1|} d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 \quad . \quad (1)$$

Quando os dois sistemas não estão muito próximos H' é relativamente fraca e pode ser tratada como uma perturbação. Nesta situação tem-se, de fato, pequena superposição das funções de onda individuais dos sistemas, de modo que a troca de eletrons é desprezível.

Vamos agora demonstrar que a correção de primeira ordem na energia é zero. Para isto vamos indicar a coordenada $\vec{r}'_1$ que se refere ao segundo sistema, a uma origem situada no centro deste segundo sistema. Para isto basta fazer a troca $\vec{r}'_1 \rightarrow \vec{r}'_1 - \vec{R}$ onde $\vec{R}$ é o vetor posição entre os centros dos dois sistemas. Como $\vec{R}$

é fixo $\rho(\vec{r}_1' - \vec{R})$ pode ser indicado simplesmente por $\rho(\vec{r}_1')$. Com isto H' será escrita

$$H' = \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1' + \vec{R}|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_1' \quad . \quad (2)$$

Desenvolvendo agora o denominador em série de potências de $1/R$. No caso atual em que ambos os sistemas são neutros, verificamos que H' é dado por uma soma de produtos de multipolos do sistema: dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc. O elemento de matriz de H' é então dado por uma soma de produtos dos elementos de matriz dos multipolos de cada átomo. O elemento de matriz no estado fundamental de cada um destes multipolos é igual a zero pela composição de momentum angular ($\langle 0 | y_{\ell m} | 0 \rangle = 0$). Concluimos então que

$$\langle O_1 O_2 | H' | O_1 O_2 \rangle = 0 \quad (3)$$

Isto verificamos explicitamente no capítulo I para as interações dipolo-dipolo e dipolo-quadrupolo. A correção de segunda ordem na energia foi escrita na Eq. (7) do capítulo I e a reescrevemos aqui,

$$W(R) = \sum_{\substack{n \neq 0 \\ m \neq 0}} \frac{|\langle n.m | H' | O_1 . O_2 \rangle|^2}{(E_n^{(1)} - E_O^{(2)}) + (E_m^{(2)} - E_O^{(2)})} \quad . \quad (4)$$

Usando a Eq. (1) o elemento de matriz de H' torna-se

$$\langle n.m | H' | O_1 . O_2 \rangle = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_1' \frac{\langle n | \rho_1(\vec{r}_1) | O_1 \rangle \langle m | \rho_2(\vec{r}_1') | O_2 \rangle}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_1' + \vec{R}|} \quad . \quad (5)$$

Substituindo a Eq.(5) na Eq.(4) obteremos

$$W(R) = \sum_{\substack{n \neq 0 \\ m \neq 0}} \frac{\left[\int d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 \frac{(\rho_1(\vec{r}_1)_{on})(\rho_2(\vec{r}'_1)_{om})}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1 + \vec{R}|} \right] \cdot \left[\int d\vec{r}_2 d\vec{r}'_2 \frac{(\rho_1(\vec{r}_2)_{no})(\rho_2(\vec{r}'_2)_{mo})}{|\vec{r}_2 - \vec{r}'_2 + \vec{R}|} \right]}{(E_n^{(1)} - E_o) + (E_m^{(2)} - E_o)} \quad (6)$$

Usaremos a seguinte notação na Eq.(6), para os elementos da matriz de transição do operador densidade de carga

$$(\rho(\vec{r})_{on}) = x_n(\vec{r}) \quad (7)$$

Usando a notação (7), e usando as coordenadas em relação a cada sistema em separado, a Eq.(6) é então escrita

$$W(R) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}'_2 |\vec{r}_1 - \vec{r}'_1 + \vec{R}|^{-1} |\vec{r}_2 - \vec{r}'_2 + \vec{R}|^{-1} \cdot \sum_{\substack{n \neq 0 \\ m \neq 0}} \frac{x_n^{(1)}(\vec{r}_1) x_m^{(1)}(\vec{r}'_1) x_n^{*(2)}(\vec{r}_2) x_m^{(2)}(\vec{r}'_2)}{(E_n^{(1)} - E_o) + (E_m^{(2)} - E_o)} \quad (8)$$

Tal relação foi obtida por Boehm e Yaris [11] para descrever a interação entre os sistemas. Os autores utilizaram a teoria da resposta linear baseada nas técnicas de funções de Green de muitos corpos de Martin e Schwinger.

A Eq.(8) é a expressão básica que foi utilizada por Jacobi e Csanak [16]. Estes autores reescreveram a Eq.(8) de acordo com as considerações delineadas abaixo.

Podemos separar a coma da Eq.(8) em duas partes usando

a identidade (23) do capítulo I. Usaremos também a representação de Fourier do potencial Coulombiano (representação de Bethe),

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}'_1 + \vec{R}|} = \frac{1}{2\pi} \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}'_1 + \vec{R})}}{q^2} \quad (9)$$

Substituindo-se a identidade (23) do capítulo I e a Eq.(9) na Eq.(8) obtêm-se

$$\begin{aligned} W(R) = & -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty du \frac{1}{2\pi} \int d\vec{q} \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}'_1 + \vec{R})}}{q^2} \frac{1}{2\pi} \int d\vec{q}' \frac{e^{i\vec{q}' \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}'_2 + \vec{R})}}{q'^2} \cdot \\ & \cdot \int d\vec{r}_1 d\vec{r}'_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}'_2 \cdot \sum_{n \neq 0} \frac{x_n^{(1)}(\vec{r}_1) x_n^{*(1)}(\vec{r}_2) (E_n^{(1)} - E_0^{(1)})}{(E_n^{(1)} - E_0^{(1)})^2 + u^2} \cdot \\ & \cdot \sum_{m \neq 0} \frac{x_m^{(2)}(\vec{r}'_1) x_m^{*(2)}(\vec{r}'_2) (E_m^{(2)} - E_0^{(2)})}{(E_m^{(2)} - E_0^{(2)})^2 + u^2} \quad (10) \end{aligned}$$

Em seguida os autores acima mencionados introduzem nes sa Eq.(10) as transformadas de Fourier de $x_n(\vec{r}_1)$, $x_m(\vec{r}'_1)$, $x_n^*(\vec{r}_2)$ e $x_m^*(\vec{r}'_2)$,

$$x_n(\vec{q}) = \int d\vec{r}_1 x_n(\vec{r}_1) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \quad (11)$$

Substituindo a eq.(11) na Eq.(10) obtêm-se

$$\begin{aligned}
 W(R) = & \frac{-1}{2\pi^5} \int_0^\infty du \int d\vec{q} d\vec{q}' \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{q^2} \cdot \frac{e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}}}{q'^2} \cdot \\
 & \cdot \sum_{n \neq 0} \frac{\begin{pmatrix} (1) & (1) \\ (E_n & -E_0) \end{pmatrix} X_n(q) X_n^*(-q')}{\begin{pmatrix} (1) & (1) \\ (E_n & -E_0) \end{pmatrix}^2 + u^2} \cdot \\
 & \cdot \sum_{m \neq 0} \frac{\begin{pmatrix} (1) & (2) \\ (E_m & -E_0) \end{pmatrix} X_m(-\vec{q}) X_m^*(\vec{q}')}{\begin{pmatrix} (2) & (2) \\ (E_m & -E_0) \end{pmatrix}^2 + u^2} \cdot \quad (12)
 \end{aligned}$$

Nesta dissertação consideramos a interação entre dois sistemas atômicos, para átomos de camadas fechadas. Vamos agora demonstrar que $X_n(\vec{q})$ pode ser separado em uma parte com dependência radial e outra com dependência angular. Para isto reescrevemos a Eq.(11)

$$X_n(\vec{q}) = \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} X_n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (13)$$

Vamos substituir na Eq.(13) o número quântico n pela densidade $\bar{n}LM$ (n é o número quântico principal e LM são números quânticos de momentum angular) para explicitar a separação das partes radial e angular. No caso do átomo de hidrogênio no estado fundamental temos

$$X_{\bar{n}LM}(\vec{r}) = \int \psi_{100}^*(\vec{r}') \rho(\vec{r}') \psi_{\bar{n}LM}(\vec{r}') d^3r' \quad (14)$$

$$\rho(\vec{r}') = e \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (15)$$

Substituindo-se (15) em (14) e integrando obtemos

$$x_{\bar{n}LM}(\vec{r}) = e \psi_{100}^*(\vec{r}) \psi_{\bar{n}LM}(\vec{r}) \quad (16)$$

Substituindo a Eq.(16) na Eq.(13) obtemos

$$x_{\bar{n}LM}(\vec{q}) = e \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \psi_{100}^*(\vec{r}) \psi_{\bar{n}LM}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (17)$$

No caso atual as funções de ondas são dadas por

$$\begin{aligned} \psi_{100}(\vec{r}) &= R_{10}(r) Y_{00}(\theta, \phi) \\ \psi_{\bar{n}LM}(\vec{r}) &= R_{\bar{n}L}(r) Y_{LM}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (18)$$

Vamos usar na Eq.(17) a expansão parcial de uma onda plana,

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} j_{\ell}(qr) \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell m}(\hat{q}) \quad (19)$$

Nesta equação $j_{\ell}(x)$ são as funções esféricas de Bessel e $Y_{\ell m}(\hat{q})$ são os harmônicos esféricos. Usaremos também a relação de ortogonalidade

$$\int Y_{LM}(\theta, \phi) Y_{\ell\mu}^*(\theta, \phi) d\Omega = \delta_{L\ell} \delta_{M\mu} \quad (20)$$

Substituindo-se as Eqs.(20), (19) e (18) na Eq.(17) obtemos

$$X_{\bar{n}LM}(\vec{q}) = (4\pi)^{1/2} i^L e \int_0^\infty j_L(qr) R_{10}(r) R_{\bar{n}L}(r) r^2 dr Y_{LM}(\theta_q, \phi_q) . \quad (21)$$

Podemos então escrever essa equação sob a forma

$$X_{\bar{n}LM}(\vec{q}) = X_{\bar{n}L}(q) Y_{LM}(\hat{q}) \quad (22)$$

onde

$$X_{\bar{n}L}(q) = (4\pi)^{1/2} i^L e \int_0^\infty j_L(qr) R_{10}(r) R_{\bar{n}L}(r) r^2 dr . \quad (23)$$

Na Eq.(22) q refere-se à parte radial e $\hat{q} = (\theta_q, \phi_q)$ refere-se à parte angular. Esta relação foi obtida por Csanak e Taylor [12] . Usaram tal relação para determinar o comportamento de $X_{\bar{n}L}(q)$ para pequenos e grandes valores de q .

Substituindo-se na Eq.(12) a Eq.(22) obtêm-se

$$W(R) = \frac{-1}{2\pi^3} \int_0^\infty du \left[d\vec{q} d\vec{q}' \frac{e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}}{\vec{q}^2} \cdot \frac{e^{i\vec{q}' \cdot \vec{R}}}{\vec{q}'^2} \right] .$$

$$\cdot \sum_{\bar{n}LM} \frac{(E_{\bar{n}L}^{(1)} - E_O^{(1)}) X_{\bar{n}L}(q) Y_{LM}(\hat{q}) X_{\bar{n}L}^*(q') (-1)^L Y_{LM}(\hat{q}')}{\left[(E_{\bar{n}L}^{(1)} - E_O^{(1)})^2 + u^2 \right]} .$$

$$\cdot \sum_{\bar{m}L'M'} \frac{(E_{\bar{m}L'}^{(2)} - E_O^{(2)}) X_{\bar{m}L'}(q) (-1)^{L'} Y_{L',\mu}(\hat{q}) X_{\bar{m}L'}^*(q') Y_{L',\mu}(\hat{q}')}{\left[(E_{\bar{m}L'}^{(2)} - E_O^{(2)})^2 + u^2 \right]} . \quad (24)$$

Vamos usar a Eq.(24) a Eq.(19) e a relação entre os esféricos harmônicos e os coeficientes de Wigner, que são dados pela relação

$$\int d\hat{q} Y_{\ell m}(\hat{q}) Y_{LM}(\hat{q}) Y_{L'\mu}(\hat{q}) = \left[\frac{(2L+1)(2L'+1)(2\ell+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \cdot \begin{pmatrix} \ell & L & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & L' & \ell \\ M & \mu & m \end{pmatrix} \quad (25)$$

Note-se que a Eq.(25) sô é não nula para todos os valores de ℓ que satisfazem a condição triangular [15] .

Substituindo-se as Eqs.(25) e (19) na Eq.(24) obtêm-se

$$W(R) = - \frac{2}{\pi^3} \int_0^\infty du \int_0^\infty dq \int_0^\infty dq' \sum_{LL'1} \begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \cdot je(qr) je(q'r) \left[\frac{(2L+1)(2L'+1)(2\ell+1)}{4\pi} \right] \cdot$$

$$\cdot \sum_{\bar{n} \neq 0} \frac{(E_{\bar{n}L}^{(1)} - E_O^{(1)}) X_{\bar{n}L}(q) X_{\bar{n}L}^*(q')}{\left[(E_{\bar{n}L}^{(1)} - E_O^{(1)})^2 + u^2 \right]} \cdot$$

$$\cdot \sum_{\bar{m} \neq 0} \frac{(E_{\bar{m}L}^{(2)} - E_O^{(2)}) X_{\bar{m}L}(q) X_{\bar{m}L}^*(q')}{\left[(E_{\bar{m}L}^{(2)} - E_O^{(2)})^2 + u^2 \right]} \quad (26)$$

Esta é a expressão final obtida por Jacobi e Csanak [16]. Estes autores analisaram em seguida o termo $L=1, L'=1$ correspondente à parte de dipolo-dipolo induzido da interação. No próximo parágrafo delinhamos os resultados obtidos por estes autores.

2.2 - A INTERAÇÃO DIPOLO-DIPOLO DAS FORÇAS DE DISPERSÕES DE LONDON

Neste parágrafo delineamos o cálculo de Jacobi e Csanak [16]. O termo $L=1$ e $L'=1$ da Eq. (26) é a contribuição dipolo-dipolo da energia de interação.

Csanak e Taylor [12] escreveram os primeiros termos da expansão de $X_{nL}(q)$ e calcularam os coeficientes desta expansão. Jacobi e Csanak [16] utilizaram o termo dominante de $X_{n1}(q)$ na Eq. (26) para calcular a energia de interação dipolo-dipolo

$$X_{n1}(q) = D_n \frac{\alpha^6 q}{(q^2 + \alpha^2)^3} \quad (27)$$

Na Eq. (27) D_n é o elemento de matriz de transição de dipolo e α é a média do inverso dos raios dos estados orbitais (fundamental e excitado). Lassetre [17] mostrou que α é praticamente independente de n . Por isso, os cálculos são feitos com α independente de n .

A substituição de $X_{n1}(q)$ na Eq. (26) resulta na seguinte forma analítica para o termo dipolo-dipolo da energia de interação

$$W(R)^{(1,1)} = \frac{-3W}{R^6} \left\{ [1 - e^{-\alpha R} P_7(\alpha R)]^2 + \frac{2}{9} (\alpha R)^6 [e^{-\alpha R} P_4(\alpha R)] \right\}, \quad (28)$$

onde $P_4(\alpha R)$ e $P_7(\alpha R)$ são polinômios de 4a. ordem e 7a. ordem da-

dos pelas seguintes expressões

$$P_4(X) = \frac{1}{512} (7 + 7X + 3X^2 + \frac{2}{3}X^3 + \frac{2}{30}X^4) ,$$

$$P_7(X) = 1 + X + \frac{1}{2}X^2 + \frac{1}{6}X^3 + \frac{1}{24}X^4 + \frac{31}{3840}X^5 + \frac{1}{11520}X^6 + \frac{1}{11520}X^7 ,$$
(29)

e W é a quantidade dada pela relação

$$W = \int d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) . \quad (30)$$

$\alpha(i\hbar\omega)$ é a polarizabilidade dependente da frequência ' introduzida no capítulo I.

Para grandes valores de R tem-se os seguintes limites

$$\left[1 - e^{-\alpha R} P_7(\alpha R) \right]^2 \rightarrow 1$$

$$\left[e^{-\alpha R} P_4(\alpha R) \right]^2 \rightarrow 0 .$$

Da Eq. (28) vemos então que para R grande $W(R) \xrightarrow{(1,1)}$ tende ao valor $(-3 \int d\omega \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) / \pi R^6)$. Este é o comportamento da energia de interação dipolo-dipolo de London, como obtido por Dalgarno [18] .

No capítulo III estudaremos a extensão desses resultados para o termo de dipolo-quadrupolo induzido da energia de interação ($L = 1$, $L' = 2$ e $L = 2$, $L' = 1$).

CAPÍTULO III

A INTERAÇÃO DIPOLO-QUADRUPOLO DAS FORÇAS DISPERSIVAS

Neste capítulo calculamos o termo dipolo quadrupolo da energia de interação entre dois átomos nos seus estados fundamentais.

O problema em pauta é o cálculo dos termos $L=1$, $L'=2$ e $L=2$, $L'=1$ da Eq. (15) do capítulo II. Neste caso os valores possíveis de ℓ são 1 e 3.

A energia de interação dipolo-quadrupolo é então dada pela seguinte expressão

$$\begin{aligned}
 W(R)^{(1,2)} &= \frac{-2}{\pi^4} \sum_{\ell=1,3} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left[\frac{3 \cdot 5 \cdot (2\ell+1)}{4\pi} \right] \cdot \\
 &\cdot \int_0^\infty du \int_0^\infty dq \int_0^\infty dq' j_\ell(qR) j_\ell(q'R) \cdot \\
 &\cdot \sum_{\bar{n} \neq 0} \frac{(E_{\bar{n}_1}^{(1)} - E_0^{(1)}) X_{\bar{n}_1}(q) X_{\bar{n}_1}^*(q')}{(E_{\bar{n}_1}^{(1)} - E_0^{(1)})^2 + u^2} \cdot \\
 &\cdot \sum_{\bar{m} \neq 0} \frac{(E_{\bar{m}_2}^{(2)} - E_0^{(2)}) X_{\bar{m}_2}(q) X_{\bar{m}_2}^*(q')}{(E_{\bar{m}_2}^{(2)} - E_0^{(2)})^2 + u^2} \cdot
 \end{aligned} \tag{1}$$

Vamos substituir na equação acima os dois primeiros termos da expansão de $X_{nL}(q)$ obtidas por Csanak e Taylor [12]. Estes termos são dados por

$$X_{n1}(q) = D_n \frac{\alpha^6 q}{(\alpha^2 + q^2)^3} \quad (2)$$

$$X_{n2}(q) = Q_n \frac{\alpha^8 q^2}{2(\alpha^2 + q^2)^4} \quad (3)$$

Estas relações foram obtidas por Csanak e Taylor [12]. Mas foi Lassetre [17] que analisando a convergência das expansões de $X_n(q)$ em série de Taylor que deu os primeiros passos para sua obtenção. Na Eq.(2) D_n refere-se a transição de momento de dipolo. Na Eq.(3) Q_n refere-se a transição de momento quadrupolo.

Substituindo as Eqs.(2) e (3) na Eq.(1) obtemos

$$W(R)^{(1,2)} = \frac{-2}{\pi^4} \sum_{\ell=1,3} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{15(2\ell+1)}{4\pi} \cdot \int_0^\infty dq \, j_\ell(qR) \frac{\alpha^6 q}{(\alpha^2 + q^2)^3} \cdot \frac{\alpha^8 q^2}{2(\alpha^2 + q^2)^4} \cdot \int_0^\infty dq' \, j_\ell(q'R) \frac{\alpha^6 q'}{(\alpha^2 + q'^2)^3} \cdot \frac{\alpha^8 q'^2}{2(\alpha^2 + q'^2)^4} \cdot$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^{\infty} du \sum_{n \neq 0}' \frac{D_n D_n^* (E_n^{(1)} - E_0^{(1)})}{(E_n^{(1)} - E_0^{(1)})^2 + u^2} \\
& \cdot \sum_{m \neq 0}' \frac{Q_m Q_m^* (E_m^{(2)} - E_0^{(2)})}{(E_m^{(2)} - E_0^{(2)})^2 + u^2} \quad (4)
\end{aligned}$$

Notemos agora que a polarizabilidade de dipolo dependente da frequência é dada pela expressão do capítulo I para qualquer sistema. Para manter a normalização usada na referência [12] escrevemos

$$\alpha(\omega) = \sum_n \frac{D_n D_n^* (E_n - E_0)}{(E_n - E_0)^2 - \omega^2} \quad (5)$$

A polarizabilidade de quadrupolo dependente da frequência é dada pela expressão

$$\beta(\omega) = \sum_m \frac{Q_m Q_m^* (E_m - E_0)}{(E_m - E_0)^2 - \omega^2} \quad (6)$$

Usando as Eq. (6) e (5) na Eq. (4) esta se reduz a

$$\begin{aligned}
W^{(1,2)}(R) &= \frac{-\alpha^{28}}{8\pi^4} \sum_{\ell=1,3} \left(\begin{matrix} 1 & 2 & \ell \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \frac{15(2\ell+1)}{4\pi} \\
&\cdot I_{\ell}^2 \cdot \int_0^{\infty} du \alpha(iu) \beta(iu) \quad (7)
\end{aligned}$$

onde I_{ℓ} é dado pela expressão

$$I_{\ell} = \int_0^{\infty} dq \, j_{\ell}(qR) \cdot \frac{q^3}{(\alpha^2 + q^2)^7} \quad (8)$$

Calculando os coeficientes de Wigner em (7) para $\ell = 1$ e 3 obtemos

$$W(R)^{(1,2)} = \frac{-3\alpha^{28}}{4\pi^5} \left[I_1^2(R) + \frac{3}{2} I_3^2(R) \right] \int_0^{\infty} du \, \alpha(iu) \beta(iu) \quad (9)$$

Para a contribuição $\ell=1$ obtivemos de (8)

$$I_1(R) = \frac{\pi e^{-\alpha R}}{2\alpha^{10}} \left[\frac{7\alpha R}{128} + \frac{7\alpha^2 R^2}{512} + \frac{\alpha^3 R^3}{512} + \frac{\alpha^4 R^4}{4608} + \frac{\alpha^5 R^5}{45080} \right] \quad (10)$$

Para a contribuição $\ell=3$ obtivemos

$$I_3(R) = \frac{7,5}{\alpha^{10}} \cdot \frac{1}{(\alpha R)^4} [1 - e^{-\alpha R} P_9(\alpha R)] \quad (11)$$

Nestes cálculos usamos as seguintes relações [13,14]

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos(ax) dx}{(b^2 + x^2)^n} = \frac{\pi e^{-ab}}{(2b)^{2n-1} (n-1)!} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(2n-k-2)! (2ab)^k}{k! (n-k-1)!} \quad (13)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x \sin(ax) dx}{(x^2 + b^2)^{n+1}} = \frac{\pi a e^{-ab}}{2^{2n} n! b^{2n-1}} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(2n-k-2)! (2ab)^k}{k! (n-k-1)!} \quad (14)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sin(ax) dx}{x(\beta^2 + x^2)^{n+1}} = \frac{\pi}{2\beta^{2n+2}} \left[1 - \frac{e^{-a\beta}}{2^n \cdot n!} F_n(a\beta) \right] \quad (15)$$

$$F_0(Z) = 1, F_1(Z) = Z+2, \dots, F_n(Z) = (Z+2n)F_{n-1}(Z) - ZF'_{n-1}(Z) \quad (16)$$

$P_9(\alpha R)$ é um polinômio de nono grau. Este polinômio é dado por

$$P_9(\alpha R)^2 = 1 + \alpha R + \frac{1}{46080} \left[23040(\alpha R)^2 + 7680(\alpha R)^3 + 1920(\alpha R)^4 + \right. \\ \left. + \frac{887}{6}(\alpha R)^5 + 64(\alpha R)^6 + 9(\alpha R)^7 + \frac{49}{48}(\alpha R)^8 + \frac{2}{15}(\alpha R)^9 \right] \quad (17)$$

Para grandes valores de R tem-se de (10) e (13) os seguintes limites

$$I_1(R) \rightarrow 0$$

$$I_3(R) \rightarrow \frac{7,5}{\alpha^4} \cdot \frac{1}{R^4}.$$

De (9) vemos então que para R grande $W(R)^{(1,2)}$ tende ao valor $[-\pi^3 \int_0^{\infty} du \alpha(iu)\beta(iu)]/R^8$.

Este é o comportamento da energia de interação dipolo-quadrupolo que obtivemos na Eq. (27) no capítulo I.

O cálculo da energia de interação dipolo-quadrupolo é de grande importância em cálculos mais precisos de interações a

grandes distâncias e às distâncias intermediárias. Essa energia de interação é útil na interpretação das equações de estado do hidrogênio sólido comprimido [19] .

Lassettre [17] sugeriu a aplicação destes cálculos para calcular-se o potencial eletrostático dos átomos. Estas expressões foram usadas com sucesso [12] na determinação do potencial de polarização de espalhamento de elétrons por átomos .

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTE TRABALHO

1. Cálculo dos limites superior e inferior da parte dipolo-quadrupolo da energia de interação entre dois sistemas neutros.
2. Cálculo da parte dipolo-quadrupolo da energia de interação entre dois sistemas neutros.

CONCLUSÃO

Esta dissertação estuda a energia de interação de Van der Waals entre dois sistemas neutros. Esta forma de energia foi formulada por London na situação de grandes distâncias segurando o termo correspondente à parte dipolo-dipolo induzido da interação, que é o termo dominante a grandes distâncias. Em seguida destacamos o trabalho de Longuet-Higgins que escreveu os elementos de matriz de interação de modo fechado, sem expandi-la nos multipolos. O potencial de interação é escrito em termos dos elementos de transição da densidade elétrica. A transformada de Fourier desses elementos de matriz foi analisada por Lassetre. Csanak e Taylor notaram que as considerações de Lassetre poderia ser utilizadas para calcular as expansões destas transformadas. Jacobi e Csanak usaram estas expansões para o cálculo da parte correspondente à parte dipolo-dipolo da interação a distância intermediária e grande.

Nesta dissertação estudamos a parte seguinte, dipolo-quadrupolo induzido da interação.

Analizamos inicialmente o caso de grandes distâncias, seguindo a teoria estabelecida por London para a parte dipolo-dipolo da interação. A seguir estudamos o caso de distâncias intermediárias extendendo deste modo os resultados de dipolo-dipolo induzido obtidos por Jacobi e Csanak.

APÊNDICE I

A POLARIZABILIDADE

A polarizabilidade α de um átomo é definida em termos do campo elétrico local no átomo

$$\vec{d}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E} \quad , \quad (1)$$

onde $\vec{d}_{\text{ind}}$ é o momento de dipolo elétrico induzido no sistema. O dipolo elétrico do sistema no estado caracterizado por $|\psi(t)\rangle$ é dado pelo valor médio do operador dipolo-elétrico, $\langle \psi(t) | \vec{d} | \psi(t) \rangle$.

Vamos calcular a polarizabilidade do sistema quando a perturbação é devida a um campo elétrico oscilante e orientado no sentido do eixo Z. A energia de interação é então dada pela relação

$$H'(t) = -d_z E = -d_z (E_0 e^{i\omega t} + E_0^* e^{-i\omega t}) e^{\epsilon t} \quad . \quad (2)$$

Nessa equação já introduzimos o fator de ligação adiabática em $-\infty$, $\exp(\epsilon t)$.

Até primeira ordem de perturbação o vetor de estado do sistema é dado por

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n |n\rangle \left(\delta_{na} + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t H'_{na}(t') e^{i(\omega_n - \omega_a)t'} dt' \right) e^{-i\omega_n t} \quad . \quad (3)$$

Usando as Eqs. (2) e (3) podemos calcular o valor médio de d_z ,

$$\langle \psi(t) | d_z | \psi(t) \rangle = \int \psi^*(t) d_z \psi(t) d\tau \quad (4)$$

Usando (3) em (4) obtemos

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | d_z | \psi(t) \rangle &= \langle a | d_z | a \rangle + \\ &+ \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle a | d_z | n \rangle \int_{t_0=-\infty}^{t'} H'_{na}(t') e^{i(\omega_n - \omega_a)t'} dt' e^{i(\omega_a - \omega_n)t} - \\ &- \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle n | d_z | a \rangle \int_{t_0=-\infty}^{t'} H'_{an}(t') e^{-i(\omega_n - \omega_a)t'} dt' e^{-i(\omega_a - \omega_n)t} \end{aligned} \quad (5)$$

Calculando as integrais em (5) obtemos

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^t H'_{na}(t') e^{i(\omega_n - \omega_a)t'} dt' &= -\langle n | d_z | a \rangle E_0 \frac{e^{[i\omega + \epsilon + i(\omega_n - \omega_a)]t}}{[i\omega + \epsilon + i(\omega_n - \omega_a)]} + \\ &+ E_0^* \frac{e^{[-i\omega + \epsilon + i(\omega_n - \omega_a)]t}}{[-i\omega + \epsilon + i(\omega_n - \omega_a)]} \end{aligned} \quad (6)$$

Substituindo-se a Eq.(6) na Eq.(5) obtemos

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | d_z | \psi(t) \rangle &= \langle a | d_z | a \rangle + \sum_n |\langle a | d_z | n \rangle|^2 \frac{1}{\hbar} \cdot \\ &\cdot \left\{ E_0 \left(\frac{e^{(i\omega + \epsilon)t}}{(\omega_n - \omega_a) + \omega - i\epsilon} + \frac{e^{(i\omega + \epsilon)t}}{(\omega_n - \omega_a) - \omega + i\epsilon} \right) + \text{Complexo Conjugado} \right\} \end{aligned} \quad (7)$$

Desenvolvendo essa equação obtemos, depois de fazer $\epsilon \rightarrow 0$

$$\langle \psi(t) | d_z | \psi(t) \rangle = \langle a | d_z | a \rangle + \frac{E}{\hbar} \sum_n |\langle a | d_z | n \rangle|^2 \frac{2(\omega_n - \omega_a)}{((\omega_n - \omega_a)^2 - \omega^2)} \quad (8)$$

O primeiro termo no lado direito da Eq. (8) é o dipolo permanente e o segundo termo é o dipolo induzido. Temos então $d_{ind} = \alpha(\omega)E$ onde $\alpha(\omega)$ é dada pela relação

$$\alpha(\omega) = \frac{2}{\hbar} \sum_n \frac{(\omega_n - \omega_a) |\langle a | d_z | n \rangle|^2}{[(\omega_n - \omega_a)^2 - \omega^2]} \quad (9)$$

Para um sistema no estado fundamental $|a\rangle = |0\rangle$, especificamente simétrico, teremos um resultado análogo tanto para o campo elétrico orientado no sentido de x como no sentido de y . Portanto podemos escrever

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum_n \frac{|\langle u | \vec{d}_z | 0 \rangle|^2 (E_n - E_0)}{(E_u - E_0)^2 - (\hbar\omega)^2} \quad (10)$$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - D. Van der Waals, Die Kontinuität de gas formigen und flüssigen Zustandes (Amsterdam, 1981).
- [2] - L. Boltzman, Wied. Ann. 24, 37 (1885).
- [3] - C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 34, 129, 185 (1868).
- [4] - M. Reinganum, Ann. d. Physik 10, 334 (1903); 38, 649 (1912).
- [5] - W.H. Keeson, Physik Zeits 22, 129 (1921).
- [6] - P. Debye, Physik Zeits 21, 178 (1920).
- [7] - H. Falkenhagen, Physik Zeits 23, 87 (1922).
- [8] - (a) R. Eisenschitz and F. London, Zeits F. Physik 60, 491 (1930); (b) F. London, Zeits F. Physik Chemie (B) 11, 222 (1930).
- [9] - F. London, Zeits F. Physik 63, 245 (1930).
- [10] - H.C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc. A 235 (1956) 537.
- [11] - R. Boehm e R. Yaris, J. Chem. Phys. 55 (1971) 2620.
- [12] - G. Csanak; A.S. Taylor, Physical Review A, 6,5 (1972).
- [13] - I.S. Gradshteyn e I.M. Ryzhik, Table of Integrals series and Products - Academic Press (1965).
- [14] - Handbook of Mathematical Functions (1964).
- [15] - A.R. Edmonds, Angular Momentum in Quantum Mechanics (1957).

- [16] - Jacobi e Csanak, Chem. Phys. Letters 30, 3 (1975)
- [17] - E.N. Lassettre, J. Chem. Phys. 43, 12(1965) (4479).
- [18] - A. Dalgarno, Advan. Chem. Phys. 12(1967) 143.
- [19] - M. Ross, J. Chem. Phys., 60 (1974) 3634.
- [20] - L. Pauling e E.B. Wilson, Jr. - Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York (1935).