

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Liliana Madalena Gramani
Trabalho financiado pelo
CNPq

EFEITO DO MOVIMENTO DO NÚCLEO EM SISTEMAS DE DOIS ELÉTRONS

SBI-IFUSP



305M810T1585

Liliana Madalena Gramani

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Uni-
versidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre
Ciências.



Trabalho financiado pelo
CNPq

São Paulo
1989

E
530.41
G745c
M
e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Gramani, Liliana Madalena

Efeito do movimento do núcleo em sistemas de dois
elétrons. São Paulo, 1989.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física dos Mate-
riais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Augusto Agostinho Neto

Unitermos: 1.Polarização de massa; 2.Átomo de hé-
lio; 3.Correção de massa.

USP/IF/SBI - 23/89

"... Esta noite tive um sonho
Sonhei que
caminhava pela praia
acompanhado do vento
e que na tela da
noite estavam sendo
retratados todos os
meus dias

Olhei para tras e vi que
cada dia que passava
no filme da minha vida
surgiam pegadas na
areia, uma minha
e outra do Senhor.
Assim continuamos
andando ate que todos
os meus dias se acabaram.

Entao parei e olhei para tras.
Reparei que em
certos lugares havia apenas
uma pegada...

E esses lugares coincidiam justamente
com os dias mais dificeis da minha vida.
Os dias de maior angustia, de maior medo,
de maior dor... Perguntei entao ao
Senhor: "Senhor, tu disseste que estarias
comigo todos os dias da minha vida e
eu aceitei viver contigo mas, porque
tu me deixastes nos piores dias de
minha vida?" E o Senhor respondeu:

"Meu filho eu te amo"

Disse que estaria contigo por toda
a tua caminhada e que nao te
deixaria um minuto sequer,

e nao te deixei...

Os dias que tu vistes
apenas uma pegada na
areia, foram os dias em
que te carreguei."

(Autor desconhecido)

AGRADEÇO

Ao Agostinho por ser um orientador que realmente se fez presente em cada etapa do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Jorge por toda a atenção dispensada na época do meu ingresso ao grupo, durante os meus primeiros contatos com a teoria e com os programas de cálculo.

A Sandra por me familiarizar com os "micros", por todo seu apoio e pela sua amizade.

A eficiente equipe do Centro de Computação Eletrônica da Universidade de São Paulo.

Aos meus pais, Elso e Mari, e especialmente ao meu marido Edson, por todo apoio, dedicação, carinho e paciência com que tive a grande felicidade de contar nos momentos mais difíceis no desenrolar deste trabalho.

Ao Iran pela estética e apresentação gráfica do texto.

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
PREFÁCIO	3
CAPÍTULO I - APRESENTAÇÃO	4
I. 1. INTRODUÇÃO	4
I. 2. PROPRIEDADES GERAIS	12
I. 3. FUNÇÕES BASE	16
CAPÍTULO II - EQUAÇÃO DE AUTOVALORES	20
II.1. TERMO POLARIZAÇÃO DE MASSA	21
II.2. TERMOS DE UMA PARTÍCULA	25
II.3. TERMO ENVOLVENDO COORDENADAS DE DUAS PARTÍCULAS	28
CAPÍTULO III - TABELAS	30
CONCLUSÕES	44
APÊNDICE	45
SUMÁRIO	59
REFERÊNCIAS	61

RESUMO

O efeito do movimento do núcleo nos estados estacionários de um sistema atômico pode ser descrito por:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < k} \nabla_i \cdot \nabla_k$$

onde μ é a massa reduzida $\left[\mu = \frac{mM}{m+M} \right]$ e M é a massa do núcleo.

A correção dos autovalores é feito usualmente tomando o valor médio do operador $\frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < k} \nabla_i \cdot \nabla_k$ para o autoestado. Tal procedimento permite obter valores que concordam ao menos em ordem de grandeza com os resultados experimentais.

O trabalho que se propõe realizar, consiste na análise destes efeitos por meios não perturbativos, isto é, já incorporando os efeitos do operador em questão na construção da função de onda que descreve o estado estacionário.

A função de onda do estado estacionário é construída como combinações linear de produtos diretos de funções de uma partícula, simetrizados, o que conduz a uma equação de autovalores que pode ser resolvida por métodos numéricos.

ABSTRACT

The motion of the nucleus effect in stationary states of atomic systems is described by

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < k} \nabla_i \cdot \nabla_k$$

where μ denotes the reduced mass $\left[\mu = \frac{mM}{m+M} \right]$, and M the nucleus mass.

Eigenvalues correction has been evaluated by the expectation value of the operator $\frac{\hbar^2}{M} \sum_{i < k} \nabla_i \cdot \nabla_k$. This procedure gives results that agree with experimental data at least qualitatively. In this work an analysis of such effect is done using a method that does not make use of perturbation theory.

PREFÁCIO

Neste trabalho foi desenvolvido um método para tratar o efeito do movimento do núcleo em sistemas de dois elétrons. A idéia do método é simples, consistindo em transformar a equação de Schrödinger em uma equação algébrica de autovalores.

A exposição se dá em três capítulos.

O Capítulo I consiste de uma parte introdutória em que são discutidos os aspectos gerais do problema. O conteúdo da segunda parte diz respeito as propriedades gerais do sistema e a terceira parte contém as funções de uma partícula.

O segundo capítulo é destinado a obter a equação de autovalores de objetos de interesse e os resultados para os estados ${}^1, {}^3S$ e ${}^1, {}^3P$ são exibidos no terceiro capítulo.

A conclusão encerra a apresentação.

- CAPÍTULO I -

APRESENTAÇÃO

I. 1. INTRODUÇÃO

A hamiltoniana

$$H = \frac{p_0^2}{2M} + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|R_1 - R_0|} - \frac{Ze^2}{|R_2 - R_0|} + \frac{e^2}{|R_1 - R_2|} \quad (I.1)$$

descreve, de uma forma simplificada o átomo de dois elétrons, com núcleo de massa finita.

Na função de Hamilton (I.1) figuram os termos que correspondem a energia cinética do núcleo de massa M; a energia cinética de cada uma das partículas de massa m; a energia de interação Coulombiana instantânea das partículas e a interação entre as partículas, puntiformes, com o núcleo.

A equação (I.1) é reescrita na forma:

$$H = \frac{p_{CM}^2}{(2m+M)} + \frac{p_0^2}{2M} + \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{|R_1 - R_0|} - \frac{Ze^2}{|R_2 - R_0|} + \frac{e^2}{|R_1 - R_2|} \quad (I.2)$$

onde p_{CM} é o momento linear do centro de massa e p_0 , p_1 , p_2 representam os momentos das partículas em relação ao centro de massa.

Em relação ao centro de massa

$$p_0 + p_1 + p_2 = 0 \quad (I.3)$$

portanto

$$p_0^2 = p_1^2 + p_2^2 + 2p_1 \cdot p_2 \quad (I.3a)$$

definindo

$$R_1 - R_0 = r_1 \quad (I.4)$$

$$R_2 - R_0 = r_2 \quad (I.4a)$$

obtém-se para (I.1) a forma:

$$H = \frac{p_{CM}^2}{(2m+M)} + \frac{p_1^2}{2\mu} + \frac{p_2^2}{2\mu} + \frac{p_1 \cdot p_2}{M} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \quad (I.5)$$

onde $\mu = \frac{mM}{m + M}$ representa a massa reduzida.

A equação de autovalores da hamiltonia (I.5) é dada por:

$$\left\{ \frac{p_{CM}^2}{(2m+M)} + \frac{p_1^2 + p_2^2}{2\mu} + \frac{p_1 \cdot p_2}{M} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right\} \psi = E \psi \quad (I.6)$$

sendo ψ a função de onda total do sistema^[1].

No operador de Hamilton, em questão, o primeiro termo $\frac{p_{CM}^2}{(2m+M)}$ representa a energia cinética do centro de massa, que se comporta como uma partícula livre de massa $(2m+M)$. A contribuição deste termo é conhecida.

Reescrevendo a equação (I.6),

$$\left\{ \frac{p_1^2 + p_2^2}{2\mu} + \frac{p_1 \cdot p_2}{M} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \right\} \psi = E \psi \quad (I.7)$$

ou ainda

$$\left\{ \frac{p_1^2 + p_2^2}{2\mu} + \frac{p_1 \cdot p_2}{M} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} - E \right\} \psi = 0 \quad (I.7a)$$

Vamos nos ater a solução da equação I.7.

A equação (I.7), sem o termo $p_1 \cdot p_2$ é o ponto de partida

para a obtenção de valores de grandezas referentes ao sistema de duas partículas em um bom número de trabalhos. No que segue, como exemplo, são apresentados resumos desses trabalhos.

Pekeris^[2] partindo da mesma hamiltoniana base (I.5) para um sistema de duas partículas, admite a forma:

$$\psi = N e^{-\frac{1}{2} K s} \sum C_{lmn} K^{l+m+n} s^l t^u u^n \quad (I.8)$$

para a função de onda do sistema. K é parâmetro de escala, $s = r_1 + r_2$, $t = r_2 - r_1$, $u = r_{12}$. ψ exige $K = 2\varepsilon$, $\varepsilon = \sqrt{-E}$

O método de solução da equação de Schrödinger é baseado no uso de coordenadas perimétricas, u , v , w definidas por:

$$u = \varepsilon(r_2 + r_{12} - r_1) \quad (I.8a)$$

$$v = \varepsilon(r_1 + r_{12} - r_2) \quad (I.8b)$$

$$w = 2\varepsilon(r_1 + r_2 - r_{12}) \quad (I.8c)$$

O uso destas coordenadas permite escrever a função de onda como

$$\psi = e^{-1/2(u+v+w)} \sum_{u, l, m} A(l, m, n) L_l(u) L_m(v) L_u(w) \quad (I.9)$$

onde os coeficientes $A(l, m, n)$ podem ser determinados e, os símbolos L_u representam polinômios de Laguerre normalizados. Substituindo (I.9) em (I.7) (a equação se apresentando em termos das coordenadas perimétricas e sem o segundo termo), resulta em uma equação secular que é resolvida numericamente.

Este método é aplicado na determinação dos estados 1^1S e 2^3S do Hélio, assim como na avaliação da estrutura fina dos estados 2^3P e 3^3P do mesmo sistema.

Os termos correspondentes a grandezas distintas da energia cinética e da interação Coulombiana instantânea são obtidos via teoria de perturbações.

K. Frankowski e C.L. Pekeris^[3] incluem termos logarítmicos na expansão. O resultado para os estados S e P para Z de um a dez, são apresentados por Accad, Pekeris e Schiff^[4]. Estes autores apresentam autovalores referentes à sequência isoeletônica do Hélio até $Z = 10$ para os estados n^1S , n^3S , n^1P e n^3P com $n = 2$ a 5. Os valores incluindo as contribuições de polarização de massa e efeitos relativísticos de ordem α^2 , são também fornecidos e uma detalhada comparação com a experiência determina a diferença de energia entre os estados S e P para He.

Akihiro Kono e Shuzo Hattori^[5], apresentam resultados de cálculos de energias não-relativísticas, juntamente com correções relativísticas e o termo polarização de massa para os estados $n^{1,2}S$, $n^{1,3}P$ e $n^{1,3}D$ do Hélio para n até 8.

O método usado por Kono é basicamente o mesmo, descrito previamente^[6,7,8], partindo da mesma hamiltoniana base, as funções variacionais triviais são construídas de combinações lineares simetrizadas de dois grupos de funções base. A forma funcional de um grupo é $r_2^i r_{12}^j r_{12}^k e^{-\xi r_1 - \eta r_2} A$ (ξ termos) e do outro grupo é $r_2^i r_{12}^j r_{12}^k e^{-\zeta(r_1 + r_2)} A$ (ζ termos), onde A é um fator angular apropriado e i, j, k são números inteiros não negativos. Os parâmetros não lineares ξ e η são fixados em valores de $(-2E+Z^2)^{1/2}$ e Z , respectivamente, com Z sendo a carga nuclear e E a energia aproximada do estado em questão; o parâmetro ζ , é otimizado para cada função de onda.

Para o estado fundamental, Frankowski e Pekeris^[9] e, recentemente Freund^[10], obtiveram outros resultados de energias usando funções de onda com termos logarítmicos. Frankowski tem usado estes termos logarítmicos no cálculo dos estados $2^1S - 6^1S$ e 2^3S .

Kwong T. Chung no trabalho "Efeitos relativísticos para o estado $1s2s2p^4 P$ do He^- "^[11], usa o método variacional de Rayleigh-Ritz, para obter soluções numéricas da equação de Schrödinger. O método também é aplicado na avaliação da estrutura fina do mesmo estado neste sistema. Os estudos de Bunge e Bunge^[12] a respeito dos valores da energia não-relativística são também mencionados.

Voltando a hamiltoniana (I.7), o termo $\frac{p_1 \cdot p_2}{M}$,

denominado termo de "polarização de massa" por Bethe e Salpeter recebe atenção particular em alguns trabalhos.

De acordo com L.A. Bloomfield, H. Gerhardt e T.W. Hänsch^[13] o termo deslocamento, $\frac{(p_1 + p_2)^2}{2M}$, devido a massa finita do núcleo resulta da contribuição da energia cinética do núcleo e pode ser dividida em deslocamento normal e deslocamento específico como descrito na equação abaixo,

$$\frac{(p_1 + p_2)^2}{2M} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2M} + \frac{p_1 \cdot p_2}{M} \quad (I.10)$$

respectivamente. O termo $\frac{p_1 \cdot p_2}{M}$ não é calculado exatamente e foi tratado como perturbação. Este cálculo depende das funções de onda assumidas. Eckart^[14] avalia este termo usando funções de onda hidrogenóides com diferentes cargas nucleares efetivas para cada elétron. Cálculos mais exatos tem sido feitos por Accad^[15].

Hänsch^[13] apresenta resultados dos estados $1s\ 2s^3S$ e $1s\ 5p^3P$ do Hélio para o termo deslocamento específico.

Outro modo de tratar o termo $\frac{p_1 \cdot p_2}{M}$ é analisar o valor esperado deste produto^[16], que pode ser escrito,

$$2 \langle p_1 \cdot p_2 \rangle_\psi = \langle Z r_1 \cdot r_2 \left[\frac{1}{r_1^3} + \frac{1}{r_2^3} \right] + \frac{1}{r_{12}} \rangle_\psi \quad (I.11)$$

sendo ψ uma autofunção.

Jeffrey L. Krause, John D. Morjan III e R. Stephen Berry^[17] tem analisado os sinais e as magnitudes relativas do termo "polarização de massa", com a finalidade de obter informações a respeito da correlação no movimento das duas partículas.

A seguir é apresentado uma outra maneira de tratar o efeito do movimento do núcleo em sistemas de dois elétrons.

I.2. PROPRIEDADES GERAIS

Reescrevendo a equação de autovalores (I.7)

$$\left\{ \sum_{i=1}^2 \left[p_i^2 - \frac{2\mu Ze^2}{r_i} \right] + \frac{2\mu}{M} p_1 \cdot p_2 + \frac{2\mu e^2}{|r_1 - r_2|} - 2\mu E \right\} \psi(r_i, s_i) = 0 \quad (I.12)$$

e para estados em que o autovalor E é negativo, define-se

$$p_0 \equiv \left\{ -\mu E \right\}^{1/2} \quad (I.13)$$

onde p_0 representa o valor médio da quantidade de movimento de uma partícula.

Por meio de uma mudança de variáveis da forma

$$\xi \equiv \frac{2p_0 r}{\hbar} \quad (I.14)$$

a equação (I.12) vem a ser escrita como

$$\left\{ \frac{2\mu}{M} \left[\frac{p_1 \cdot p_2}{p_0^2} \right] + \left[\frac{p_1^2 + p_2^2}{p_0^2} \right] + 2 - 4Z\alpha \left[\frac{\mu c}{p_0} \right] \left[\frac{1}{\xi_1} + \frac{1}{\xi_2} \right] + \right. \\ \left. + 2\alpha \left[\frac{\mu c}{p_0} \right] \cdot \frac{1}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|} \right\} \psi(\vec{\xi}_i, s_i) = 0 \quad (I.15)$$

onde $\alpha \equiv \frac{e^2}{hc}$ é a constante de estrutura fina.

O operador de hamilton, em questão, é invariante sob operação de rotação do sistema como um todo. Se simbolizarmos \hat{H} ,

como o operador, temos que \hat{H} comuta com o operador momento angular total do sistema, \hat{J} , ou seja:

$$\hat{H} \hat{J} = \hat{J} \hat{H} \quad (\text{I. 16})$$

onde $\hat{J} = \sum_i (\hat{l}_i + \hat{s}_i)$, com \hat{l}_i representando o momento angular orbital da i -ésima partícula e \hat{s}_i o momento angular intrínseco. Temos ainda que $\hat{H} \hat{L} = \hat{L} \hat{H}$ e $\hat{H} \hat{S} = \hat{S} \hat{H}$, pois $\hat{L} = \sum_i \hat{l}_i$ e $\hat{S} = \sum_i \hat{s}_i$. Então podemos dizer que os autoestados de H podem também ser escritos como autoestados simultâneos do operador momento angular \hat{J} , de sua projeção \hat{J}_z e da paridade, já que estes comutam com a hamiltoniana.

O princípio de Pauli requer que a auto-função seja antissimétrica sob operações de permutação de duas partículas quaisquer.

A função de onda total antissimétrica é descrita por meio de uma combinação de produtos diretos de coordenadas orbitais e de spin

$$\psi(r_1, s_1) = \frac{1}{2} \left[I - P(1,2) \right] \Phi(r_1, r_2) \chi(s_1, s_2) \quad (\text{I. 17})$$

sendo Φ função apenas das variáveis orbitais e χ unicamente função de "spin".

O operador $\frac{1}{2}[I - P(1,2)]$ age nos índices das variáveis orbitais e das variáveis de spin. O operador de Hamilton, independe das variáveis de spin e comuta com os operadores de permutação, o que permite escrever (I.7a) nas formas:

$$\frac{1}{2} [I - P(1,2)] \left[(H-E) \Phi(r_1, r_2) \right] \chi(s_1, s_2) =$$

$$\frac{1}{2} \left[(H-E) \Phi(r_1, r_2) \right] \chi(s_1, s_2) - \frac{1}{2} \left[(H-E) P(1,2) \Phi(r_1, r_2) \right] P(1,2) \chi(s_1, s_2) =$$

$$(H-E) \left\{ \frac{1}{2} \left[I \mp P(1,2) \right] \Phi(r_1, r_2) \right\} \chi(s_1, s_2) \quad (I.18)$$

Os sinais \mp em (I.18) resulta se χ descreve estado tripleno ou singuleto, respectivamente.

Ainda

$$\left\{ \frac{1}{2} \left[I \pm P(1,2) \right] \right\}^2 = \frac{1}{2} \left[I \pm P(1,2) \right] \quad (I.18a)$$

Então a equação que se deve resolver é

$$(H - E) \Phi(r_1, r_2) = 0 \quad (I.19)$$

A função $\Phi(r_1, r_2)$ é escrita como combinação de produtos diretos de funções de uma partícula. A expansão para Φ se representa como

$$\begin{aligned}\Phi^{LM}(r_1, r_2) = & \sum_{n_1 l_1 n_2 l_2} a_{n_1 l_1 n_2 l_2}^L \frac{1}{2} [I \pm P(1,2)] \\ & \sum_{m_1 m_2} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle (1) | n_1 l_1 m_1 \rangle (2) | n_2 l_2 m_2 \rangle \quad (I.20)\end{aligned}$$

onde o sinal + descreve o estado singuleto e o sinal - o tripleto, a $a_{n_1 l_1 n_2 l_2}^L$ é o coeficiente do termo da combinação $n_1 l_1$ e $n_2 l_2$, os símbolos $\langle l_i l_k m_i m_k | LM \rangle$ designam coeficientes de Clebsch-Gordan.

I.3. FUNÇÕES BASE

Os símbolos $|nlm\rangle$ denominam funções de uma partícula e são dados por

$$\begin{aligned}
 |nlm\rangle &= (-1)^l \frac{2^{2l+2} l!}{p_0^{3/2}} \left[\frac{2n(n-1-1)!}{\pi(n+1)!} \right]^{1/2} \times \\
 &\quad \frac{\left[\frac{p}{p_0} \right]^l}{\left[1 + \left(\frac{p}{p_0} \right)^2 \right]^{l+2}} C_{n-1-1}^{l+1} (\cos\beta) \left[\begin{array}{c} \left[\frac{p}{p_0} \right]^2 - 1 \\ \left[\frac{p}{p_0} \right]^2 + 1 \end{array} \right] Y_l^m (\theta, \varphi) \\
 &= (+1)^l (-1)^{n-1} \frac{2^{l+2} l!}{p_0^{3/2}} \left[\frac{2n(n-1-1)!}{\pi(n+1)!} \right]^{1/2} \cos^4 \beta/2 \times \\
 &\quad (\sin \beta)^l C_{n-1-1}^{l+1} (\cos \beta) Y_l^m (\theta, \varphi) \tag{I.20a}
 \end{aligned}$$

$$\text{onde } \frac{p}{p_0} = \tan \beta/2 \quad \text{com} \quad 0 \leq \beta < \pi \tag{I.20b}$$

Os símbolos C_n^l representam polinômios de Gegenbauer, também conhecidos como polinômios ultraesféricos. Da referência [18], "Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics" de W. Magnus, F. Oberhettinger e R.P. Soni, são obtidas as relações:

$$2\alpha(1-x^2) C_{n-1}^{\alpha+1}(x) = (2\alpha+n-1) C_{n-1}^{\alpha}(x) - nx C_n^{\alpha}(x) \quad (I.21)$$

$$2(n+\alpha)x C_n^{\alpha}(x) = (2\alpha+n-1) C_{n-1}^{\alpha}(x) - (n-1) C_{n+1}^{\alpha}(x) \quad (I.21a)$$

$$C_n^{\alpha}(-x) = (-1)^n C_n^{\alpha}(x) \quad (I.21b)$$

e a relação de ortogonalidade,

$$\int_0^{\pi} C_n^{\alpha}(x) C_m^{\alpha}(x) (\sin\beta)^{2\alpha} d\beta = \frac{\pi \Gamma(n+2\alpha)}{n! (n+\alpha) [\Gamma(\alpha)]^2 2^{\alpha-1}} \delta_{n,m} \quad (I.21c)$$

Os símbolos Y_l^m designam funções harmônicas esféricas, auto-funções do momento angular orbital de uma partícula l^2 e, da projeção do momento angular l_z .

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = (-1)^m \left\{ \frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!} \right\}^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (I.22)$$

com

$$Y_l^{-m}(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_l^{*m} \quad (I.22a)$$

Na expressão (I.22) P_l^m representa funções associadas de Legendre.

As funções associadas de Legendre de 1a. classe são dadas por:

$$P_l^m(u) = (-1)^{l+m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{(1-u^2)^{-m/2}}{2^l l!} \left[\frac{d}{du} \right]^{l-m} (1-u^2)^l \quad (I.23)$$

como o valor para m negativo obtido de

$$P_l^{-m}(u) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(u) \quad (I.23a)$$

e

$$|nlm> = 2 \left[\frac{p_0}{\hbar} \right]^{3/2} \left\{ \frac{(n-l-1)!}{n(n+1)!} \right\}^{1/2} \xi^l e^{-\xi/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\xi) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (I.24)$$

em que a forma explícita para os polinômios associados de Laguerre, $L_n^\alpha(x)$ é

$$L_n^\alpha(x) = \sum_{m=0}^m (-1)^m \left[\frac{n+\alpha}{n-m} \right] \frac{x^m}{m!} \quad (I.24a)$$

$$\frac{n-m+1}{n+1} L_{n+1}^m(x) + (x + m - 2n - 1) L_n^m(x) + n^2 L_{n-1}^m(x) = 0 \quad (I.24b)$$

e a relação de ortogonalidade

$$\int_0^\infty x^m e^{-x} L_n^m(x) L_p^m(x) dx = \frac{(n!)^3}{(n-m)!} \delta_{n,p} \quad (I.24c)$$

Então a função Φ , satisfaz a equação

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2\mu}{M} \left[\frac{p_1 \cdot p_2}{p_0^2} \right] + \left[\frac{p_1^2 + p_2^2}{p_0^2} \right] + 2 - 4Z\alpha \left[\frac{\underline{\mu c}}{p_0} \right] \left[\frac{1}{\xi_1} + \frac{1}{\xi_2} \right] + \\ + 2\alpha \left[\frac{\underline{\mu c}}{p_0} \right] \cdot \frac{1}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|} \end{array} \right\} \overset{LM}{\Phi} (\vec{\xi}_1, \vec{\xi}_2) = 0 \quad (I.25)$$

Os autovalores são obtidos através da transformação da equação (I.25) em uma equação algébrica de autovalores. Usando a expressão (I.20) e multiplicando pelo conjugado hermitiano de

$$\frac{1}{2} [I \pm P(1,2)] \sum_{m'_1 m'_2} \langle l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 | LM \rangle (1) | n'_1 l'_1 m'_1 \rangle (2) | n'_2 l'_2 m'_2 \rangle$$

e integrando nas variáveis ξ_i , obtém-se uma equação de autovalores na forma:

$$p_0 A(I,J) X(J) = B(I,J) X(J) \quad (I.26)$$

onde I e J especificam conjuntos de dois grupos nl ordenados.

O problema se reduz à diagonalização de matrizes. O valor da energia do estado é obtido usando a relação (I.13).

A dimensão das matrizes envolvidas e a precisão com que as grandezas são determinadas dependem do conjunto de funções utilizadas.

- CAPÍTULO II -

EQUAÇÃO DE AUTOVALORES

A composição dos elementos de matriz em (I.25) vem dada por

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{n'1'} | H - E | \psi_{n1} \rangle = \\ &= \int \int \psi_{n'1'1'n'2n'_2}^+ \left[\frac{2\mu}{M} \left(\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{p_0^2} \right) + \left(\frac{p_1^2 + p_2^2}{p_0^2} + 1 + \frac{p_2^2}{p_0^2} + 1 \right) - \right. \\ & \quad \left. - 4Z\alpha \left(\frac{\mu c}{p_0} \right) \left(\frac{1}{\xi_1} - \frac{1}{\xi_2} \right) + 2\alpha \frac{\mu c}{p_0} \frac{1}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|} \right] \psi_{n_1 l_1 n_2 l_2} dr_1^3 dr_2^3 \quad (\text{II.1}) \end{aligned}$$

A contribuição dos termos em (II.1) serão apresentados a seguir.

II. 1. TERMO POLARIZAÇÃO DE MASSA

O operador $\frac{2\mu}{M} \left[\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{p_0^2} \right]$ tem seu desenvolvimento

matemático apresentado no Apêndice I, de forma que a sua contribuição aparece como

$$\frac{2\mu}{M} \sum_{\substack{m'_1 m'_2 m'_1 m'_2 \\ m'_1 m'_2 m'_1 m'_2}} \langle l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 | LM \rangle \langle n'_1 l'_1 m'_1 | \langle n'_2 l'_2 m'_2 | \frac{1}{2} [I \pm P(1,2)] \rangle$$

$$\left[\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{p_0^2} \right] | \langle l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 | LM \rangle | n'_1 l'_1 m'_1 | n'_2 l'_2 m'_2 \rangle = \quad (\text{II.2})$$

$$F \pm G$$

com

$$F = \frac{2\mu}{M} \left[(2l'_1 + 1)(2l'_1 + 1)(2l'_2 + 1)(2l'_2 + 1) \right] (-1)^{L-l'_2-l_2} \times \frac{1}{4} \times$$

$$\begin{bmatrix} l'_1 & l'_1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l'_2 & l'_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} l'_1 & l'_2 & L \\ 1 & 1 & 1 \\ l'_2 & l'_1 & 1 \end{Bmatrix} \times$$

$$\left[- \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l'_1)(n'_1 + l'_1 + 1)}{n'_1 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_1 - 1} - \left[\frac{(n'_1 - l'_1)(n'_1 - l'_1 - 1)}{n'_1 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_1 + 1} \right\} \times \right.$$

$$\left. \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l'_2)(n'_2 + l'_2 + 1)}{n'_2 n'_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 - l'_2)(n'_2 - l'_2 - 1)}{n'_2 n'_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n'_2 + 1} \right\} \right]$$

$$\times \delta_{l'_1, l'_1 + 1} \delta_{l'_2, l'_2 + 1}$$

$$\begin{aligned}
& - \left\{ - \left[\frac{(n'_1 + l_1)(n'_1 + l_1 + 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 + 1} + \left[\frac{(n'_1 - l_1)(n'_1 - l_1 - 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 - 1} \right\} \times \\
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} \right\} \times \\
& \times \delta_{l'_1, l_1 - 1} \delta_{l'_2, l_2 - 1} \\
& + \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l_1)(n'_1 + l_1 + 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 - 1} - \left[\frac{(n'_1 - l_1)(n'_1 - l_1 - 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 + 1} \right\} \times \\
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} \right\} \times \\
& \times \delta_{l'_1, l_1 + 1} \delta_{l'_2, l_2 - 1} \\
& + \left\{ - \left[\frac{(n'_1 + l_1)(n'_1 + l_1 + 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 + 1} + \left[\frac{(n'_1 - l_1)(n'_1 - l_1 - 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 - 1} \right\} \times \\
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} \right\} \times \\
& \delta_{l'_1, l_1 - 1} \delta_{l'_2, l_2 + 1} \quad (II.3)
\end{aligned}$$

e

$$G = \frac{2\mu}{M}^{5,19} \left[(2l'_1 + 1)(2l_1 + 1)(2l'_2 + 1)(2l_2 + 1) \right] (-1)^{\frac{l'_1 - 1}{2}} \times \frac{1}{4}$$

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} 1' & 1_2 & 1 \\ 1_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1' & 1_1 & 1 \\ 1_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1_2 & 1_1 & L \\ 1_2' & 1_1' & 1 \end{bmatrix} \times \\
& \left[- \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l_2)(n'_1 + l_2 + 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_1'-1} - \left[\frac{(n'_1 - l_2)(n'_1 - l_2 - 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_1'+1} \right\} \times \right. \\
& \left. \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_1)(n'_2 + l_1 + 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_2'-1} - \left[\frac{(n'_2 - l_1)(n'_2 - l_1 - 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_2'+1} \right\} \right. \\
& \times \delta_{l_1', l_2+1} \delta_{l_2', l_1+1} \\
& - \left\{ - \left[\frac{(n'_1 + l_2)(n'_1 + l_2 + 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_1'+1} + \left[\frac{(n'_1 - l_2)(n'_1 - l_2 - 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_1'-1} \right\} \times \\
& \left. \left\{ \left[\frac{(n'_2 - l_1)(n'_2 - l_1 - 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_2'-1} - \left[\frac{(n'_2 + l_1)(n'_2 + l_1 + 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_2'+1} \right\} \right. \\
& \times \delta_{l_1', l_2-1} \delta_{l_2', l_1-1} \\
& - \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l_2)(n'_1 + l_2 + 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_1'-1} - \left[\frac{(n'_1 - l_2)(n'_1 - l_2 - 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_1'+1} \right\} \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 - l_1)(n'_2 - l_1 - 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 + l_1)(n'_2 + l_1 + 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_2 + 1} \right\} \\
& \times \delta_{l'_1, l_2 + 1} \delta_{l'_2, l_1 - 1} \\
& - \left\{ - \left[\frac{(n'_1 + l_2)(n'_1 + l_2 + 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_1 + 1} + \left[\frac{(n'_1 - l_2)(n'_1 - l_2 - 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_1 - 1} \right\} \times \\
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_1)(n'_2 + l_1 + 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 - l_1)(n'_2 - l_1 - 1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_2 + 1} \right\} \\
& \delta_{l'_1, l_2 - 1} \delta_{l'_2, l_1 + 1} \quad (II.4)
\end{aligned}$$

II.2. TERMOS DE UMA PARTÍCULA

A contribuição dos termos

$$\frac{p_1^2}{p_0^2} + 1 + \frac{p_2^2}{p_0^2} + 1$$

aparece como

$$\sum_{m_1' m_2' m_1'' m_2''} \langle l_1' l_2' m_1' m_2' | LM \rangle \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle$$

$$\langle n_1' l_1' m_1' n_2' l_2' m_2' | \left[\frac{p_1^2}{p_0^2} + 1 + \frac{p_2^2}{p_0^2} + 1 \right] \frac{1}{2} [I \pm P(1,2)]$$

$$|n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2\rangle = [19]$$

$$\begin{aligned} & \delta_{n'_1 n_1} \left\{ \delta_{n'_2 n_2} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_2)(n_>-l_2-1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n_2 \pm 1} \right\} \\ & \times \delta_{l'_1 l'_1} \delta_{l'_2 l'_2} + \left\{ \delta_{n'_1 n_1} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_1)(n_>-l_1-1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n_1 \pm 1} \right\} \times \\ & \delta_{n'_2 n_2} \delta_{l'_1 l'_1} \delta_{l'_2 l'_2} \pm (-1)^{l'_1 + l'_2 - L} \delta_{n'_1 n_2} \times \\ & \left\{ \delta_{n'_2 n_1} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_1)(n_>-l_1-1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n_1 \pm 1} \right\} \delta_{l'_1 l'_2} \delta_{l'_2 l'_1} \end{aligned}$$

$$\pm (-1)^{l_1 + l_2 - 1} \delta_{n'_2 n_1} \left\{ \delta_{n'_1 n_2} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_> + 2) (n_> - 1 - 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \right. \\ \left. \delta_{n'_1, n_2 \pm 1} \right\} \times \delta_{l'_1 l_2} \delta_{l'_2 l_1} \quad (II.5)$$

com $n_>$ sendo o maior número entre n e n' .

Acima está representado o elemento de matriz $A'(I, J)$. O sinal + prevalece quando se trata do estado singuleto e o sinal - predomina para os estados do triploto.

Então temos a forma dos elementos de matriz da matriz

$$A(I, J) = A(n'_1 l'_1 n'_2 l'_2, n_1 l_1 n_2 l_2) = A' + (F \pm G)$$

introduzida em (I.26).

O termo

$$\frac{1}{\xi_1} + \frac{1}{\xi_2}$$

fornecendo o resultado

$$\begin{aligned}
 & 4Z\alpha\mu c \sum_{m_1 m_2 m'_1 m'_2} \langle l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 | LM \rangle \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | LM \rangle \langle n'_1 l'_1 m'_1 n'_2 l'_2 m'_2 | \\
 & \left(\frac{1}{\xi_1} + \frac{1}{\xi_2} \right) \frac{1}{2} [I \pm P(1,2)] |n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 \rangle = ZC(n'_1 l'_1 n'_2 l'_2, n_1 l_1 n_2 l_2) = \\
 & \frac{Z}{n_1} \delta_{n'_1 n_1} \left\{ \delta_{n'_2 n_2} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_2)(n_>-l_2-1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n_2 \pm 1} \right\} \times \\
 & \times \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} + \frac{Z}{n_2} \delta_{n'_2 n_2} \left\{ \delta_{n'_1 n_1} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_1)(n_>-l_1-1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \right. \\
 & \left. \times \delta_{n'_1, n_1 \pm 1} \right\} \delta_{l'_1 l_1} \delta_{l'_2 l_2} \pm (-1)^{l_1 + l_2 - L} \frac{Z}{n_2} \delta_{n'_1 n_2} \times \\
 & \left\{ \delta_{n'_2 n_1} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_1)(n_>-l_1-1)}{n'_2 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n_1 \pm 1} \right\} \times \delta_{l'_1 l_2} \delta_{l'_2 l_1} \\
 & \pm (-1)^{l_1 + l_2 - L} \frac{Z}{n_1} \delta_{n'_2 n_1} \left\{ \delta_{n'_1 n_2} - \frac{1}{2} \left[\frac{(n_>+l_2)(n_>-l_2-1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \right. \\
 & \left. \times \delta_{n'_1, n_2 \pm 1} \right\} \times \delta_{l'_1 l_2} \delta_{l'_2 l_1} \quad (III.6)
 \end{aligned}$$

II.3. TERMO ENVOLVENDO COORDENADAS DE DUAS PARTÍCULAS

A parte pertencente ao termo $\frac{2\alpha\mu c}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|}$, pode ser obtida como

$$2 \langle n'_1 l'_1 m'_1 n'_2 l'_2 m'_2 | \frac{1}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|} \frac{1}{2} [I \pm P(1,2)] | n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 \rangle = \quad (19)$$

$$\langle n'_1 l'_1 m'_1 n'_2 l'_2 m'_2 | \frac{1}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|} | n_1 l_1 m_1 n_2 l_2 m_2 \rangle$$

$$\pm \langle n'_1 l'_1 m'_1 n'_2 l'_2 m'_2 | \frac{1}{|\vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2|} | n_2 l_2 m_2 n_1 l_1 m_1 \rangle$$

$$= 4\pi \sum_{l,m} \frac{1}{(2l+1)} \langle n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 | \left| \frac{\xi'_<^1}{\xi'_>^{l+1}} \right| | n_1 l_1 n_2 l_2 \rangle$$

$$\langle l'_1 m'_1 | Y_l^{m'} | l_1 m_1 \rangle \langle l'_2 m'_2 | Y_l^{m'} | l_2 m_2 \rangle$$

$$\pm 4\pi \sum_{l,m} \frac{1}{(2l+1)} \langle n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 | \left| \frac{\xi'_<^1}{\xi'_>^{l+1}} \right| | n_2 l_2 n_1 l_1 \rangle$$

$$\langle l'_1 m'_1 | Y_l^{m'} | l_2 m_2 \rangle \langle l'_2 m'_2 | Y_l^{m'} | l_1 m_1 \rangle \quad (II.7)$$

ou seja,

$$D^L(n'_1 l'_1 n'_2 l'_2, n_1 l_1 n_2 l_2) = \frac{(-1)^{l'_1 + l_1}}{2L + 1} \left\{ (2l'_1 + 1)(2l_1 + 1)(2l'_2 + 1)(2l_2 + 1) \right\}^{1/2}$$

$$\sum_L \left\{ (-1)^L \langle n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 | \left| \frac{\xi'_<^1}{\xi'_>^{l+1}} \right| | n_1 l_1 n_2 l_2 \rangle \begin{pmatrix} l'_1 & l_1 & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l'_2 & l_1 & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & l_1 \\ l_1 & l'_2 & l \end{pmatrix} \right\}$$

$$\pm \langle n'_1 l'_1 n'_2 l'_2 | \frac{\xi^1_{<}}{\xi^1_{>}} | n_2 l_2 n_1 l_1 \rangle \begin{pmatrix} 1'_1 & 1 & 1'_2 \\ 1'_1 & 1 & 1'_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1'_2 & 1 & 1'_1 \\ 1'_2 & 1 & 1'_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} 1'_1 & 1'_2 & L \\ 1'_1 & 1'_2 & 1 \end{Bmatrix}$$

(II.8)

E a equação de autovalores se apresenta sob o aspecto

$$(ZC - D) X = p_0 AX \quad (II.9)$$

onde X tem como componentes os coeficientes da expansão e p_0 é o autovalor que se procura determinar.

- CAPÍTULO III -

No capítulo I foi lembrado que a dimensão das matrizes envolvidas e a precisão com que as grandezas são determinadas depende do conjunto de funções utilizadas, então como exemplo, se usarmos valor máximo para n , $n = 3$, os valores para n e l são $n_l = 10, 20, 21, 30, 31, 32$.

Então os estados de simetria S do "singlet" serão descritos por produtos diretos que podem ser representados por $n_1 l_1 n_2 l_2 = 1010, 2020, 2010, 2121, 3030, 3010, 3020, 3131, 3121, 3232$ que dá origem a uma matriz de dimensão 10.

Para os estados do "triplet" da mesma simetria S , os produtos permitidos são $n_1 l_1 n_2 l_2 = 2010, 3010, 3020, 3121$.

Os estados "singlets" de simetria P ímpares, contém como base os produtos diretos caracterizados por $n_1 l_1 n_2 l_2 = 2110, 2120, 3021, 3110, 3120, 3130, 3221, 3231$ que são os mesmos que os correspondentes aos estados P "triplets", ímpares.

Pode-se notar que, na formação dos produtos diretos para representar um estado de momento angular orbital L , os termos que contribuem se submetem a regra do triângulo $|l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2$ e são tais que $(-1)^L = (-1)^{l_1 + l_2}$. Quanto aos termos, tais que $n_1 = n_2 = n$ e $l_1 = l_2 = 1$, a eventual contribuição deve ser analisada usando o Princípio de Pauli.

A tabela 1a retrata os valores obtidos para alguns níveis dos estados 1S do átomo de hélio, em que os parâmetros utilizados são $n_1 + n_2 \leq 20$, $0 \leq l \leq 9$ e $d = 395$.

A letra d especifica o número de combinações de produtos diretos envolvido e portanto a dimensão da matriz. E representa a energia sem o termo $p_1 \cdot p_2$, E_p o autovalor da equação com o termo $p_1 \cdot p_2$ em unidades de $\alpha^2 \mu c^2$. Deve-se observar que o Hartree (unidade de energia) corresponde a $\alpha^2 mc^2$, ou seja, a aproximadamente $1/137^2$ da energia de repouso do elétron. Então

$$\alpha^2 \mu c^2 = \alpha^2 \left[\frac{mM}{m + M} \right] c^2 = \alpha^2 mc^2 \left[\frac{M}{m + M} \right]$$

A tabela 1a nos permite a comparação com valores encontrados na literatura. Na referência 15 a energia de ionização J em cm^{-1} . A conversão utilizada é da forma

$$-E(\text{u.a}) = \frac{I(\text{cm}^{-1})}{2 \times 109722,267} + 2$$

Os valores tabelados com referência e foram convertidos de (eV) para (u.a) com o uso de

$$E(\text{u.a}) = \frac{E(\text{eV})}{A}$$

onde $A = 27, 2116$.

A tabela 1b representa o valor de ΔE igual a diferença $E - E_p$, ΔE em unidades de (cm^{-1}) através da conversão

$$\Delta E(\text{cm}^{-1}) = \Delta E(\alpha^2 \mu c^2) \times 2 \times 109722,267$$

e $-e_M$ representa a contribuição do termo polarização de massa.



TABELA 1a

Autovalores 1S do átomo de Hélio.

Nível	E	E_p				
N=1						
1^1S	-2.9031498	-2.9031718	-2.9037243766 ^a	-2.9037243770344 ^b	-2.9019977 ^e	
2^1S	-2.1459215	-2.1459228	-2.145974044	-2.1459740457	-2.145974 ^c	-2.1455923
3^1S	-2.0610864	-2.0610868			-2.0612719	-2.0609593
4^1S	-2.0251115	-2.0251118			-2.0335866	-2.0332873
5^1S	-1.9793110	-1.9793115	-2.0211768511	-2.02117678	-2.0211766	-2.0209029
N=2						
1^1S	-.77451358	-.77451244	-.775245*	-.778271 ^e		
2^1S	-.62028611	-.62029284	-.616133	-.6192212		
3^1S	-.58888539	-.58888348	-.588142	-.5904835		
4^1S	-.54802524	-.54802671	-.546940	-.5476708		
5^1S	-.54482052	-.54481987	-.544019	-.5445104		
6^1S	-.52761343	-.52761408	-.527203	-.5274956		
7^1S	-.52645451	-.52645422	-.526239	-.5264299		
N=3						
1^1S	-.35297972	-.35297893	-.353885	-.3571271 ^e		
2^1S	-.31788698	-.31788732	-.315469	-.312918		
3^1S	-.28227844	-.28227774	-.280915	-.2824163		
4^1S	-.26426842	-.26426940	-.262867	-.2628658		
5^1S	-.25730379	-.25730667	-.257100	-.2581619		
6^1S	-.25580071	-.25579997	-.255793	-.2522821		
7^1S	-.24560665	-.24560752	-.246325	-.246733		

a Ref. 5

b Ref. 10

c Ref. 15

* Ref. 25

e Ref. 21

TABELA 1b
¹S

ΔE		$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$-e_M$
+2.19	10^{-5}	+4.81	-4.78551 ^a
+1.32	10^{-6}	.290	-.28592
+3.75	10^{-7}	.0823	-.07914
+3.18	10^{-7}	.0698	-.03230
+4.75	10^{-7}	.104	-.01621
			-.02
-1.14	10^{-6}	-.2510	
+6.73	10^{-6}	+1.477	
-1.91	10^{-6}	-.419	
+1.46	10^{-6}	.321	
-6.57	10^{-7}	-.144	
+6.48	10^{-7}	.142	
-2.86	10^{-7}	-.0628	
-7.89	10^{-7}	-.173	
+3.39	10^{-7}	.0744	
-6.92	10^{-7}	-.152	
+9.72	10^{-7}	.213	
+2.89	10^{-6}	.633	
-7.45	10^{-7}	-.163	
+8.78	10^{-7}	.193	

a Ref. 5

c Ref. 15

TABELA 1c

¹S

$$P_1 \cdot P_2 = \Delta E \cdot M^*$$

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{|E|}$$

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{\langle T \rangle}$$

+1.60 10^{-1}	+ .551 10^{-1}	
+ .963 10^{-2}	+ .449 10^{-2}	
+2.735 10^{-3}	+1.327 10^{-3}	
+2.320 10^{-3}	+1.146 10^{-3}	
+3.465 10^{-3}	+1.751 10^{-3}	
-.830 10^{-2}	-1.072 10^{-2}	-1.01 10^{-3} g
+4.910 10^{-2}	+7.916 10^{-2}	1.25 10^{-1}
-1.393 10^{-2}	-2.365 10^{-2}	-1.45 10^{-2}
+1.069 10^{-2}	+1.951 10^{-2}	
-4.792 10^{-3}	-8.744 10^{-3}	
+4.727 10^{-3}	+8.959 10^{-3}	
-2.086 10^{-3}	-3.962 10^{-3}	
-5.755 10^{-3}	-16.30 10^{-3}	
+2.473 10^{-3}	+7.779 10^{-3}	
-5.048 10^{-3}	-17.88 10^{-3}	
+7.090 10^{-3}	+26.83 10^{-3}	
+2.105 10^{-2}	+8.181 10^{-2}	
-5.434 10^{-3}	-21.24 10^{-3}	
+6.404 10^{-3}	+26.07 10^{-3}	

g Ref. 17

•m/M para ${}^4\text{He} = 1.3709337 \times 10^{-4}$

TABELA 2a

Autovalores 3S do átomo de Hélio

$$n_1 + n_2 \leq 11$$

$$0 \leq l \leq 9$$

$$d = 330$$

Nível	E	E _P
-------	---	----------------

N=1

1^3S	-2.1752277	-2.1752287	-2.1752293 ^c
2^3S	-2.0686309	-2.0686312	-2.068689
3^3S	-2.0307985	-2.0307987	-2.036512
4^3S	-1.9876921	-1.9876924	-2.0226188

N=2

1^3S	-.60257337	-.60257600	-.602122*
2^3S	-.55974378	-.55974406	-.559309
3^3S	-.54884080	-.54884154	-.548542
4^3S	-.53249337	-.53249349	-.532296
5^3S	-.52827890	-.52827924	-.528242
6^3S	-.51941929	-.51941930	-.520436

N=3

1^3S	-.28730399	-.28730586	-.287199
2^3S	-.27031312	-.27031381	-.270142
3^3S	-.25812843	-.25812902	-.258041
4^3S	-.24995871	-.24995921	-.249888
5^3S	-.24899583	-.24899591	-.248883
6^3S	-.24478747	-.24478776	-.244732
7^3S	-.24024249	-.24024275	-.240256

^c Ref. 15

* Ref. 25

TABELA 2b

³S

ΔE		$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$-e_M$
+1.021	10^{-6}	+.2240	-.2238920 ^a
+2.63	10^{-7}	+.0577	-.057046
+1.81	10^{-7}	+.0397	-.022343
+2.72	10^{-7}	+.0597	-.010942
			-.22388810 ^c
+2.595	10^{-6}	+.569	
+2.75	10^{-7}	+.0603	
+7.2	10^{-7}	+.158	
+1.16	10^{-7}	+.0255	
+3.36	10^{-7}	+.0737	
+3.00	10^{-9}	+.00065	
+1.87	10^{-6}	+.410	
+6.8	10^{-7}	+.149	
+5.93	10^{-7}	+.130	
+4.93	10^{-7}	+.108	
+7.6	10^{-8}	+.0167	
+2.91	10^{-7}	+.0639	
+2.57	10^{-7}	+.0564	

a Ref. 5

c Ref. 15

TABELA 2c

³S

$$P_1 \cdot P_2 = \Delta E \cdot M$$

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{|E|}$$

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{\langle T \rangle}$$

+ .745	10^{-2}	+ .3420	10^{-2}
+1.92	10^{-3}	+ .9203	10^{-3}
+1.32	10^{-3}	+ .6465	10^{-3}
+1.998	10^{-3}	+ .9871	10^{-2}

+1.89	10^{-2}	+3.139	10^{-2}	+3.16 10^{-2} g
+2.00	10^{-3}	+3.569	10^{-3}	
+5.25	10^{-3}	+9.743	10^{-3}	
+ .846	10^{-3}	+1.583	10^{-3}	
+2.45	10^{-3}	+4.626	10^{-3}	
+2.19	10^{-5}	+2.949	10^{-5}	

+1.36	10^{-2}	+4.73	10^{-2}
+4.96	10^{-3}	+1.845	10^{-2}
+4.33	10^{-3}	+1.67	10^{-2}
+3.60	10^{-3}	+1.44	10^{-2}
+5.54	10^{-4}	+2.22	10^{-3}
+2.12	10^{-3}	+8.66	10^{-3}
+1.87	10^{-3}	+7.78	10^{-3}

g Ref. 17

TABELA 3a

Autovalores 1P do átomo de Hélio

Com n máximo igual a 11 e $0 \leq l \leq 9$. A dimensão da matriz é 330

Nível E E_P

N=1

1^1P	-2.1236286	-2.1236350	-2.1238430862 ^a	-2.123843 ^b	-2.1238430858 ^f
2^1P	-2.0354872	-2.0354920		-2.0551463	
3^1P	-1.9232534	-1.9232616		-2.0310698	

N=2

1^1P	-.69331153	-.69331334	-.693365*
2^1P	-.59707887	-.59708220	-.596563
3^1P	-.56628862	-.56629877	-.567949
4^1P	-.54687718	-.54687872	-.546812
5^1P	-.54594140	-.54594229	-.546206

N=3

1^1P	-.33577324	-.33577231	-.334995
--------	------------	------------	----------

a Ref. 5

b Ref. 10

f Ref. 23

* Ref. 25

TABELA 3b

1P

ΔE		$\Delta E(cm^{-1})$	$-e_M$	
+6.388	10^{-6}	+1.402	+1.385222 ^a	+1.385197 ^c
+4.767	10^{-6}	+1.046	.43767	.43767
+8.145	10^{-6}	+1.787	-.18818	-.1882
+1.811	10^{-6}	.397		
+3.326	10^{-6}	.730		
+1.251	10^{-6}	.275		
+1.54	10^{-6}	.340		
+8.91	10^{-7}	.195		
-2.99	10^{-7}	-.066		

a Ref. 5

c Ref. 15

TABELA 3c

1P

$$p_1 \cdot p_2 = \Delta E \cdot M$$

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{|E|}$$

$$\frac{p_1 \cdot p_2}{\langle T \rangle}$$

+4.66	10^{-2}	+2.19	10^{-2}	
+3.48	10^{-2}	+1.71	10^{-2}	
+5.41	10^{-2}	+2.81	10^{-2}	
+1.32	10^{-2}	+1.90	10^{-2}	1.45 10^{-2} g
+2.43	10^{-2}	+4.07	10^{-2}	
+0.91	10^{-2}	+1.61	10^{-2}	
+1.12	10^{-2}	+2.05	10^{-2}	
+0.65	10^{-2}	+1.19	10^{-2}	
+0.22	10^{-2}	.655	10^{-2}	

g Ref. 17

TABELA 4a

Autovalores 3P do átomo de Hélio

Com n máximo igual a 12, $0 \leq l \leq 9$ e $d = 438$

Nível	E	E_P				
N=1						
1^3P	-2.1331276	-2.1331188	-2.1331906 ^a	-2.1331642 ^b	-2.1331641905 ^f	
2^3P	-2.0482246	-2.0482203		-2.058081		
3^3P	-1.9604275	-1.9604209		-2.0323243		
N=2						
1^3P	-.76029155	-.76029027	-.758288*			
2^3P	-.58470962	-.58470801	-.583354			
3^3P	-.57903070	-.57903132	-.578534			
4^3P	-.54881872	-.54881932	-.548634			
5^3P	-.54239565	-.54239506	-.542201			
6^3P	-.53897502	-.53897520	-.535674			

a Ref. 5

b Ref. 10

f Ref. 23

* Ref. 25

TABELA 4b

³P

ΔE		$\Delta E(\text{cm}^{-1})$	$-e_M$	
-8.87	10^{-6}	-1.95	+1.942622 ^a	+1.942588 ^c
-4.39	10^{-6}	-0.96	.55262	.55260
-6.65	10^{-6}	-1.46	.227292	.2273
-1.28	10^{-6}	-.281		
-1.62	10^{-6}	-.355		
-6.14	10^{-7}	-.0135		
-5.93	10^{-7}	-.0130		
-5.93	10^{-7}	-.0130		
-1.77	10^{-7}	-.0039		

a Ref. 5

c Ref. 15

TABELA 4c

³P

$$P_1 \cdot P_2 = \Delta E \cdot M$$

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{E}$$

$$\frac{P_1 \cdot P_2}{\langle T \rangle}$$

-6.47	10^{-1}	-3.03	10^{-2}		
-3.20	10^{-2}	-1.56	10^{-2}		
-4.80	10^{-2}	-2.47	10^{-2}		
-0.934	10^{-2}	-1.23	10^{-2}	-145	$10^{-3} g$
-1.18	10^{-2}	-2.02	10^{-2}		
-0.448	10^{-2}	-0.774	10^{-2}		
-0.432	10^{-2}	-0.787	10^{-2}		
-0.432	10^{-2}	-0.796	10^{-3}		
-0.114	10^{-2}	-0.211	10^{-2}		

g Ref. 17

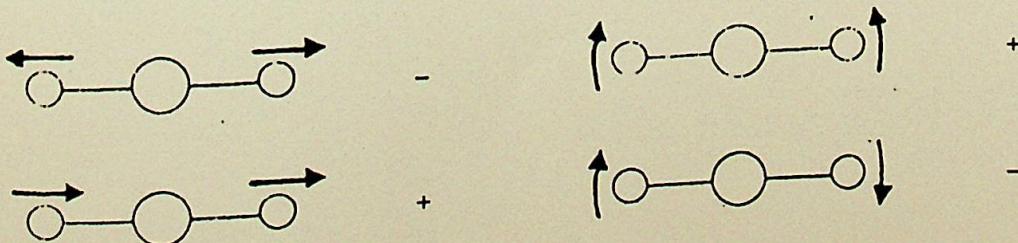
CONCLUSÕES

Nas tabelas apresentadas anteriormente, percebe-se um acordo razoável para o autovalor da energia. Embora estes nossos resultados apresentem uma concordância até o quarto ou quinto dígito após a vírgula e, a correção do termo polarização de massa ser da ordem de 10^{-7} , o resultado de $e_m = \frac{(p_1 \cdot p_2)_m}{M}$ está de acordo com resultados encontrados na literatura. Atribui-se ao fato da função de onda utilizada ser de alta qualidade, para estes estados.

Para os estados de Rydberg, estados altamente excitados, os autovalores concordam com duas ou três casas após a vírgula, quando comparados com outros resultados. Deve-se notar contudo que estes valores são limitantes superiores do valor de energia, quando os valores são menores do que os da literatura, correspondem a uma melhor avaliação. Lembrando a referência 17, de onde a figura abaixo foi copiada, apenas o sinal do valor esperado de $p_1 \cdot p_2$ em um dado estado permite uma eventual interpretação do movimento correlacionado dos elétrons em termos dos modos de vibração clássicos de uma molécula.

É claro que se $\langle p_1 \cdot p_2 \rangle$ é positivo espera-se que os elétrons estejam com maior probabilidade se movimentando em direções paralelas do que em direções contrárias. O inverso vale para $\langle p_1 \cdot p_2 \rangle$ negativo.

A figura abaixo ajuda a formar a imagem.
Movimento Clássico sinal de $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$ Movimento Clássico sinal de $\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2$



- APÊNDICE I -

Com,

$$\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2 = p_1 p_2 \cos\theta_{12} = p_1 p_2 - \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 Y_m^*(\theta_1, \varphi_1) \cdot Y_m(\theta_2, \varphi_2) \quad (1)$$

A contribuição do operador

$$\frac{2\mu}{M} \left(\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{p_0^2} \right)$$

a equação (I.25) é:

$$\begin{aligned} & \int \int \psi^+_{(n' l' m')}_{1,2} \frac{2\mu}{M} \left(\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{p_0^2} \right) \psi_{(n l m)}_{1,2} dp_1 dp_2 = \\ & + \frac{2\mu}{M} \sum_{\substack{m'_1 m'_2 m'_1 m'_2 \\ m'_1 m'_2 m'_1 m'_2}} \langle l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 | LM \rangle \langle n'_1 l'_1 m'_1 | n'_2 l'_2 m'_2 | \frac{1}{2} | I \pm P(1,2) | \\ & \left[\frac{\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{p}_2}{p_0^2} \right] | \langle l'_1 l'_2 m'_1 m'_2 | LM \rangle | n'_1 l'_1 m'_1 \rangle | n'_2 l'_2 m'_2 \rangle = \end{aligned} \quad (2)$$

$F \doteq G$

Com

$$F = -\frac{2\mu}{M} \sum_{\substack{m_1' m_2' m_1'' m_2'' \\ m_1 m_2 m_1' m_2'}} \langle l_1' l_2' m_1' m_2' | LM \rangle < \frac{1}{2}$$

$$\langle n_1' l_1' | \frac{p_1}{p_0} | n_1 l_1 \rangle \quad \langle l_1' m_1' | \langle l_2' m_2' | \cos\theta_{12} | l_1 m_1 \rangle | l_2 m_2 \rangle \quad \langle n_2' l_2' | \frac{p_2}{p_0} | n_2 l_2 \rangle \quad (2a)$$

$$G = -\frac{2\mu}{M} \sum_{\substack{m_1' m_2' m_1'' m_2'' \\ m_1 m_2 m_1' m_2'}} \langle l_1' l_2' m_1' m_2' | LM \rangle < \frac{1}{2}$$

$$\langle n_1' l_1' | \frac{p_1}{p_0} | n_2 l_2 \rangle \quad \langle l_1' m_1' | \langle l_2' m_2' | \cos\theta_{12} | l_1 m_2 \rangle | l_2 m_1 \rangle \quad \langle n_2' l_2' | \frac{p_2}{p_0} | n_1 l_1 \rangle \quad (2b)$$

Resolveremos separadamente os termos F e G.

Ia

A contribuição de (2a) após o uso dos símbolos 3j e 6j (vide sumário) vem dada por:

$$F = \frac{2\mu}{M} \left[(2l_1' + 1)(2l_1 + 1)(2l_2' + 1)(2l_2 + 1) \right] \times (-1)^{L-l_2'-l_2} \\ \begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2' & l_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2' & l_1' & 1 \end{Bmatrix} \times \\ \langle n_1' l_1' | \frac{p_1}{p_0} | n_1 l_1 \rangle \times \\ \langle n_2' l_2' | \frac{p_2}{p_0} | n_2 l_2 \rangle \quad (3)$$

Com as condições

$$l_1' = l_1 + 1 \quad (3a)$$

$$l_1' = l_1 - 1 \quad (3b)$$

$$l_2' = l_2 + 1 \quad (3c)$$

$$l_2' = l_2 - 1 \quad (3d)$$

que serão aplicadas separadamente a equação (3)

Ia (3a)

A contribuição de $\langle n'_1 l'_1 | \frac{p_1}{p_0} | n_1 l_1 \rangle$ para o caso (3a) vem dada por:

$$= (-1) (-1)^{n'_1 + n_1 - 2} 2^{l'_1 + 1} (l'_1 + 1)! l_1! \left[\frac{n'_1 n_1 (n'_1 - l_1 - 2)! (n_1 - l_1 - 1)!}{\pi^2 (n'_1 + l'_1 + 1)! (n_1 + l_1)!} \right]^{1/2} \times \\ \int_0^\pi (\sin \beta_1)^{2l'_1 + 4} C_{n'_1 - l_1 - 1}^{l'_1 + 2} C_{n'_1 - l_1 - 1}^{l_1 + 2} d\beta_1 = \quad (4)$$

e usando as relações de recorrência (I.21), (I.21a), (I.21b), e a relação de ortogonalidade (I.21c) dos polinômios de Gegenbauer,

$$= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l'_1)(n'_1 + l'_1 + 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_1 - 1} - \left[\frac{(n'_1 - l_1)(n'_1 - l_1 - 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_1 + 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_1, l_1 + 1} \quad (5)$$

Ia (3b)

A contribuição de $\langle n'_1 l'_1 | \frac{p_2}{p_0} | n_1 l_1 \rangle$ para o caso (3b) vem dada por:

$$= (+1) (-1)^{n'_1 + n_1 - 2} 2^{l'_1} (l_1 - 1)! l'_1! \left[\frac{n'_1 n_1 (n'_1 - l_1)! (n_1 - l_1 - 1)!}{\pi^2 (n'_1 + l_1 + 1)! (n_1 + l_1)!} \right]^{1/2} \times \\ \int_0^\pi (\sin \beta_1)^{2l'_1 + 2} C_{n'_1 - l_1 - 1}^{l'_1 + 1} C_{n'_1 - l_1}^{l_1} d\beta_1 = \quad (6)$$

e usando as mesmas relações de recorrência e de ortogonalidade, obtém-se

$$= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l_1)(n'_1 + l_1 + 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 + 1} - \left[\frac{(n'_1 - l_1)(n'_1 - l_1 - 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 - 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_1, l_1 - 1} \quad (7)$$

Ia (3c) e (3d)

A partir dos cálculos feitos em (Ia 3a) e (Ia 3b) podemos resolver de forma análoga a contribuição de

$\langle n'_2 l'_2 | p_2 | n_2 l_2 \rangle$ para o caso (3c):

$$= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_2, l_2 + 1} \quad (8)$$

E a contribuição deste mesmo termo para o caso (3d) é :

$$= -\frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} - \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_2, l_2 - 1} \quad (9)$$

Finalmente, temos que

$$F = \frac{2\mu}{M} \frac{1}{4} \left[(2l_1' + 1)(2l_1 + 1)(2l_2' + 1)(2l_2 + 1) \right] (-1)^{L-1} l_2^{l_2}$$

$$\begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2' & l_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ l_2 & l_1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\left\{ \left[\left[\frac{(n_1' + l_1')(n_1' + l_1 + 1)}{n_1' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_1' - 1} - \left[\frac{(n_1' - l_1)(n_1' - l_1 - 1)}{n_1' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_1' + 1} \right\} \times$$

$$\left\{ \left[\left[\frac{(n_2' + l_2')(n_2' + l_2 + 1)}{n_2' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_2' - 1} - \left[\frac{(n_2' - l_2)(n_2' - l_2 - 1)}{n_2' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_2' + 1} \right\}$$

$$\times \delta_{l_1', l_1 - 1} \delta_{l_2', l_2 + 1}$$

$$- \left\{ - \left[\left[\frac{(n_1' + l_1')(n_1' + l_1 + 1)}{n_1' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_1' + 1} + \left[\frac{(n_1' - l_1)(n_1' - l_1 - 1)}{n_1' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_1' - 1} \right\} \times$$

$$\left\{ \left[\left[\frac{(n_2' - l_2)(n_2' - l_2 - 1)}{n_2' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_2' - 1} - \left[\frac{(n_2' + l_2')(n_2' + l_2 + 1)}{n_2' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n_2' + 1} \right\}$$

$$\times \delta_{l_1', l_1 - 1} \delta_{l_2', l_2 - 1}$$

$$\left\{ \left[\left[\frac{(n_1' + l_1')(n_1' + l_1 + 1)}{n_1' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_1' - 1} - \left[\frac{(n_1' - l_1)(n_1' - l_1 - 1)}{n_1' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n_1' + 1} \right\} \times$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} \right\} \\
& \times \delta_{l'_1, l_1 + 1} \delta_{l'_2, l_2 - 1} \\
& \left\{ - \left[\frac{(n'_1 + l_1)(n'_1 + l_1 + 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 + 1} + \left[\frac{(n'_1 - l_1)(n'_1 - l_1 - 1)}{n'_1 n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1, n'_1 - 1} \right\} \times \\
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_2)(n'_2 + l_2 + 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 - l_2)(n'_2 - l_2 - 1)}{n'_2 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_2 + 1} \right\} \\
& \times \delta_{l'_1, l_1 - 1} \delta_{l'_2, l_2 + 1} \quad (10)
\end{aligned}$$

Ib

A contribuição de (2b) é da forma

$$G = \frac{2\mu}{M} \left[(2l_1' + 1)(2l_1 + 1)(2l_2' + 1)(2l_2 + 1) \right] \times (-1)^{L-1} l_2^{-1} l_2'$$

$$\begin{pmatrix} l_1' & l_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2' & l_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ l_2' & l_1' & 1 \end{pmatrix} \times$$

$$\langle n_1' l_1' | \frac{p_1}{p_0} | n_2 l_2 \rangle \times$$

$$\langle n_2' l_2' | \frac{p_2}{p_0} | n_1 l_1 \rangle \quad (11)$$

Por sua vez, observando as regras de seleção dos coeficientes de Clebsch-Gordan, obtemos as condições

$$l_1' = l_2 + 1 \quad (11a)$$

$$l_1' = l_2 - 1 \quad (11b)$$

$$l_2' = l_1 + 1 \quad (11c)$$

$$l_2' = l_1 - 1 \quad (11d)$$

que serão aplicadas separadamente a equação (11).

Ib (11a)

A contribuição de $\langle n'_1 l'_1 | p_1 | n_2 l_2 \rangle$ para o caso (11a) vem dada por:

$$\begin{aligned}
 &= (-1) (-1)^{n'_1 + n_2 - 2} 2^{l_1 l_2 + 1} ((l_2 + 1)! l_2 !)^2 \times \\
 &\quad \left[\frac{n'_1 n_2 (n'_1 - l_2 - 2)! (n_2 - l_2 - 1)!}{\pi^2 (n'_1 + l_2 + 1)! (n_2 + l_2)!} \right]^{1/2} \times \\
 &\quad \int_0^\pi (\sin \beta_1)^{l_1 l_2 + 4} C_{n'_1 - l_2 - 1}^{l_2 + 2} C_{n'_2 - l_2 - 1}^{l_2 + 2} d\beta_1 = \tag{12}
 \end{aligned}$$

e usando novamente as relações de recorrência e a ortogonalidade dos polinômios de Gegenbauer, obtém-se

$$\begin{aligned}
 &= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l_2)(n'_1 + l_2 + 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_1 - 1} - \left[\frac{(n'_1 - l_2)(n'_1 - l_2 - 1)}{n'_1 n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2, n'_1 + 1} \right\} \\
 &\quad \times \delta_{l'_1, l_2 + 1} \tag{13}
 \end{aligned}$$

(Ib 11b)

A contribuição de $\langle n'_1 l'_1 | p_1 | n'_2 l'_2 \rangle$ para o caso (11b) vem dada por:

$$= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_1 + l'_2)(n'_1 + l'_2 + 1)}{n'_1 n'_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n'_1 + 1} - \left[\frac{(n'_1 - l'_2)(n'_1 - l'_2 - 1)}{n'_1 n'_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n'_1 - 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_1, l'_2 - 1} \quad (14)$$

Ib (11c) e (11d)

A partir dos cálculos feitos em (Ib 11b) e (Ib 11b) podemos resolver de forma análoga a contribuição de $\langle n'_2 l'_2 | p_2 | n'_1 l'_1 \rangle$ para o caso (11c):

$$= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l'_1)(n'_2 + l'_1 + 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 - 1} \left[\frac{(n'_2 - l'_1)(n'_2 - l'_1 - 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 + 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_2, l'_1 + 1} \quad (15)$$

E a contribuição deste mesmo termo para o caso (11d) é :

$$= \frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l'_1)(n'_2 + l'_1 + 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 + 1} - \left[\frac{(n'_2 - l'_1)(n'_2 - l'_1 - 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 - 1} \right\} \\ \times \delta_{l'_2, l'_1 - 1} \quad (16)$$

Finalmente, temos que

$$G = \frac{2\mu}{M} \frac{1}{4} \left[(2l_1' + 1)(2l_1 + 1)(2l_2' + 1)(2l_2 + 1) \right] (-1)^{l_2' - l_2}$$

$$\begin{pmatrix} l_1' & l_2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} l_1' & l_1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} l_2 & l_1 & L \\ l_2' & l_1' & 1 \end{pmatrix}$$

$$\left[- \left\{ \left[\frac{(n_1' + l_2')(n_1' + l_2 + 1)}{n_1' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2', n_1' - 1} - \left[\frac{(n_1' - l_2)(n_1' - l_2 - 1)}{n_1' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2', n_1' + 1} \right\} \times \right.$$

$$\left. \left\{ \left[\frac{(n_2' + l_1')(n_2' + l_1 + 1)}{n_2' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1', n_2' - 1} - \left[\frac{(n_2' - l_1)(n_2' - l_1 - 1)}{n_2' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1', n_2' + 1} \right\} \right]$$

$$\times \delta_{l_1', l_2 + 1} \delta_{l_2', l_1 + 1}$$

$$- \left[\left\{ - \left[\frac{(n_1' + l_2')(n_1' + l_2 + 1)}{n_1' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2', n_1' + 1} + \left[\frac{(n_1' - l_2)(n_1' - l_2 - 1)}{n_1' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2', n_1' - 1} \right\} \times \right.$$

$$\left. \left\{ \left[\frac{(n_2' - l_1)(n_2' - l_1 - 1)}{n_2' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1', n_2' - 1} - \left[\frac{(n_2' + l_1')(n_2' + l_1 + 1)}{n_2' n_1} \right]^{1/2} \delta_{n_1', n_2' + 1} \right\} \right]$$

$$\times \delta_{l_1', l_2 - 1} \delta_{l_2', l_1 - 1}$$

$$\left[\left\{ \left[\frac{(n_1' + l_2')(n_1' + l_2 + 1)}{n_1' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2', n_1' - 1} - \left[\frac{(n_1' - l_2)(n_1' - l_2 - 1)}{n_1' n_2} \right]^{1/2} \delta_{n_2', n_1' + 1} \right\} \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \left[\frac{(n'_2 - l_1)(n'_2 - l_1 - 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 + l_1)(n'_2 + l_1 + 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 + 1} \right\} \\
& \times \delta_{l'_1, l'_2 + 1} \delta_{l'_2, l'_1 - 1} \\
& \left[\left\{ - \left[\frac{(n'_1 + l_2)(n'_1 + l_2 + 1)}{n'_1 n'_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n'_1 + 1} + \left[\frac{(n'_1 - l_2)(n'_1 - l_2 - 1)}{n'_1 n'_2} \right]^{1/2} \delta_{n'_2, n'_1 - 1} \right\} \times \right. \\
& \left. \left\{ \left[\frac{(n'_2 + l_1)(n'_2 + l_1 + 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 - 1} - \left[\frac{(n'_2 - l_1)(n'_2 - l_1 - 1)}{n'_2 n'_1} \right]^{1/2} \delta_{n'_1, n'_2 + 1} \right\} \right. \\
& \left. \times \delta_{l'_1, l'_2 - 1} \delta_{l'_2, l'_1 + 1} \right] \quad (17)
\end{aligned}$$

SUMÁRIO

1. Os símbolos 3J ou símbolos de Wigner são definidos por

$$\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{Bmatrix} = \frac{(-1)^{l_1 + l_2 + l_3}}{\sqrt{2l_3 + 1}} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | l_3 m_3 \rangle$$

a) para $m_1 = m_2 = m_3 = 0$ vem que :

se $l_1 + l_2 + l_3$ for ímpar, então $\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} = 0$

se $2p = l_1 + l_2 + l_3$ for par, então

$$\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} = (-1)^p \sqrt{p} \frac{p!}{(p-l_1)!(p-l_2)!(p-l_3)!}$$

onde $\Delta(abc) = \frac{(a+b-c)!(b+c-a)!(c+a-b)!}{(a+b+c+1)!}$

2. Os símbolos 6J são definidos por :

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{Bmatrix} = [\Delta(j_1 j_2 j_3) \Delta(J_1 J_2 J_3) \Delta(j_1 J_2 J_3)]^{1/2} \sum_t \frac{(-1)^t (t+1)!}{N}$$

onde

$$N = (t - j_1 - j_2 - j_3)! (t - j_1 - j_2 - j_3)! (t - j_1 - j_2 - j_3)! (t - j_1 - j_2 - j_3)!$$

$$(j_2 + j_3 + j_2 + j_3 - t)! (j_3 + j_1 + j_3 + j_1 - t)! (j_1 + j_2 + j_1 + j_2 - t)!$$

e temos que

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ J_2 & J_1 & J_3 \end{Bmatrix} ; \quad \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ J_1 & J_2 & J_3 \end{Bmatrix}$$

3. Os símbolos Y_l^m designam funções harmônicas esféricas e a integral envolvendo três funções harmônicas esféricas pode ser representada com o auxílio dos símbolos $3j$

$$\oint Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) = \left\{ \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi} \right\}^{1/2}$$

$$\begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{Bmatrix}$$

REFERÉNCIAS

- .1. H.A. Bethe and E.E. Salpeter, "Quantum Mechanics of One and Two Electron System". Handbuch der Physic. Volume XXXV - 252 - Springer Verlag - Berlin, Göttingen - Heidelberg (1957).
- .2. C.L. Pekeris, Phys. Rev. 112, 1649 (1958).
- .3. K. Franskowski and C.L. Pekeris, Phys. Rev. 146, 46 (1966).
- .4. Y. Acaad, C.L. Pekeris and B. Schiff, Phys. Rev. 183, 78 (1969).
- .5. A. Kono and S. Hattori, Phys. Rev. A 34, 1727 (1986).
- .6. A. Kono and S. Hattori, Phys. Rev. A 31, 1199 (1985). See corrections in Ref. 7.
- .7. A. Kono and S. Hattori, Phys. Rev. A 29, 2981 (1984).
- .8. A. Kono and S. Hattori, Phys. Rev. A 30, 2093 (1984).
- .9. K. Frankowski and C.L. Pekeris, Phys. Rev. 146, 46 (1966).
- .10. D.E. Freund, B.D. Huxtable and J.D. Morgan III, Phys. Rev. A 29 980 (1984).
- .11. Kwong T. Chung, Phys. Rev. A 29, 439 (1984).
- .12. A.V. Bunge and C.F. Bunge, Phys. Rev. A 19, 452 (1979).
- .13. L.A. Bloomfield, H. Gorhardt and T.W. Hänsch, Phys. Rev. A 27, 2261 (1983).
- .14. D.S. Hughes and C. Eckart, Phys. Rev. 36, 694 (1930).
- .15. Y. Accad, C. Eckart, C.L. Pekeris and B. Schiff, Phys. Rev. A 4 516 (1971).
- .16. C. Froese Fischer and L. Smentek-Mielczarek, J. Phys. B 16,

3479 (1983).

- .17. Jeffrey L. Krause, John D. Morgan III e R. Stephen Berry,
Phys. Rev. A 35, 3189 (1987).
- .18. W. Magnus, F. Oberhettinger and R.P. Soni, "Formulas and
Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics". Third
Edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1966).
- .19. W.C. Martin, Phys. Rev. A 29, 1883 (1984).
- .20. Neto, Augusto Agostinho, "Problema de algumas partículas em um
centro Coulombiano", 51 (1986).
- .21. Bao Cheng-Guang, Phys. Rev. A 38, 591 (1988).
- .22. W.C. Martin, J.Phys. and Chem. Ref. Data 2, 257 (1973).
- .23. B. Schiff, H. Lifson, C.L. Pekeris e P. Rabinowitz, Phys. Rev.
160, A 1104 (1965).
- .24. A. Kono and S. Hattori, Phys. Rev. A 31, 1199 (1985).
- .25. Lester Lipsky, Russell Anania and M.J. Conneely, Atomic Ata
and Nuclear Data Tables 20, 127-141 (1977).