

U.T. 93

TRATAMENTO QUÂNTICO DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO DE  
LINHAS ESPECTRAIS PROVOCADOS POR COLISÕES MOLECULARES

MAURO SÉRGIO D. CATTANI

SBI-IFUSP



305M810T0093

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE  
FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA  
CONCURSO DE LIVRE DOCÊNCIA À CA-  
DEIRA DE MECÂNICA RACIONAL, CELES-  
TE E SUPERIOR.

BIBLIOTECA DEPARTAMENTO FÍSICA

SÃO PAULO

MARÇO DE 1969



## S U M Á R I O

Mostraremos como o alargamento e o deslocamento de linhas cepestrais provocados pelas colisões moleculares podem ser tratados com um formalismo completamente quântico. Os resultados obtidos podem ser aplicados quando for válida a "aproximação de impacto" e quando o efeito Doppler puder ser desprezado.

## INTRODUÇÃO

Muitos trabalhos teóricos foram feitos para explicar a forma das linhas espectrais em gases; para uma revisão geral do assunto podemos consultar o artigo de Ch'en e Takeo<sup>(1)</sup>.

Limiter-nos-emos a analisar o alargamento e o deslocamento de linhas espectrais, na região óptica, do infravermelho e das micro-ondas, quando o efeito Doppler puder ser desprezado e dentro das condições de validade da "aproximação de impacto"<sup>(2)</sup>, que corresponde a não considerarmos o efeito das colisões triples por serem pouco prováveis<sup>(\*)</sup>.

Classificaremos as transições que iremos estudar em dois grupos: as transições que podem ser provocadas pelas colisões moleculares<sup>(\*\*)</sup> e as que não podem.

Desenvolveremos expressões que poderão ser aplicadas para ambos os tipos de transição, escondendo, em cada caso, um modelo adequado.

Quando a diferença de energia entre os estados de uma transição for muito maior que a energia cinética média,  $3K_B T/2$ , das moléculas, onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta, a probabilidade de que uma colisão cause uma

(\*) De ora em diante, a menos que se diga algo em contrário, suporemos que esteja satisfeita a aproximação de impacto e que podemos desprezar o efeito Doppler.

(\*\*) Denominamos de moléculas aos átomos ou às próprias moléculas.

transição entre estes estados é muito pequena. Neste caso, diremos que todas as colisões que contribuem para alargar e deslocar a linha são adiabáticas. Em geral, isto ocorre para transições cujas frequências caem na região óptica e parte do infravermelho. Apenas para simplificar, diremos que estas transições estão na Região I de frequências.

Quando  $3K_B T/2$  for maior que a diferença de energia entre os estados, existe a possibilidade de uma colisão provocar a transição, desde que o acoplamento entre os graus de liberdade internos da molécula emissora, que regem a referida transição, e os graus de liberdade translacionais seja suficientemente grande. Neste caso as colisões que contribuem para alargar e deslocar a linha podem ser dissipativas e adiabáticas. Isto ocorre, em geral, para transições cujas frequências caem na região do infravermelho longínquo e das micro-ondas. Esta região de frequências será denominada de Região II.

Entre todas as aproximações teóricas que já foram confrontadas com os resultados experimentais sómente a de Anderson<sup>(3)</sup><sup>(\*)</sup> pode explicar satisfatoriamente, em muitos casos de transições que ocorrem na Região II<sup>(\*\*)</sup>, o alargamento de linhas.

(\*) O tratamento semi-clássico de Anderson foi generalizado por Tsao e Gurnutte<sup>(4)</sup>. Anderson em seu trabalho original<sup>(3)</sup> considerou sómente as colisões ressonantes e Tsao e Gurnutte levaram em conta também as colisões não ressonantes.

(\*\*) No livro de Townes e Schawlow<sup>(5)</sup> encontramos uma análise crítica das aproximações teóricas e dos seus confrontos com os resultados experimentais. No artigo de revisão de Krishna-jí e Prakash<sup>(6)</sup> vemos muitas referências que mostram o confronto de resultados experimentais com as previsões da teoria de Anderson-Tsao-Gurnutte.

Como o desenvolvimento teórico (o formalismo) apresentado pelo Anderson-Tsao-Curnuttte<sup>(4)</sup> é muito mais completo e mais ponderoso que os que foram desenvolvidos para explicar a forma das linhas na Região I<sup>(1)</sup>, várias tentativas foram feitas<sup>(7,8,9,10)</sup> recentemente para aplicar o tratamento de Anderson-Tsao-Curnuttte na Região I, introduzindo algumas modificações.

Porém, o tratamento semi-clássico de Anderson apresenta algumas limitações. Estas limitações foram estudadas por Di Giacomo<sup>(11)</sup>. Di Giacomo analisou a não validade do tratamento semi-clássico do espalhamento molecular, e, em particular, a hipótese de que as moléculas colidentes descrevesssem trajetórias retilíneas.

Outras aproximações feitas por Anderson fazem com que a previsão para o deslocamento da linha, em segunda ordem de Born, seja igual a zero.

Tôdes estas dificuldades podem ser eliminadas se tratarmos o problema da forma das linhas espectrais o mais exatamente possível do ponto de vista da Mecânica Quântica, isto é, sem introduzirmos hipóteses semi-clássicas.

Tratamentos gerais sobre a forma das linhas espectrais, levando em conta um formalismo completamente quântico foram feitos por Baranger<sup>(2)</sup>, Kolb e Griem<sup>(12)</sup>, Fano<sup>(13)</sup> e Di Giacomo<sup>(14)</sup>.

Estudos sobre o alargamento e o deslocamento das linhas espectrais na Região III de frequências foram feitos por Cattani<sup>(15)</sup> com um formalismo completamente quântico e expandindo a matriz S de espalhamento até segunda ordem de Born. Destes estudos pode-se concluir que não existem diferenças muito grandes, no caso do alargamento, entre as previsões de Anderson e as obtidas pelo autor, sendo a principal contribuição deste trabalho a de

ter mostrado que o deslocamento da linha é diferente de zero em segunda ordem de Bopp.

O presente artigo será elaborado seguindo de perto o desenvolvimento apresentado pelo autor no caso das transições na Região II. Naturalmente, como no momento estamos interessados em transições que ocorrem tanto na Região I como na Região III, desenvolveremos as expressões do modo mais geral possível, sugerindo modelos que se adaptem melhor para cada Região de freqüências.

C A P I T U L O      I  
C O E F I C I E N T E S D E A B S O R Ç A O  $\gamma(\omega)$

Pode-se mostrar<sup>(14,15)</sup>, usando um formalismo completamente quântico, que o coeficiente de absorção  $\gamma(\omega)$  da radiação eletromagnética incidente sobre um gás<sup>(\*)</sup> é dado por:

$$\gamma(\omega) = m^{(1)} \left( \frac{4\pi}{3} \frac{\omega}{\hbar c} \right) |(m_i J_i || \mu || m_f J_f)|^2 \frac{\exp[-\beta E_{n_i J_i}] - \exp[-\beta E_{n_f J_f}]}{T_n \{ \exp[-\beta h^{(1)}] \}} \times \\ \times \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{i(\omega_{if} - \omega) + \tilde{H}_{if}} \right\} \quad (1.1)$$

no caso de uma linha isolada e Lorentziana.

Na expressão (1.1),  $n^{(1)}$  é o número de moléculas emissoras por unidade de volume,  $|m_i J_i M_i\rangle \equiv |i\rangle$  e  $|m_f J_f M_f\rangle \equiv |f\rangle$  os estados inicial e final, respectivamente, da molécula emissora,  $J$  é o momento angular total e  $M$  a sua projeção sobre um eixo arbitrário,  $n$  são os outros números quânticos da molécula,  $\beta = 1/K_B T$ ,  $E_{nJ}$  a energia do estado  $|nJM\rangle$ <sup>(\*\*)</sup>,  $\omega_{if}$  a frequência da transição  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ,  $\operatorname{Re}\{\dots\}$  significa tomarmos a parte real do que está dentro dos colchetes,

(\*) Estamos supondo que a absorção da energia incidente seja feita devido às transições de dipolo.

(\*\*) Estamos considerando os níveis de energia como sendo degenerados; no caso em que não houver degenerescênciia a situação se simplifica e não vão aparecer, por exemplo, as somas em  $M_i$  e  $M_f$  indicadas na expressão (1.2).

$$\bar{H}_{if} = \frac{n^{(2)} h^2 (\beta/2\pi m^*)^{3/2}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta h^{(2)}]\}} \varphi_{if} \sum_{M_i M_f} C_{M_i M_f} \text{Tr}^{(2)} \left[ \exp[-\beta h^{(2)}] \int d^3 q \times \right. \\ \left. \times \exp[-\beta q^2/2m^*] \langle q_f | L_{M_i M_f} | q_f \rangle \right] = n^{(2)} L_{if} \quad (1.2)$$

sendo  $n^{(2)}$  o número de moléculas perturbadoras por unidade de volume,  $\hbar$  a constante de Planck,  $h^{(1)}$  e  $h^{(2)}$  os operadores de energia interna das moléculas emissoras e perturbadoras, respectivamente,

$$\varphi_{if} = \frac{3 \cdot (-1)^{J_i + J_f}}{[(2J_i + 1)(2J_f + 1)]^{1/2}} \quad (*), \quad C_{M_i M_f} = (J_f M_f | J_i M_i) (J_i M_i | J_f M_f),$$

$\text{Tr}^{(2)}$  indica o traço sobre os graus internos da molécula perturbadora,  $m^*$  a massa reduzida das partículas emissora e perturbadora,  $q$  o momento linear relativo,

$$L_{if} = 2\pi i \langle M_i J_i M_i | T | M_f J_f M_f \rangle \delta_{M_i M_f} - 2\pi i \langle M_f J_f M_f | T^+ | M_i J_i M_i \rangle \delta_{M_i M_f} + \\ - 4\pi^2 \langle M_i J_i M_i | T \delta(E - E_0) | M_f J_f M_f \rangle \langle M_f J_f M_f | T^+ | M_i J_i M_i \rangle \quad (1.3)$$

onde  $T$  provém da matriz  $S$  de espalhamento ( $S = 1 - 2\pi i T \delta(E - E_0)$ ).

Na expressão (1.2) supusemos que sómente as moléculas do tipo (2) (\*) perturbavam as moléculas emissoras que são representadas pelo índice (1). Porém, as moléculas emissoras são também perturbadas pelas próprias emissoras e, então, devemos escrever

---

(\*) A função  $\varphi_{if}$  é tal que  $\varphi_{if} \sum_{M_i M_f} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} = 1$  (seguimos a convenção do Rose<sup>(16)</sup>).

(\*\*) Consideramos, por exemplo,  $n^{(2)} \gg n^{(1)}$ .

(1.2) de um modo mais completo:  $\bar{H} = n^{(1)} \bar{L}(s) + n^{(2)} \bar{L}$ , onde o índice (s) indica auto-perturbação, isto é, as moléculas emissoras não perturbadas pelas próprias moléculas do tipo (1).

No caso de auto-perturbação poderia haver dificuldades com respeito à identidade das moléculas, tornando-se necessária a correta simetrização das funções de onda das partículas colidentes, conforme fossem férniions ou bósons. Porém, como a grande maioria dos momentos angulares  $\ell$  que contribuem no espalhamento são muito maiores do que 1 ( $\ell \gg 1$ )<sup>(\*)</sup> desprezaremos o erro que possa surgir devido a não simetrização das funções de onda.

Como podemos ver de (2.1) a semi-largura  $\Delta\nu_{if}$  e o deslocamento  $S_{if}$  da linha são dados por:

$$\Delta\nu_{if} = \text{Re}(\bar{H}_{if})/2 \quad (1.4)$$

$$S_{if} = -\text{Im}(\bar{H}_{if})/2$$

(\*) Os momentos angulares  $\ell$  vão desde zero até  $\ell \sim m^* \langle v \rangle d/\chi$ , onde  $d$  é o alcance do potencial e  $\langle v \rangle$  a velocidade relativa média. Quando  $k_B T = 10^{-14}$  erg,  $d = 10^{-7}$  cm e  $m^* = 10^{-23}$  g temos  $\ell \sim 100$ .

C A P I T U L O      2  
O B T E N Ç Ã O   D A   M A T R I Z   T

Neste capítulo veremos como obter, perturbativamente, a matriz  $T$  levando em conta a forma do potencial de interação intermolecular e usando modelos adequados às transições das Regiões I e II.

Indicaremos o potencial de interação intermolecular por  $V(\chi_1, \chi_2; R)$ , onde  $\chi_1$  e  $\chi_2$  são os graus de liberdade internos das moléculas emissoras e perturbadoras, respectivamente, e  $R = \mu_1 - \mu_2$ , sendo  $\mu_1$  a posição do centro de massa da molécula emissora e  $\mu_2$  a posição do centro de massa da perturbadora, ambas posições referidas a uma mesma origem.

Como sabemos, as moléculas não podem se aproximar a uma distância menor do que um certo  $\bar{R}_0$  ( $\bar{R}_0 = R_1 + R_2$ , onde  $R_1$  e  $R_2$  são os raios cinéticos de colisão das moléculas emissora e perturbadora, respectivamente), pois a esta distância entra em jogo uma força repulsiva, devida à interação direta entre as distribuições eletrônicas das moléculas.

Não é muito bem conhecida a dependência deste potencial repulsivo em função da distância  $R$  e dos graus de liberdade internos das moléculas. Presume-se que a dependência em  $R$  seja do tipo exponencial<sup>(17)</sup> ou com potências  $1/R^n$ , com  $n > 8$  <sup>(18)</sup>.

Para  $R > R_0$  existem potenciais<sup>(6,18)</sup> que dependem de  $R$  com  $1/R^n$  ( $n \leq 8$ ) e que dependem dos graus internos das moléculas de uma forma razoavelmente bem conhecida. Estes potenciais, que

dependem de  $R$  com  $1/R^n$  ( $n \leq 8$ ) e que dependem dos graus internos das moléculas de uma forma razoavelmente bem conhecida. Estes potenciais, que em relação ao potencial repulsivo de curto alcance, podem ser considerados de longo alcance, são atrativos ou repulsivos, dependendo dos estados internos e das orientações das moléculas.

Assim, levando em conta a descrição qualitativa do potencial intermolecular vista acima, vejamos como tratar o alargamento e o deslocamento de linhas espectrais cujas frequências estão na Região I ou na Região III.

#### A) Região I

Conforme assumimos na Introdução, as transições na Região I não podem ser provocadas pelas colisões moleculares. Então, procuraremos descrever o efeito de colisões nas quais as moléculas podem se aproximar até uma distância média  $\bar{R}_0$  e que não sejam capazes de provocar a transição  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ .

Mais precisamente, as moléculas ao colidirem podem se aproximar até uma distância mínima  $R_{\min}$  (\*) que depende da energia cinética das moléculas e dos seus estados internos. O valor médio de  $R_{\min}$  deverá ser igual a  $\bar{R}_0$ .

Chamando de  $|\Psi_i\rangle$  o estado das moléculas antes de ocorrer a colisão, a função de onda  $|\Psi_i^+\rangle$  depois da colisão é dada por

$$|\Psi_i^+\rangle = |\Psi_i^+\rangle + \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} \nabla |\Psi_i^+\rangle \quad (19)$$

---

(\*) Indicaremos a distância  $R_{\min}$  por  $R_0$ , simplesmente

Devido ao potencial repulsivo de curto alcance devemos ter  $|\Psi_i^+ \rangle = 0$  para  $R \leq R_0$ .

As dificuldades que encontrariam para obter a forma de  $|\Psi_i^+ \rangle$  corretamente para  $R > R_0$  seriam enormes, pois isto equivaleria a resolvemos exatamente o espalhamento devido a um "hard core"<sup>(20,21)</sup> onde entram em jôgo momentos angulares elevados (\*) e potenciais que não são necessariamente esféricamente simétricos.

Podemos, entretanto, introduzir uma solução aproximada para o problema, isto é, podemos pôr:

$$|\Psi_i^+ \rangle = 0 \quad \text{para} \quad R \leq R_0$$

e

$$|\Psi_i^+ \rangle = |\Psi_i \rangle + \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} V |\Psi_i \rangle \quad \text{para} \quad R > R_0.$$

Isto seria equivalente a calcularmos a matriz  $T$  em segunda ordem de Born:

$$T = V + V \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} V$$

(estudos sobre a validade desta aproximação são feitos no Apêndice I).

### B) Região II

As transições na Região II, como vimos na Introdução, podem ser provocadas pelas colisões moleculares. Nestas condições o modelo de Anderson é satisfatório.

Segundo Anderson<sup>(3)</sup>, se a colisão ocorre com parâmetro de impacto  $b$ , menor ou igual, a um certo parâmetro crítico de im-

---

(\*) Vide nota na página 7.

pacto  $b_0$  (\*) ela pode provocar a transição  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  e é denominada de "colisão forte". As colisões que ocorrem com parâmetro de impacto  $b > b_0$  são denominadas de "colisões fracas" porque são adiabáticas.

Isto significa que  $\langle \Psi_i | S(b) | \Psi_f \rangle = 0$  quando  $b \leq b_0$  ( $S$  é a matriz de espalhamento), isto é, a probabilidade de que o sistema esteja no estados inicial  $|\Psi_i\rangle$  depois da colisão é zero. Levando em consideração esta condição e escrevendo (1.2) na forma<sup>(11)</sup>,

$$\bar{L}_{if} \equiv \frac{1}{T_n \{ \exp[-\beta E_{\xi_2}] \}} \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \int_{2\pi b db}^{\infty} L_{if, \xi_2}(b)$$

é possível mostrarmos<sup>(11)</sup> que

$$L_{if, \xi_2}(b) = \langle v \rangle, \text{ quando } b \leq b_0. \text{ Nestas expressões } \xi_2 \equiv (n_2, J_2).$$

Consequentemente,

$$\bar{L}_{if, \text{forte}} = \pi \langle v \rangle \langle b_0^2 \rangle \quad (**).$$

Então, podemos escrever:

$$\bar{L}_{if} = \bar{L}_{if, \text{forte}} + \bar{L}_{if, \text{fraca}} = \pi \langle v \rangle \langle b_0^2 \rangle + \bar{L}_{if, \text{fraca}}.$$

Também neste caso a função de onda  $|\Psi_i^+\rangle$  será calculada usando a teoria das perturbações para  $b > b_0$ :

$$|\Psi_i^+\rangle = |\Psi_i\rangle + \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} V |\Psi_i\rangle (b > b_0)$$

(\*) O parâmetro de impacto  $b_0$  depende dos estados  $|i\rangle$ ,  $|f\rangle$   
e  $|n_2 J_2\rangle$ , como podemos ver, por exemplo, nas referências 3  
e 4. Naturalmente, este parâmetro de impacto  $b_0$  tem sentido  
sómente quando  $b_0 > R_0$ .

(\*\*) O fator  $\pi \langle v \rangle \langle b_0^2 \rangle$  é real e contribui, portanto, sómente  
para o alargamento.

que é equivalente a calcularmos a matriz  $T$  em segunda ordem de Born como fizemos na Região I (ver estudos sobre a validade desta aproximação no Apêndice I).

O raio de colisão forte  $b_0 = b_0(i, f, \xi_2)$  é determinado pela condição<sup>(15)</sup>

$$-\frac{1}{2\pi b_0 \langle v \rangle} \frac{\partial}{\partial b} \left\{ L_{if, \xi_2}(b) \right\}_{b=b_0} = 1 \quad (2.1)$$

onde  $L_{if, \xi_2}(b)$  será obtida no capítulo seguinte e é equivalente à integral

$$\int_b^{\infty} 2\pi b db L_{if, \xi_2}(b)$$

Pelo que pudemos observar, tanto na Região I como na Região II, calculamos a matriz  $T$  perturbativamente até segunda ordem de Born :

$$T = V + V \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} V \quad (2.2)$$

Devemos notar que no caso de transições na Região I a distância de aproximação mínima  $R_0$  é um parâmetro que é obtido fazendo um "best fit" com os resultados experimentais. No caso de transições na Região II o parâmetro crítico de impacto  $b_0$  é determinado usando a expressão (2.1).

## CAPÍTULO 3

### CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO

Conforme foi discutido no capítulo 2, a matriz  $T$  será desenvolvida até segunda ordem de Born para as transições nas Regiões I e II. Assim, substituindo (2.2) em (1.3) obtemos:

$$\begin{aligned}
 L_{M_i M_f} = & 2\pi i \langle \xi_i M_i | V | \xi_i M_i \rangle \delta_{M_i M_f} - 2\pi i \langle \xi_f M_f | V | \xi_f M_f \rangle \delta_{M_i M_f} + \\
 & + 2\pi i \langle \xi_i M_i | V \frac{1}{E - H_0 + i\epsilon} V | \xi_i M_i \rangle \delta_{M_i M_f} + \\
 & - 2\pi i \langle \xi_f M_f | V \frac{1}{E - H_0 - i\epsilon} V | \xi_f M_f \rangle \delta_{M_i M_f} + \\
 & - 4\pi^2 \langle \xi_i M_i | V \delta(E - H_0) | \xi_f M_f \rangle \langle \xi_f M_f | V | \xi_i M_i \rangle \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

Escrivendo  $V(x_1, x_2; R)$  na forma (18.22),

$$V(x_1, x_2; R) = \sum_{\lambda \alpha \mu} \frac{Y_\alpha^\mu(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} g_{\lambda \alpha \mu}(x_1, x_2) \quad (3.2) (*)$$

onde  $\theta$  e  $\phi$  são os ângulos formados pelo vetor  $R$  com os

(\*) O parâmetro  $\alpha$  é uma função de  $\lambda$ , isto é,  $\alpha = \alpha(\lambda)$ .

eixos z e x, respectivamente, de um sistema de coordenadas cuja origem coincide com o centro de massa de uma das partículas colidentes, e  $g_{\lambda\alpha\mu}(\chi_1, \chi_2)$  (\*) é uma função dos operadores dos graus internos das moléculas do tipo 1 e 2, isto é, das moléculas emissoras e perturbadoras, respectivamente.

Ao escrevermos (3.2) supusemos que o potencial podia ser escrito sob a forma  $1/R^n$ ; naturalmente, podemos introduzir, sem qualquer dificuldade a forma alternativa exponencial para representar o "caroço" repulsivo que existe para  $R \leq R_0$ .

Introduzindo (3.2) em (3.1) é fácil vermos que os termos em primeira ordem em  $V$ , que são diferentes de zero, são os esféricamente simétricos, isto é, aquêles que possuem  $\lambda = \mu = 0$ . Assim, os dois primeiros termos de primeira ordem em (3.1) são, colocando  $|\xi_1 M_1\rangle |\xi_2 M_2\rangle \equiv |\xi_1 \xi_2 M_1 M_2\rangle$ :

$$\tilde{H}_{if}^{(1)} = \frac{2\pi i n^{(2)} h^{-3}}{T_h \{\exp[-\beta h^{(2)}]\}} \sum_{\lambda} \frac{I_{\lambda}}{(\lambda-2) \rho^{(\lambda-2)}} \times \left\{ \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \times \right. \\ \left. \times \left[ [A_{\lambda}(\chi_1, \chi_2)]_{\xi_i \xi_2} - [A_{\lambda}(\chi_1, \chi_2)]_{\xi_f \xi_2} \right] \right\} \quad (\text{**}) \quad (3.3)$$

(\*) A soma sobre as projeções  $M$  dos momentos angulares  $J$  pode ser feita facilmente se o operador  $g_{\lambda\alpha\mu}(\chi_1, \chi_2)$  for escrito como uma função de produtos de operadores tensoriais (ver, por exemplo, referências 15 e 22).

(\*\*) Os termos esféricamente simétricos aparecem quando  $\lambda > 4$ , como podemos ver na referência 22.

onde  $\frac{I_\lambda}{(\lambda-2)\rho^{(\lambda-2)}} = \langle q_f | \frac{Y_0^0(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q_i \rangle$  depende do tipo da transição considerada, isto é, se pertence à Região I ou II (vide Apêndice II). Na expressão (3.3)  $P$  deve ser substituído por  $R_0$  ou  $b_0$  conforme tenhamos transições que pertençam à Região I ou II, respectivamente.

A função  $[A_\lambda(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2}$  é dada por

$$[A_\lambda(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2} = g_{if} \sum_{M_i M_f M_2} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} \langle \xi_1 M M_2 | g_{\lambda 00}(x_1, x_2) | \xi_2 M M_2 \rangle$$

Como  $V$  é um operador hermiteano  $g_{\lambda \alpha \mu}^+ = (-1)^\lambda g_{\lambda \alpha, -\mu}$  ( $\circ$  símbolo + significa  $\longrightarrow$  hermiteano conjugado). Devido a isto, a função  $[A_\lambda(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2}$  é real; assim,  $\bar{H}_{if}^{(1)}$  é imaginário, contribuindo somente para o deslocamento.

Os termos de segunda ordem em  $V$  são:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{if}^{(2)} &= \frac{m^{(2)} N \hbar^2 g_{if}}{T_n \{ \exp[-\beta h^{(2)}] \}} \sum_{M_i M_f} C_{M_i M_f} \left\{ d^3 q_f \exp[-\beta \frac{q_f^2}{2m^*}] \right\} \left\{ \sum_{\xi_2 M_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \right. \\ &\times [2\pi i \langle q_f | \langle \xi_1 \xi_2 M_i M_2 | V \frac{1}{E - H_0 + ie} V | \xi_1 \xi_2 M_i M_2 \rangle | q_f \rangle \delta_{M_i M_f} + \\ &- 2\pi i \langle q_f | \langle \xi_f \xi_2 M_f M_2 | V \frac{1}{E - H_0 - ie} V | \xi_f \xi_2 M_f M_2 \rangle | q_f \rangle \delta_{M_i M_f} + \\ &\left. - 4\pi^2 \langle q_f | \langle \xi_1 \xi_2 M_i M_2 | V \delta(E - H_0) | \xi_f M_f \rangle \langle \xi_f M_f | V | \xi_f \xi_2 M_i M_2 \rangle | q_f \rangle \right] \} \quad (3.4) \end{aligned}$$

onde  $\pi = (\beta / 2\pi m^*)^{3/2}$ .

Consideremos o primeiro termo de dentro dos parênteses [ . . . ] da expressão (3.4) integrando-o em  $\int d^3 q$  e introduzindo os operadores de projeção  $\int d^3 q' |q'\rangle \langle q'|$ ,  $\sum_{\xi \bar{\xi} M} |\xi \bar{\xi} M\rangle \langle \xi \bar{\xi} M|$  e  $\sum_{\xi_2 \bar{\xi}_2 M_2} |\xi_2 \bar{\xi}_2 M_2\rangle \langle \xi_2 \bar{\xi}_2 M_2|$  onde  $|\xi \bar{\xi} M\rangle$  e  $|\xi_2 \bar{\xi}_2 M_2\rangle$  são os estados internacionais das moléculas emissoras e perturbadoras, respectivamente.

$$= 2\pi i \sum_{\xi_2 \bar{\xi}_2 M_2} \sum_{\alpha \alpha' \lambda \lambda' \mu \mu'} \left\{ \left\{ d^3 q d^3 q' \exp[-\beta \frac{q^2}{2m^*}] \langle q' | \frac{Y_\alpha^\mu(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q' \right\rangle \right. \right.$$

$$\times \langle q' | \frac{Y_{\alpha'}^\mu(\theta, \phi)}{R^{\lambda'+1}} | q' \rangle \times \frac{\delta_{\alpha \alpha'} \delta_{M_i M_f} \delta_{\mu' - \mu}}{q^2 - q'^2 + \Delta_{\xi_2 \xi_2 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2} + i \epsilon} \times$$

$$\times \langle \xi_2 \xi_2 M_i M_2 | g_{\lambda \alpha \mu}(x_1, x_2) | \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2 \bar{M} \bar{M}_2 \rangle \langle \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2 \bar{M} \bar{M}_2 | g_{\lambda' \alpha' \mu'}(x_1, x_2) | \xi_2 \xi_2 M_i M_2 \rangle$$

onde

$$\Delta_{\xi_2 \xi_2 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2} = E_{\xi_2} + E_{\xi_2} - (E_{\bar{\xi}_2} + E_{\bar{\xi}_2})$$

Lembrando que  $\frac{1}{x+i\epsilon} = P(1/x) - i\pi \delta(x)$  obtemos

$$= \frac{32\pi^3 i}{h^6} \sum_{\bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2 \lambda \lambda' \mu} \frac{1}{p^{\lambda+\lambda'-2}} \Phi_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(p, \Delta_{\xi_2 \xi_2 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2}) \left[ B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2) \right]_{\xi_2 \xi_2 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2}$$

onde

$$\left[ B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2) \right]_{\xi_2 \xi_2 \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2} = g_{if} \sum_{\bar{M} \bar{M}_2 M_2 M_i M_f} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} \langle \xi_2 \xi_2 M_i M_2 | g_{\lambda \alpha \mu}(x_1, x_2) |$$

$$\times | \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2 \bar{M} \bar{M}_2 \rangle \langle \bar{\xi}_2 \bar{\xi}_2 \bar{M} \bar{M}_2 | g_{\lambda' \alpha' \mu'}^+(x_1, x_2) | \xi_2 \xi_2 M_i M_2 \rangle$$

(\*) Se  $\alpha = \lambda$  temos, devido ao  $\delta_{\alpha \alpha'}, \alpha = \lambda' = \lambda$ .

e

$$\begin{aligned}\Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta) &= \iint d^3q_1 d^3q'_1 \exp[-\beta q_1^2/2m^*] F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(q_1, q'_1, \rho) P\left(\frac{\omega m^*}{q_1^2 - q'^2 + 2m^*\Delta}\right) + \\ &- i\pi \iint d^3q_1 d^3q'_1 \exp[-\beta q_1^2/2m^*] F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(q_1, q'_1, \rho) \delta(q_1^2 - q'^2/2m^* + \Delta) \\ &\equiv I_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta) - i\pi R_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta)\end{aligned}$$

sendo  $F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(q_1, q'_1, \rho)$  dada por

$$F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(q_1, q'_1, \rho) = \rho^{\lambda+\lambda'+2} \langle q_1 | \frac{Y_\lambda^\mu(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q'_1 \rangle \langle q'_1 | \frac{Y_{\lambda'}^\mu(\theta, \phi)}{R^{\lambda'+1}} | q_1 \rangle \frac{\rho^6}{16\pi^2}$$

Naturalmente, a função  $F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}$  e, consequentemente,  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}$ , dependem do tipo de transição, isto é, dependem da Região I ou II. Estas funções são calculadas no Apêndice III.

É fácil vermos das relações obtidas no Apêndice III que  $F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}$  é real e que obedece à relação  $F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu} = F_{\lambda'\lambda}^{\alpha\mu}$  e consequentemente,  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu} = \Phi_{\lambda'\lambda}^{\alpha\mu}$ .

Como o operador  $V$  é hermiteano é possível mostrarmos que  $[B_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\chi_1, \chi_2)]^*_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2} = [B_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\chi_1, \chi_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2}$ , onde o símbolo  $*$  significa complexo conjugado. Usando esta propriedade e a propriedade  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu} = \Phi_{\lambda'\lambda}^{\alpha\mu}$  a expressão (3.5) fica:

$$= \frac{32\pi^3 i}{\rho^6} \sum_{\xi_1 \xi_2} \sum_{\lambda, \lambda' (\lambda > \lambda')} \frac{\alpha_{\lambda\lambda'}}{\rho^{\lambda+\lambda'-2}} \Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2}) \text{Re}[B_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\chi_1, \chi_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2} \quad (3.6)$$

A função  $\Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2})$  depende da troca de energia entre as moléculas colidentes que antes da colisão estavam nos estados  $|\xi_1\rangle$  e  $|\xi_2\rangle$ , e, que passaram para os estados  $|\bar{\xi}_1\rangle$  e  $|\bar{\xi}_2\rangle$  depois da colisão.  $[B_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\chi_1, \chi_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2}$  leva em conta os ele-

mentos de matriz dos operadores de energia interna das moléculas colidentes, entre os estados  $|\xi_1\rangle$ ,  $|\xi_2\rangle$  e  $|\bar{\xi}\rangle$ ,  $|\bar{\xi}_2\rangle$ .

Ainda,  $a_{\lambda\lambda'} = 1$  se  $\lambda = \lambda'$  e  $a_{\lambda\lambda'} = 2$  se  $\lambda \neq \lambda'$ .

O segundo termo dentro dos colchetes [...] da expressão (3.4) pode ser escrito, seguindo os mesmos cálculos usados para obter o primeiro termo de (3.4) e observando que agora temos  $(E - H_0 - i\epsilon)^{-1}$  ao invés de  $(E - H_0 + i\epsilon)^{-1}$ :

$$= - \frac{32\pi^3 i}{h^6} \sum_{\bar{\xi}\xi_2 \alpha_M} \sum_{\lambda \geq \lambda'} \frac{a_{\lambda\lambda'}}{p^{\lambda+\lambda'-2}} \Phi_{\lambda\lambda'}^{\alpha_M}(p, \Delta_{\bar{\xi}\xi_2, \bar{\xi}\xi_2}) \operatorname{Re} [B_{\lambda\lambda'}^{\alpha_M}(\chi_1, \chi_2)] \quad (3.7)$$

O terceiro termo de (3.4) é diferente dos dois primeiros que deram origem a (3.6) e (3.7), mas, não é difícil mostrarmos que sua contribuição é:

$$= - \frac{64\pi^4}{h^6} \sum_{\bar{\xi}_2 \alpha_M} \sum_{\lambda \geq \lambda'} \frac{a_{\lambda\lambda'}}{p^{\lambda+\lambda'-2}} I_{\lambda\lambda'}^{\alpha_M}(p, \Delta_{\bar{\xi}_2, \bar{\xi}_2}) \operatorname{Re} [C_{\lambda\lambda'}^{\alpha_M}(\chi_1, \chi_2)] \quad (3.8)$$

onde

$$[C_{\lambda\lambda'}^{\alpha_M}(\chi_1, \chi_2)]_{\bar{\xi}_2, \bar{\xi}_2} = g_{if} \sum_{M_1 \bar{M}_2 M_f \bar{M}_2} C_{M_i M_f} \langle \xi_1 \xi_2 M_i M_2 | g_{\lambda \alpha_M}(\chi_1, \chi_2) \times$$

$$\times |\xi_1 \bar{\xi}_2 M_f \bar{M}_2\rangle \langle \xi_f \bar{\xi}_2 M_f \bar{M}_2 | g_{\lambda \alpha_M}^+(\chi_1, \chi_2) | \xi_f \xi_2 M_i M_2 \rangle$$

Então, levando em conta as expressões (3.6), (3.7) e (3.8) o termo em segunda ordem de  $\tilde{H}_{if}$ , isto é,  $\tilde{H}_{if}^{(2)}$  pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned}
 \bar{H}_{if}^{(2)} = & \frac{32\pi^3 i m^{(2)} N h^{-4}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta h^{(2)}]\}} \sum_{\alpha, \mu} \sum_{\lambda \geq \lambda'} \frac{a_{\lambda \lambda'}}{\rho^{\lambda + \lambda' - 2}} \left\{ \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \times \right. \\
 & \times \left[ \sum_{\xi_1 \xi_2} \Phi_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(\rho, \Delta_{\xi_1 \xi_2}, \bar{\xi} \bar{\xi}_2) \text{Re}[B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2} + \right. \\
 & - \sum_{\xi_1 \xi_2} \Phi_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu *}(\rho, \Delta_{\xi_1 \xi_2}, \bar{\xi} \bar{\xi}_2) \text{Re}[B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2} + \\
 & \left. \left. + 2\pi i \sum_{\xi_2} I_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(\rho, \Delta_{\xi_2, \bar{\xi}_2}) \text{Re}[C_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_2, \bar{\xi}_2} \right] \right\}. \quad (3.9)
 \end{aligned}$$

Portanto, levando em conta os termos de primeira e segunda ordem de  $\bar{H}_{if}$ , isto é, considerando  $\bar{H}_{if}^{(1)}$  e  $\bar{H}_{if}^{(2)}$  e separando suas partes reais e imaginárias e usando as relações (1.4), a semi-largura  $\Delta V_{if}^{(p)}$  desviada às colisões com  $b \geq b_0$  ou com  $R \geq R_0$ , é dada por:

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{if}^{(p)} = & \frac{16\pi^3}{h^4} \cdot \frac{m^{(2)} N}{\text{Tr}\{\exp[-\beta h^{(2)}]\}} \sum_{\alpha, \mu} \sum_{\lambda \geq \lambda'} \frac{a_{\lambda \lambda'}}{\rho^{\lambda + \lambda' - 2}} \left\{ \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \times \right. \\
 & \times \left[ \sum_{\xi_1 \xi_2} I_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(\rho, \Delta_{\xi_1 \xi_2}, \bar{\xi} \bar{\xi}_2) \text{Re}[B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2} + \right. \\
 & + \sum_{\xi_1 \xi_2} I_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu *}(\rho, \Delta_{\xi_1 \xi_2}, \bar{\xi} \bar{\xi}_2) \text{Re}[B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2} + \\
 & \left. \left. - 2 \sum_{\xi_2} I_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(\rho, \Delta_{\xi_2, \bar{\xi}_2}) \text{Re}[C_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_2, \bar{\xi}_2} \right] \right\} \quad (3.10)
 \end{aligned}$$

$$= \frac{m^{(2)}}{\text{Tr}\{\exp[-\beta h^{(2)}]\}} \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \mathcal{L}_{if, \xi_2}(\rho)$$



No caso de transições na Região I o alargamento é dado pela expressão (3.10) sómente; no caso das transições da Região II além deste termo  $\Delta v_{if}^{(P)}$  que é devido às colisões fracas, temos a contribuição das colisões fortes, conforme vimos na parte B) do capítulo 2. Portanto, no caso das transições na Região II a semi-largura é dada por:

$$\Delta v_{if} = n^{(2)} \frac{1}{2} \langle v \rangle \langle b_0^2 \rangle + \Delta v_{if}^{(P)}$$

A função  $d_{if, \xi_2}(\rho)$  vista em (3.10) é usada para obter o parâmetro crítico de impacto  $b_0$ , com o auxílio da relação (2.1).

O deslocamento da linha, nas Regiões I e II, é dado por:

$$\begin{aligned}
 s_{if} = & - \frac{n^{(2)} h^{-1}}{T_h \{ \exp[-\beta h^{(2)}] \}} \sum_{\lambda} \frac{I_{\lambda}}{(\lambda-2) \rho^{(\lambda-2)}} \left\{ \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \times \right. \\
 & \times \left[ [A_{\lambda}(x_1, x_2)]_{\xi_i \xi_2} - [A_{\lambda}(x_1, x_2)]_{\xi_f \xi_2} \right] + \\
 & - \frac{16 \pi^3 M^{(2)} N R^{-4}}{T_h \{ \exp[-\beta h^{(2)}] \}} \cdot \sum_{\alpha, \mu} \sum_{\lambda \geq \lambda'} \frac{\alpha \lambda'}{\rho^{\lambda+\lambda'-2}} \left\{ \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \times \right. \\
 & \times \left[ \sum_{\bar{\xi} \bar{\xi}_2} R_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(\rho, \Delta_{\xi_i \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2}) \operatorname{Re}[B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_i \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2} + \right. \\
 & \left. \left. - \sum_{\bar{\xi} \bar{\xi}_2} R_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(\rho, \Delta_{\xi_f \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2}) \operatorname{Re}[B_{\lambda \lambda'}^{\alpha \mu}(x_1, x_2)]_{\xi_f \xi_2, \bar{\xi} \bar{\xi}_2} \right] \right\} \quad (3.11)
 \end{aligned}$$

Como podemos ver, o alargamento e o deslocamento da linha são proporcionais a  $n^{(2)}$ , assim, eles crescem linearmente com a pressão do gás das moléculas perturbadoras.

## C A P I T U L O      4

### C O N F R O N T O      C O M      R E S U L T A D O S      E X - P E R I M E T A I S

Nos Capítulos anteriores desenvolvemos expressões gerais que dão o alargamento e o deslocamento das linhas espectrais nas Regiões I e III. Neste Capítulo faremos um confronto entre as nossas previsões teóricas e somente resultados experimentais de transições na Região I, pois, num trabalho anterior<sup>(15)</sup> já realizamos o confronto de nossa teoria com resultados experimentais de transições na Região II.

Usaremos, para este fim, medidas feitas por Gebbie e Stone<sup>(23)</sup> de alargamento e deslocamento de linhas, na região do infravermelho próximo, devido às transições rotacionais puras do HCl, perturbado por gases raros (He, Ar e Kr).

Suporemos, em uma primeira aproximação, que o potencial devido à forças de "exchange", fortemente repulsivo, existente entre uma molécula de HCl e um átomo de gás nobre é o principal causador do alargamento e do deslocamento das linhas do HCl.

O potencial de "exchange" existente entre uma molécula polar que absorve radiação e uma molécula isotrópica, não polar é, em geral, representado na literatura na forma<sup>(17)</sup>,

$$V_{\text{exc}}(x_1; |R|) = A \exp(-R/a) \left\{ 1 + \gamma (m_1 |R_0|)^2 \right\} \quad (4.1),$$

onde  $a$  é o alcance das forças de troca,  $\gamma = (\alpha_{||} - \alpha_{\perp})/\alpha$  é o parâmetro de anisotropia da polarizabilidade da molécula

absorvente, sendo  $\alpha_{\parallel}$  e  $\alpha_{\perp}$  as componentes da polarizabilidade ao longo e perpendicular ao eixo intermolecular, respectivamente, e  $\alpha = (\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp})/2$ ,  $m_1$  é o versor ao longo do eixo do elipsóide,  $IR_0$  é o versor ao longo de  $IR$  e, finalmente,  $A$  é um parâmetro que deve ser estimado de tal modo que a distância mínima média de separação seja  $\overline{R}_0$ .

Como estemos interessados que o potencial de interação seja escrito na forma (3.2) a expressão (4.1) deverá ser alterada, tornando-se:

$$V_{\text{exch}}(X_1; IR) = A \exp(-R/a) \left\{ 1 + \frac{2}{\mu^2} \sqrt{\frac{6\pi}{5}} \sum_m q_2^m Y_2^m(\theta, \phi) \right\} \quad (4.2)$$

sendo  $q_2^m = \sum_{m_1 m_2} (11 m_1 m_2 / 12m) T_1^{m_1} T_1^{m_2}$ , onde  $T_1^m$  é o operador momento de dipolo da molécula de HCl e  $\mu$  é a componente  $T_1^0$ .

Agora, com o potencial na forma (4.2) podemos usar o desenvolvimento apresentado nos Capítulo 3 e Apêndices 2 e 3, introduzindo pequenas modificações, pois temos uma forma  $\exp(-R/a)$  e não potências  $1/R^k$ , e calcular o alargamento e o deslocamento das linhas.

Verificamos, após um longo e trabalhoso cálculo, que somente os termos de segunda ordem em  $V$  dão uma contribuição não nula. O alargamento, por exemplo, lembrando que os átomos de gás nobre são considerados como esferas rígidas, é dado por (\*),

(\*) Considerando somente este potencial as colisões são adiabáticas e não é necessário considerarmos o fator  $\pi \langle v \rangle \langle b_0^2 \rangle$  que no caso de termos colisões "fortes".

$$\Delta V_{if} = m^{(2)} \frac{A^2 a^4 \gamma^2}{\hbar^2 \langle v \rangle} \cdot \frac{24}{15\pi} \left\{ \sum_{\bar{J}} |(J_i || Q || \bar{J})|^2 F_{exp}\left(\frac{R_o}{a}; \Delta_{J_i, \bar{J}}\right) + \right.$$

$$+ \sum_{\bar{J}} |(J_f || Q || \bar{J})|^2 F_{exp}\left(\frac{R_o}{a}; \Delta_{J_f, \bar{J}}\right) + 2(-1)^{J_i + J_f} [(2J_i + 1)(2J_f + 1)]^{1/2} \times$$

$$\times (J_i || Q || J_i) (J_f || Q || J_f) W(J_i, J_f, J_i, J_f; 12) F_{exp}\left(\frac{R_o}{a}; 0\right) \left. \right\} \quad (4.3)$$

Expressão semelhante a esta foi obtida por Krishnaji e Srivastava<sup>(24)</sup>, usando a teoria de Anderson, Tsao e Curnutte.

Em (4.3),  $(J_m || Q || J_n)$  são os elementos reduzidos de matriz de um momento de quadrupolo divididos pelos momentos de quadrupolo Q (vide referência 25).

$$F_{exp}(R_o/a; \Delta) = \exp(\beta\Delta/2) \int_0^\infty \frac{dz}{z} \Theta_{exp}\left(\frac{R_o}{a}, z\right) \exp\left[-\frac{\gamma}{z^2}\right],$$

onde

$$\Theta(R_o/a, z) = (R_o/az)^4 \left\{ \int_z^\infty \exp\left[-\frac{R_o}{az}x\right] j_2(x) x^2 dx \right\}^2$$

Como no alargamento as transições ressonantes são as que mais contribuem, desprezaremos as transições virtuais com  $\Delta \neq 0$  (\*), obtendo uma expressão muito mais simples:

$$\Delta V_{if} = m^{(2)} \frac{A^2 a^4 \gamma^2}{\hbar^2 \langle v \rangle} \cdot \frac{24}{15\pi} F_{exp}\left(\frac{R_o}{a}; 0\right) G(J_i, J_f = J_i + 1) \quad (***) \quad (4.4)$$

(\*) As transições virtuais com  $\Delta \neq 0$  são muito menos prováveis que as com  $\Delta = 0$ .

(\*\*\*) A função  $F_{exp}(R_o/a; 0)$  foi calculada numéricamente com o computador IBM/360 da USP, usando  $R_o/a$  como parâmetro.

onde

$$G(J_i, J_{i+1}) = \frac{J_i(J_i+1)}{(2J_i+1)(2J_i+3)} + \frac{(J_i+1)(J_i+2)}{(2J_i+1)(2J_i+5)} - 2 \frac{J_i(J_i+2)}{(2J_i+3)(2J_i+1)}$$

No cálculo do deslocamento das linhas não podemos fazer a mesma aproximação utilizada no alargamento, isto é, não podemos levar em conta sómente as transições resonantes, pois estas não contribuem para o deslocar a linha. Basta lembrarmos que a função  $R_{\gamma\gamma}^{\alpha}(R_0, \Delta)$  é proporcional a  $\sqrt{\gamma} = \frac{\Delta}{\hbar} \sqrt{\frac{m^* R_0}{2kT}}$  (vide Apêndice III).

Portanto, o deslocamento  $s_{if}$  é dado por:

$$s_{if} = - \frac{n^{(2)} A^2 \alpha^4 \gamma^2}{\hbar \langle n \rangle} \cdot \frac{48}{15 \pi^{3/2}} \left\{ \sum_{\bar{J}} |(J_i || Q || \bar{J})|^2 S_{\text{exp}}\left(\frac{R_0}{\alpha}; \Delta_{J_i, \bar{J}}\right) + \right. \\ \left. - \sum_{\bar{J}_f} |(J_f || Q || \bar{J}_f)|^2 S_{\text{exp}}\left(\frac{R_0}{\alpha}; \Delta_{J_f, \bar{J}_f}\right) \right\} \quad (4.5)$$

onde

$$S_{\text{exp}}(R_0/\alpha; \Delta) = \exp(\beta\Delta/2) \sqrt{\gamma} \int_0^\infty \frac{dz}{z^2} \Theta_{\text{exp}}\left(\frac{R_0}{\alpha}, z\right) F_{1, 1/2}(-\frac{\Delta}{2z}) \quad (*)$$

Então, com as expressões (4.4) e (4.5) estamos aptos a comparar as nossas previsões teóricas com os resultados de Gebbie e Stone (23), ajustando para cada transição a distância de aproximação mínima  $R_{0if}$ . O parâmetro  $A$  é ajustado de tal modo que o valor médio dos  $R_{0if}$  dê  $\bar{R}_0$ , isto é,

$$\bar{R}_0 = \sum_{\xi_i} P(E_{\xi_i}) R_{0if}$$

onde  $P(E_{\xi_i})$  é probabilidade de encontrarmos uma molécula emissora com energia  $E_{\xi_i}$ .

---

(\*) A função  $S_{\text{exp}}(R_0/\alpha; \Delta)$  foi calculada numéricamente usando também a IBM/360 da USP.

Nas tabelas abaixo vemos os resultados de Gebbie e Stone<sup>(23)</sup> comparados com as nossas previsões teóricas.

(1) HCl-A

transição	$R_o$	$(\frac{\Delta V}{P})_{exp}$	$(\frac{\Delta V}{P})_{teor}$	$\frac{S}{P}_{exp}$	$\frac{S}{P}_{teor}$
$0 \rightarrow 1$	3,36	0,060	0,066	+0,023	+0,021
$1 \rightarrow 2$	3,40	0,037	0,037		
$2 \rightarrow 3$	3,27	0,026	0,026		
$3 \rightarrow 4$	3,27	0,025	0,025		
$4 \rightarrow 5$	3,12	0,022	0,022		

Na tabela acima e em todas as demais os  $R_o$  são expressos em Å, o deslocamento e o alargamento em  $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ .

Teóriamente obtemos um  $\bar{R}_o = 3,28 \text{ \AA}$  e, experimentalmente, através de medidas <sup>de</sup> viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de Joule-Thomson, etc, verificamos, conforme resultados apresentados por Massey e Burhop<sup>(26)</sup> e Hirschfelder, Curtiss e Bird<sup>(18)</sup> que  $\bar{R}_o^{\text{HCl-A}} = 3,35 \text{ \AA}$ .

A constante A foi encontrada :  $A_{\text{HCl-A}} = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ erg.}$

(2) HCl-Kr

transição	$R_o$	$(\Delta\nu/P)_{exp}$	$(\Delta\nu/P)_{teor}$	$(s/P)_{exp}$	$(s/P)_{teor}$
$0 \rightarrow 1$	3,50	0,070	0,057	+ 0,013	+ 0,016
$1 \rightarrow 2$	3,50	0,041	0,041		
$2 \rightarrow 3$	3,36	0,034	0,034		
$3 \rightarrow 4$	3,40	0,028	0,028		
$4 \rightarrow 5$	3,20	0,027	0,027		

Neste caso  $(\bar{R}_o)_{HCl-Kr}^{(18,26)} = 3,45 \text{ \AA}$  e o valor teórico é  $(\bar{R}_o)_{HCl-Kr}^{(18,26)} = 3,39 \text{ \AA}$ . Encontramos  $A_{HCl-Kr} = 1,29 \cdot 10^{-8} \text{ erg}$ .

(3) HCl-He

transição	$R_o$	$(\Delta\nu/P)_{exp}$	$(\Delta\nu/P)_{teor}$	$(s/P)_{exp}$	$(s/P)_{teor}$
$0 \rightarrow 1$	2,45	0,023	0,020	+ 0,003	+ 0,008
$1 \rightarrow 2$		-----			
$2 \rightarrow 3$	2,23	0,016	0,016		
$3 \rightarrow 4$	2,20	0,015	0,015		
$4 \rightarrow 5$	2,16	0,014	0,014		

O valor experimental ( $\bar{R}_0^{\text{HCl-He}}$ )<sub>exp</sub> = 2,70 Å e obtivemos ( $\bar{R}_0^{\text{HCl-He}}$ )<sub>teor</sub> = 2,26 Å. Obtivemos também  $A_{\text{HCl-He}} = 8,5 \cdot 10^{-9}$  erg. Observando os resultados apresentados nas tabelas acima e levando em conta que os resultados experimentais, de alargamento e deslocamento, estão afetados de um erro de aproximadamente  $\pm 20\%$  (\*), podemos dizer que a concordância entre a teoria e a experiência é muito boa no caso do HCl-A, satisfatória no caso do HCl-Kr e insatisfatória no caso do HCl-He.

Esta não completa concordância ocorre porque forças de maior alcance que as de "exchange" são importantes no alargamento e deslocamento das linhas do HCl quando perturbado por gases nobres.

Apesar dos resultados teóricos de Krishnaji e Srivastava (24) (que foram obtidos usando a teoria de Anderson, Tsao e Curnutt) estarem em completo desacordo com os resultados de Gebbie e Stone eles verificaram que somente a interação de "exchange" não é suficiente. Verificaram que a interação de quadrupolo-dipolo induzido + dipolo-quadrupolo induzido deve ser também considerada, pois ela se torna, em muitas transições, mais importante que a interação de "Exchange" (\*\*).

Completando esta parte faremos uma verificação da possibilidade de considerarmos o potencial  $V_{\text{exch}}$  como uma pequena

(\*) Esta erro de  $\pm 20\%$  foi estimado por mim.

(\*\*) Num futuro trabalho levaremos em conta as duas interações simultaneamente. Não desprezaremos o termo de interseção que aparece entre as duas interações e que é feito costumeiramente pelos seguidores da teoria de Anderson, Tsao e Curnutt.

na perturbação para  $R > R_0$ . Essencialmente, aplicaremos os resultados do Apêndice I, parte B), que estão contidos na relação (I.2).

Fazendo os cálculos indicados a relação que deve ser obedecida é :

$$n^{(2)} h^{-1} \left| \int_{R_0}^{\infty} \int d\Omega A \exp[-R/a] R^2 dR \right| =$$

$$= n^{(2)} h^{-1} 4\pi A a^3 \exp[-R_0/a] \left\{ \left(\frac{R_0}{a}\right)^2 - 2\left(\frac{R_0}{a}\right) + 2 \right\} \gg$$

1º termo de  $\Delta v_{if}^{(P)}$ .

Verifica-se, facilmente, que esta condição está satisfeita, isto é, o primeiro termo da desigualdade é cerca de dezenas de vezes maior que o 1º termo de  $\Delta v_{if}^{(P)}$ ; a desigualdade tende a ficar maior à medida que  $J_1$  cresce.

## APÊNDICE I

### ESTUDOS SOBRE A VALIDADE DOS MODELOS ASSUMIDOS NA OBTENÇÃO DA MATRIZ I

Apenas por uma questão de simplicidade estudaremos, primeiramente, a validade das aproximações feitas no caso das transições da Região II.

#### A) Região II

Como é de imediata verificação, o modelo que assumimos no capítulo 2 para explicar o alargamento e o deslocamento das linhas espectrais na Região II será tanto mais preciso quanto mais rapidamente convergir a série de Born :

$$|\Psi_i^+\rangle = |\Psi_i\rangle + G_+(E_1) \nabla |\Psi_i\rangle + G_+(E_1) \nabla G_-(E_1) \nabla |\Psi_i\rangle + \dots$$

onde  $G_+(E_1) = (E_1 - H_0 + i\epsilon)^{-1}$ .

Nas, a verificação da convergência da série de Born é um trabalho tão difícil quanto à exata determinação do alargamento e do deslocamento das linhas espectrais.

Devemos nos lembrar que a convergência da série deveria ser testada para todos os possíveis valores de  $b$  ( $b \geq b_0$ ) e para todos os possíveis estados  $|\Psi_i\rangle$  que possam ser assumidos pelas moléculas perturbadoras e emissoras ao colidirem.

É possível que para um certo parâmetro de impacto  $b'$  a série de Born não converja com suficiente rapidez (de tal maneira

que não podemos usar a aproximação de segunda ordem) quando as moléculas se encontrarem num certo estado  $|\Psi_i^1\rangle$ . Pode acontecer, porém, que a probabilidade das moléculas se encontrarem neste estado  $|\Psi_i^1\rangle$  seja muito pequena e, por isso, mesmo que a série de Born não converja com suficiente rapidez o erro introduzido será desprezível.

Sabemos que para parâmetros de impacto  $b < b_0$  a aproximação de Born em segunda ordem não é boa para nenhum dos estados  $|\Psi_i\rangle$  e que começará a ser válida para muitos, se não todos, os estados  $|\Psi_i\rangle$  à medida que  $b$  se torna maior que  $b_0$ .

Então, notamos que os critérios usados por muitos autores<sup>(26,27)</sup> para a verificação da convergência da série de Born são inaplicáveis (\*). Deveríamos, por esta razão, procurarmos uma maneira de estimarmos a convergência da série de Born efetuando uma média sobre todos os possíveis valores de  $|\Psi_i\rangle$  e levando em conta todos os parâmetros de impacto  $b$  ( $> b_0$ ).

Porém, como não sabemos verificar a convergência da série de Born procuraremos mostrar que o efeito do potencial levando em conta uma média sobre os  $|\Psi_i\rangle$  e todos os parâmetros de impacto  $b > b_0$ , pode ser considerado como uma pequena perturbação. Ora, um potencial  $V$  pode ser considerado como uma pequena perturbação se a probabilidade de transição  $|\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi_f\rangle$  ( $i \neq f$ ) devida a este potencial for muito pequena:

$$|\langle \Psi_f | \Psi_i^+ \rangle|_{\text{fraco}}^2 = |\langle \Psi_f | S | \Psi_i \rangle|_{\text{fraco}}^2 \approx 0, \text{ ou seja, } |\langle \Psi_i | S | \Psi_i \rangle|_{\text{fraco}}^2 \approx 1.$$

(\*) Devemos notar também que as colisões que consideramos são elásticas e inelásticas que vem tornar o problema ainda mais complicado.

(o índice fraco significa que o potencial é considerado como uma pequena perturbação).

Ao contrário, se o potencial for forte, isto é, não tratável perturbativamente:

$$|\langle \Psi_i | s | \Psi_i \rangle|_{\text{forte}}^2 \approx 0$$

Deste modo, lembrando que

$$\sum_f |S_{if}|^2 = 1 \quad (\text{onde pegamos } S_{mn} = \langle \Psi_m | s | \Psi_n \rangle) \quad \text{e que}$$

$$|S_{ii}|_{\text{fraco}}^2 \approx 1 \quad \text{e } |S_{ii}|_{\text{forte}}^2 \approx 0, \text{ teremos:}$$

$$\sum_{i \neq f} |S_{if}|_{\text{fraco}}^2 \ll 1$$

$$\sum_{i \neq f} |S_{if}|_{\text{forte}}^2 \approx 1$$

Seguindo o nosso modelo, o potencial pode ser dividido em duas partes: de 0 a  $b_0$  temos V forte e de  $b_0$  a  $\infty$  temos V fraco. Disto e do que vimos acima devemos ter

$$\sum_{i \neq f} |S_{if}|_{\text{fraco}}^2 \ll \sum_{i \neq f} |S_{if}|_{\text{forte}}^2$$

Como  $S_{if} = 2\pi i \delta(E_i - E_f) \langle \Psi_f | T | \Psi_i \rangle$  ( $i \neq f$ ) é mais fácil utilizarmos a probabilidade de transição por unidade de tempo:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \sum_{i \neq f} |S_{if}|_{\text{fraco}}^2 \ll \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \sum_{i \neq f} |S_{if}|_{\text{forte}}^2 \quad \text{que nos dá}$$

$$(2\pi/k) \sum_{i \neq f} |T_{if}|_{\text{fraco}}^2 \delta(E_i - E_f) \ll (2\pi/k) \sum_{i \neq f} |T_{if}|_{\text{forte}}^2 \delta(E_i - E_f)$$

Levando em conta a densidade de estados final, somando sobre os momentos lineares relativos  $|q_i\rangle$  e sobre todos os estados iniciais  $|\bar{\xi}_1 \bar{M}_1\rangle$  das moléculas perturbadoras ficamos com a relação:

$$\left( \frac{\beta}{2\pi m^*} \right)^{3/2} \int \int d^3 q_i d^3 q_{i'} e^{-\beta q_i^2 / 2m^*} \sum_{\substack{\bar{\xi}_1 \bar{\xi}_2 \\ \bar{M}_1 \bar{M}_2}} \exp[-\beta E_{\bar{\xi}_2}] |\langle q_i | \langle \bar{\xi}_1 \bar{M}_1 | T | \bar{\xi}_2 \bar{M}_2 \rangle | q_{i'} \rangle|^2$$

$$\times \frac{\delta(E_i - E_f)}{T \{ \exp[-\beta E_{\bar{\xi}_2}] \}} \ll \text{expressão idêntica trocando fraco por forte}$$

A notação usada na expressão anterior é igual à usada nos capítulos 2 e 3. Colocando  $T_{\text{fraco}} \approx V$  e levando em conta a definição de colisão forte e suas consequências<sup>(11)</sup>, teremos:

$$\pi \langle v \rangle \langle b_0^2 \rangle \gg \frac{\hbar^2 \cdot (\beta/2\pi M^*)^{3/2}}{\text{Tr} \{ \exp[-\beta E_{\xi_2}] \}} \iint d^3 q_f d^3 q_i \sum_{\substack{\xi_2 \xi_2 \xi_2 \\ M_2 \bar{M}_2 \bar{M}}} \exp[-\beta E_{\xi_2}] \times$$

$$\times \delta(E_i - E_f) \times |\langle q_i | \langle \xi_2 \bar{\xi}_2 M_i \bar{M}_2 | V | \bar{\xi}_2 \xi_2 \bar{M} M_2 \rangle | q_f \rangle|^2$$

Como podemos notar, o membro direito da desigualdade acima é igual à primeira parte do termo  $\text{Re}(\bar{H}_{if}^{(2)})$  (vide capítulo 3) dividido por  $2\pi^2$ .

Portanto, para que o potencial  $V$  possa ser considerado como uma pequena perturbação quando  $b \gtrsim b_0$ , o alargamento, por unidade de pressão,  $(\Delta V/P)_{\text{fortes}}$  devido às colisões fortes deve ser muito maior que o primeiro termo do alargamento, por unidade de pressão, devido às colisões fracas dividido por  $2\pi^2$ .

### B) Região I

Como na Região I as colisões são adiabáticas não podemos usar o artifício empregado na Região II separando o potencial nas partes "forte" e "fraca".

Também neste caso a demonstração exata da "convergência média" da série de Born não será efetuada e nos contentaremos, novamente, a encontrar um critério para avaliar se o potencial  $V$  pode ou não ser considerado como uma pequena perturbação para  $R \gtrsim R_0$ .

Conforme vimos na parte A) do Capítulo 2, a função de onda  $|\Psi_i^+ \rangle = 0$  para  $R \leq R_0$  e  $|\Psi_i^+ \rangle = |\Psi_i\rangle + G_+(E_i)V|\Psi_i\rangle$ , para  $R > R_0$ . Isto significa que a  $|\Psi_i^+ \rangle$  não é obtida usando a condição de contorno  $|\Psi_i^+(R)\rangle = 0$  quando  $R=R_0$  e usando outras condições necessárias à resolução "exata" de um espalhamento por um "hard core" (20, 21).

Em nossa aproximação não existe nenhuma conexão entre as funções  $|\Psi_i^+ \rangle$  dentro e fora do "hard core" (o mesmo foi feito na Região II). Em outras palavras, supuzemos que o efeito de  $V$  para  $R \leq R_0$  é independente do efeito de  $V$  para  $R > R_0$ .

Por conseguinte, a aproximação de Born deveria ser testada para um potencial que é nulo no intervalo  $0 \leq R \leq R_0$  e igual a  $V(R)$  no intervalo  $R > R_0$ .

Destarte, reconsideraremos a série de Born:

$$|\Psi_i^+ \rangle = |\Psi_i\rangle + G_+(E_i)V|\Psi_i\rangle + G_+(E_i)VG_+(E_i)V|\Psi_i\rangle + \dots ;$$

fazendo

$$G_+(E_i)V|\Psi_i\rangle \approx \lambda|\Psi_i\rangle, \text{ teremos}$$

$$G_+(E_i)VG_+(E_i)V|\Psi_i\rangle \approx \lambda^2|\Psi_i\rangle.$$

A perturbação provocada pelo potencial  $V$  seria tanto menor quanto menor fosse  $|\lambda|$ , ou seja, para que  $V$  possa ser considerada como uma pequena perturbação devemos ter:

$$|\langle \Psi_i | G_+(E_i)V | \Psi_i \rangle|_{Av} \gg |\langle \Psi_i | G_+(E_i)VG_+(E_i)V | \Psi_i \rangle|_{Av}$$

(o símbolo  $Av$  significa que estamos fazendo uma média sobre todos os estados das moléculas perturbadoras, fixando um certo estado interno da molécula emissora, conforme ficou estabelecido na parte A) deste Apêndice ).

Multiplicando ambos os membros da desigualdade anterior por  $n^{(2)} h^2$  e escrevendo explicitamente a média A<sub>V</sub> descrita acima, teremos:

$$n^{(2)} h^2 \left(\beta/2\pi m^*\right)^{3/2} \sum_{\xi_2 M_2} \frac{\exp[-\beta E_{\xi_2}]}{T_n \{\exp[-\beta E_{\xi_2}]\}} \int d^3 q_H \exp[-\beta q_H^2/2m^*] \times \\ \times |\langle q_H | \langle \xi_1 \xi_2 M_1 M_2 | V | \xi_1 \xi_2 M_1 M_2 \rangle | q_H \rangle| \quad (*) \quad >>$$

$$n^{(2)} h^2 \left(\beta/2\pi m^*\right)^{3/2} \sum_{\substack{\xi_2 \bar{\xi}_2 \bar{\xi} \\ M_2 \bar{M}_2 \bar{M}}} \frac{\exp[-\beta E_{\xi_2}]}{T_n \{\exp[-\beta E_{\xi_2}]\}} \int d^3 q_H \exp[-\beta q_H^2/2m^*] \times \int d^3 q'_H \times \\ \times |\langle q_H | \langle \xi_1 \xi_2 M_1 M_2 | V | \bar{\xi}_2 \bar{M}_2 \rangle | q'_H \rangle|^2 \left| P\left(\frac{2m^*}{q_H^2 - q'_H^2 + 2m^* \Delta}\right) - i\pi \delta\left(\frac{q_H^2 - q'_H^2}{2m^*} + \Delta\right) \right|$$

Desprezando a contribuição do termo  $P\left(\frac{2m^*}{q_H^2 - q'_H^2 + 2m^* \Delta}\right)$ , o membro direito da desigualdade acima nada mais é que o primeiro termo de  $\Delta \nu_{if}^{(P)}$  (vide expressão 3.10), conforme podemos ver dos resultados do Capítulo 3.

Ainda, utilizando os resultados do Capítulo 3, o membro esquerdo da desigualdade em questão pode ser escrito, com boa aproximação, como o primeiro termo de  $s_{if}$  (expressão 3.11): (\*\*)

$$\frac{n^{(2)} h^{-1}}{T_n \{\exp[-\beta E_{\xi_2}]\}} \left| \sum_{\lambda} \frac{I_{\lambda}}{(\lambda-2) R_o^{2-\lambda}} \left\{ \sum_{\xi_2} \exp[-\beta E_{\xi_2}] [A_{\lambda}(x_1, x_2)]_{\xi_1 \xi_2} \right\} \right|$$

(\*) No membro esquerdo desta desigualdade consideramos somente a parte esféricamente simétrica de  $V$ .

(\*\*) Melhor dizendo: "como o módulo do primeiro termo de  $s_{if}$ ".

Resumindo, a relação a ser obedecida é

$$\left| \text{1º termo de } s_{if} \right| \gg \text{1º termo de } \Delta v_{if}^{(P)} \quad (\text{I.2})$$

Comparando os modelos utilizados nas Regiões I e II notamos que a condição (I.2) pode ser aplicada também para transições na Região II.

A PÊNDICE II

CÁLCULO DA INTEGRAL  $\langle q_1 | \frac{Y_0^0(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q_1' \rangle$

Naturalmente, o resultado desta integral depende do modelo assumido, isto é, depende do tipo de transição, se na Região I ou II.

a) Região I

A integração é feita em coordenadas esféricas e R é integrado de  $R_\alpha$  a  $\infty$ :

$$\langle q_1 | \frac{Y_0^0(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q_1' \rangle = h^3 (4\pi)^{1/2} \int_{R_\alpha}^{\infty} dR \frac{R^2 dR}{R^{\lambda+1}} = \frac{(4\pi)^{1/2}}{h^3} \frac{1}{(\lambda-2) R_\alpha^{\lambda-2}}$$

assim,  $I_\lambda^{(I)} = \sqrt{4\pi}$

b) Região II

Neste caso a integração é feita em coordenadas cilíndricas; z vai de -  $\infty$  a  $\infty$ ,  $\phi$  vai de zero a  $2\pi$  e b (parâmetro de impacto) vai de  $b_0$  até  $\infty$  (na figura 1 vemos o eixo z tomando como paralelo ao momento linear  $q_1$ ):

$$\langle q_1 | \frac{Y_0^0(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q_1' \rangle = h^3 \int_{b_0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (4\pi)^{1/2} \frac{bdb d\phi dz}{(b^2 + z^2)^{\lambda+1}} = \sqrt{\pi} h^3 \int_{b_0}^{\infty} bdb \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{(b^2 + z^2)^{\lambda+1}}$$

Aqui devemos distinguir dois casos:  $\lambda$  par e  $\lambda$  ímpar. Quando  $\lambda$  é par temos

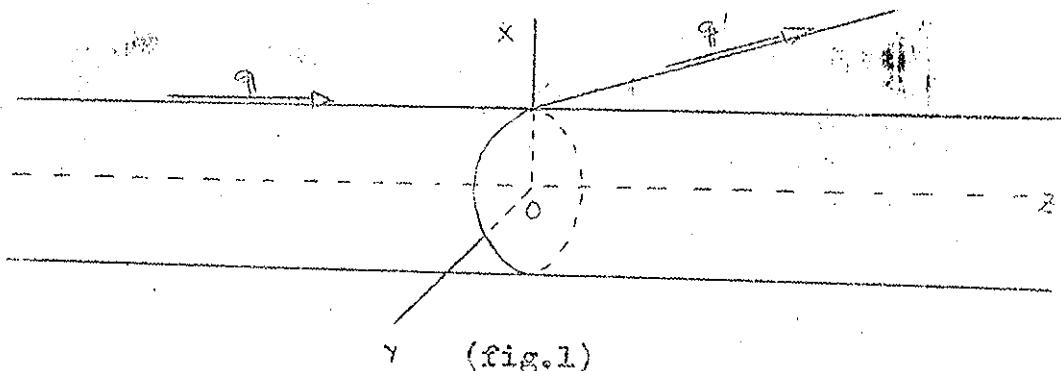
$$I_\lambda^{(II)} = 2\sqrt{2\pi} \sum_{n=0}^{\frac{\lambda}{2}-1} \frac{(-1)^n}{2n+1} \left( \frac{\lambda}{2} - 1 \right)_m$$

quando  $\lambda$  é ímpar:

$$I_\lambda^{(II)} = \frac{\sqrt{2\pi} \cdot \pi}{2^{\frac{\lambda-1}{2}}} \cdot \frac{(\lambda-2)!!}{(\frac{\lambda-1}{2})!}$$

(\*) A função de onda  $|q\rangle$  obedece à relação

$$\langle q_1 | q' \rangle = \delta(q_1 - q') , \text{ então } |q\rangle = \frac{1}{h^3 \omega} \exp(i q \cdot \frac{r_1}{\hbar}).$$



### A P E N D I C E      III

#### CÁLCULO DAS INTEGRAIS

$$\mathbb{E}_{\lambda\lambda'}^{NM}(p, \Delta) = \iint d^3q d^3q' \exp[-\beta q_1^2/2m^*] F_{\lambda\lambda'}^{NM}(q_1, q'_1, p) \delta(q_1^2 - q'_1^2/2m^* + \Delta)$$

$$u_{\lambda\lambda'}^{NM}(p, \Delta) = \iint d^3q d^3q' \exp[-\beta q_1^2/2m^*] F_{\lambda\lambda'}^{NM}(q_1, q'_1, p) P\left(\frac{2m^*}{q_1^2 - q'_1^2 + 2m^*\Delta}\right)$$

Primeiramente temos que calcular a função

$$F_{\lambda\lambda'}^{NM}(q_1, q'_1, p) = p^{\lambda+\lambda'-2} \langle q_1 | \frac{Y_\lambda^M(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}} | q'_1 \rangle \langle q'_1 | \frac{Y_{\lambda'}^{-M}(\theta, \phi)}{R^{\lambda'+1}} | q_1 \rangle \frac{p^6}{16\pi^2} \quad (\text{III.1})$$

#### a) Região I

Usando a expansão (16)

$$\exp(i(q_1 - q'_1) \cdot \frac{R}{\hbar}) = \exp(i\Delta q_1 \cdot \frac{R}{\hbar}) = \sum_{l,m} (-1)^m \frac{l}{2} 4\pi j_l(\frac{\Delta q_1 R}{\hbar}) Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^m(\theta_{\Delta q_1}, \phi_{\Delta q_1})^* \quad (\text{III.2})$$

a (III.1) fica, integrando R de  $R_0$  a  $\infty$ :

$$F_{\lambda\lambda'}^{NM}(q_1, q'_1, R_0) = \left(\frac{\hbar}{\Delta q}\right)^2 \Theta_{\lambda\lambda'}^N\left(\frac{\Delta q R_0}{\hbar}\right) |Y_\lambda^M(\theta_{\Delta q_1}, \phi_{\Delta q_1})|^2 \quad (\text{III.3})$$

(\*)  $\theta_{\Delta q_1}$  e  $\phi_{\Delta q_1}$  são os ângulos polares do vetor  $\Delta q_1 = q_1 - q'_1$ .

onde  $\Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\Delta q \frac{R_0}{h})$  é definida por

$$\Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\Delta q \frac{R_0}{h}) = \left( \Delta q \frac{R_0}{h} \right)^{\lambda + \lambda' - 2} \int_{\Delta q \frac{R_0}{h}}^{\infty} \frac{j_{\alpha}(x)}{x^{\lambda-1}} dx \int_{\Delta q \frac{R_0}{h}}^{\infty} \frac{j_{\alpha'}(x)}{x^{\lambda'-1}} dx$$

e pode ser obtida, em muitos casos, usando as relações de recorrência:

$$\begin{aligned} \int y^{\mu} j_{\nu}(y) dy &= y^{\mu} j_{\nu+1}(y) - (\mu - \nu - 1) \int y^{\mu-1} j_{\nu+1}(y) dy = \\ &= y^{\mu} j_{\nu+1}(y) + (\mu - \nu - 1) y^{\mu-1} j_{\nu}(y) - [(\mu-1)^2 - \nu^2] \int y^{\mu-2} j_{\nu}(y) dy \end{aligned} \quad (28)$$

quando  $\alpha = \lambda$  ( $\lambda' = \lambda$ , conforme nota na página 13) temos

$$\Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\Delta q \frac{R_0}{h}) \equiv \Theta_{\lambda\lambda}^{\alpha}(\Delta q \frac{R_0}{h}) = j_{\lambda-1}^2(\Delta q \frac{R_0}{h})$$

Introduzindo a expressão (III.3) em  $I_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(R_0, \Delta)$  encontramos, introduzindo as transformações de coordenadas  $\Delta q_{\parallel} = q_{\parallel} - q'_{\parallel}$  e  $Q = q_{\parallel} + q'_{\parallel}$  e depois de um longo cálculo (15),

$$I_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(R_0, \Delta) \equiv I_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(R_0, \Delta) = \frac{2\pi m^* h^2}{\beta} \exp[\beta \frac{\Delta}{2}] \int_0^{\infty} \frac{dz}{z} \Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(z) \exp[-\frac{Q}{2z} - \tau z^2]$$

onde  $Q = m^* R_0^2 \Delta / k^2 \tau$   $\tau = h^2 \rho / g_m^* R_0$ . Levando em conta as ordens de grandeza de  $R_0$ , das massas das partículas colidentes e temperaturas não muito baixas, e, considerando também que a função  $\Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(z)$  decresce rapidamente em função de  $z$  quando este cresce, podemos desprezar a contribuição do termo  $\exp(-\tau z^2)$ , resultando:

$$I_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(R_0, \Delta) = \frac{2\pi m^* h^2}{\beta} \exp[\beta \frac{\Delta}{2}] \int_0^{\infty} \frac{dz}{z} \Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(z) \exp[-\frac{Q}{2z}]$$

De modo semelhante podemos mostrar<sup>(15)</sup> que:

$$R_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(R_0, \Delta) = \frac{4\pi m^2 \sqrt{\pi} \hbar^2}{\beta} \exp\left[\beta \frac{\Delta}{2}\right] \times$$

$$\times \left\{ \sqrt{\delta} \int_0^\infty \frac{dz}{z^2} \Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(z) {}_1F_1(1, 3/2; -\frac{\delta}{2} z^2) + \right.$$

$$\left. - \frac{\hbar}{2\Delta R_0} \sqrt{\frac{2\beta}{m^2}} (1 - \exp[-\beta \frac{\Delta}{2}]) \int_0^\infty \frac{dz}{z} \Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha\beta}(z) \right\}$$

Estimando os termos de dentro dos colchetes  $\{\dots\}$ , da expressão acima, vemos que o segundo termo pode ser desprezado em casos usuais de perturbação das linhas espectrais provocados pelas colisões moleculares.

### b) Região III

Neste caso, como foi visto no Apêndice I, a integração é feita em coordenadas cilíndricas (vide fig. 1);  $z$  vai de  $-\infty$  a  $\infty$ ,  $\phi$  vai de 0 a  $2\pi$ , e o parâmetro de impacto  $b$  vai de  $b_0$  a  $\infty$ . Considerando a expansão

$$\exp[-i\vec{q}' \cdot \vec{R}] = \sum_{l,m} (-i)^m (-i)^l 4\pi j_l(\frac{q' R}{\hbar}) Y_l^m(\theta, \phi) Y_l^m(\theta_{q'}, \phi_{q'})$$

encontramos

$$\langle q'_l | \frac{Y_l^m(\theta, \phi)}{R^{l+2}} | q'_l \rangle = \frac{4\pi^{3/2}}{\hbar^3} \sum_l (-i)^m (-i)^l \sqrt{\frac{(2l+1)(l+m)!}{(l+m)!}} Y_l^m(\theta_{q'}, \phi_{q'}) \times$$

$$\times \int_{b_0}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} b db dz \frac{je(\frac{q' \sqrt{b^2+z^2}}{\hbar})}{(z^2+b^2)^{3/2}} \exp[iq' \frac{z}{\hbar}] P_l^m\left(\frac{z}{\sqrt{b^2+z^2}}\right) P_l^m\left(\frac{z}{\sqrt{b^2+z^2}}\right)$$

onde fazemos

$$R = \sqrt{b^2 + z^2}$$

Como a integração acima não pode ser efetuada exatamente a função  $F_{\lambda\lambda'}^{NM}(q_l, q'_l, b_0)$  também não pode ser obtida exatamente. Uma forma aproximada de  $F_{\lambda\lambda'}^{NM}$  foi encontrada pelo autor<sup>(15)</sup>

usando algumas hipóteses simplificadoras. Usando estas hipóteses simplificadoras uma função do tipo  $\Theta_{\lambda\lambda'}^{\alpha}(\Delta q \frac{b_0}{k})$  foi obtida, resultando, consequentemente, funções  $R_{\lambda\lambda'}^{\alpha}$  e  $I_{\lambda\lambda'}^{\alpha}$  que são idênticas (a menos do fator  $b_0$ ) às obtidas para as transições da Região I (\*).

As integrais que aparecem nas expressões  $R_{\lambda\lambda'}^{\alpha}$  e  $I_{\lambda\lambda'}^{\alpha}$  não podem ser feitas exatamente do ponto de vista analítico, tornando-se necessário calcularmos numericamente estas integrais usando  $\gamma$  como parâmetro (vide referência 15).

## REFE RÊNCIAS

- 1) S.Ch'en e M.Takao, Rev.Mod.Phys., 29, 20(1957).
- 2) H.Beranger, Phys.Rev.111, 494(1958).
- 3) P.W.Anderson, Phys.Rev.76, 647(1949).
- 4) C.J.Tsao e B.Curnutte, J.Quant.Spect.Rad.Trans.2, 41(1962).
- 5) C.H.Townes e A.L.Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McGraw-Hill, 1955).
- 6) Krishnaji e V.Preakash, Rev.Mod.Phys.38, 690(1966).
- 7) J.Fiutak e J.Van Krekendonk, Can.J.Phys.40, 1085(1962).
- 8) J.Fiutak e J.Van Krekendonk, Can.J.Phys.41, 21(1963).
- 9) A.Ben Reuven, H.Friedman e J.H.Jeffe, J.Chem.Phys.38, 3021(1963).
- 10) Krishnaji e S.L.Srivastava, J.Chem.Phys.43, 1345(1965).
- 11) A.Di Giacomo, N.Cim.44, 140(1966).
- 12) A.C.Kolb e H.Griem, Phys.Rev.111, 514(1958).
- 13) U.Fano, Phys.Rev.131, 259(1963).
- 14) A.Di Giacomo, N.Cim.34, 473(1964).
- 15) M.Cattani, Tese de Doutoramento, FFCIUSP, setembro de 1968.  
A ser publicada.
- 16) M.E.Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (J.Wiley & Sons, 1957).
- 17) J.O.Artham e J.P.Gordon, Phys.Rev.96, 1237(1954).
- 18) J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss e R.B.Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (John Wiley & Sons, 1954).
- 19) B.A.Lippmann e J.Schwinger, Phys.Rev.79, 469(1950).
- 20) K.A.Brueckner, "Ecole d'Eté de Physique Théorique", Les Houches (1958).
- 21) K.Huang, "Ecole d'Eté de Physique Théorique, Les Houches (1958).
- 22) A.Di Giacomo, N.Cim.36, 916(1965).
- 23) H.A.Gebbie e N.W.B.Stone, Proc.Phys.Soc.82, 309(1963).
- 24) Krishnaji e S.L.Srivastava, J.Chem.Phys.43, 1345(1965).
- 25) A.Bataglia e M.Cattani, N.Cim.54, 293(1968).
- 26) H.S.Wilkessey e B.H.S.Burhop, "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Oxford Press(1952).
- 27) N.F.Mott e H.S.W.Massey, "The Theory of Atomic Collisions", Oxford Press(1965).
- 28) G.Petiau, "La Théorie des Fonctions de Bessel", Centre National de la Recherche Scientifique, Paris(1955).

# I N D I C E

## INTRODUÇÃO

.....

1

## Capítulos

1.) COEFICIENTE DE ABSORÇÃO $\gamma(\omega)$	5
2.) OBTENÇÃO DA MATRIZ $T$	8
3.) CÁLCULO DO AVALARGAMENTO E DO DESLOCAMENTO	13
4.) CONFRONTO COM RESULTADOS EXPERIMENTAIS	21

## Apêndices

I.) ESTUDOS SOBRE A VALIDADE DOS MODELOS ASSUMIDOS NA OBTENÇÃO DA MATRIZ $T$	29
II.) CÁLCULO DA INTEGRAL $\langle q_f   \frac{Y_0(\theta, \phi)}{R^{\lambda+1}}   q_i \rangle$	36
III.) CÁLCULO DAS INTEGRAIS	

$$I_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta) = \iint d^3q_f d^3q'_f \exp\left[-\frac{\beta q_f^2}{2m^*}\right] F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(q_f, q'_f, \rho) S\left(\frac{q_f^2 - q'^2}{2m^*} + \Delta\right)$$

$$R_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(\rho, \Delta) = \iint d^3q_f d^3q'_f \exp\left[-\frac{\beta q_f^2}{2m^*}\right] F_{\lambda\lambda'}^{\alpha\mu}(q_f, q'_f, \rho) P\left(\frac{2m^*}{q_f^2 - q'^2 + 2m^*\Delta}\right) \quad 37$$