

JOSE MARIA FILARDO BASSALO

N.T. 206

86

SBI-IFUSP

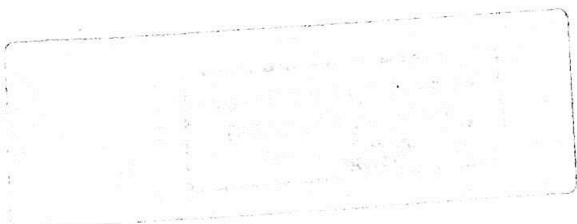
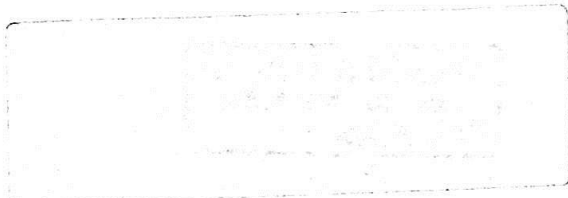


305M810T0206

TRATAMENTO QUANTICO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS
ESPECTRAIS ATOMICAS DEVIDO A COLISÕES ELETRÔNICAS

Luiz Guimarães Fume
M. Bassalo
1987. 12. 27.

Tese apresentada no
Instituto de Física
da U.S.P. para ob-
tenção do título de
Mestre em Ciências.



SÃO PAULO

1973



A MINHA ESPOSA CÉLIA

PELO ESTÍMULO E COMPREENSÃO

A G R A D E C I M E N T O S

Este é nosso primeiro trabalho em Física. Só foi possível fazê-lo porque vários professores, colegas e amigos nos ajudaram. Não poderíamos portanto deixar de registrar nossos sinceros agradecimentos.

- Ao professor Dr. MAURO SÉRGIO DORSA CATTANI, cuja orientação incondicional e segura tornou possível este trabalho.

- Ao professor Dr. NORMANDO CELSO FERNANDES por ter chamado minha atenção para o estudo da Forma de Linhas Espectrais.

- Aos professores JOSÉ MARIA HESKETH CONDURÓ no Colégio Estadual "Paes de Carvalho" e EFRAIM BENTES no curso de vestibular, em Belém do Pará; DJALMA MONTENEGRO DUARTE e MIGUEL DE PAULO RODRIGUES BITAR na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Pará; DIONE SILVA, FERNANDO SOUZA BARROS, ROBERTO AURELIANO SALMERON e MARCO ANTONIO RAUPP, na Universidade de Brasília; JAYME TIOMNO nas Universidades de Brasília e de São Paulo; ANTONIO LUCIANO LEITE VIDEIRA, ALBERTO LUIZ DA ROCHA BARROS, CARMEN LYZ BRAGA, DJALMA REDONDO, JORGE ANDRÉ SWIECA, JOSÉ LEITE LOPES, JUN'ICHI OSADA, LUIS CARLOS GOMES, MARCELO OTÁVIO CAMINHA GOMES, MAURO SÉRGIO DORSA CATTANI, NEWTON BERNARDES, ROBERTO MALLETT, ROLAND KOBERLE, ROZY NULMAN e SHIGUEO WATANABE na Universidade de São Paulo, pela grande contribuição em nossa formação.

- Aos colegas NEWTON THEOPHILO DE OLIVEIRA, JAIME WARSZAWSKI, MARCO ANTONIO GAMEIRO DE MOURA, IVON FITIPALDI e YASHIRO YAMAMOTO, pelas discussões e esclarecimentos.

- Aos colegas HIDEAKI MIYAKE e YASHIRO YAMAMOTO que nos ensinaram a trabalhar no computador, a estimada "lata".

- Ao SEMA pelos cálculos no computador.

- Aos professores ROBERTO COSTA do CLAF, NELSON LIBÂNIO e SUZANA GONÇALVES da CAPES, ALOYSIO DA COSTA CHAVES e JOSÉ DA SILVA NETTO, Reitores da Universidade Federal do Pará, Engenheiro MALUF GABBAY, Diretor Geral do DMER-BI, pelo valioso auxílio financeiro prestado sem o qual não poderíamos realizar este trabalho.

- Aos meus pais, minha tia e meus sogros pelo carinho e incentivo.

- Ao professor Dr. CARLOS ALBERTO DIAS e a todos aqueles que estão lutando para a formação de um grupo de ciências exatas e naturais no Norte.

- A Sra. Dayse Duarte Caliô pelo trabalho de datilografia.

- Ao Sr. Bruno Manzon pelo trabalho de impressão.

R E S U M O

Nesta tese são obtidas as expressões gerais para o alargamento e deslocamento de linhas espectrais atômicas produzidos por colisões de elétrons rápidos.

Usamos as recentes teorias quânticas desenvolvidas para explicar a forma da linha por pressão na aproximação de impacto.

Analizamos apenas as linhas isoladas e Lorentzianas. Os cálculos foram realizados expandindo a matriz de espalhamento até segunda ordem de Born. Foram consideradas as contribuições das colisões virtuais elásticas e inelásticas. Estados atômicos degenerados e não-degenerados foram considerados.

A B S T R A C T

In this thesis general expressions for the width and shift of spectral atomic lines produced by fast electron collisions are obtained.

We use the recent quantum - mechanical theories developed to explain the pressure line shape in the impact approximation.

Only isolated and Lorentzian lines are analysed. The calculations are performed expanding the scattering matrix up to the second Born approximation. The contributions of both elastic and inelastic virtual collisions are calculated. Degenerate and non-degenerate atomic states are considered.

Í N D I C E

	Pág.
AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
INTRODUÇÃO	1

C A P Í T U L O 1

CAUSAS DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DAS LINHAS ESPECTRAIS .	3
a) Alargamento e deslocamento naturais e induzidos .	4
b) Efeito Doppler térmico	5
c) Colisões moleculares	5
d) Colisões com as paredes	6
e) Saturação	6
f) Efeitos Stark e Zeeman	7

C A P Í T U L O 2

TEORIAS CLÁSSICAS E SEMI-CLÁSSICAS DO ALARGAMENTO E DESLOCA- MENTO PROVOCADOS POR COLISÕES	8
a) Teoria das colisões fortes	9
b) Teoria da integral de Fourier	
Teoria clássica	15
Teoria semi-clássica	19

C A P Í T U L O 3

TEORIA QUÂNTICA DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO PROVOCADOS POR COLISÕES	23
--	----

C A P Í T U L O 4

ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS ATÔMICAS
PROVOCADOS POR COLISÕES DE ELETRONS RÁPIDOS 40

- a) Introdução 41
- b) Cálculo da largura e do deslocamento 42
- c) Contribuições dos termos de primeira ordem 46
- d) Contribuições dos termos de segunda ordem 47
- e) Expansão multipolar 51
- f) Comentários sôbre a aproximação de Born em
segunda ordem 56

A P Ê N D I C E S

- I) OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $S_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$ E $W_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$. 58
- II) SOMA DOS COEFICIENTES DE CLEBSH-GORDON 67
- III) OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n})$ E $W_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n})$ 71
- IV) CÁLCULO NUMÉRICO DA FUNÇÃO $A(\beta ; \Delta_{k,n})$ 76
- V) COMPARAÇÃO ENTRE O DESLOCAMENTO OBTIDO POR BETHE E O
DÊSTE TRABALHO 78

REFERÊNCIAS 80

I N T R O D U Ç Ã O

Como é bem conhecido, a principal finalidade do estudo da Forma de Linhas Espectrais é obter informações sôbre o comportamento de muitos corpos e sôbre a estrutura de sistemas complexos. Estas informações são obtidas relacionando a forma da linha, obtida através de medidas espectroscópicas, com cálculos Mecânico-Estatísticos.

Em astrofísica, comparando-se perfis observados e calculados podemos ter informações sôbre abundâncias relativas de elementos químicos e temperaturas efetivas de estrêlas (vide Unsöld (1)).

A teoria estatística ou estática desenvolvida principalmente por Holtmark (2), além de Margenau (3), Kulp (4), Kuhn (5) e Kuhn e London (6), é frequentemente usada para tratar a perturbação provocada pelos íons, enquanto a teoria do impacto é usada para descrever a perturbação pelos elétrons. Com o advento da teoria quântica do impacto de Baranger (7), vários trabalhos sôbre o alargamento e deslocamento provocados por colisões eletrônicas em um plasma foram realizados (vide Griem, Kolb e Shen (8) e Griem, Baranger, Kolb e Oertel (9)). Nêstes trabalhos, no entanto, os elétrons descrevem trajetórias clássicas.

Nêste trabalho, usaremos o formalismo quântico apresentado por Di Giacomo (10) e desenvolvido por M. Cattani (11, 12, 13) para calcularmos as perturbações provocadas por elétrons. Consideramos colisões eletrônicas em um gás neutro ou ionizado a alta temperatura e com baixa densidade. Os cálculos do alargamento e deslocamento foram feitos perturbativamente até segunda ordem de Born.

Antes de passarmos ao cálculo efetivo do alargamento e deslocamento que fizemos no capítulo 4, apresentamos no capítulo 1

algumas causas dos mesmos.

No capítulo 2 apresentamos um retrospecto das teorias clássicas e semi-clássicas, desde Lorentz até as mais recentes para explicar o alargamento e deslocamento das linhas espectrais atômicas provocados por colisões.

No capítulo 3 apresentamos a teoria quântica formal do impacto de Baranger para linhas isoladas e Lorentzianas, e apenas os resultados do trabalho de Di Giacomo.

C A P Í T U L O 1

C A U S A S D O A L A R G A M E N T O E
D E S L O C A M E N T O D A S L I N H A S
E S P E C T R A I S .

Várias são as causas do alargamento e deslocamento das linhas espectrais. Citaremos apenas algumas delas e apresentaremos apenas as expressões finais. As avaliações numéricas poderão ser vistas em M. Cattani (11).

Podemos citar as seguintes causas (vide Townes e Schawlow (14) e Cowley (15) :

- a) Alargamento e deslocamento naturais e induzidos.
- b) Efeito Doppler térmico.
- c) Colisões moleculares.
- d) Colisões com as paredes do recipiente.
- e) Efeito de saturação.
- f) Efeitos Stark e Zeeman.

a) Alargamento e deslocamento naturais e induzidos

O alargamento natural e induzido deve-se à interação do sistema emissor com o seu próprio campo e com o campo externo, respectivamente.

No caso de uma transição de frequência ν , de um estado excitado para um estado fundamental, a semi-largura da linha pode ser avaliada por (vide Heitler (16)):

$$\Delta\nu = \frac{32 \pi^3 \nu^3}{3 h c^3} | \underline{d} |^2 [1 + N(\nu)]$$

onde \underline{d} é o momento de dipolo do sistema, ν a frequência da transição e $N(\nu)$ o número de fons do campo externo com frequência ν . No caso de interação do sistema com seu próprio campo - alargamento natural - $N(\nu) = 0$.

O alargamento e o deslocamento naturais são da mesma ordem de grandeza.

b) Efeito Doppler térmico

Consideremos uma molécula emissora que se move com uma velocidade v e que em um dado instante emite um foton. Por efeito Doppler a frequência do foton emitido $\bar{\nu}$ é dada por:

$$\bar{\nu} = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right) \quad (1.1)$$

onde ν_0 é a frequência ressonante sem o efeito Doppler.

Para um gás à temperatura T e de massa atômica M , a densidade de probabilidade de que a velocidade de um átomo seja v é:

$$\psi = \left(\frac{M}{2\pi KT} \right)^{1/2} \cdot \exp \left(-\frac{Mv^2}{2KT} \right) \quad (1.2)$$

O efeito Doppler dado pela expressão (1.1) introduz para uma linha, o perfil

$$I(\nu) = C \exp \left[-\frac{Mc^2}{2KT} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (1.3)$$

que é uma linha gaussiana simétrica.

É fácil ver usando a expressão (1.3) que a semi-largura é dada por:

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0}{c} \left(\frac{2KT}{M} \ln 2 \right)^{1/2}$$

c) Colisões moleculares

Suponhamos que temos um gás numa dada pressão e temperatura. Se de alguma maneira tirarmos o gás de seu equilíbrio térmico, por exemplo iluminando-o, quanto tempo ele levará para retornar ao es

tado anterior ? Certamente a resposta dependerá dos graus de liberdade do sistema que foram perturbados. Se excitarmos níveis ópticos, as colisões moleculares serão pouco eficientes na restauração do equilíbrio térmico que será em geral atingido após um tempo igual ao da vida média natural.

Se, no entanto, forem excitados níveis rotacionais - níveis de micro-ondas - as colisões moleculares são capazes de restaurar o equilíbrio térmico. No capítulo seguinte estudaremos as condições que devem ocorrer para que o equilíbrio térmico seja restaurado.

d) Colisões com as paredes

Quando um gás de moléculas colide com as paredes do recipiente onde está contido, o processo de absorção é interrompido.

Ao tratar o efeito de alargamento devido às colisões com a parede, como se fossem colisões intermoleculares, pode-se obter para a semi-largura o valor:

$$\Delta\nu = \frac{A}{v} \left(\frac{RT}{8\pi^3 M} \right)^{1/2}$$

onde A é a área das paredes do recipiente e M a massa molecular do gás.

e) Saturação

Quando temos campos suficientemente intensos, há tendência em igualar as populações dos níveis entre os quais ocorre transição, enquanto as colisões moleculares tendem a restabelecer o equilíbrio térmico.

Sendo I a intensidade do campo incidente a semi-largura é dada por:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} \sqrt{1 + \frac{16\pi^2 |d|^2 2\pi\tau I}{3ch^2}}$$

onde τ é o tempo livre médio de colisão, d é o momento de dipolo da transição.

Este efeito foi estudado por Karplus e Schwinger (17) onde vê-se que é a própria radiação incidente que provoca a desexcitação das moléculas.

f) Efeitos Stark e Zeeman

Quando não existe campo externo estático, os níveis de energia de um sistema emissor são degenerados. A remoção dessa degenerescência é feita através da aplicação de um campo externo estático - efeito Stark - se o campo for elétrico, - efeito Zeeman - se o campo for magnético. Os níveis de energia são separados e se esta separação for da ordem da largura original da linha degenerada, observar-se-á uma largura.

CAPÍTULO 2

TEORIAS CLÁSSICAS E SEMI -
CLÁSSICAS DO ALARGAMENTO
E DESLOCAMENTO PROVOCADOS
POR COLISÕES .

1-1. Introdução

As teorias desenvolvidas para explicar o alargamento e deslocamento de linhas espectrais provocados por colisão são divididas em dois grupos: teoria do impacto e teoria estática (imprópriamente denominada de estatística). Na primeira considera-se que as moléculas estejam a maior parte livre e que as interações entre elas ocorram em um intervalo de tempo muito menor do que o tempo livre médio de colisões (τ); na segunda as moléculas estão paradas e interagindo entre si continuamente.

Para um melhor entendimento da teoria do impacto, dividiremos a mesma em duas partes: teoria das colisões fortes e teoria da integral de Fourier.

1-2. Teoria das colisões fortes

Os trabalhos desenvolvidos para explicar o alargamento de linhas espectrais, tiveram início com Lorentz (18), seguindo-se os de Debye (19), Van Vleck e Weisskopf (20) e Karplus e Schwinger (17). Nestes trabalhos a idéia fundamental considerada foi que as colisões moleculares eram capazes de restaurar o equilíbrio térmico que é perturbado pela radiação incidente. Essa hipótese é satisfatória apenas na região de micro-ondas (vide M. Cattani (11)).

DEBYE, considera um dipolo fixo sem energia de translação e nem de rotação, isto é, considera o hamiltoniano de interação entre a molécula e a radiação incidente (campo externo) na forma $H = d \cdot E$ e supõe que depois de cada colisão a probabilidade da distribuição do dipolo é feita de acordo com a lei de Boltzmann. Em seu trabalho, Van Vleck e Weisskopf obtêm o resultado de Debye, mostrando que o coeficiente de absorção (α) por unidade de comprimento é dado por:

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{4\pi N}{3KT} |dl|^2 \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (2.1)$$

onde ω é a frequência da radiação incidente, τ é o tempo livre médio entre colisões, N é o número de moléculas por unidade de volume e dl é o momento de dipolo da molécula.

Pela expressão (2.1) vê-se que a teoria de Debye é não-ressonante pois ela não depende da frequência própria do sistema. Fisicamente significa que não há transições internas uma vez que o campo externo faz apenas girar a molécula mantendo $|J|$ sempre constante. É fácil ver que a linha de absorção de Debye é centrada na origem ($\omega = 0$).

LORENTZ, substitue a molécula emissora por um oscilador harmônico de frequência própria ω_0 e o hamiltoniano de interação entre a molécula emissora e o campo externo (radiação incidente) é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m (\omega_0 x)^2 - e x E \cos(\omega t)$$

Para resolver a equação do oscilador harmônico, Lorentz assume que logo após a colisão, valores positivos e negativos do valor médio da posição e da velocidade são igualmente prováveis, isto é: $\langle x \rangle = \langle \dot{x} \rangle = 0$, o que equivale a admitir que a molécula após cada colisão é não-polarizada. Como as colisões não ocorrem ao mesmo tempo, calcula-se

$$\langle x \rangle = \int_0^\infty \frac{x}{\tau} \exp\left(-\frac{\theta}{\tau}\right) d\theta$$

Van Vleck e Weisskopf obtêm o seguinte resultado que é o de Lorentz:

$$\alpha = \frac{2\pi N}{mc} e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 \left[\frac{1/\tau}{(\omega-\omega_0)^2 + (1/\tau)^2} - \frac{1/\tau}{(\omega+\omega_0)^2 + (1/\tau)^2} \right] \quad (2.2)$$

A expressão (2.2) mostra que se $\omega_0 = 0$, não se reproduz o resultado de Debye.

VAN VLECK E WEISSKOPF, assumiram que após o choque o oscilador entra em equilíbrio térmico e calcularam os valores médios $\langle x \rangle$ e $\langle \dot{x} \rangle$ usando a distribuição de Maxwell-Boltzmann. O coeficiente de absorção obtido por eles é dado por:

$$\alpha = \frac{2\pi N}{mc} e^2 \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right)^2 \left[\frac{1/\tau}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau)^2} + \frac{1/\tau}{(\omega + \omega_0)^2 + (1/\tau)^2} \right] \quad (2.3)$$

A expressão (2.3) é a forma clássica da linha de absorção. Para estender essas expressões ao caso semi-clássico, bastará fazer a seguinte correspondência (vide Sakurai (21)):

$$\frac{e^2}{m} \rightarrow \frac{8\pi^2}{3h} \nu_{ij} |d_{ij}|^2 = \frac{2}{3\hbar} \omega_{ij} |d_{ij}|^2$$

$$\omega_0 \rightarrow 2\pi \nu_{ij} = \omega_{ij}$$

Essas correspondências equivalem a identificar cada transição entre estados estacionários ($i \rightarrow j$) como um oscilador "virtual". Nessas expressões $|d_{ij}|$ é o elemento de matriz do momento de dipolo (elétrico ou magnético) relacionado com o processo da transição ($i \rightarrow j$); $\omega_{ij} = \frac{W_j - W_i}{\hbar}$ é a frequência de Bohr entre os estados (i) e (j) e W_i e W_j suas respectivas energias.

Se as moléculas entre os vários estados estacionários são distribuídas de acordo com a lei de Boltzmann e somando sobre as possíveis transições, teremos:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{4\pi N \omega}{3\hbar c} \frac{\sum_{ij} |d_{ij}|^2 f(\omega_{ij}, \omega) \exp(-W_j/(KT))}{\sum_j \exp(-W_j/(KT))} = \sum_{ij} \alpha_{ij}(\omega) \quad (2.4)$$

onde o "fator de forma" $f(\omega_{ij}, \omega)$ é dado por

$$f(\omega_{ij}, \omega) = \frac{\omega}{\omega_{ij}} \left[\frac{\Delta\omega}{(\omega_{ij} - \omega)^2 + (\Delta\omega)^2} + \frac{\Delta\omega}{(\omega_{ij} + \omega)^2 + (\Delta\omega)^2} \right]$$

com $\Delta\omega = 1/\tau$.

A expressão (2.4) dá o coeficiente de absorção para o caso de um estado, ou seja, aquele em que apenas um estado é perturbado pelas colisões. No caso de dois estados, sendo a probabilidade de absorção a mesma para cada caso, a absorção líquida será:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{3hc} |d_{ij}|^2 f(\omega_{ij}, \omega) (N_i - N_j)$$

Se o feixe de radiação é fraco, o equilíbrio térmico é restaurado pelas colisões (vide Ch'en e Takeo (22)):

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ij}}{KT}\right)$$

e portanto

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{4\pi\omega}{3hc} N_i |d_{ij}|^2 f(\omega_{ij}, \omega) \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{ij}}{KT}\right) \right] \quad (2.5)$$

A expressão (2.5) é a forma quântica ou semi-clássica da linha de absorção.

As fórmulas de Debye e de Lorentz são obtidas do perfil de Van Vleck e Weisskopf da seguinte maneira:

a) Perfil de Debye

Se, $\hbar\omega_{ij} \ll KT$, chamada região de micro-ondas, é fácil ver que (vide Townes e Schawlow (14)), fazendo $d_{ij} = d$ e

$\omega_{ij} = 0 \leftrightarrow \Delta\omega \gg \omega_{ij}$, obtemos o perfil de Debye:

$$\alpha = \frac{4\pi N}{3KTc} |d|^2 \frac{\omega^2 \tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

b) Perfil de Lorentz

Se, $\hbar\omega_{ij} \gg KT$, chamada região óptica, é fácil ver que sendo

$$|\omega_{ij} - \omega| \ll \omega_{ij} \text{ , então}$$

$$\alpha_{\text{Lorentz}} = \alpha_{\text{Van Vleck e Weisskopf}}$$

na região de ressonância óptica.

A explicação física para este fato é a seguinte: como a frequência de oscilação é extremamente alta, a fase oscila rapidamente durante uma colisão fazendo com que o equilíbrio térmico não seja restaurado após a colisão. Neste caso a hipótese da não-polarização de Lorentz é válida.

KARPLUS E SCHWINGER, obtêm o perfil de Van Vleck e Weisskopf através da matriz densidade colocando

$$\rho(t) = \rho_0(t) + D(t)$$

onde

$$\rho_0(t) = \exp\left(-\frac{H}{KT}\right) / \left(\text{Tr} \left[\exp\left(-\frac{H}{KT}\right) \right]\right)$$

indica o equilíbrio térmico no instante t , H a hamiltoniana do sistema e $D(t)$ representa o desvio da posição instantânea de equilíbrio, que contribui para o coeficiente de absorção, e resolvendo a

equação de evolução temporal da matriz densidade

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(t) = [H, \rho] / (i\hbar)$$

As teorias vistas acima, chamadas - teorias das colisões fortes - apresentavam alguns resultados experimentais positivos razoáveis e certas limitações que passaremos a analisar rapidamente:

a) Resultados positivos (vide Townes e Schawlow (14))

- I) O perfil teórico de Van Vleck e Weisskopf, ajusta muito bem a forma das curvas experimentais a pressões suficientemente baixas;
- II) Para um largo "range" de pressões baixas, a semi-largura $\Delta\nu$ depende linearmente da pressão

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{\langle v \rangle N \sigma}{2\pi}$$

onde τ é o tempo livre médio de colisão, $\langle v \rangle$ a velocidade de relativa média e σ é a secção de choque;

- III) A frequência aparente de ressonância é constante para um largo "range" de pressões baixas;
- IV) Em altas frequências, a absorção é constante.

b) Limitações da teoria

- I) Os resultados experimentais para a semi-largura $\Delta\nu$ são maiores que $1/(2\pi\tau)$, portanto $\Delta\nu$ é um parâmetro empírico que é ajustado para concordar com os dados experimentais;
- II) A hipótese da interação forte não permite introduzir os potenciais de interação entre as moléculas colidentes que, como ve

remos, são responsáveis pelo alargamento e deslocamento da linha;

- III) Não é previsto nenhum deslocamento das frequências de ressonância e que já foram detetadas (vide Bleaney e Loubser (23));
- IV) As hipóteses formuladas são válidas para a região de microondas e infra-vermelho longínquo, onde as energias cinéticas dos átomos perturbadores são muito maiores que as diferenças de energia entre os estados que contribuem para as transições (vide M. Cattani (11)).

Pelas razões expostas acima, teorias mais completas deveriam ser desenvolvidas. A primeira que procurou corrigir essas limitações foi a chamada teoria da integral de Fourier, que passaremos a estudar.

1-3. Teoria da integral de Fourier

1-3.1. Teoria clássica

Para o desenvolvimento desta teoria vários trabalhos foram publicados, entre os quais destacaremos os de Weisskopf (24), Foley (25), Lindholm (26), Lenz (27), Mizushima (28) e Reinsberg (29).

WEISSKOPF, formulou um modelo para a molécula emissora no qual esta era considerada como um oscilador clássico cuja frequência variava no tempo de acordo com as perturbações provocadas pelas colisões que ele admitia serem fracas (adiabáticas). Clássicamente essa colisão significa uma mudança de fase ("phase shift") na molécula emissora depois da colisão e quânticamente, uma mudança nos níveis de energia da molécula emissora após a colisão.

A mudança de fase do oscilador é dada por:

$$\theta = \int_{\Delta\tau} \Delta\omega(t) dt$$

onde $\Delta\tau$ é o tempo de duração da colisão e $\Delta\omega(t)$ é a variação da frequência durante e entre as colisões. Segundo Weisskopf a soma de pequenas fases daria uma mudança de fase - θ - grande que afetaria o alargamento e deslocamento das linhas espectrais.

Portanto, sendo a lei de movimento do oscilador dado por:

$$x(t) = x_0 \exp \left[-i \int_0^t \omega(t') dt' \right]$$

e sendo (vide Heitler (16))

$$I(\omega) = \frac{2e^2}{3c^3} [\ddot{x}(\omega)]^2$$

uma transformada de Fourier de $\ddot{x}(t)$ dará (vide Ch'en e Takeo (22)):

$$I(\omega) = \frac{e^2 \omega^4}{3\pi c^3} x_0^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp \left[-i \int_0^t \omega(t') dt' + i\omega t \right] \right|^2 \quad (2.6)$$

Podemos agora formular as seguintes hipóteses:

- a) Se a oscilação é completamente interrompida a cada colisão, ou seja, o trem de onda emitido é finito, o que equivale a fazer a integração de $t = 0$ a $t = \chi$ e como as colisões não ocorrem ao mesmo tempo, a média de $I(\omega)$ sobre a distribuição de χ deverá ser feita, então, a forma do perfil de Van Vleck e Weisskopf (23) é obtida;
- b) A mudança de fase - θ - poderá ser considerada como um interruptor temporário do processo de radiação, sempre que for superior a um valor crítico mínimo arbitrário. Com esse valor crítico assumido, o diâmetro de colisão e a semi-largura podem ser obtidos em função das interações moleculares. Weisskopf, Lenz e outros obtiveram resultados semelhantes para $\theta = 1, \pi/2$ e 1.1 radianos,

respectivamente.

Reinsberg, Lindholm e Foley removeram a arbitrariedade do valor crítico mínimo de θ incluindo todos os valores de deslocamento de fase.

FOLEY, seguindo as mesmas hipóteses de Weisskopf obtém (vide o excelente "review" de Ch'en e Takeo (22)), que a intensidade da radiação $I(\omega)$ pode ser obtida através da transformada de Fourier da função de correlação $\phi(\tau)$ dada por:

$$\phi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} dt_0 \exp \left[-i \int_{t_0}^{t_0+\tau} \Delta\omega(t') dt' \right]$$

Portanto

$$I(\omega) = \frac{2 e^2 \omega^4}{3\pi c^3} x_0^2 \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp(i\Delta\omega\tau) \phi(\tau) d\tau \quad (2.7)$$

Para resolver esta integral Foley faz a aproximação por diferença de fase na qual as durações das colisões são extremamente curtas, binárias e independentes. Assim:

$$\exp \left[-i \int_{t_0}^{t_0+\Delta\omega} \Delta\omega(t') dt' \right] = \exp \left[-i \sum_{i=0}^N \theta_i \right]$$

para N colisões. Se $\rho(\theta) \frac{d\theta}{\tau_0}$ é o número de colisões que provocam um deslocamento de fase entre θ e $\theta + d\theta$, onde τ_0 é o tempo livre médio entre colisões ao acaso, e sendo a probabilidade para ocorrerem N colisões no intervalo de tempo τ dada pela distribuição de Poisson

$$\left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^N \left[\frac{1}{N!} \exp \left(- \frac{\tau}{\tau_0} \right) \right], \text{ Foley (25) demonstra}$$

que:

$$I(\omega) = \frac{2 \omega^4}{3\pi c^3} (ex_0)^2 \frac{(1-A)/\tau_0}{[(1-A)/\tau_0]^2 + [B/\tau_0 - \Delta\omega]^2} \quad (2.8)$$

onde

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta) d\theta \cos \theta$$

$$B = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta) d\theta \sin \theta$$

e, portanto, a semi-largura e o deslocamento são dados por:

$$\Delta\omega = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta) (1 - \cos \theta) d\theta / \tau_0 \quad (2.9)$$

$$\Delta\omega_m = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\theta) \sin \theta d\theta / \tau_0 \quad (2.10)$$

(a expressão explícita de $\rho(\theta) \frac{d\theta}{\tau_0}$ é vista no artigo de Ch'en e Takeo)

A mudança de fase θ pode ser calculada a partir da lei de interação molecular. Em muitos casos o potencial de interação pode ser tomado como

$$E = E_0 + \frac{h\gamma}{R^p}$$

onde γ é uma função do estado em que se encontra a molécula emissora e R a distância à molécula perturbadora, então

$$\theta = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta\gamma}{R(t')^p} dt'$$

Ch'en e Takeo (22) dão resultados numéricos para alguns valores de p .

Limitações da teoria clássica da integral de Fourier

- I) Não inclui as colisões capazes de provocar transições internas, o que classicamente equivale dizer que a amplitude do oscilador varia, colisões essas chamadas por Anderson (30) de fortes;
- II) Para colisões fortes ($\theta > 1$) o deslocamento não é previsto ($\Delta\omega_m \approx 0$);
- III) Ela é válida apenas para baixa densidade e altas temperaturas (vide Foley (25));
- IV) Para gases estranhos, a relação entre semi-largura e deslocamento não depende da pressão (vide Ch'en e Takeo (22)).

A teoria clássica da integral de Fourier é aplicável razoavelmente bem na região óptica e na infra-vermelha, não dando entretanto bons resultados na região de micro-ondas (vide Townes e Schawlow (14)).

1-3.2. Teoria semi-clássica

Esta teoria foi desenvolvida nos trabalhos de Foley (25), Bloom e Margenau (31), Mizushima (28) e generalizada por Anderson (30).

Fundamentalmente nesta teoria a "classical path approximation" é usada, isto é, os graus de liberdade translacionais das moléculas emissoras e perturbadoras são tratadas classicamente, então as coordenadas das moléculas colidentes são parametrizadas no tempo e a interação molecular pode ser tratada pela teoria das perturbações dependentes do tempo.

Para o caso de gases pesados como OCS , N_2 , O_2 , NH_3 , etc., a temperaturas altas, o tratamento clássico do espalhamento é razoável, pois o "range" da força molecular tão importante no alargamento da linha no limite de validade da teoria da integral de Fourier, é muitas vezes maior do que o pacote de onda associado à molécula colidente, isto é, quando $b_{\text{min}} \gg \lambda$, onde b_{min} é a distância mínima de aproximação da colisão e $\lambda = \hbar/p$ é o comprimento de onda da molécula colidente (vide Massey e Burhop (32)).

Os trabalhos de Foley, Bloom e Margenau, Mizushima e Anderson foram apresentados de uma maneira muito clara por Tsao e Curnutte (33) e que brevemente faremos um retrospecto.

TSAO E CURNUTTE, supondo trajetória clássica para as moléculas colidentes tomam o seguinte hamiltoniano:

$$H = H_1 + H_2 + H_c(t) + H_R + H_{1R}$$

onde H_1 e H_2 são os hamiltonianos livres das moléculas 1 (emissora) e 2 (perturbadora), $H_c(t)$ é o hamiltoniano da interação molecular colisional, H_R é o hamiltoniano livre do campo de radiação incidente e H_{1R} é o hamiltoniano da interação entre a molécula emissora e o foton incidente, e calculam quânticamente a probabilidade de transição na aproximação de dipolo e usando o formalismo da segunda quantização (vide Sakurai (21)) obtêm para o coeficiente de absorção - potência absorvida - a expressão:

$$\alpha = 2 \omega \text{Re} \int_0^{\infty} d\tau \exp(-i\omega_k \tau) \text{Tr} \left[\rho_0 d_z U_m^{-1}(\tau) d_z U_m(\tau) \right]_{Av} \quad (2.11)$$

onde

ω = frequência do foton absorvido

ρ_0 = matriz densidade de estados não perturbados

d_z = componente na direção do campo de radiação do momento de dipolo

U_m = operador de evolução temporal associado ao hamiltoniano $H = H_1 + H_2 + H_c(t)$ e que satisfaz a equação

$$i\hbar \frac{dU_m(t)}{dt} = H_m U_m, U_m(0) = 1$$

A_V = indica uma média sobre as várias trajetórias das moléculas perturbadoras.

Foley em seu trabalho obtem da expressão (2.11) as expressões da teoria clássica da integral de Fourier (vide Ch'en e Takeo (22)).

Anderson em seu trabalho leva em consideração tanto as colisões adiabáticas - aquelas que provocam apenas mudança de fase - e as diabáticas - aquelas que são capazes de provocar transições internas. Anderson (30) propõe um modelo para a colisão diabática: esta ocorre quando a colisão se efetua abaixo de um certo parâmetro de impacto crítico - b_0 (vide M. Cattani (11)). Tsao e Curnutte ao levarem em consideração tanto as colisões ressonantes quanto as não-ressonantes, generalizaram o trabalho de Anderson, pois este não havia considerado as não-ressonantes. Segundo Tsao e Curnutte (33), o alargamento e o deslocamento de uma linha espectral são a parte real e imaginária da seção de choque:

$$\sigma = \int_0^{\infty} 2\pi b \mathcal{S}(b) db$$

onde b é o parâmetro de impacto e $S(b)$ é uma soma sobre os números quânticos das moléculas emissora e perturbadora para cada b . A forma de $S(b)$ pode ser vista, por exemplo, em M. Cattani (11).

Anderson (30) utiliza a aproximação de impacto segundo a qual o tempo de colisão é muito menor do que o intervalo entre colisões, que é considerado sempre entre duas moléculas; além disso, entre duas colisões sucessivas a molécula colidente é considerada livre. Ele ainda considera trajetórias retilíneas para as moléculas colidentes, justificando estas trajetórias por considerar fracas as colisões que se processam com parâmetro de impacto $b > b_0$.

CAPÍTULO 3

TEORIA QUÂNTICA DO ALAR-
GAMENTO E DESLOCAMENTO
PROVOCADOS POR COLISÕES

Segundo a eletrodinâmica quântica (vide Tsao e Curnutte (33)), um sistema quântico emite ou absorve radiação segundo a lei:

$$P(\omega) = \frac{4\omega^4}{3c^3} n_+(\omega) F(\omega) \quad (3.1)$$

com

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left| \int_0^T dt \exp(i\omega t) (\psi_f(t) |d| \psi_i(t)) \right|^2 \quad (3.2)$$

onde

$P(\omega) d\omega$ é a potência emitida ou absorvida com frequência entre ω e $\omega + d\omega$;

$\langle \psi_f(t) |$ e $\langle \psi_i(t) |$ são os estados final e inicial do sistema (moléculas emissoras, colidentes e o foton emitido);

d é o momento de dipolo do sistema;

$$n_+(\omega) = \begin{cases} 1 + N(\omega) & , \text{ no caso de emissão} \\ N(\omega) & , \text{ no caso de absorção} \end{cases}$$

$N(\omega)$ número de ftons com frequência entre ω e $\omega + d\omega$ da radiação incidente.

Quando temos um sistema com muitas partículas a uma dada temperatura T , a "forma do espectro" é mais complicada que a expressão (3.2) pois temos de somar sobre todos os estados finais, fazer uma média sobre os estados iniciais, fazer uma média sobre os estados internos e sobre todos os possíveis movimentos das moléculas colidentes (estas duas últimas médias indicaremos por \bar{A}_v).

Quando os graus internos das moléculas emissoras são tratados quânticamente e os graus translacionais das moléculas colidentes

clássicamente, obteremos o resultado da teoria semi-clássica da integral de Fourier.

Como vimos no capítulo anterior, o melhor tratamento semi-clássico é o de Anderson (30) mas que apresenta algumas limitações. Tendo em vista estas limitações, um tratamento completamente quântico se torna necessário e este tratamento poderá ser feito quando a média que denotamos por \bar{A}_v é feita quânticamente.

Baranger (7), Kolb e Griem (34), Fano (35) e Di Giacomo (10) fizeram este tipo de tratamento em seus trabalhos. Baranger obtém a forma analítica do perfil de linhas superpostas. Di Giacomo apresenta expressões mais explícitas para o alargamento e deslocamento mas, nenhum deles considera explicitamente as forças moleculares e mo dêlo nenhum foi assumido.

M. Cattani (11,12,13) introduzindo explicitamente as interações moleculares, expandindo a matriz S até segunda ordem de Born e assumindo modelos adequados para transições na região de micro-ondas e infra-vermelho longínquo e região óptica e infra-vermelho próximo, conseguiu prever satisfatoriamente o deslocamento de linhas espectrais.

As previsões de deslocamento de linhas feitas pela teoria semi-clássica de Anderson são insatisfatórias.

Passamos a expor agora a teoria quântica baseado em Baranger (7) e M. Cattani (11,12,13). Vamos partir de (3.2) e reescrevê-la na seguinte forma:

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi T} \int_0^T dt \int_0^T dt' \exp [i\omega(t-t')] \phi(t,t') \quad (3.3)$$

onde

$$\phi(t,t') = \sum_{if} \rho_{if} \left[(\psi_i(t') | d | \psi_f(t')) (\psi_f(t) | d | \psi_i(t)) \right]_{\bar{A}_v} \quad (3.4)$$

então:

$$\phi(s) = \text{Tr} \left[\text{dl } T^+(s) \text{dl } T(s) \rho \right]_{Av} \quad (3.7)$$

onde (+) indica hermitiano conjugado.

Como $F(\omega)$ é real, então $\phi(-s) = \phi^*(s)$, onde (*) indica complexo conjugado, e portanto

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{Re} \left\{ \int_0^{\infty} \exp(i\omega s) \phi(s) ds \right\} \quad (3.8)$$

Vê-se pela expressão (3.8) que para obtermos o perfil de uma linha espectral, bastará calcular a transformada de Fourier da função de correlação $\phi(s)$.

Estudaremos apenas o caso de um estado. O caso de dois estados, aquêle em que ambos os estados, inicial e final são perturbados, pode ser visto no Baranger (7) e M. Cattani (11).

Consideraremos o caso de emissão, ou seja, aquêle em que o estado de energia mais baixo é o estado final. A molécula excitada emite um foton, decaindo para o estado de energia menor (em geral no estado de energia mais baixa a molécula é menos polarizável, isto é, menos perturbável).

Assim, calculando explícitamente o traço indicado pela expressão (3.7) a função de correlação torna-se:

$$\phi(s) = \sum_{if} \sum_{\alpha\eta\Omega} \left[(\psi_i | \text{dl} | \psi_f) (\psi_f | T^+(s) | \psi_\alpha) (\psi_\alpha | \text{dl} | \psi_\eta) (\psi_\eta | T(s) | \psi_\Omega) \cdot (\psi_\Omega | \rho | \psi_i) \right]_{Av}$$

Como o estado final é bem definido, isto é:

$$T(s) | \psi_f \rangle = \exp \left(- \frac{i}{\hbar} E_f s \right) | \psi_f \rangle$$

então

$$\phi(s) = \text{Tr} \left[D T(s) \rho \right]_{Av}$$

onde

$$D = \left[dl | \psi_f \rangle \exp \left(\frac{i}{\hbar} E_f s \right) \langle \psi_f | \right]$$

Se o estado final fôr degenerado, e se a energia do estado final - E_f - é tomado como origem das energias, então:

$$D = \sum_{\alpha} dl | \psi_{f\alpha} \rangle \cdot \langle \psi_{f\alpha} | dl$$

Usando a aproximação de impacto onde a matriz densidade é independente do tempo, teremos:

$$\phi(s) = \text{Tr} \left[D T_{Av}(s) \rho \right] \quad (3.9)$$

Calculemos portanto $T_{Av}(s)$. Inicialmente tomemos a equação de Schrödinger:

$$i \hbar \frac{d}{ds} | \psi(s) \rangle = H | \psi(s) \rangle = (H_0 + V_T(s)) | \psi(s) \rangle$$

onde V_T é o hamiltoniano de interação molécula emissora-perturbadora e H_0 o da molécula não-perturbadora.

Sendo

$$T(s) | \psi(0) \rangle = | \psi(s) \rangle, \text{ então}$$

$$i \hbar \frac{d}{ds} T(s) = \left[H_0 + V_T(s) \right] T(s)$$

Usando a representação de interação, ou seja:

$$T(s) = \exp \left(- \frac{i}{\hbar} H_0 s \right) U(s)$$

teremos:

$$i \hbar \frac{d}{ds} U(s) = V_T'(s) U(s)$$

onde

$$V_T'(s) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} H_0 s \right) V_T(s) \exp \left(- \frac{i}{\hbar} H_0 s \right)$$

Formalmente a solução desta equação diferencial é (vide Bloom e Margenau (31), Merzbacher (37), Davydov (38)):

$$U(s) = - \frac{i}{\hbar} \int_0^s V_T'(t) U(t) dt = \mathcal{T} \exp \left[- \frac{i}{\hbar} \int_0^s V_T'(t) dt \right]$$

onde \mathcal{T} é o operador de Dyson ou operador de ordenação temporal. A interação $V_T'(t)$ é uma soma de interações $V_1'(t)$, $V_2'(t)$, ..., $V_N'(t)$ devido às N moléculas perturbadoras. Portanto:

$$U(s) = \mathcal{T} \exp \left[- \frac{i}{\hbar} \int_0^s \left[V_1'(t) + V_2'(t) + \dots + V_N'(t) \right] dt \right]$$

então

$$U_{Av}(s) = \mathcal{T} \left\{ \left[\exp \left(- \frac{i}{\hbar} \int_0^s V'(t) dt \right) \right]_{Av} \right\}^N \quad (3.10)$$

A expressão (3.10) é extremamente complicada, pois trata-se de calcular a potência N -ésima de um operador, tendo ainda um "entan-

gument" produzido pelo operador de Dyson.

Nesta altura, Baranger usa a APROXIMAÇÃO DE IMPACTO que veremos agora com detalhes.

- a) o tempo livre médio entre colisões - s - é muito maior do que o tempo de colisão - τ_c - isto é:

$$s \gg \tau_c$$

- b) a molécula emissora colide com as perturbadoras numa sequência temporal e com uma de cada vez, isto é, colisões binárias.

- c) na maior parte do tempo a molécula emissora é tomada como livre. Durante a colisão sua função de onda é perturbada pela colisão e é determinada pela matriz - S - de colisão, assim:

$$| \psi_i^+ \rangle = S_1 | \psi_i \rangle ; | \psi_i^{++} \rangle = S_2 | \psi_i^+ \rangle = (S_2 S_1) | \psi_i \rangle$$

e assim sucessivamente, onde $| \psi_i \rangle$ é a função de onda da molécula i -ésima antes da primeira colisão e $| \psi_i^+ \rangle$ sua função de onda após a primeira colisão, etc..

- d) a mudança na função de onda ocorre após um número muito grande de colisões.
- e) a energia cinética das moléculas perturbadoras deve ser muito maior do que as perturbações causadas pelas colisões.

Pode-se mostrar que (7,11) para estar satisfeita a "aproximação de impacto" devemos ter

$$\sigma^{3/2} \ll 1/n^{(2)} \quad \text{ou} \quad \sigma \bar{v} \tau_c \ll 1/n^{(2)}$$

onde σ é a secção de choque de colisão, $n^{(2)}$ a densidade de moléculas perturbadoras, \bar{v} a velocidade relativa média entre as moléculas colidentes e T_c o tempo de colisão.

Com a "aproximação de impacto" a expressão (3.10) torna-se:

$$U_{Av}(s) = \left\{ \left[\mathcal{R} \exp \left(- \frac{i}{\hbar} \int_0^s V'(t) dt \right) \right]_{Av} \right\}^N$$

e sendo

$$S_j(0) = \exp \left(- \frac{i}{\hbar} \int_0^s V_j'(t) dt \right)$$

a matriz de colisão - matriz S - para a j -ésima colisão ocorrendo no instante $t = 0$, portanto:

$$U_{Av}(s) = \left[S(t_N) S(t_{N-1}) \dots S(t_2) S(t_1) \right]_{Av} \quad (3.11)$$

onde $t_1 = 0$, $t_N = s$ e N é o número de colisões ocorrendo entre 0 e s .

Se a colisão no intervalo $0 \rightarrow s$ ocorrer no instante t , teremos, usando a representação de Heisenberg:

$$S_j(t) = \exp \left(\frac{i}{\hbar} H_0 t \right) S_j(0) \exp \left(- \frac{i}{\hbar} H_0 t \right)$$

com $0 < t < s$.

Como é necessário um número muito grande de colisões para ocorrer mudança na função de onda, colocamos

$$S_j(t) = 1 + f_j$$

onde f_i , que é o termo devido a colisão, é muito menor que 1. Assim,

$$f_i = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) S_i(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) - 1$$

A probabilidade de uma colisão com um único perturbador no intervalo t e $t + dt$ é, pensando classicamente,

$$N^{-1} dt dv$$

onde v indica todos os possíveis tipos de colisões, isto é, todos os possíveis valores para parâmetro de impacto, energias translacionais das moléculas colidentes e estados internos das perturbadoras.

Quânticamente levaríamos em conta todos os possíveis estados translacionais das moléculas colidentes e todos os possíveis estados internos das perturbadoras.

A matriz S para todos os tipos de colisão e para todos os instantes entre $0 \rightarrow s$, será:

$$\begin{aligned} & \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^s V'(t) dt\right) \right]_{Av} = \\ & = \left\{ 1 + \int_0^s \int N^{-1} dt dv \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) S(0) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) - 1 \right] \right\} = \\ & = \left\{ 1 + N^{-1} \int_0^s dt \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \left[\int (S - 1) dv \right] \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) \right\} \end{aligned}$$

Chamando

$$H = -\frac{i}{\hbar} \int (1 - S) dv$$

$$H'(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar} H_0 t\right) H \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_0 t\right)$$

teremos:

$$= \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} N^{-1} \int_0^S H'(t) dt \right\}, \text{ e portanto:}$$

$$U_{Av}(s) = \mathcal{T} \left[1 - \frac{i}{\hbar} N^{-1} \int_0^S H'(t) dt \right]^N \quad (3.12)$$

Quando $N \gg 1$, $\exp(x) \cong \left(1 + \frac{x}{N}\right)^N$, então a expressão (3.12) torna-se:

$$U_{Av}(s) = \mathcal{T} \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^S H'(t) dt\right) \right]$$

e

$$T_{Av}(s) = \mathcal{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left\{ \int_0^S (H_0 + H'(t)) dt \right\} \right]$$

Se

$$T_{Av}(s) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (H_0 + H) s \right], \text{ então}$$

$$i \hbar \frac{d}{ds} T_{Av}(s) = (H_0 + H) T_{Av}(s)$$

cuja solução é (vide Merzbacher (37), Davydov (38)):

$$T_{Av}(s) = \mathcal{T} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^S (H_0 + H'(t)) dt \right]$$

portanto

$$T_{Av}(s) = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (H_0 + H) s \right] \quad (3.13)$$

Obtido $T_{AV}(s)$, vamos agora calcular o perfil da linha para o caso de um estado.

Segundo as expressões (3.7) e (3.8) temos:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{\infty} \exp(i\omega s) \operatorname{Tr} [D T_{AV}(s) \rho] ds$$

Como consequência da aproximação de impacto (vide M. Cattani (36)):

$$\rho(s) \cong \rho_0 = \rho, \text{ então}$$

$$\pi \rho^{-1} F(\omega) = \operatorname{Re} \int_0^{\infty} (i\omega s) \operatorname{Tr} \left[D \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (H_0 + H) s \right\} \right] ds$$

Lembrando que D , H_0 e H não dependem de \underline{s} a integração indicada dará:

$$\begin{aligned} \pi \rho^{-1} F(\omega) &= \operatorname{Re} \left[\operatorname{Tr} \left\{ D (\omega - H_0 - H)^{-1} i \hbar \right\} \right] \\ &= - \operatorname{Im} \operatorname{Tr} \left[\hbar D (\omega - H_0 - H)^{-1} \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Introduzindo agora os auto-estados do operador $H_0 + H$, ou seja:

$$(H_0 + H) | \phi_i \rangle = (\omega_i - i w_i) | \phi_i \rangle$$

com $w_i > 0$. Como H não é hermitiano, então os $| \phi_i \rangle$ não são ortogonais. Vamos então introduzir um outro conjunto de estados $| \psi_j \rangle$ tal que:

$$(\psi_j | \phi_i) = \delta_{ji}, \text{ com } \sum_i | \phi_i \rangle (\psi_i | = 1$$

Assim, a expressão (3.14) torna-se:

$$\begin{aligned} \pi (\rho \hbar)^{-1} F(\omega) &= - \operatorname{Im} \sum_i (\psi_i | D (\omega - H_0 - H)^{-1} | \phi_i) = \\ &= - \operatorname{Im} \sum_i (\omega - \omega_i + i w_i)^{-1} (\psi_i | D | \phi_i) = \\ &= - \operatorname{Im} \sum_i \frac{\omega - \omega_i - i w_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} (\psi_i | D | \phi_i) \end{aligned}$$

Fazendo

$$(\psi_i | D | \phi_i) = A + i B \quad , \text{ teremos:}$$

$$\begin{aligned} \pi (\rho \hbar)^{-1} F(\omega) &= \sum_i \left(\frac{w_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} \operatorname{Re} (\psi_i | D | \phi_i) + \right. \\ &\quad \left. - \frac{\omega - \omega_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} \cdot \operatorname{Im} (\psi_i | D | \phi_i) \right) \quad (3.15) \end{aligned}$$

Vê-se pela expressão (3.15) que o perfil de linhas superpostas não é composta somente de linhas Lorentzianas, há também, alguns termos assimétricos.

Este trabalho de Baranger (7) nos dá apenas a forma analítica da linha. Ele chega aos resultados de Anderson (30) e os da teoria da integral de Fourier fazendo algumas simplificações em seu resultado formal.

Tomemos uma representação em que o operador H_0 é diagonal, isto é:

$$H_0 | \psi_i \rangle = E_i | \psi_i \rangle$$

No caso em que podemos considerar H perturbativamente e levar em conta sōmente o t̄rmo em primeira ordem obtemos os resultados de Anderson (30) para o caso de n̄o "overlapping":

$$(\psi_\alpha | H | \psi_i) = (\psi_i | H | \psi_i) \delta_{i\alpha}$$

Esta consideraç̄o imp̄oe que $(\psi_i | H | \psi_i)$ seja pequeno comparado com o espaçamento entre os n̄veis at̄micos, portanto valem apenas para o caso de linha isolada, teremos para a express̄o (3.15) uma vez que D ̄ um operador hermitiano e portanto $\text{Im}(\psi_i | D | \psi_i) = 0$, a seguinte forma:

$$\pi F(\omega) = \frac{1}{\pi \hbar} \sum_i \rho_i \frac{w_i}{(\omega - \omega_i)^2 + w_i^2} (\psi_i | D | \psi_i) \quad (3.16)$$

Sendo

$$\begin{aligned} \omega_i - i w_i = E_i + (\psi_i | H | \psi_i) &= E_i + \text{Re}(\psi_i | H | \psi_i) + \\ &+ i \text{Im}(\psi_i | H | \psi_i) \end{aligned}$$

teremos

$$\omega_i = E_i + \text{Re}(\psi_i | H | \psi_i) = E_i + S_i$$

$$w_i = - \text{Im}(\psi_i | H | \psi_i)$$

Portanto a forma do espectro dada pela express̄o (3.16) torna-se:

$$F(\omega) = \frac{1}{\pi \hbar} \sum_i \rho_i \frac{w_i}{(\omega - E_i - S_i)^2 + w_i^2} (\psi_i | D | \psi_i)$$

onde S_i é o deslocamento e w_i a largura da linha isolada e Lorentziana.

Na teoria das colisões podemos sempre escrever

$$(\psi_i | S | \psi_i) = \alpha_i \exp(-i\phi_i)$$

onde ϕ_i é o "phase shift" da função de onda e $\alpha_i \leq 1$ caracteriza o tipo de colisão. Então

$$\begin{aligned} S_i &= \text{Re}(\psi_i | H | \psi_i) = \text{Re}(\psi_i | -\frac{1}{\hbar} \int (S - 1) dv | \psi_i) = \\ &= \text{Re}(-\frac{1}{\hbar} \int (\psi_i | S | \psi_i) dv) = \text{Re}(-\frac{1}{\hbar} \int \alpha_i \exp(-i\phi_i) dv) = \\ &= \text{Re}(-\frac{1}{\hbar} \int \alpha_i (\cos \phi_i - i \sin \phi_i) dv) \end{aligned}$$

Portanto

$$\begin{aligned} S_i &= \frac{1}{\hbar} \int \alpha_i \sin \phi_i dv \\ w_i &= \frac{1}{\hbar} \int (1 - \alpha_i \cos \phi_i) dv \end{aligned}$$

Se todas as colisões são elásticas, $\alpha_i = 1$, portanto:

$$S_i = \int \sin \phi_i dv, \quad w_i = \int (1 - \cos \phi_i) dv$$

que é o resultado da teoria da integral de Fourier obtido por Foley (25), Lindholm (26), etc..

Se todas as colisões são inelásticas, $\alpha_i = 0$, ou se têm ϕ_i muito grande, o que implica ser $(\psi_i | S | \psi_i) = \alpha_i \exp(-i\phi_i) \approx 0$,

o deslocamento $\bar{\epsilon}$ nulo, resultado obtido por Anderson (30). A largura $\Delta\nu$ é igual à frequência de colisão que $\bar{\epsilon}$ o resultado obtido por Lorentz (17).

A aproximação de impacto se aplica quando o alargamento for muito menor do que a energia cinética média das moléculas. A mesma relação é válida para o deslocamento (vide Baranger (7) e M. Cattani (11)).

DI GIACOMO (10) obtém para a largura e deslocamento de uma linha isolada e Lorentziana o seguinte resultado:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \operatorname{Re} (\bar{H}_{if})$$

$$S = \frac{1}{2\pi} \operatorname{Im} (\bar{H}_{if})$$

onde

$$\bar{H}_{if} = \frac{n^{(2)} h^2 (\beta/2\pi m)^{3/2}}{\operatorname{Tr}(\exp(-\beta h^{(2)}))} A_{if} \sum_{M_i} \sum_{M_f} C_{M_i M_f} \cdot$$

$$\operatorname{Tr}^{(2)}(\exp(-\beta h^{(2)})) \int d^3q \exp(-\beta q^2/2m) (q | L_{M_i M_f} | q)$$

$n^{(2)}$ é o número de moléculas perturbadoras por unidade de volume,
 $h^{(2)}$ é o operador de energia interna da molécula perturbadora,

$$A_{if} = \frac{3(-1)^{J_i+J_f}}{[(2J_i+1)(2J_f+1)]^{1/2}}$$

$$C_{M_i M_f} = C(J_f 1 J_i ; M_f 0 M_f) \cdot C(J_i 1 J_f ; M_i 0 M_i) ,$$

$\text{Tr}^{(2)}$ indica o traço que envolve os graus de liberdade interno das moléculas perturbadoras, \underline{m} é a massa reduzida das moléculas emisoras e perturbadoras, q o momentum linear relativo,

$$L_{M_i M_f} = 2 \pi i (\alpha_i J_i M_i | R | \alpha_i J_i M_i) \delta_{M_i M_f} - 2 \pi i (\alpha_f J_f M_f | R^+ | \alpha_f J_f M_f) .$$

$$\delta_{M_i M_f} +$$

$$- 4 \pi^2 (\alpha_i J_i M_i | R \delta(E_i - H_0) | \alpha_i J_i M_f) (\alpha_f J_f M_f | R^+ | \alpha_f J_f M_i)$$

e R vem da matriz espalhamento S , isto é: $S = 1 - 2\pi i R \delta(E - H_0)$.

CAPÍTULO 4

ALARGAMENTO E DESLOCAMEN-
TO DE LINHAS ESPECTRAIS
ATÔMICAS PROVOCADOS POR
COLISÕES DE ELETRONS RÁ-
PIDOS.

1. Introdução

No capítulo anterior vimos como se obtêm o alargamento e deslocamento de linhas espectrais quando as partículas perturbadoras e emisoras são moléculas (por moléculas entendemos, átomos, íons ou moléculas propriamente ditas) e os graus de liberdade interno de ambas são considerados. Quando átomos neutros ou ionizados são perturbados por eletrons o problema é mais simples, pois os graus de liberdade interno do eletron são negligenciados (não são consideradas mudanças de spin). Neste caso, a expressão para a largura $\Delta\nu$ e o deslocamento S de uma linha isolada e Lorentziana, e estados de energia não-degenerados $|\psi\rangle$ torna-se:

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi} \operatorname{Re} (\bar{H}_{if}) \quad (4.1)$$

$$S = -\frac{1}{2\pi} \operatorname{Im} (\bar{H}_{if})$$

onde os índices i e f se referem aos estados inicial e final respectivamente,

$$\bar{H}_{if} = N h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \int d^3q_l \exp \left(-\frac{\beta q_l^2}{2m} \right) \langle q_l | L_{if} | q_l \rangle \quad (4.2)$$

N é a densidade de eletrons perturbadores, $\beta = \frac{1}{K_B T}$, K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, m a massa reduzida do eletron e da molécula emissora, q_l o momentum linear relativo,

$$L_{if} = 2\pi i (\psi_i | R | \psi_i) - 2\pi i (\psi_f | R^\dagger | \psi_f) + \\ - 4\pi^2 (\psi_i | R \delta(E_i - H_0) | \psi_i) (\psi_f | R^\dagger | \psi_f) \quad (4.3)$$

onde R vem da matriz de espalhamento $S = 1 - 2\pi i \delta(E - H_0)$.

Em muitos casos, os estados $|\psi\rangle$ são escritos como combinação de estados de energia degenerados $|\alpha J M\rangle$; J é o momento angular total, M sua componente z e α são outros números quânticos.

Quando os estados $|\alpha J M\rangle$ são apenas degenerados em M , L_{if} pode ser escrita para transições $|\alpha_i J_i M_i\rangle \rightarrow |\alpha_f J_f M_f\rangle$ (vide M. Cattani (12)) como:

$$L_{if} = A_{if} \sum_{M_i M_f} C_{M_i M_f} \{ 2\pi i (\alpha_i J_i M_i | R | \alpha_i J_i M_i) \delta_{M_i M_f} + \\ - 2\pi i (\alpha_f J_f M_f | R^+ | \alpha_f J_f M_f) \delta_{M_i M_f} + \\ - 4\pi^2 (\alpha_i J_i M_i | R \delta(E_i - H_0) | \alpha_i J_i M_f) (\alpha_f J_f M_f | R^+ | \alpha_f J_f M_i) \quad (4.4)$$

onde A_{if} e $C_{M_i M_f}$ foram definidos no capítulo anterior.

Trataremos neste capítulo apenas o caso degenerado podendo o não-degenerado ser tratado de maneira similar.

2. Cálculo da largura e do deslocamento

O alargamento e deslocamento de linhas atômicas produzidos por colisões eletrônicas é geralmente calculado (vide Griem, Kolb e Shen (8), Lewis (39) e Griem (40)) usando o método semi-clássico do parâmetro de impacto em segunda ordem de Born ou usando o tratamento quântico em primeira ordem de Born (vide Kivel (41)).

Em um recente trabalho, Vainshtein e Vinogradov (42) mostraram que melhores resultados para as seções de choque são obtidos quando usamos o tratamento quântico ao invés do método do parâmetro

de impacto, ambos em segunda ordem de Born.

As limitações introduzidas pelo método do parâmetro de impacto no cálculo do alargamento e deslocamento de linhas espectrais foram cuidadosamente analisadas no trabalho de Di Giacomo (43).

Moiseiwitsch e O'Brien (44) mostraram que as secções de choque elásticas obtidas usando o tratamento quântico em segunda ordem de Born, para energias do eletrón diferentes de zero é superior às obtidas com a de primeira ordem de Born, considerando-se ou não o efeito de "exchange".

Assim, um aperfeiçoamento na teoria da forma de linha, pode ser obtido expandindo-se na equação (4.3) ou (4.4) a matriz de R até segunda ordem de Born, observando que os elementos da matriz R são elásticos, e usando a seguir o formalismo quântico para cálculo da expressão restante. É muito difícil dizer quão bom é este aperfeiçoamento, pois as limitações da aproximação de Born, em segunda ordem não são bem conhecidas (vide Holt e Moiseiwitsch (45), Holt (46) e comentários na secção 3). Como acontece com as teorias de forma de linha que usam o tratamento quântico em primeira ordem de Born ou o método do parâmetro de impacto em segunda ordem de Born, esperamos que nossa teoria possa dar resultados satisfatórios para eletróns em gases a temperaturas muito maiores que 10^3 K. Chamamos a atenção para o fato de que em nossa teoria não é necessário introduzir parâmetros de impacto críticos para as colisões "fortes", como fizeram Anderson (30) e Griem, Kolb e Shen (8), e que são acompanhados de hipóteses pouco rigorosas.

Então, expandindo a matriz R na equação (4.4) até segunda ordem de Born e substituindo este resultado na equação (4.2), \bar{H}_{if} torna-se, desprezando o efeito de "exchange" entre os eletróns incidente e atômicos:

$$\begin{aligned}
\bar{H}_{if} = N h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} A_{if} \sum_{M_i} \sum_{M_f} C_{M_i M_f} \cdot \\
\int d^3 q \exp \left(- \frac{\beta q^2}{2m} \right) (q | \{ 2\pi i (\alpha_i J_i M_i | V | \alpha_i J_i M_i) \delta_{M_i M_f} + \\
- 2\pi i (\alpha_f J_f M_f | V | \alpha_f J_f M_f) \delta_{M_i M_f} + \\
+ 2\pi i (\alpha_i J_i M_i | V \frac{1}{E_i - H_0 + i\epsilon} V | \alpha_i J_i M_i) \delta_{M_i M_f} + \\
- 2\pi i (\alpha_f J_f M_f | V \frac{1}{E_i - H_0 - i\epsilon} V | \alpha_f J_f M_f) \delta_{M_i M_f} + \\
- 4\pi^2 (\alpha_i J_i M_i | V \delta(E_i - H_0) | \alpha_i J_i M_f) (\alpha_f J_f M_f | V | \alpha_f J_f M_i) \} | q | \\
(4.5)
\end{aligned}$$

onde V é o potencial de interação entre o elétron e o átomo, ionizado ou neutro, que será escrito, tomando o núcleo atômico como origem do sistema de coordenadas:

$$V = \frac{Ze^2}{R} - \sum_a \frac{e^2}{|R_a - r_a|} \quad (4.6)$$

R_a e r_a são os vetores posição do elétron incidente e do a -ésimo elétron atômico, respectivamente, e Z é a carga nuclear.

Introduzindo os projetores

$$\int d^3 \bar{q} | \bar{q} \rangle \langle \bar{q} | \quad e \quad \sum_n | \alpha_n J_n M_n \rangle \langle \alpha_n J_n M_n |$$

a equação (4.5) toma a forma:

$$\bar{H}_{if} = N h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} A_{if} \sum_{M_i} \sum_{M_f} C_{M_i M_f} \int d^3 q_l \exp \left(- \frac{\beta q^2}{2m} \right) .$$

$$\cdot \left[2\pi i (\alpha_i^{J_i M_i} | (q_l | V | q_l) | \alpha_i^{J_i M_i}) \delta_{M_i M_f} + \right.$$

$$- 2\pi i (\alpha_f^{J_f M_f} | (q_l | V | q_l) | \alpha_f^{J_f M_f}) \delta_{M_i M_f} +$$

$$+ 2\pi i \delta_{M_i M_f} \sum_n \int d^3 \bar{q}_l | (\alpha_i^{J_i M_i} | (q_l | V | \bar{q}_l) | \alpha_n^{J_n M_n}) |^2 .$$

$$\cdot \left[P \left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m \Delta_{i,n}} \right) - i \pi \delta \left(\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} \right) + \Delta_{i,n} \right) \right] +$$

$$- 2\pi i \delta_{M_i M_f} \sum_n \int d^3 \bar{q}_l | (\alpha_f^{J_f M_f} | (q_l | V | \bar{q}_l) | \alpha_n^{J_n M_n}) |^2 .$$

$$\cdot \left[P \left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m \Delta_{f,n}} \right) + i \pi \delta \left(\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} \right) + \Delta_{f,n} \right) \right] +$$

$$- 4\pi^2 \int d^3 \bar{q}_l (\alpha_i^{J_i M_i} | (q_l | V | \bar{q}_l) | \alpha_i^{J_i M_f}) .$$

$$\cdot (\alpha_f^{J_f M_f} | (q_l | V | \bar{q}_l) | \alpha_i^{J_f M_i}) \delta \left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} \right) \quad (4.7)$$

onde $\Delta_{n,k} = E_{\alpha_n^{J_n}} - E_{\alpha_k^{J_k}}$ é a diferença de energia entre os estados $|\alpha_n^{J_n}\rangle$ e $|\alpha_k^{J_k}\rangle$. Foi usada a seguinte expressão:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \mp i\epsilon} = i \pi \delta(x) \pm P \left(\frac{1}{x} \right) \quad (\text{vide Davydov (38)})$$

Calculemos agora as contribuições dos termos de primeira e de segunda ordem.

2-1. Contribuições dos termos de primeira ordem

Lembrando que $|q\rangle = \exp(iq \cdot R/\hbar)/h^{3/2}$ o termo de primeira ordem da equação (4.7) torna-se:

$$2\pi i \frac{N}{h} (V_i - V_f) \quad (4.8)$$

onde

$$V_i = \int d^3R V_i(R) \equiv \int d^3R \left\{ A_{if} \sum_{M_i} C_{M_i M_i} (\alpha_i J_i M_i | V | \alpha_i J_i M_i) \right\}$$

$$V_f = \int d^3R V_f(R) \equiv \int d^3R \left\{ A_{if} \sum_{M_f} C_{M_f M_f} (\alpha_f J_f M_f | V | \alpha_f J_f M_f) \right\}$$

com V definido pela equação (4.6). V_i e V_f são as interações eletrostáticas do elétron incidente, espalhado em todo o espaço, com o átomo no estado i ou f , respectivamente. No caso particular de $M_i = M_f = 0$, $V_i(R)$ e $V_f(R)$ são dados por

$$V_i^0(R) = (\alpha_i J_i 0 | V | \alpha_i J_i 0) \quad \text{e} \quad V_f^0(R) = (\alpha_f J_f 0 | V | \alpha_f J_f 0) ,$$

respectivamente.

Os potenciais de interação $V_i(R)$ e $V_f(R)$ são calculados exatamente apenas para átomos com um elétron. Para átomos com mais de um elétron eles podem ser calculados apenas aproximadamente. Moiseiwitsch e Smith (47) em um recente trabalho, dão referências de vários trabalhos, onde cálculos exatos e aproximados para $V_k(R)$ ($k = i$ ou f) são realizados para átomos neutros ou ionizados. Como V_i ou V_f são reais, os termos em primeira ordem

em V contribuem apenas para o deslocamento S . Usando portanto as equações (4.1) e (4.8) temos:

$$S^{(1)} = - \frac{N}{h} (V_i - V_f) \quad (4.9)$$

onde o índice (1) significa "primeira ordem".

2-2. Contribuições dos termos de segunda ordem

Tomemos inicialmente o primeiro dos termos de segunda ordem da equação (4.7). Introduzindo os projetores

$\int d^3 \bar{q}_l | \bar{q}_l \rangle \langle \bar{q}_l |$ e $\sum_n | \alpha_n^{J_n M_n} \rangle \langle \alpha_n^{J_n M_n} |$, ele torna-se:

$$2 \pi i N h^2 \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \sum_n \{ A_{if} \sum_{M_i} \sum_{M_n} C_{M_i M_n} \iint d^3 \bar{q}_l d^3 q_l \cdot$$

$$\cdot \exp \left(- \frac{\beta q^2}{2m} \right) | \langle \alpha_i^{J_i M_i} | \langle q_l | V | \bar{q}_l | \alpha_n^{J_n M_n} \rangle |^2 \cdot$$

$$\cdot \left[P \left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{i,n}} \right) - i \pi \delta \left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} + \Delta_{i,n} \right) \right] \} \quad (4.10)$$

onde $\Delta_{i,n} = E_{\alpha_i^{J_i}} - E_{\alpha_n^{J_n}}$,

$$\langle q_l | V | \bar{q}_l \rangle = \frac{1}{h^3} \int d^3 R \exp (i \Delta q_l \cdot R/\hbar) \left[\frac{Ze^2}{R} - \sum_a \frac{e^2}{|R - r_a|} \right]$$

$$= \frac{e^2}{\pi h (\Delta q)^2} \left[Z - \sum_a \exp (i \Delta q_l \cdot r_a/\hbar) \right] \quad (\text{Landau (48)})$$

e $\Delta q_l = q_l - \bar{q}_l$. Tomando o eixo dos \underline{z} na direção do vetor mo-

momentum transferido Δq temos:

$$\begin{aligned}
 & | (\alpha_i J_i M_i | (q | V | \bar{q}) | \alpha_n J_n M_n) |^2 = \\
 & = \frac{e^4}{\pi^2 h^2 (\Delta q)^4} | Z - (\alpha_i J_i M_i | \sum_a \exp(i \Delta q z_a / \hbar) | \alpha_n J_n M_n) |^2 \delta_{M_i M_n}
 \end{aligned}
 \tag{4.11}$$

Definindo o "fator de forma" $F_{in}(\Delta q)$ por

$$F_{in}(\Delta q) = A_{if} \sum_{M_i} C_{M_i M_i} | Z \delta_{i,n} - (\alpha_i J_i M_i | \sum_a \exp(i \Delta q z_a / \hbar) | \alpha_n J_n M_n) |^2
 \tag{4.12}$$

a equação (4.10) torna-se:

$$\begin{aligned}
 & 2 \pi i N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n \iint d^3 \bar{q} \, d^3 q \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^4} \cdot \\
 & \cdot \left[P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{i,n}}\right) - i \pi \delta\left(\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{i,n}\right) \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.13}$$

Integrando em q e \bar{q} (vide Apêndice I) temos:

$$2 \pi i \frac{N e^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \sum_n \left[S_{in}(\beta; \Delta_{i,n}) - i \frac{\sqrt{\pi}}{2} W_{in}(\beta; \Delta_{i,n}) \right]
 \tag{4.14}$$

onde, colocando $\gamma_{i,n} = \frac{\beta \Delta_{i,n}}{4}$,

$$W_{in}(\beta; \Delta_{i,n}) = \exp(2 \gamma_{i,n}) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right].$$

$$\cdot \exp \left(- \frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right) \quad (4.14a)$$

$$S_{in}(\beta ; \Delta_{i,n}) = \exp(2 \gamma_{i,n}) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \cdot \exp \left(- \frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right) \cdot \operatorname{Erfi} \left(\frac{\gamma_{i,n}}{x} - x \right) \quad (4.14b)$$

e $F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right]$ é o fator de forma definido na equação

(4.12) onde foi feita a mudança de variável $\Delta q = \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right]$.

Como o segundo termo dos termos de segunda ordem na equação (4.7) é formalmente igual ao primeiro, ele pode ser escrito como segue:

$$- 2 \pi i \frac{Ne^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \sum_n \left[S_{fn}(\beta ; \Delta_{f,n}) + i \frac{\sqrt{\pi}}{2} W_{fn}(\beta ; \Delta_{f,n}) \right] \quad (4.15)$$

onde $S_{fn}(\beta ; \Delta_{f,n})$ e $W_{fn}(\beta ; \Delta_{f,n})$ são obtidos considerando em $F_{in}(\Delta q)$, $S_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$ e $W_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$ o estado $|\alpha_f J_f M_f\rangle$ ao invés de $|\alpha_i J_i M_i\rangle$.

As contribuições das colisões inelásticas virtuais são obtidas somando sobre os estados n tais que $\Delta_{k,n} \neq 0$, onde $k=i$ ou f . As funções $S_{kn}(\beta ; \Delta_{k,n})$ e $W_{kn}(\beta ; \Delta_{k,n})$ no caso particular de colisões elásticas virtuais, isto é, $n=k$ tornam-se:

$$S_{kk}(\beta ; \Delta=0) = - \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{kk} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \exp(-x^2) \operatorname{Erfi}(x)$$

$$W_{kk}(\beta ; \Delta=0) = \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{kk} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \exp(-x^2)$$

onde $k = i$ ou f .

Como o terceiro termo dos termos de segunda ordem na equação (4.7) é elástico, ele dá simplesmente:

$$- \frac{Ne^4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \cdot W_{if}(\beta; \Delta=0) \quad (4.16)$$

onde

$$W_{if}(\beta; \Delta=0) = \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{if} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \exp(-x^2)$$

com o fator de forma $F_{if}(\Delta q) = F_{if} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right]$ definido por

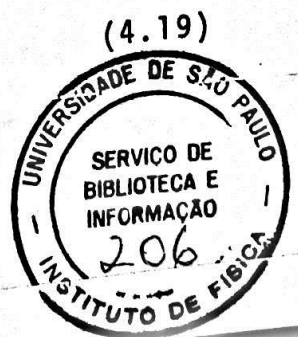
$$F_{if}(\Delta q) = A_{if} \sum_{M_i} \sum_{M_f} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} \cdot \left[Z - (\alpha_i J_i M_i | \sum_a \exp(i \Delta q z_a / \hbar) | \alpha_i J_i M_i) \right] \cdot \left[Z - (\alpha_f J_f M_f | \sum_a \exp(i \Delta q z_a / \hbar) | \alpha_f J_f M_f) \right] \quad (4.17)$$

Portanto, a contribuição total dos termos de segunda ordem para o alargamento e deslocamento é, usando as equações (4.1), (4.14), (4.15) e (4.16):

$$s^{(2)} = - \frac{Ne^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \sum_n \left[S_{in}(\beta; \Delta_{i,n}) - S_{fn}(\beta; \Delta_{f,n}) \right] \quad (4.18)$$

$$\Delta v^{(2)} = \frac{Ne^4}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \sum_n \left[W_{in}(\beta; \Delta_{i,n}) + W_{fn}(\beta; \Delta_{f,n}) \right] + - 2 W_{if}(\beta; \Delta=0) \right\} \quad (4.19)$$

onde o índice (2) significa "segunda ordem".



2-3. Expansão multipolar

Vamos agora analisar a possibilidade de calcular $s^{(2)}$ e $\Delta v^{(2)}$ usando, para os fatores de forma, a expansão multipolar:

$$\exp (i \Delta q z_a / \hbar) = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{p!} (i \Delta q z_a / \hbar)^p$$

Certamente esta expansão só é conveniente quando $\Delta q D / \hbar < 1$ (D é a dimensão atômica) pois apenas alguns termos da série devem ser considerados. No limite de $\Delta q \rightarrow \infty$ cada termo da série é infinito tornando-se impossível efetuar a soma. Como no cálculo de $S_{kn}(\beta ; \Delta_{k,n})$ e $W_{kn}(\beta ; \Delta_{k,n})$ todos os valores de Δq são considerados, desde zero até infinito, dificuldades podem aparecer quando se usa a expansão em série. Veremos mais adiante que a expansão não pode ser usada no cálculo do deslocamento. Usando-a convenientemente, poderemos calcular a largura para um certo "range" de temperatura e para uma variedade de átomos emissores.

Pode-se ver facilmente que o momento de dipolo não contribui à função $S_{kk}(\beta ; \Delta=0)$ pois os estados $| \alpha J M \rangle$ têm paridade bem definida. Quando $k \neq n$ ele contribui com uma integral convergente à função $S_{kn}(\beta ; \Delta_{k,n})$. Então, na aproximação de dipolo, usando as equações (4.1), (4.12) e (4.13), o deslocamento $s^{(2)}$ tomará a forma (vide Apêndice II):

$$s_{\text{dipolo}}^{(2)} = - \frac{4Ne^2}{h^2} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \left\{ \sum_{n \neq i} | (\alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n) |^2 \right.$$

$$\left. \cdot S_{in}^{\text{dip}}(\beta ; \Delta_{i,n}) - \sum_{n \neq f} | (\alpha_f J_f || d || \alpha_n J_n) |^2 S_{fn}^{\text{dip}}(\beta ; \Delta_{f,n}) \right\} \quad (4.20)$$

onde $(\alpha_k^{J_k} || d || \alpha_n^{J_n})$ é o elemento de matriz reduzido do momento de dipolo \underline{d} do átomo e

$$S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n}) = \iint d^3\bar{q}_l d^3q_l \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \frac{1}{(\Delta q)^2} P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{k,n}}\right) \quad (4.21)$$

Integrando em q_l e \bar{q}_l (vide Apêndice III) temos:

$$S_{dipolo}^{(2)} = \frac{4Ne^2}{\pi \hbar^2} (2\beta m)^{1/2} \left\{ \sum_{n \neq i} |(\alpha_i^{J_i} || d || \alpha_n^{J_n})|^2 \cdot \exp(2\gamma_{i,n}) \left[A(\beta ; \Delta_{i,n}) + \frac{\pi^{3/2}}{4} \left[I_0(2\gamma_{i,n}) - \mathbb{L}_0(2\gamma_{i,n}) \right] \right] + \sum_{n \neq f} |(\alpha_f^{J_f} || d || \alpha_n^{J_n})|^2 \exp(2\gamma_{f,n}) \cdot \left[A(\beta ; \Delta_{f,n}) + \frac{\pi^{3/2}}{4} \left[I_0(2\gamma_{f,n}) - \mathbb{L}_0(2\gamma_{f,n}) \right] \right] \right\} \quad (4.22)$$

onde

$$A(\beta ; \Delta_{k,n}) = \int_0^\infty \frac{dx}{x} \exp\left(-\frac{\gamma_{k,n}^2}{x^2} - x^2\right) \cdot \text{Erfi}(x) \quad (4.23)$$

Como esta integral não pode ser efetuada exatamente, fizemos o cálculo numéricamente usando $\gamma_{k,n}$ como parâmetro (vide Apêndice IV).

Multipolos de ordem mais alta contribuem com integrais divergentes à função $S_{kn}(\beta ; \Delta_{k,n})$ em casos elásticos e inelásticos, isto é, para $k=n$ e $k \neq n$, respectivamente. Isto acontece porque potências mais altas de Δq são muito importantes para o deslocamento: a função $\exp(-x^2) \text{Erfi}(x)$ que aparece na expressão (4.23) converge vagarosamente como $\frac{1}{x}$ quando $x \rightarrow \infty$. No entanto, nenhuma di-

vergência ocorre quando a expansão multipolar não é usada.

O deslocamento dado pela expressão (4.21) é similar ao resultado simplificado obtido por Bethe (49) e Kivel (41) o qual prediz com razoável aproximação o deslocamento observado da linha $4s \rightarrow 2p$ do hélio (vide Apêndice V). Como, em princípio, $S^{(2)}$ não pode ser calculado usando a expansão em multipolos, não podemos dizer quão precisa é a equação (4.20).

Por outro lado, a expansão multipolar pode ser usada sem nenhum problema para calcular a função $W_{kn}(\beta; \Delta_{k,n})$. Isto acontece porque a expressão de $W_{kn}(\beta; \Delta_{k,n})$ há um "cut off" efetivo em Δq devido à função $\exp(-x^2)$:

Considerando somente o termo de dipolo $\Delta v^{(2)}$ torna-se, usando as equações (4.1), (4.12), (4.13) e o resultado da soma dos coeficientes de Clebsch-Gordon dada no Apêndice II, temos:

$$\Delta v_{\text{dipolo}}^{(2)} = \frac{4Ne^2}{h^2} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \left\{ \sum_{n \neq i} |(\alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n)|^2 \right.$$

$$\left. \cdot W_{in}^{\text{dip}}(\beta; \Delta_{i,n}) + \sum_{n \neq f} |(\alpha_f J_f || d || \alpha_n J_n)|^2 W_{fn}^{\text{dip}}(\beta; \Delta_{f,n}) \right\}$$

onde

$$W_{kn}^{\text{dip}}(\beta; \Delta_{k,n}) = \iint d^3 \bar{q}_l d^3 q_l \exp\left(-\frac{q^2}{2m}\right) \cdot \frac{1}{(\Delta q)^2}$$

$$\cdot \pi \delta\left(\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{k,n}\right) \quad (4.24)$$

Integrando em q_l e \bar{q}_l (vide Apêndice III) temos:

$$\Delta v_{\text{dipolo}}^{(2)} = 2 \frac{Ne^2}{h^2} \left(\frac{2\beta m}{\pi} \right)^{1/2} \left\{ \sum_{n \neq i} |(\alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n)|^2 \right.$$

$$\cdot \exp (2 \gamma_{i,n}) K_0(2|\gamma_{i,n}|) + \sum_{n \neq f} |(\alpha_f J_f || d || \alpha_n J_n)|^2 \cdot \exp (2 \gamma_{f,n}) K_0(2|\gamma_{f,n}|) \} \quad (4.25)$$

$W_{kk}(\beta ; \Delta=0)$ e $W_{if}(\beta ; \Delta=0)$ são nulos na aproximação de dipolo porque os estados $|\alpha JM\rangle$ têm paridade bem definida.

Se outros termos da expansão são considerados, vê-se dependendo da temperatura a das diferenças de energia $\Delta_{k,n}$ dos átomos emissores, eles não podem ser desprezados, ou seja, o momento de dipolo somente não é suficiente para dar resultados satisfatórios para $\Delta\nu^{(2)}$. Por isso não há critério geral para dizer se é conveniente calcular $\Delta\nu^{(2)}$ usando a expansão multipolar. Cada emissor e temperatura do gás deverão ser analisadas com este ponto de vista.

Os fatores de forma $F_{kn}(\Delta q)$ ($k = i$ ou f) e $F_{if}(\Delta q)$ podem ser calculados exatamente apenas para átomos com um elétron. Para átomos com mais de um elétron, somente cálculos aproximados podem ser realizados. Moiseiwitsch e Smith (47) indicam uma série de referências onde métodos aproximados para o cálculo de fatores de forma poderão ser encontrados.

Os fatores de forma $F_{kn}(\Delta q)$ e $F_{if}(\Delta q)$ assumem uma forma mais simples no caso particular de $M_i = M_f = 0$:

$$F_{kn}^0(\Delta q) = \left| Z \delta_{k,n} - (\alpha_k J_k 0 | \sum_a \exp(i \Delta q z_a / \hbar) | \alpha_n J_n 0) \right|^2$$

e, conseqüentemente,

$$F_{if}^0(\Delta q) = \left[F_{ii}^0(\Delta q) \quad F_{ff}^0(\Delta q) \right]^{1/2}$$

Algumas vezes é mais conveniente escrever os fatores de

forma $F_{kn}^0(\Delta q)$ e $F_{if}^0(\Delta q)$ em uma forma diferente. Isto é feito calculando o elemento de matriz $(\alpha_k J_k M_k | (q | | V | | \bar{q} |) | \alpha_n J_n M_n)$ da do pela equação (4.11), onde fazemos $M_k = 0$,

$$\begin{aligned} & (q | | (\alpha_k J_k 0 | \{ \frac{ze^2}{R} - \sum_a \frac{e^2}{|R - r_a|} \} | \alpha_n J_n M_n) | \bar{q} |) = \\ & = \frac{e^2}{h^3} \int d^3 R \exp(i \Delta q \cos \theta / \hbar) V_{kn}^0(R) \delta_{M_n, 0} \end{aligned}$$

onde o eixo dos z foi tomado na direção do vetor momento transferido Δq , θ é o ângulo entre Δq e R , e

$$V_{kn}^0(R) = (\alpha_k J_k 0 | \{ \frac{z}{R} - \sum_a \frac{1}{|R - r_a|} \} | \alpha_n J_n 0)$$

Então temos:

$$\begin{aligned} & | (q | | (\alpha_k J_k 0 | V | \alpha_n J_n 0) | \bar{q} |) |^2 = \frac{e^4}{\pi^2 h^2 (\Delta q)^4} \cdot \delta_{M_n, 0} \cdot \\ & \cdot \left[\left(\frac{\Delta q}{\hbar} \right) \int_0^\infty dR \cdot R \cdot V_{kn}^0(R) \sin \left(\frac{\Delta q R}{\hbar} \right) \right]^2 \end{aligned}$$

que comparado com a expressão (4.17) nos permite ver que o fator de forma $F_{kn}^0(\Delta q)$ é agora dado por:

$$F_{kn}^0(\Delta q) = \left[\left(\frac{\Delta q}{\hbar} \right) \int_0^\infty dR \cdot R \cdot V_{kn}^0(\Delta q) \sin \left(\frac{\Delta q R}{\hbar} \right) \right]^2$$

Para obtermos o deslocamento total da linha, somemos $S^{(1)}$ dado pela equação (4.9), que dá as contribuições dos termos de primeira ordem, com $S^{(2)}$ dado pela equação (4.18), que considera as contribuições dos termos de segunda ordem.

Como apenas os t̄rmos de segunda ordem contribuem para a largura da linha, a semi-largura $\Delta\nu$ total da linha ẽ $\Delta\nu^{(2)}$ que ẽ dada pela express̄o (4.19).

3. Coment̄rios s̄obre a aproximaç̄o de Born em segunda ordem

Para calcular a secç̄o de choque de uma colis̄o eletr̄n-átomo na aproximaç̄o de Born em segunda ordem ẽ necess̄rio realizar uma soma infinita (vide Holt e Moiseiwitsch (45)) s̄obre todos os estados, discretos e cont̄nuos, do átomo alvo. Como essa soma ẽ extremamente dif̄cil de ser realizada, m̄todos simplificados s̄o usados que complicam as interpretaç̄es das secç̄es de choque obtidas (vide Holt e Moiseiwitsch(45) e Holt(46)). No c̄lculo da forma da linha, n̄o ẽ necess̄rio realizar essa soma s̄obre todos os estados do átomo emissor. Como podemos ver das equaç̄es (4.14a), (4.14b), (4.18) e (4.19), basta considerar s̄omente os estados n que obedecem ̄ condiç̄o $E_k - E_n = \Delta_{k,n} \gtrsim -K_B T$. A energia transferida $\Delta_{k,n}$ ẽ positiva se k (i ou f) ẽ um estado de energia maior que o estado n. Quando a transiç̄o virtual ẽ do estado mais baixo de energia k ao estado mais alto n ent̄o $\Delta_{k,n}$ ẽ negativo. Assim, o n̄mero de estados virtuais n que devem ser considerados torna-se menor ̄ medida que k se aproxima do estado fundamental.

A P E N D I C E S

A P E N D I C E I

OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $S_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$ E $W_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$

a) Função $W_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$

Vamos partir da equação (4.13):

$$2 \pi i N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \cdot \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n \iint d^3 \bar{q}_l d^3 q_l \exp \left(- \frac{\beta q^2}{2m} \right) \cdot$$

$$\cdot \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^4} \left[P \left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{i,n}} \right) - i\pi \delta \left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} + \Delta_{i,n} \right) \right]$$

Calculemos inicialmente a integral:

$$I = \pi \iint d^3 \bar{q}_l d^3 q_l \exp \left(- \frac{\beta q^2}{2m} \right) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^4} \delta \left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m} + \Delta_{i,n} \right)$$

Façamos a seguinte mudança de variável (vide M. Cattani (11)):

$$|Q| = q_l + \bar{q}_l \quad , \quad \Delta q_l = q_l - \bar{q}_l$$

então

$$d^3 \bar{q}_l d^3 q_l = |J| d^3 |Q| d^3 \Delta q_l = \frac{1}{8} d^3 |Q| d^3 \Delta q_l$$

Portanto

$$I = \frac{\pi}{8} \iint d(\cos \theta_{\Delta q_l}) d(\phi_{\Delta q_l}) \iint d(\cos \theta_{|Q|}) d(\phi_{|Q|}) \cdot$$

$$\cdot \iint d(\Delta q) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^2} Q^2 dQ \exp \left[- \frac{\beta}{8m} (|Q| + \Delta q)^2 \right] \cdot$$

$$\cdot \delta \left(\frac{IQ \cdot \Delta q}{2m} + \Delta_{i,n} \right)$$

onde $\theta_{\Delta q}$, $\phi_{\Delta q}$, θ_{IQ} e ϕ_{IQ} são os ângulos polares dos vetores Δq e IQ , respectivamente. Chamando de θ o ângulo entre IQ e Δq e tomando o eixo dos z na direção do vetor momento transferido Δq , teremos:

$$I = \pi^3 \iint d(\Delta q) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^2} Q^2 dQ \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (Q^2 + (\Delta q)^2) \right] \cdot$$

$$\cdot \int d(\cos \theta) \exp \left[-\frac{\beta}{4m} (Q\Delta q \cos \theta) \right] \delta \left(\frac{Q\Delta q}{2m} \cos \theta + \Delta_{i,n} \right)$$

$$= 2\pi^3 m \exp \left(\frac{\beta \Delta_{i,n}}{2} \right) \int_0^\infty d(\Delta q) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^3} \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 \right] \cdot$$

$$\cdot \int_{Q_{\min}}^\infty dQ \cdot Q \cdot \exp \left(-\frac{\beta}{8m} Q^2 \right)$$

onde Q_{\min} é calculado da expressão $(\cos \theta)_{\min} = \left(-\frac{2m \Delta_{i,n}}{Q\Delta q} \right)_{\min}$.

Integrando em Q , teremos:

$$I = \frac{8\pi^3 m^2}{\beta} \exp \left(\frac{\beta \Delta_{i,n}}{2} \right) \int_0^\infty d(\Delta q) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^3} \cdot$$

$$\cdot \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 - \frac{\beta m \Delta_{i,n}^2}{2(\Delta q)^2} \right]$$

Colocando $\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} \cdot x$ e $\gamma_{i,n} = \frac{\beta \Delta_{i,n}}{4}$, teremos:

$$I = \pi^3 m \exp(2\gamma_{i,n}) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} \cdot x \right] \exp \left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right)$$

(A.1)

Tomemos agora a expressão:

$$2 \pi i N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \cdot \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n I$$

Usando a expressão (A.1) teremos:

$$2 \pi i \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \frac{Ne^4}{\pi} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sum_n W_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$$

onde

$$W_{in}(\beta ; \Delta_{i,n}) = \exp(2 \gamma_{i,n}) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} \cdot x \right] \cdot \exp \left(- \frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right)$$

b) Função $S_{in}(\beta ; \Delta_{i,n})$

Calculemos agora a integral:

$$J = \iint d^3 \bar{q}_l \, d^3 q_l \exp \left(- \frac{\beta q^2}{2m} \right) \frac{F_{in}(\Delta q)}{(\Delta q)^4} P \left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{i,n}} \right)$$

Seguindo as mesmas transformações do caso anterior teremos:

$$J = \pi^2 \iint Q^2 \, dQ \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^2} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} (Q^2 + (\Delta q)^2) \right] F_{in}(\Delta q) \cdot$$

$$\cdot \int d(\cos \theta) \exp \left[- \frac{\beta}{4m} (Q\Delta q \cos \theta) \right] P \left(\frac{2m}{Q\Delta q \cos \theta + 2m\Delta_{i,n}} \right)$$

A integral em $\cos \theta = z$, torna-se:

$$P \int_{-1}^{+1} dz \exp \left[- \frac{\beta}{4m} (Q\Delta q z) \right] \cdot \frac{2m}{Q\Delta q z + 2m\Delta_{i,n}} =$$

$$= \frac{2m}{Q\Delta q} \exp(2\gamma_{i,n}) \left\{ \ln \frac{2m\Delta_{i,n} + Q\Delta q}{|2m\Delta_{i,n} - Q\Delta q|} + \right. \\ \left. + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^\ell}{\ell! \ell} (2\gamma_{i,n})^\ell \left[\left(1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^\ell - \left(1 - \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^\ell \right] \right\}$$

onde foi usada a representação em série da função:

$$\exp \left[-\frac{\beta}{4m} (Q\Delta qz) \right] = 1 + \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^\ell}{\ell!} \left[\frac{\beta}{4m} (Q\Delta qz) \right]^\ell$$

e a seguinte mudança de variável:

$$1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} = x$$

Portanto

$$J = 2m \pi^2 \exp(2\gamma_{i,n}) (J_1 + J_2)$$

com

$$J_1 = \iint Q \cdot dQ \cdot \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^3} F_{in}(\Delta q) \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (Q^2 + (\Delta q)^2) \right] \cdot$$

$$\cdot \ln \frac{2m\Delta_{i,n} + Q\Delta q}{|2m\Delta_{i,n} - Q\Delta q|}$$

e

$$J_2 = \iint Q \cdot dQ \cdot \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^3} F_{in}(\Delta q) \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (Q^2 + (\Delta q)^2) \right] \cdot$$

$$\cdot \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^\ell}{\ell! \ell} (2\gamma_{i,n})^\ell \left[\left(1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^\ell - \left(1 - \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}}\right)^\ell \right]$$

Para fazermos a integral J_1 , integremos por parte dividindo o intervalo de integração $0 \rightarrow \infty$, em duas partes: $0 \rightarrow Q_0$ onde $\Delta q Q - 2m\Delta_{i,n} < 0$ e $Q_0 \rightarrow \infty$ onde $\Delta q Q - 2m\Delta_{i,n} \geq 0$. Então:

$$J_1 = - \frac{4m}{\beta} \int \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^3} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 \right] F_{in}(\Delta q) .$$

$$\cdot \left\{ \int_0^{Q_0} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} Q^2 \right] \frac{\partial}{\partial Q} \ln \frac{Q\Delta q + 2m\Delta_{i,n}}{2m\Delta_{i,n} - Q\Delta q} dQ + \right.$$

$$\left. + \int_{Q_0}^{\infty} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} Q^2 \right] \frac{\partial}{\partial Q} \ln \frac{Q\Delta q + 2m\Delta_{i,n}}{Q\Delta q - 2m\Delta_{i,n}} dQ \right\}$$

$$= \frac{16 m^2 \Delta_{i,n}}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^2} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 \right] F_{in}(\Delta q) .$$

$$\cdot \int_0^{\infty} dQ \frac{\exp \left(- \frac{\beta}{8m} Q^2 \right)}{Q^2 (\Delta q)^2 - (2m\Delta_{i,n})^2}$$

Integrando em Q (vide M. Cattani (11)) virā:

$$J_1 = \frac{8m}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^3} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 \right] \exp(-a) F_{in}(\Delta q) .$$

$$\cdot \sum_0^{\infty} \frac{(2a)^{2k+1}}{(2k+1)!} \int_0^{\infty} \exp(-ay^2) \cdot y^{2k} dy$$

onde

$$a = \frac{m(\Delta_{i,n})^2}{2(\Delta q)^2} \beta$$

Integrando agora em y (vide Gradshteyn e Ryzhik (50)) teremos:

$$J_1 = \frac{8m}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^3} \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 \right] F_{in}(\Delta q) \exp(-a) \cdot \sum_0^{\infty} \frac{(2a)^{2k+1}}{(2k+1)!} \cdot \frac{\Gamma(k+1/2)}{2(a)^{k+1/2}}$$

Usando a definição e propriedade da função de Kummer (vide Slater (51)), teremos:

$$J_1 = -\frac{8m}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^3} \exp \left[-\frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 \right] F_{in}(\Delta q) \sqrt{\pi a} \phi(1, 3/2; -a)$$

Colocando

$$\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} \cdot x$$

e usando a relação entre a função ϕ e a função Erfi (vide Tricomi (52)), virá:

$$J_1 = -\sqrt{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^3} \exp \left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right) F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} \cdot x \right] \cdot \text{Erfi} \left(\frac{\gamma_{i,n}}{x} \right)$$

Calcularemos agora a integral J_2 . Para isto usaremos a série binomial e obteremos:

$$\sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\ell}}{\ell! \ell} (2 \gamma_{i,n})^{\ell} \left[\left(1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} \right)^{\ell} - \left(1 - \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} \right)^{\ell} \right] =$$

$$= 2 \sum_{n,q=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2q+n+1}}{n! (2q+n+1)(2q+1)!} \left(\frac{\beta \gamma_{i,n}}{2} \right)^{2q+n+1} \left(\frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{i,n}} \right)^{2q+1} \equiv R(\beta)$$

Derivando em relação a β teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial \beta} &= 2 \sum_{n,q=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2q+n+1}}{n! (2q+1)!} \left(\frac{\beta \Delta_{i,n}}{2} \right)^n \frac{1}{\beta} \left(\frac{\beta Q\Delta q}{4m} \right)^{2q+1} = \\ &= - \frac{2}{\beta} \exp \left(- \frac{\beta \Delta_{i,n}}{2} \right) \sinh \left(\frac{\beta Q\Delta q}{4m} \right) \end{aligned}$$

Integrando a expressão acima com a condição de $R(0) = 0$ teremos:

$$R = - 2 \int_0^{\beta} \frac{dz}{z} \exp \left(- \frac{\Delta_{i,n} z}{2} \right) \sinh \left(\frac{Q\Delta q z}{4m} \right)$$

Integrando em Q (vide Roberts e Kaufman (53)) teremos:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} Q \cdot dQ \cdot \exp \left(- \frac{\beta}{8m} Q^2 \right) \sinh \left(\frac{Q\Delta q z}{4m} \right) &= \\ &= \frac{\sqrt{2\pi m}}{\beta^{3/2}} \Delta q z \exp \left[\frac{(\Delta q z)^2}{\beta \cdot 8m} \right] \end{aligned}$$

Portanto:

$$\begin{aligned} J_2 &= - \frac{2 \sqrt{2\pi m}}{\beta^{3/2}} \int_0^{\beta} dz \exp \left(- \frac{\Delta_{i,n}}{2} z \right) \cdot \\ &\cdot \int_0^{\infty} \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)^2} F_{in}(\Delta q) \exp \left[- \frac{\beta(\Delta q)^2}{8m} \left(1 - \frac{z^2}{\beta^2} \right) \right] \end{aligned}$$

Colocando $\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} \cdot x$ e $z = \beta t$, teremos:

$$J_2 = -\sqrt{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^2} \exp(-x^2) \operatorname{Fin} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right].$$

$$\cdot \int_0^1 dt \exp(-2\gamma_{i,n} t + x^2 t^2)$$

Façamos agora a integral em t :

$$\int_0^1 dt \exp(-2\gamma_{i,n} t + x^2 t^2) =$$

$$= \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2}\right) \int_0^1 dt \exp\left(xt - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right)^2 =$$

$$= \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2}\right) \left\{ \int_0^{x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}} dz \exp(z^2) - \int_0^{\gamma_{i,n}/x} dz \exp(z^2) \right\}$$

Usando a definição da função Erfi (vide Jahnke, Emde e Losch (54)), teremos:

$$= \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2}\right) \left\{ \operatorname{Erfi}\left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \operatorname{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) \right\}$$

Portanto:

$$J_2 = -\sqrt{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^3} \operatorname{Fin} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \cdot \left\{ \operatorname{Erfi}\left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \operatorname{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) \right\}$$

Então:

$$J = 2m \pi^2 \exp(2\gamma_{i,n}) \left[-\sqrt{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^3} \exp\left(-\frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2\right) \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \operatorname{Fin} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \operatorname{Erfi}\left(\frac{\gamma_{i,n}}{x}\right) - \sqrt{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^3} \operatorname{Fin} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \right]$$

$$\cdot \exp \left(- \frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right) \left\{ \operatorname{Erfi} \left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x} \right) - \operatorname{Erfi} \left(\frac{\gamma_{i,n}}{x} \right) \right\}$$

$$J = - 2m \pi^{5/2} \exp(2 \gamma_{i,n}) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} \exp \left(- \frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right).$$

$$\cdot F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \operatorname{Erfi} \left(x - \frac{\gamma_{i,n}}{x} \right) \quad (\text{A.2})$$

Tomemos agora a expressão:

$$2 \pi i N \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{e^4}{\pi^2} \sum_n J$$

Usando a expressão (A.2) teremos:

$$2 \pi i \frac{Ne^4}{\pi} \left(\frac{\beta^3}{2m} \right)^{1/2} \sum_n S_{in}(\beta; \Delta_{i,n})$$

onde

$$S_{in}(\beta; \Delta_{i,n}) = \exp(2 \gamma_{i,n}) \int_0^\infty \frac{dx}{x^3} \exp \left(- \frac{\gamma_{i,n}^2}{x^2} - x^2 \right).$$

$$\cdot F_{in} \left[\left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x \right] \operatorname{Erfi} \left(\frac{\gamma_{i,n}}{x} - x \right)$$

A P E N D I C E II

SOMA DOS COEFICIENTES DE CLEBSH - GORDON

Inicialmente tomemos a equação (4.12):

$$F_{in}(\Delta q) = A_{if} \sum_{M_i} \sum_{M_f} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} \cdot$$

$$\cdot \left| \sum_a \delta_{i,n} - (\alpha_i J_i M_i | \sum_a \exp(i \Delta q z_a / \hbar) | \alpha_n J_n M_n) \right|^2$$

Tomando a expansão multipolar e retendo até o termo dipolar, teremos:

$$F_{in}(\Delta q) = \sum_{M_i} \sum_{M_f} A_{if} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} \cdot$$

$$\cdot \left| (\alpha_i J_i M_i | \sum_a (\Delta q z_a / \hbar) | \alpha_n J_n M_n) \right|^2$$

Sendo \sum_a e $z_a = d_z$, a componente \underline{z} do momento de dipolo do átomo, teremos:

$$F_{in}(\Delta q) = \frac{(\Delta q)^2}{\hbar^2 e^2} \sum_{M_i} \sum_{M_f} A_{if} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} \cdot$$

$$\cdot \left| (\alpha_i J_i M_i | d_z | \alpha_n J_n M_n) \right|^2$$

Aplicando o teorema de Wigner - Eckart (vide Rose (55)) ao elemento de matriz e tendo em vista que d_z se comporta como um tensor do tipo - T_1^0 - (vide Merzbacher (37)), teremos:

$$\left| (\alpha_i J_i M_i | d_z | \alpha_n J_n M_n) \right|^2 =$$

$$= C(J_n 1 J_i; M_n 0 M_i) C(J_n 1 J_i; M_n 0 M_i) | \langle \alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n \rangle |^2$$

Vamos agora fazer a seguinte soma:

$$\sum_{M_i} \sum_{M_f} \sum_{M_n} A_{if} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f} C(J_n 1 J_i; M_n 0 M_i) C(J_n 1 J_i; M_n 0 M_i) =$$

Sendo (vide Rose (55)):

$$\sum_{M_n} C(J_n 1 J_i; M_n 0 M_i) C(J_n 1 J_i; M_n 0 M_i) = 1, \text{ teremos:}$$

$$= \sum_{M_i} \sum_{M_f} A_{if} C_{M_i M_f} \delta_{M_i M_f}$$

Usando agora a forma de $C_{M_i M_f}$ dado no capítulo 3, virá:

$$= \sum_{M_i} \sum_{M_f} A_{if} C(J_f 1 J_i; M_f 0 M_i) C(J_i 1 J_f; M_i 0 M_i) \delta_{M_i M_f}$$

Calculamos inicialmente a soma:

$$\sum_{M_i} C(J_f 1 J_i; M_i 0 M_i) C(J_i 1 J_f; M_i 0 M_i)$$

Usando as propriedades dos coeficientes de Clebsh - Gordon dados no Rose (55), teremos:

$$= \sum_{M_i} (-1)^{J_f - M_i} \left(\frac{2J_i + 1}{3} \right)^{1/2} \cdot C(J_i J_f 1; M_i - M_i 0)$$

$$\cdot (-1)^{J_i - M_i} \left(\frac{2J_f + 1}{3} \right)^{1/2} \cdot C(J_f J_i 1; M_i - M_i 0) =$$

$$= \frac{[(2J_i + 1)(2J_f + 1)]^{1/2}}{3(-1)^{J_f + J_i}} \sum_{M_i} C(J_f J_i 1; M_i - M_i 0) .$$

$$. C(J_f J_i 1; M_i - M_i 0) = \frac{1}{A_{if}}$$

Portanto:

$$F_{in}(\Delta q) = \frac{(\Delta q)^2}{\hbar^2 e^2} |(\alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n)|^2$$

e a equação (4.13) torna-se:

$$2 \pi i \frac{4Ne^2}{h^2} \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} \sum_n |(\alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n)|^2 .$$

$$. \iint d^3 \bar{q} \, d^3 q \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \cdot \frac{1}{(\Delta q)^2} .$$

$$. \left[P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{i,n}}\right) + i \pi \delta\left(\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{i,n}\right) \right]$$

Então:

$$S_{\text{dipolo}}^{(2)} = - \frac{4Ne^2}{h^2} \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} .$$

$$. \sum_{n \neq i} |(\alpha_i J_i || d || \alpha_n J_n)|^2 S_{in}^{\text{dip}}(\beta; \Delta_{i,n}) +$$

$$- \sum_{n \neq f} |(\alpha_f J_f || d || \alpha_n J_n)|^2 S_{fn}^{\text{dip}}(\beta; \Delta_{f,n})$$

onde

$$S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n}) = \iint d^3\bar{q} \, d^3q \, \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) .$$

$$\cdot \frac{1}{(\Delta q)^2} P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{k,n}}\right)$$

A P Ê N D I C E IIIOBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n})$ E $W_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n})$ a) Função $S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n})$

Vamos partir da equação (4.21):

$$S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n}) = \iint d^3\bar{q}_l d^3q_l \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \cdot$$

$$\cdot \frac{1}{(\Delta q)^2} P\left(\frac{2m}{q^2 - \bar{q}^2 + 2m\Delta_{k,n}}\right)$$

Seguindo as mesmas transformações empregadas no Apêndice I, teremos:

$$S_{kn}^{dip}(\beta ; \Delta_{k,n}) = 2m \pi^2 \exp(2\gamma_{k,n})(J_1 + J_2)$$

onde

$$J_1 = \iint Q \cdot dQ \cdot \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)} \exp\left[-\frac{\beta}{8m} (Q^2 + (\Delta q)^2)\right] \cdot$$

$$\cdot \ln \frac{2m\Delta_{k,n} + Q\Delta q}{|2m\Delta_{k,n} - Q\Delta q|}$$

e

$$J_2 = \iint Q \cdot dQ \cdot \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)} \exp\left[-\frac{\beta}{8m} (Q^2 + (\Delta q)^2)\right] \cdot$$

$$\cdot \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{(-1)^\ell}{\ell! \ell} \left(\frac{\beta \Delta_{k,n}}{2}\right)^\ell \left[\left(1 + \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{k,n}}\right)^\ell - \left(1 - \frac{Q\Delta q}{2m\Delta_{k,n}}\right)^\ell \right]$$

Os cálculos de J_1 e J_2 serão feitos seguindo as mesmas transformações e artifícios empregados no Apêndice I. Assim:

$$J_1 = - \frac{8m\sqrt{\pi}}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)} \exp \left[- \frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 - \frac{\beta m (\Delta_{k,n})^2}{2(\Delta q)^2} \right] \cdot \operatorname{Erfi} \left[\left(\frac{\beta m}{2} \right)^{1/2} \frac{\Delta_{k,n}}{\Delta q} \right]$$

Colocando $\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta} \right)^{1/2} x$, teremos:

$$\begin{aligned} J_1 &= - \frac{8m\sqrt{\pi}}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} \exp \left(- \frac{\gamma_{k,n}^2}{x^2} - x^2 \right) \operatorname{Erfi} \left(\frac{\gamma_{k,n}}{x} \right) = \\ &= - \frac{8m\sqrt{\pi}}{\beta} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} \exp \left(- x^2 - \frac{\gamma_{k,n}^2}{x^2} \right) \operatorname{Erfi} (x) \equiv \\ &\equiv - \frac{8m\sqrt{\pi}}{\beta} A(\beta; \Delta_{k,n}) \end{aligned}$$

$$J_2 = - \frac{2\sqrt{2\pi m}}{\beta^{3/2}} \int_0^{\infty} dz \exp \left(- \frac{\Delta_{k,n}}{2} z \right) \int_0^{\infty} d(\Delta q) \cdot \exp \left[- \frac{\beta (\Delta q)^2}{8m} \left(1 - \frac{z^2}{\beta^2} \right) \right]$$

A integração em Δq dá (vide Gradshteyn e Ryzhik (50)):

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} d(\Delta q) \exp \left[- \frac{\beta}{8m} \left(1 - \frac{z^2}{\beta^2} \right) (\Delta q)^2 \right] &= \\ &= \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{z^2}{\beta^2} \right)^{-1/2} \end{aligned}$$

Então:

$$J_2 = - \frac{4\pi m}{\beta^2} \int_0^\beta dz \exp\left(-\frac{\Delta_{k,n}}{2} z\right) \left(1 - \frac{z^2}{\beta^2}\right)^{-1/2}$$

Fazendo $z = \beta t$, teremos:

$$J_2 = - \frac{4\pi m}{\beta} \int_0^1 dt \exp(-2\gamma_{k,n} t) (1 - t^2)^{-1/2}$$

A integração em t dá (vide Gradshteyn e Ryzik (50)):

$$J_2 = - \frac{2\pi^2 m}{\beta} \left[I_0(2\gamma_{k,n}) - IL_0(2\gamma_{k,n}) \right]$$

onde $I_0(2\gamma_{k,n})$ e $IL_0(2\gamma_{k,n})$ são as funções de Bessel e de Struve modificadas (vide Roberts e Kaufman (53)), respectivamente.

Portanto:

$$S_{kn}^{dip}(\beta; \Delta_{k,n}) = 2m\pi^2 \exp(2\gamma_{k,n}) \cdot$$

$$\cdot \left\{ - \frac{8m\sqrt{\pi}}{\beta} A(\beta; \Delta_{k,n}) - \frac{2\pi^2 m}{\beta} \left[I_0(2\gamma_{k,n}) - IL_0(2\gamma_{k,n}) \right] \right\} =$$

$$= - \frac{16m^2 \pi^{5/2}}{\beta} \exp(2\gamma_{k,n}) \cdot$$

$$\cdot \left\{ A(\beta; \Delta_{k,n}) + \frac{\pi^{3/2}}{4} \left[I_0(2\gamma_{k,n}) - IL_0(2\gamma_{k,n}) \right] \right\}$$

Sendo

$$\frac{4Ne^2}{h^2} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{16m^2 \pi^{5/2}}{\beta} = \frac{4Ne^2}{\pi \hbar^2} (2\beta m)^{1/2}$$

então a equação (4.22) é facilmente obtida.

b) Função $W_{kn}^{dip}(\beta; \Delta_{k,n})$

Vamos partir da equação (4.24):

$$W_{kn}^{dip}(\beta; \Delta_{k,n}) = \iint d^3\bar{q} \, d^3q \exp\left(-\frac{\beta q^2}{2m}\right) \cdot \frac{1}{(\Delta q)^2} \cdot \pi \delta\left(\left(\frac{q^2 - \bar{q}^2}{2m}\right) + \Delta_{k,n}\right)$$

Seguindo as mesmas transformações empregadas no Apêndice I, teremos:

$$W_{kn}^{dip}(\beta; \Delta_{k,n}) = \frac{8\pi^3 m^2}{\beta} \exp\left(\frac{\beta \Delta_{k,n}}{2}\right) \cdot$$

$$\cdot \int_0^\infty \frac{d(\Delta q)}{(\Delta q)} \exp\left[-\frac{\beta}{8m} (\Delta q)^2 - \frac{\beta m \Delta_{k,n}^2}{2(\Delta q)^2}\right]$$

Colocando $\Delta q = \left(\frac{8m}{\beta}\right)^{1/2} x$, teremos:

$$W_{kn}^{dip}(\beta; \Delta_{k,n}) = \frac{8\pi^3 m^2}{\beta} \exp(2\gamma_{k,n}) \cdot$$

$$\cdot \int_0^\infty \frac{dx}{x} \exp\left(-\frac{\gamma_{k,n}^2}{x^2} - x^2\right)$$

Fazendo $x^2 = t$, a integração em t dá (vide Gradshteyn e Ryzik (50)):

$$W_{kn}^{dip}(\beta; \Delta_{k,n}) = \frac{8\pi^3 m^2}{\beta} \exp(2\gamma_{k,n}) K_0(2\gamma_{k,n})$$

Sendo

$$\frac{4Ne^2}{h^2} \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \frac{8\pi^3 m^2}{\beta} = 2 \frac{Ne^2}{h^2} \left(\frac{2\beta m}{\pi} \right)^{1/2}$$

então a equação (4.25) é facilmente obtida.

A P E N D I C E IVCÁLCULO NUMÉRICO DA FUNÇÃO $A(\beta; \Delta_{k,n})$

Conforme vimos no Apêndice III, a função $A(\beta; \Delta_{k,n})$ tem a seguinte representação:

$$A(\beta; \Delta_{k,n}) = \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} \exp\left(-x^2 - \frac{\gamma_{k,n}^2}{x^2}\right) \operatorname{Erfi}(x)$$

Como esta integral não pode ser feita exatamente, fizemos a mesma numericamente, usando $\gamma_{k,n}$ como parâmetro.

Vejamos inicialmente qual foi o "range" do parâmetro. Como

$$\gamma_{k,n} = \frac{\beta \Delta_{k,n}}{4}, \quad \beta = \frac{1}{K_B T}, \quad \text{então:}$$

$$a) \quad \gamma_{\max} = \frac{\Delta_{\max}}{4K_B T_{\min}}$$

Tomando

$$\Delta_{\max} = 10^{-11} \text{ ergs (região óptica)}$$

$$T_{\min} = 10^3 \cdot K$$

então

$$\gamma_{\max} \approx 10^2$$

$$b) \quad \gamma_{\min} = \frac{\Delta_{\min}}{4K_B T_{\max}}$$

Tomando

$$\Delta_{\min} = 10^{-13} \text{ ergs (região de micro-onda)}$$

$$T_{\max} = 10^4 \cdot K$$

então

$$\gamma_{\min} \cong 10^{-1}$$

Tomamos o seguinte "range":

$$\gamma_{k,n}^2 = 10^4, 10^3, 10^2, 10, 1, 10^{-1}, 10^{-2}$$

A função $A(\beta; \Delta_{k,n})$ foi usada em outra forma onde a função Erfi(x) foi substituída por sua representação em série (vide Tricomi (52)). Então:

$$A(\beta; \Delta_{k,n}) = \int_0^{\infty} dx \exp\left(-\frac{\gamma_{k,n}^2}{x^2} - x^2\right) \sum_0^{\infty} \frac{x^{2n}}{n! (2n+1)}$$

Esta integral foi calculada numericamente usando a Regra de Simpson, cujo programa computacional foi basicamente o apresentado por McCormick e Salvador (56) com ligeira modificação e os cálculos do programa foram feitos no computador IBM/360/44 do SEMA da Universidade de São Paulo. Seus resultados estão indicados na tabela abaixo:

$\gamma_{k,n}^2$	10^4	10^3	10^2	10
A	0	0.3022393E-27	0.1826875E-08	0.2239818E-01
$\gamma_{k,n}^2$		1	10^{-1}	10^{-2}
A		0.3227858E00	0.7918079E00	0.1061614E01

A P Ê N D I C E V

COMPARAÇÃO ENTRE O DESLOCAMENTO OBTIDO POR BETHE E O DESTE

TRABALHO

O deslocamento obtido por Bethe (vide Margenau e Lewis (57)) é dado por:

$$\delta_i = \frac{hNv_\lambda \sigma_\lambda}{3\pi} \sum_{n \neq i} \frac{|r_{ni}|^2}{a_0^2}$$

onde

N = densidade de eletrons , v_λ = velocidade do eletron,

$$\sigma_\lambda = \pi \left(\frac{h}{mv_\lambda} \right)^2, \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

Tomando para a velocidade do eletron o valor:

$$v_\lambda = \left(\frac{8}{\beta\pi m} \right)^{1/2}, \quad \text{teremos:}$$

$$\delta_i = \frac{2\pi^2 N \hbar^2}{3m^2 \left(\frac{8}{\beta\pi m} \right)^{1/2}} \cdot \frac{m^2 e^4}{\hbar^4} \sum_{n \neq i} |r_{ni}|^2$$

$$= \frac{Ne^2 \pi^{5/2}}{6h^2} (2\beta m)^{1/2} \sum_{n \neq i} |d_{ni}|^2$$

A relação entre os coeficientes das expressões de δ_i e de $S_{\text{dipolo}}^{(2)}$ dado pela expressão (4.22) é: $\pi^2/6$.

Vejamos agora a ordem de grandeza da função que multiplica o elemento de matriz reduzido do momento de dipolo na expressão (4.22).

A função que multiplica o elemento de matriz na expressão (4.22) é dada por:

$$f(\beta ; \Delta_{k,n}) = \exp (2 \gamma_{k,n}) \left\{ A(\beta ; \Delta_{k,n}) + \frac{\pi^{3/2}}{4} \left[I_0(2 \gamma_{k,n}) - 1L_0(2 \gamma_{k,n}) \right] \right\}$$

Usando o resultado do Apêndice IV e os valores tabelados da função entre colchetes obtidos no Handbook of Mathematical Functions (58), teremos a seguinte tabela de valores numéricos para a função f :

γ	0.1	0.316	1.0	3.16
f	2.7965	3.3688	5.9045	68.140

REFERÊNCIAS

- (1) A. Unsöld - Physik der Sternatmosphären - Springer-Verlag, Berlin, 1955.
- (2) H. Holtsmark - Ann. Physik 58, 577 (1919).
- (3) H. Margenau - Phys. Rev. 40, 387 (1932); 43, 129 (1933); 44, 931 (1933); 48, 755 (1935); 82, 156 (1951).
- (4) M. Kulp - Z. Physik 79, 495 (1932); 87, 245 (1933).
- (5) H. Kuhn - Phil. Mag. 18, 987 (1934).
- (6) H. Kuhn and F. London - Phil. Mag. 18, 983 (1934).
- (7) M. Baranger - Phys. Rev. 111, 494 (1958).
- (8) H.R. Griem, A. Kolb and K.Y. Shen - Phys. Rev. 116, 4 (1959).
- (9) H.R. Griem, M. Baranger, A.C. Kolb and G. Oertel - Phys. Rev. 125, 177 (1962).
- (10) A. Di Giacomo - N. Cim. 34, 473 (1964).
- (11) M. Cattani - Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo (1968).
- (12) M. Cattani - An. Acad. Bras. Cienc. 42(2), 169 (1970).
- (13) M. Cattani - Lett. Nuovo Cimento 4, 421 (1970).
- (14) C.H. Townes and A.L. Schawlow - "Microwave Spectroscopy", McGraw Hill Book Company, Inc. (1955).
- (15) C.R. Cowley - "The Theory of Stellar Spectra", Gordon and Breach Science Publishers (1970).
- (16) W. Heitler - "Quantum Theory of Radiation", Oxford University Press (1954).
- (17) R. Karplus and J. Schwinger - Phys. Rev. 73, 1020 (1948).
- (18) H.A. Lorentz - Proc. Acad. Sci. Amsterdam 8, 591 (1906).
- (19) P. Debye - "Polar Molecules", Dover (1945).
- (20) J.H. Van Vleck and V.F. Weisskopf - Rev. Mod. Phys. 17, 227 (1945).

- (21) J.J. Sakurai - "Advanced Quantum Mechanics", Addison Wesley (1967).
- (22) S. Ch'en and Takeo - Rev. Mod. Phys. 29, 20 (1957).
- (23) B. Bleaney and H.N. Loubser - Nature 161, 522 L.
- (24) V. Weisskopf - Physik Z. 34, 1 (1933).
- (25) H.M. Foley - Phys. Rev. 69, 616 (1946).
- (26) E. Lindholm - Arkiv Mat. Astron. Fys. 28B, 1 (1942).
- (27) W. Lenz - Physik Z. 80, 423 (1933).
- (28) M. Mizushima - Phys. Rev. 74, 705 (1946).
- (29) C. Reinsberg - Physik Z. 111, 95 (1938).
- (30) P.W. Anderson - Phys. Rev. 76, 647 (1949).
- (31) S. Bloom and H. Margenau - Phys. Rev. 90, 791 (1953).
- (32) H.S. Massey and E.H.S. Burhop - "Electronic and Ionic Impact Phenomena", Oxford Clarendon Press (1952).
- (33) C.J. Tsao and B. Curnutte - J. Quant. Spect. Rad. Transfer 2, 41 (1962).
- (34) A.C. Kolb and H.R. Griem - Phys. Rev. 111, 514 (1958).
- (35) U. Fano - Phys. Rev. 131, 259 (1963).
- (36) M. Cattani - An. Acad. Bras. Cienc. 40, 267 (1968).
- (37) E. Merzbacher - "Quantum Mechanics", John Wiley (1961).
- (38) A.S. Davydov - "Quantum Mechanics", Addison Wesley (1968).
- (39) M. Lewis - Phys. Rev. 121, 501 (1961).
- (40) H.R. Griem - Astrophys. J. 136, 422 (1962).
- (41) B. Kivel - Phys. Rev. 98, 1055 (1955).
- (42) L.A. Vainshtein and A.V. Vinogradov - J. Phys. B, 3, 1090 (1970).
- (43) A. Di Giacomo - N. Cim. 44B, 140 (1966).
- (44) B.L. Moiseiwitsch and T.S. O'Brien - J. Phys. B, 3, 191 (1970).
- (45) A.R. Holt and B.L. Moiseiwitsch - J. Phys. B, 1, 36 (1968).
- (46) A.R. Holt - J. Phys. B, 2, 1202 (1969).

- (47) B.L. Moiseiwitsch and S.J. Smith - Rev. Mod. Phys. 40, 238 (1968).
- (48) L. Landau et E. Lifchitz - "Mécānique Quantique", Editions Mir (1966).
- (49) H. Bethe - "Handbuch der Physik", 24, 273 (1933), Springer-Verlag, Berlin.
- (50) I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzik - "Table of Integrals, Series and Products", Academic Press (1965).
- (51) L.J. Slater - "Confluent Hypergeometric Functions", Cambridge University Press (1960).
- (52) F.G. Tricomi - "Funzioni Ipergeometriche Confluenti", Edizioni Cremonese, Roma (1954).
- (53) G.E. Roberts and H. Kaufman - "Table of Laplace Transforms", W. B. Saunders Company (1966).
- (54) Jahnke, Emde and Losch - "Table of Higher Functions", McGraw Hill (1960).
- (55) M.E. Rose - "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley (1957).
- (56) J.M. McCormick and M.G. Salvadori - "Numerical Methods in Fortran", Prentice Hall (1964).
- (57) H. Margenau and M. Lewis - Rev. Mod. Phys. 31, 569 (1959).
- (58) M. Abramowitz and I.A. Segun - "Handbook of Mathematical Functions", Dover (1969).