

WANDA VALLE MARCONDES MACHADO

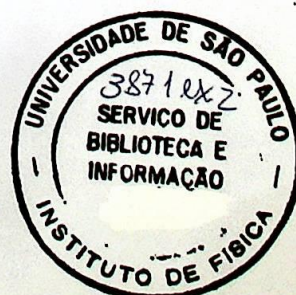
N.T. 222

CORREÇÕES RELATIVÍSTICAS NO MÉTODO DO
ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

Tese apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre.



DEZEMBRO
1974



Teria sido impossível efetuar esta tese sem a ajuda sentimental dada por Marcello Marcondes, a orientação de Luiz Guimarães Ferreira e a composição de Dayse Duarte Calió.

Í N D I C E

INTRODUÇÃO	1
ESPALHAMENTO MÚLTIPLO	2
REPRESENTAÇÃO DE FOLDY WOUTHUYSEN	9
CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE ONDA PARA PROBLEMAS PERTURBATIVOS	16
RESUMO E CONCLUSÃO	24
BIBLIOGRAFIA	25

A B S T R A C T

In this work we generalize Johnson's method for the calculation of molecular energy levels to include the relativistic corrections in the framework of the Foldy-Wouthuysen approximation. The introduction of the corrections is made by means of a variational principle for non-continuous trial functions. The method here developed has some advantages when the molecule has not only heavy atoms, where relativistic corrections are important, but also light atoms where such corrections are negligible.

Neste trabalho generalizamos o método de Johnson para o cálculo dos níveis de energia moleculares a fim de incluir correções relativísticas usando o esquema de aproximação de Foldy-Wouthuysen. A introdução das correções é efetuada através de um princípio variacional para funções descontínuas. O método aqui desenvolvido, possui grandes vantagens quando a molécula é composta, não somente por átomos pesados, onde as correções relativísticas são importantes, como também por átomos leves, onde tais correções são desprezíveis.

I N T R O D U Ç Ã O

O método de espalhamento múltiplo, na formulação de Johnson⁽¹⁾, se mostra muito eficiente no cálculo dos estados eletrônicos de moléculas poliatômicas. Nesta formulação, as soluções são determinadas a partir de um potencial de Hartree-Fock esfericamente simétrico. Cálculos mais realísticos que, por exemplo, considerassem potenciais não esféricos ou efeitos relativísticos, deveriam ser resolvidos por métodos perturbativos que, no caso, seriam de grande complexidade.

O nosso trabalho visa o tratamento de problemas que incluam correções relativísticas. Para isso, aplicaremos o método do espalhamento múltiplo a partir do princípio variacional para funções tentativas descontínuas, e reobteremos as equações seculares para os níveis de energia de um elétron em uma molécula.

Esta abordagem ao problema é muito mais simples que a por métodos perturbativos, pois, a presença da perturbação aparece já incluída na própria equação secular. Utilizamos a representação de Foldy-Wouthuysen^(2,3) para a hamiltoniana, na qual os termos de massa e spin-órbita são anexados como perturbação à hamiltoniana não relativística.

ESPALHAMENTO MÚLTIPLO

A técnica do espalhamento múltiplo foi inicialmente formulada para a determinação das bandas de energia em um sólido⁽⁴⁻⁷⁾. Posteriormente, Johnson⁽¹⁾ modificou o método, afim de ser aplicado ao cálculo dos estados eletrônicos de moléculas poliatômicas.

Para obter a função de onda, o espaço molecular é decomposto em um conjunto de esferas pequenas centradas nas posições atômicas, sem região suporte comum, e estas envolvidas por uma esfera grande de raio b_0 . As esferas são todas imaginárias e não estão necessariamente relacionadas com os raios das densidades atômicas.

As funções de onda, soluções de problemas esfericamente simétricos, são inicialmente determinadas nas regiões internas às pequenas esferas de raio b_p (região que denotaremos região I) e na região externa à esfera envoltória (região III). Na camada intersticial (região II) a solução é calculada através de uma superposição de ondas espalhadas pelas várias esferas.

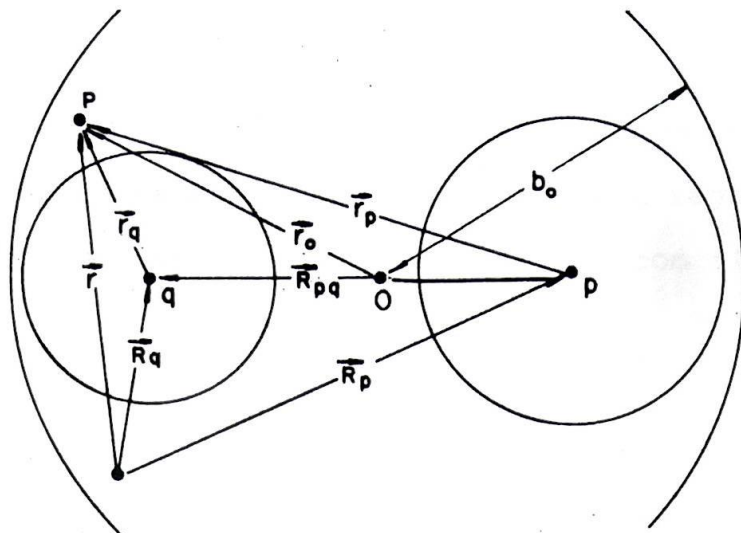
O potencial na região I é tomado como sendo o de Hartree-Fock esfericamente simétrico. Este potencial incluirá, não somente a contribuição do átomo p , mas também as médias esféricas das contribuições dos outros átomos sobre p . Na região III o potencial é a média esférica em torno do centro da molécula e à região intersticial é atribuído um potencial constante V_2 , representado pelo potencial médio dentro do volume II.

Adotaremos a seguinte notação para as coordenadas:

\vec{r}_0 e \vec{r}_q são os vetores de posição com origem, respectivamente, no centro da esfera externa (0) e no da esfera (q).

\vec{R}_p e \vec{r} são os vetores de posição do centro das esferas pequenas e de um ponto P , com relação a um sistema qualquer.

Com o fracionamento do espaço molecular as funções de onda são expressas, nas regiões I e III, em termos das funções esfe



ricamente simétricas

$$\text{em I} \quad \psi_I = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^P u_{\ell\epsilon}^P(r_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (1)$$

$$\text{em III} \quad \psi_{III} = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^O u_{\ell\epsilon}^O(r_0) Y_{\lambda}(\hat{r}_0) \quad (2)$$

onde $u_{\ell\epsilon}^P$ e $u_{\ell\epsilon}^O$ são as soluções da equação de Schrödinger radial, para momento angular ℓ e energia ϵ . $u_{\ell\epsilon}^P(r_p)$ deverá ser regular na origem e $u_{\ell\epsilon}^O(r_0)$ regular no infinito; \hat{r} é um versor e λ representará o par (ℓ, m) .

Para a região II buscaremos soluções ψ_{II} , superposição de funções espalhadas pelas diferentes esferas

$$\psi_{II} = \sum_{p=0,1}^N \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\ell}^p(kr_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (3)$$

onde cada $f_{\ell}^p(kr_p)$ é combinação linear de função de Bessel esférica.

A utilização do teorema de Green permite escrever a função espalhada $\psi_{II}(\vec{r})$ na forma integral (8)

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \int_{\Sigma} ds' \hat{n}' \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \nabla' \psi(\vec{r}') - \psi(\vec{r}') \nabla' G(\vec{r}, \vec{r}') \right] \quad (4)$$

onde $G(\vec{r}, \vec{r}')$ é a função de Green solução de

$$(\nabla^2 + k^2) G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

para um domínio esférico e dada por

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\cos k |\vec{r} - \vec{r}'|}{4\pi |r - r'|} \quad (5)$$

∇' é o gradiente com relação à coordenada \vec{r}' e \hat{n}' a normal externa à superfície desconexa Σ que delimita a região II. A função de Green pode também ser expandida em funções com simetria esférica

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\lambda} g_{\lambda}(r, r') Y_{\lambda}^*(\hat{r}) Y_{\lambda}(\hat{r}') \quad (6)$$

A dependência radial deverá satisfazer às condições de contorno na origem e de onda emergente no infinito⁽⁹⁾

$$g_{\lambda}(r, r') = -k j_{\lambda}(kr_{<}) n_{\lambda}(kr_{>}) \quad (7)$$

sendo $j_{\lambda}(kr)$ e $n_{\lambda}(kr)$ as funções de Bessel e de Neumann esféricas. Com isto a função de Green do problema fica

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -k \sum_{\lambda} j_{\lambda}(kr_{<}) n_{\lambda}(kr_{>}) Y_{\lambda}(\hat{r}) Y_{\lambda}^*(\hat{r}') \quad (8)$$

Estudemos, separadamente, a contribuição em (4) da esfera externa 0 e, posteriormente, das esferas p. No primeiro caso devemos tomar $r_{>} = r'$ e $r_{<} = r$. Sobre a esfera b_0 temos

$$-k b_0^2 \sum_{\lambda \lambda'} C_{\lambda \lambda'}^0 j_{\lambda}(kr_0) Y_{\lambda}(\hat{r}_0) \int d\Omega' Y_{\lambda'}^*(\hat{r}') Y_{\lambda}(\hat{r}') \cdot \left\{ u_{\lambda', \epsilon}^0(b_0) \frac{\partial}{\partial b_0} n_{\lambda}(kb_0) - n_{\lambda}(kb_0) \frac{\partial}{\partial b_0} u_{\lambda', \epsilon}^0(b_0) \right\} \quad (9)$$

ou ainda

$$\sum_{\lambda} A_{\lambda}^0 j_{\lambda}(kr_0) Y_{\lambda}(\hat{r}_0) \quad (10)$$

sendo que a relação entre os coeficientes A_{λ}^0 e C_{λ}^0 é:

$$A_{\lambda}^0 = kb_0^2 \left[n_{\lambda}(kb_0), u_{\lambda}^0(b_0) \right] C_{\lambda}^0 \quad (11)$$

o colchete $\left[n_{\lambda}(kb_0), u_{\lambda}^0(b_0) \right]$ representando o Wronskiano de $n_{\lambda}(kb_0)$ com $u_{\lambda}^0(b_0)$.

De maneira análoga, podemos calcular a contribuição das esferas p para o que tomamos em (8) $r_{>} = r$ e $r_{<} = r'$.

A função na região II será, em termos das coordenadas r_p centradas nas pequenas esferas, a superposição

$$\psi_{II} = \sum_{p=0}^N \sum_{\lambda} A_{\lambda}^p f_{\lambda}^p(kr_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p) \quad (12)$$

com

$$f_{\lambda}(kr_p) = \begin{cases} j_{\lambda}(kr_p) & \text{se } p = 0 \\ n_{\lambda}(kr_p) & \text{se } p \neq 0 \end{cases} \quad (13)$$

e os coeficientes $A_{\ell m}^p$ satisfazendo a

$$A_{\lambda}^0 = k b_0^2 \left[n_{\lambda}(kb_0), u_{\lambda}^0(b_0) \right] C_{\lambda}^0 \quad \text{se } p = 0 \quad (14a)$$

$$A_{\lambda}^p = k b_p^2 \left[u_{\lambda}^p(b_p), j_{\lambda}(kb_p) \right] C_{\lambda}^p \quad \text{se } p \neq 0 \quad (14b)$$

Interessa-nos determinar o desenvolvimento da função de onda na região II em termos de um ponto único. A translação das funções será feita pela aplicação do operador de translação na forma

$$e^{-\vec{r} \cdot \nabla_R} = e^{-ik\vec{r} \frac{\nabla_R}{ik}} = \sum_{\lambda} 4\pi (-i)^{\lambda} J_{\lambda}(kr | \frac{-\nabla_R^2}{k^2}) Y_{\lambda}^*(\hat{r}) Y_{\lambda}(\frac{\nabla_R}{ik}) \quad (15)$$

Para a obtenção deste desenvolvimento tomaremos, inicialmente, o desenvolvimento de uma onda plana $e^{i(\vec{u} \cdot \vec{v})}$ em harmônicos esféricos

$$e^{i\vec{u} \cdot \vec{v}} = 4\pi \sum_{\lambda} i^{\lambda} j_{\lambda}(uv) Y_{\lambda}^*(\hat{u}) Y_{\lambda}(\hat{v}) \quad (16)$$

ou ainda, em termos do vetor \vec{v}

$$e^{i\vec{u} \cdot \vec{v}} = 4\pi \sum_{\lambda} i^{\lambda} \frac{j_{\lambda}(uv)}{v^{\lambda}} Y_{\lambda}^*(\hat{u}) Y_{\lambda}(\hat{v}) \quad (17)$$

Como

$$\frac{j_{\lambda}(uv)}{v^{\lambda}} = \frac{2^{\lambda}(uv)^{\lambda}}{v^{\lambda}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\lambda + n)!}{n! (2\lambda + 2n + 1)!} (uv)^{2n} \quad (18)$$

vemos que aparecem somente potências pares de v . Substituindo \vec{u} por $k\vec{r}$ e \vec{v} por $\frac{\nabla_R}{ik}$ a equação (18) dará o desenvolvimento do operador $J_{\lambda}(kr | -\frac{\nabla_R^2}{k^2})$

$$J_\ell(kr | \frac{-\nabla_R^2}{k^2}) = 2^\ell (kr)^\ell \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (\ell + n)!}{n! (2\ell + 2n + 1)!} (kr)^{2n} (\frac{-\nabla_R^2}{k^2})^n \quad (18a)$$

Como $j_\ell(kr)$ e $n_\ell(kr)$ são soluções de

$$(-\nabla^2 + k^2) f_\ell(kr) = 0 \quad (19)$$

concluimos que o operador $-\nabla^2/k^2$, quando aplicado a tais funções, se comporta como operador identidade e, portanto, o operador $J_\ell(k\vec{r} | -\nabla_R^2/k^2)$, quando aplicado às mesmas funções, pode ser substituído por

$$J_\ell(k\vec{r} | -\nabla_R^2/k^2) \equiv J_\ell(k\vec{r} | 1) = j_\ell(kr) \quad (20)$$

ou

$$e^{-\vec{r} \cdot \nabla_R} = 4\pi \sum_{\lambda} (-i)^\ell j_\ell(kr) Y_\lambda^*(\hat{r}) Y_\lambda(\frac{\nabla_R}{ik}) \quad (21)$$

Após estas considerações e lembrando que as translações de $n_\ell(R)$ devem se restringir a

$$e^{-\vec{r} \cdot \nabla_R} n_\ell(R) = n_\ell(|\vec{R} - \vec{r}|)$$

com $r < R$ por causa da descontinuidade de $n_\ell(r)$ na origem, podemos expressar $n_\ell(kR) Y_\ell(\hat{R})$ em termos de $n_\ell(kR)$. Para este fim, iremos comparar com os desenvolvimentos de $n_\ell(k|\vec{R} - \vec{r}|)$

$$n_\ell(k|\vec{R} - \vec{r}|) = \frac{\cos k|\vec{R} - \vec{r}|}{-k|\vec{R} - \vec{r}|} = 4\pi \sum_{\lambda} j_\ell(kr) n_\ell(kR) Y_\lambda^*(\hat{r}) Y_\lambda(\hat{R}) \quad (22)$$

provenientes das representações (5) e (8) para a função de Green do problema. Como

$$n_\ell(k|\vec{R} - \vec{r}|) = e^{-\vec{r} \cdot \nabla_R} n_\ell(kR) = 4\pi \sum_{\lambda} (-i)^\ell j_\ell(kr) Y_\lambda^*(\hat{r}) Y_\lambda(\frac{\nabla_R}{ik}) n_\ell(kR) \quad (23)$$

podemos concluir que

$$n_\ell(kR) Y_\lambda(R) = (-i)^\ell Y_\lambda(\frac{\nabla_R}{ik}) n_\ell(kR) \quad (24)$$

Transladando, agora, de \vec{r} , a expressão acima temos

$$n_{\ell} (k | \vec{R} + \vec{r} |) Y_{\lambda} (\widehat{R + r}) =$$

$$= 4\pi (-i)^{\ell} \sum_{\lambda'} i^{\ell'} j_{\ell'}(kR) Y_{\lambda'}(\hat{r}) Y_{\lambda'}^* \left(\frac{\nabla_R}{ik} \right) Y_{\lambda} \left(\frac{\nabla_R}{ik} \right) n_0(kR) \quad (25)$$

que poderá ser simplificada pela utilização da integral de Gaunt (10)

$$I_L(\ell'm' | \ell m) = \int d\Omega Y_{\ell'm'}^*(\hat{u}) Y_{\ell m}(\hat{u}) Y_{L,m'-m}(\hat{u}) \quad (26)$$

(para $|\ell-\ell'| < L < |\ell+\ell'|$, $\ell+\ell' - L$ par) e da ortogonalidade dos harmônicos esféricos

$$\left(\frac{ik}{\nabla_R} \right)^{\ell+\ell'} Y_{\ell'm'}^* \left(\frac{\nabla_R}{ik} \right) Y_{\ell m} \left(\frac{\nabla_R}{ik} \right) = \sum_L I_L(\ell'm' | \ell m) Y_{L,m'-m}^* \left(\frac{\nabla_R}{ik} \right) \left(\frac{ik}{\nabla_R} \right)^L$$

permitindo escrever

$$n_{\ell}(kr_p) Y_{\lambda}(\hat{r}_p) = \sum_{\lambda'q} j_{\ell'}(kr_q) Y_{\lambda'}(\hat{r}_q) G_{\lambda'\lambda}^{qp} \quad (27)$$

onde $\vec{r}_p = \vec{r}_q + \vec{R}_{pq}$ e

$$G_{\lambda'\lambda}^{qp} = 4\pi \sum_L i^{\ell'+L-\ell} I_L(\ell'm' | \ell m) Y_{L,m'-m}^*(\hat{R}_{pq}) n_L(kR_{pq}) \quad (28)$$

Em (28) foi utilizado o fato do operador $(-\nabla_R^2/k^2)^n$ (n inteiro) agir em n_0 como a identidade, ou seja,

$$\left(-\nabla_R^2/k^2 \right)^{\frac{\ell+\ell'-L}{2}} \equiv 1$$

quando $\ell+\ell'-L$ é par e o operador é aplicado sobre $n_0(kR)$.

Em $G_{\lambda'\lambda}^{qp}$ devemos excluir q coincidindo com 0, mas podemos incluir p coincidindo com 0, desde que se faça a substituição $n_L(kr)$ por $j_L(kr)$.

O resultado geral pode ser assim resumido

$$\psi_{II} = \sum_{\lambda} A_{\lambda}^q n_{\ell}(kr_q) Y_{\lambda}(\hat{r}_q) +$$

$$+ \sum_{\substack{p=0 \\ p \neq q; \lambda}} \left[\sum_{\lambda} A_{\lambda}^q, G_{\lambda\lambda}^{qp} \right] j_{\ell}(kr_q) Y_{\lambda}(\hat{r}_q) \quad (29)$$

As expressões (1) e (29) resolvem a equação de Schrödinger, respecti-

vamente, dentro das pequenas esferas "atômicas" e na região intersticial. Foi feita a imposição de que a função seja contínua na região de separação, com o que deduzimos as relações (14a) e (14b) entre os coeficientes do desenvolvimento em cada uma das regiões. Além disso, a imposição de continuidade da derivada normal na superfície de separação Σ permite a determinação dos A_λ , a partir das equações seculares

$$A_\lambda^q \frac{n_\ell(kb_q) L_\ell(\epsilon) - kb_q^2 n'_\ell(kb_q)}{j_\ell(kb_q) L_\ell(\epsilon) - kb_q^2 j'_\ell(kb_q)} + \sum_{\substack{\lambda' \\ p \neq q}} G_{\lambda\lambda'}^{qp} A_{\lambda'}^p = 0 \quad (30)$$

$$A_\lambda^o \frac{j_\ell(kb_o) L_\ell(\epsilon) - kb_o^2 j'_\ell(kb_o)}{n_\ell(kb_o) L_\ell(\epsilon) - kb_o^2 n'_\ell(kb_o)} + \sum_{\substack{\lambda' \\ p \neq o}} G_{\lambda\lambda'}^{op} A_{\lambda'}^p = 0 \quad (31)$$

Provaremos, mais adiante, que o método de Johnson é variacional, ou seja, (30) e (31) podem ser obtidas a partir de um princípio variacional para funções tentativas descontínuas. Esta observação nos permite determinar os coeficientes da expansão de funções de onda em casos mais gerais, em que o potencial se desvia do considerado por Johnson, sendo que os desvios ou perturbações estarão incluídos então na própria equação secular.

REPRESENTAÇÃO DE FOLDY WOUTHUYSEN

A hamiltoniana de Dirac para um eletrôn, na ausência de campo, pode ser obtida por meio de consideração de invariância por translação dando (2-3)

$$H = \vec{\alpha} \cdot \vec{p}c + \beta mc^2 \quad (1)$$

sendo \vec{p} o operador momento, $\vec{\alpha} = (\alpha_x \alpha_y \alpha_z)$ e β quatro operadores hermitianos, que agem somente na variável spin, obedecendo a

$$\begin{aligned} (\alpha^k)^2 &= 1 & \alpha^k \alpha^l + \alpha^l \alpha^k &= 0 & k \neq l \\ \beta^2 &= 1 & \alpha^k \beta + \beta \alpha^k &= 0 & k = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (2)$$

Podemos expressar (1) em termos de operadores de $E^{(S)}$, espaço dos spins 1/2,

$$H = \rho_1 c (\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) + \rho_3 m \quad (3)$$

onde foram introduzidos os operadores

$$\begin{aligned} i\vec{\sigma} &= \frac{1}{2} [\vec{\alpha} \times \vec{\alpha}] & \rho_1 &= \sigma_z \alpha_z = -i \alpha_x \alpha_y \alpha_z \\ \rho_2 &= i \rho_1 \rho_3 = -\beta \alpha_x \alpha_y \alpha_z & \rho_3 &= \beta \end{aligned}$$

O espaço $E^{(S)}$ é quadridimensional, sendo que σ está relacionado com o spin e ρ com o sinal de energia. O estado do eletrôn será representado pela função ψ de quatro componentes. A representação na qual $\vec{\sigma}$ e $\vec{\rho}$ são as matrizes de Pauli é chamada representação de Dirac.

A partir de (1) ou (3) vemos que

$$H^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

e, portanto, os dois únicos valores próprios de H são

$$E = \pm E_p = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \quad (5)$$

sendo, cada um deles, duplamente degenerado.

As autofunções simultâneas de H e $\vec{\sigma} \cdot \vec{p} / 2p$ (componen-

te do spin na direção \vec{p}) possuem os autovalores $(E_p, + 1/2)$; $(E_p, - 1/2)$; $(-E_p, + 1/2)$; $(-E_p, - 1/2)$ e podem ser escritas

$$\psi(E_p, + 1/2) = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \left(\frac{2 E_p}{E_p + mc^2} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ cp/E_p + mc^2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\psi(E_p, - 1/2) = \left(\frac{2 E_p}{E_p + mc^2} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ -cp/E_p + mc^2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\psi(-E_p, + 1/2) = \left(\frac{2 E_p}{E_p + mc^2} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} -cp/E_p + mc^2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\psi(-E_p, - 1/2) = \left(\frac{2 E_p}{E_p + mc^2} \right)^{1/2} \begin{pmatrix} 0 \\ cp/E_p + mc^2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (9)$$

Relativamente à energia positiva ou negativa teremos, no limite não relativístico, uma componente predominante, pois, neste caso, a energia cinética é, aproximadamente,

$$W = \frac{E_p - mc^2}{mc^2} \approx \frac{1}{2} \frac{v^2}{c^2} \ll 1$$

$$e \quad \frac{u_3(E_p, + 1/2)}{u_1(E_p, + 1/2)} \approx O\left(\frac{v}{c}\right) \ll 1 \quad (10)$$

$$e \quad \frac{u_4(E_p, - 1/2)}{u_2(E_p, - 1/2)} \approx O\left(\frac{v}{c}\right) \ll 1 \quad (11)$$

Vemos pois que, no caso de energia positiva, as duas últimas componentes são desprezíveis enquanto que, para energia negativa, serão as duas primeiras.

O espinor representativo ψ pode ser decomposto em dois outros de duas componentes. Um deles será formado pelas componentes

"grandes" $\{ u_1(E_p, + 1/2) , u_2(E_p, + 1/2) \}$ e o outro, pelas componentes pequenas $\{ u_3(E_p, + 1/2) , u_4(E_p, + 1/2) \}$.

Quando se deseja ir além da aproximação de primeira ordem em $(\frac{v}{c})$ encontra-se problema. Existe, para tratar estes casos, a representação de Foldy-Wouthuysen para a partícula de Dirac na qual, tanto as energias relativística e não relativística, quanto estados de energia positiva e negativa são descritos, separadamente, por função de onda de duas componentes.

Façamos, inicialmente, uma análise dos operadores contidos na hamiltoniana.

Dizemos que um operador P é par se não possui elementos de matriz entre componentes "grande" e "pequena", como é o caso dos operadores 1 , β , $i\vec{\sigma} = \frac{1}{2} [\vec{\alpha} \times \vec{\alpha}]$, \vec{p} e \vec{r} ; um operador Z é ímpar se os seus elementos de matriz não nulos ligam, somente, componentes "grande" com "pequena", por exemplo, $\vec{\alpha}\beta$, $\beta\vec{\alpha}$ e ρ_1 . Um operador qualquer pode ser decomposto na soma de um operador par com um operador ímpar, da seguinte maneira

$$Q = \frac{1}{2} [Q + \beta Q \beta] + \frac{1}{2} [Q - \beta Q \beta] \quad (12)$$

A principal razão pela qual a representação de Dirac necessita de um spinor de quatro componentes para representar a função de onda é que, nesta representação, a hamiltoniana contém operadores ímpares.

Foldy e Wouthuysen⁽²⁾ mostraram que existe uma transformação canônica U , unitária, que provoca o desaparecimento de operadores ímpares na hamiltoniana.

Para obter U vamos definir, inicialmente, os projetores Γ_+ e Γ_- que projetam em soluções positiva e negativa respectivamente

$$\Gamma_{\pm} = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{H_0}{E_p} \right] = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{\vec{\alpha} \cdot \vec{p}c + \beta mc^2}{E_p} \right] \quad (13)$$

e B_+ e B_- que projetam no espaço das componentes "grande" e "pequena"

$$B_{\pm} = \frac{1}{2} (1 \pm \beta) \quad (14)$$

Se U é unitário e independente do tempo, a função de onda e a hamiltoniana serão, na nova representação

$$\psi' = U\psi \quad (15)$$

$$H' = U H U^\dagger \quad (16)$$

O operador U transforma Γ_+ em B_+ e Γ_- em B_-

$$U U^\dagger = U^\dagger U = 1 \quad (17)$$

$$\Gamma'_\pm = U \Gamma_\pm U^\dagger = B_\pm \quad (18)$$

Para que U seja invariante por translação, rotação e reflexão deve ser

$$U = \sqrt{\frac{2 E_p}{E_p + mc^2}} \frac{1}{2} \left[1 + \beta \frac{H_0}{E_p} \right] \quad (19)$$

$$U = \sqrt{\frac{E_p + mc^2}{2 E_p}} + \frac{\beta \vec{\alpha} \cdot \vec{p} c}{\sqrt{2 E_p (E_p + mc^2)}} \quad (20)$$

Na representação de F.W. a hamiltoniana se transforma em

$$H_F = \beta E_p = \beta (m^2 c^4 + p^2 c^2) \quad (21)$$

e contém somente operadores pares e, portanto, ψ' pode ser decomposta em

$$\psi' = \begin{pmatrix} \phi' \\ \chi' \end{pmatrix} \quad (22)$$

onde ϕ' é a componente "grande" e χ' a componente "pequena" satisfazendo a

$$H_F \psi' = i \frac{\partial \psi'}{\partial t} \quad (23)$$

$$i \frac{\partial \phi'}{\partial t} = E_p \phi' \quad (24)$$

$$i \frac{\partial \chi'}{\partial t} = -E_p \chi' \quad (25)$$

Na presença de um campo eletromagnético externo a equa-

ção de Dirac toma a forma

$$H = \beta mc^2 + P + Z \quad (26)$$

onde o operador par $P = e\phi$ (27)

e o operador ímpar $Z = \vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} = \vec{\alpha} \cdot (\vec{p}c - e\vec{A})$ (28)

sendo ϕ o potencial escalar elétrico e \vec{A} o vetor potencial magnético.

Não existe, neste caso, uma representação para H onde ela seja sô par ou sô ímpar. O que se pode fazer é aplicar, sucessivamente, um operador unitário e eliminar, em cada estágio, os operadores ímpares da hamiltoniana até uma certa ordem alta em (v/c) .

Se fizermos a transformação

$$U = \exp\{iS\} \quad (29)$$

com $S = -\frac{i\beta}{2mc^2} Z$

a hamiltoniana H se transformará em

$$H' = U H U^\dagger - i U \frac{\partial U^\dagger}{\partial t} \quad (30)$$

e como βZ comuta com $(\beta mc^2 + Z)$ e como

$$U^\dagger = \exp\{-\beta Z/2mc^2\} \quad (31)$$

temos

$$U(\beta mc^2 + Z) U^\dagger = U^2(\beta mc^2 + Z)$$

O operador S é olhado como pequeno e a hamiltoniana admite, então, a expansão em potências de $(1/mc)$

$$\begin{aligned} H'_1 &= e^{iS} H e^{-iS} - i e^{iS} \left(\frac{\partial e^{-iS}}{\partial t} \right) \\ &= H + \frac{\partial S}{\partial t} + i \left[S, H + \frac{1}{2} \frac{\partial S}{\partial t} \right] + \\ &\quad + \frac{i^2}{2!} \left[S, \left[S, H + \frac{1}{3} \frac{\partial S}{\partial t} \right] \right] + \dots \quad (32) \end{aligned}$$

Utilizando a forma explícita para H e retendo termos até ordem $1/m^2 c^4$ obtemos, se Z for independente do tempo,



$$H_1 = \beta m c^2 + P_1 + Z_1 \quad (33)$$

$$P_1 = P + \frac{\beta Z^2}{2m c^2} - \frac{1}{8} m c^2 \left[\frac{Z}{m c^2}, \left[\frac{Z}{m c^2}, \frac{P}{m c^2} \right] \right] - \frac{1}{8} \beta m c^2 \left(\frac{Z}{m c^2} \right)^4 + \dots$$

$$Z_1 = m c^2 \left(\frac{1}{2} \beta \left[\frac{Z}{m c^2}, \frac{P}{m c^2} \right] - \frac{1}{3} \left(\frac{Z}{m c^2} \right)^3 \right) + \dots$$

O termo ímpar Z_1 em H_1 é menor do que aquele em H por um fator da ordem de $\frac{P}{m c^2} \left(\left(\frac{Z}{m c^2} \right)^2 \right)$ se $\frac{P}{m c^2} > (<) \frac{Z^2}{m^2 c^4}$.

No limite não relativístico, $\frac{P}{m c^2}$ e $\frac{Z}{m c^2}$ são da ordem de $(v/c)^2$ e (v/c) respectivamente; Z_1 é portanto da ordem de $(v/c)^3$. Se desprezarmos termos da ordem de $(v/c)^3$, H_1 é um operador par dado por

$$H_1 = \beta m c^2 + e\phi + \frac{1}{2} \beta (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 \quad (34)$$

Realizando uma transformação em H_1 , semelhante a que foi feita em H , por meio do operador unitário

$$U_1 = \exp\{ \beta Z_1 / 2m c^2 \} \quad (35)$$

temos a partir de (33)

$$\begin{aligned} H_2 &= U_1 H_1 U_1^\dagger - i U_1 \frac{\partial U_1^\dagger}{\partial t} \\ &= \beta m c^2 + P + \frac{\beta Z^2}{2m c^2} - \frac{m c^2}{8} \left[\frac{Z}{m c^2}, \left[\frac{Z}{m c^2}, \frac{P}{m c^2} \right] \right] - \frac{1}{8} \beta m c^2 \left(\frac{Z}{m c^2} \right)^4 + O\left(\frac{v^5}{c^5}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_2 &= \beta m c^2 + e\phi + \frac{1}{2} \beta (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 - \\ &- \frac{e^2}{8m^2} \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}), \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}), \phi \right] \right] - \frac{\beta}{8m^3 c^4} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^4 + O\left(\frac{v^5}{c^5}\right) \quad (36) \end{aligned}$$

H_2 é par até ordem $(v/c)^5$. Podemos, portanto, representar a solução para a energia positiva, até esta ordem, pela função ϕ' do espaço das componentes grandes, que satisfaz a

$$\frac{i \partial \phi'}{\partial t} = (c^2 m + H'_{n.r.}) \phi'$$

onde $(m c^2 + H'_{n.r.})$ é a projeção de H_2 no espaço das componentes gran

des

$$\begin{aligned}
 H'_{n.r} &= e\phi + \frac{1}{2m} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2 - \\
 &- \frac{e}{8m^2} \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}) \cdot \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}), \phi \right] \right] - \frac{1}{8m^3} (\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^4
 \end{aligned} \tag{37}$$

como $(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^4 = \left[\pi^2 - e(\vec{\sigma} \cdot \vec{H}) \right]^2$

e $\left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}), \left[(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi}), \phi \right] \right] = \text{div } \vec{E} + 2\vec{\sigma} \cdot (\vec{E} \times \vec{\pi})$

A hamiltoniana H'_{nr} pode ser escrita, no caso em que $\vec{A} = 0$

$$H'_{nr} = \frac{p^2}{2m} + v(r) - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \frac{h^2}{4m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{\sigma} \cdot \vec{l}) + \frac{h^2}{8m^2 c^2} \Delta V \tag{38}$$

O termo em p^4 corresponde à correção relativística para a energia, o seguinte ao acoplamento spin-órbita e, o último, ao termo de massa ou de Darwin. O caráter hermitiano de p^4 permite, nos elementos de matriz que se seguem neste trabalho, simplificar os cálculos escrevendo

$$\langle \psi_1 | p^4 | \psi_2 \rangle = \langle p^2 \psi_1 | p^2 \psi_2 \rangle$$

CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE ONDA PARA PROBLEMAS PERTURBATIVOS

O espaço de uma molécula pode ser suposto formado por um conjunto de pequenas esferas, sem região suporte comum, centradas, cada uma delas, na posição atômica e dentro das quais o potencial é tomado esfericamente simétrico. Na região entre as esferas, o potencial será constante e as funções de onda serão a superposição de ondas espalhadas pelas pequenas esferas e por uma esfera externa que envolve todas as pequenas. Esta esfera envoltória delimita uma região exterior onde o potencial é, novamente, esfericamente simétrico. Os coeficientes destas expansões vão ser tais que garantem a continuidade da função de onda sobre as superfícies das esferas pequenas, mas permitem gradientes descontínuos. Estas funções são as obtidas pela técnica do espalhamento múltiplo de Johnson e os coeficientes determinados por um princípio variacional. As funções serão

$$\psi_I = \sum_{p, \lambda, \sigma} \left\{ C_{\lambda\sigma}^p u_{\ell\epsilon_0}^p(r_p) \phi_\sigma / u_{\ell\epsilon_0}^p(b_p) \right\} Y_\lambda(\hat{r}_p) \quad (1)$$

na região I interna às pequenas esferas, e

$$\psi_{II} = \sum_{p, \lambda, \sigma} A_{\lambda\sigma}^p n_\ell(kr_p) Y_\lambda(\hat{r}_p) \phi_\sigma \quad (2)$$

na região II intersticial. $u_{\ell\epsilon_0}^p(r)$ é a solução da equação de Schrödinger radial para um potencial esfericamente simétrico e correspondente à energia ϵ_0 ; ℓ o momento angular, b_p o raio da esfera p ; $k^2 = \epsilon - V_2$ onde V_2 é o potencial na região II; σ o índice de spin; ϕ_σ as funções de spin

$$\phi_+ = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \phi_- = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}$$

Próximo à esfera q a função ψ_{II} se escreve

$$\psi_{II} = \sum_{p, \lambda, \sigma} \phi_{\lambda\sigma}^p(kr_q) Y_\lambda(\hat{r}_q) \phi_\sigma \quad (3)$$

com

$$\phi_{\lambda\sigma}^p \begin{cases} = A_{\lambda\sigma}^q n_\ell(kr_q) & \text{se } p = q \\ = \left[\sum_{\lambda'} A_{\lambda'}^p, G_{\lambda\lambda'}^{qp} \right] j_\ell(kr_q) & \text{se } p \neq q \end{cases} \quad (4)$$

Uma expressão variacional para a energia, que permite a descontinuidade da função e de sua derivada normal em uma determinada superfície, é dada por Leigh⁽¹¹⁾ e por Schlosser e Marcus⁽¹²⁾

$$\begin{aligned} \epsilon \left\{ \int_{V_I} \psi_I^* \psi_I d\tau + \int_{V_{II}} \psi_{II}^* \psi_{II} d\tau \right\} &= \int_{V_I} \psi_I^* H \psi_I d\tau + \\ + \int_{V_{II}} \psi_{II}^* H \psi_{II} d\tau - \int_S \psi_I^* (\partial_n \psi_{II} - \partial_n \psi_I) dS &- \int_S (\psi_I - \psi_{II}) \partial_n \psi_{II}^* dS \end{aligned} \quad (5)$$

onde V_I e V_{II} são os volumes das referidas regiões e a integral de superfície se estende sobre a fronteira entre os dois domínios; ∂_n representa a derivada normal à superfície, ψ_I e ψ_{II} as funções tentativas; H a hamiltoniana e ϵ o valor próprio da energia cuja primeira variação é nula. Nas integrais de volume e superfície está subentendida uma soma sobre as projeções do spin.

A equação secular, que irá determinar a relação entre os coeficientes, se forma a partir de variações independentes de ψ_I^* e

$$\int_{V_{II}} \delta \psi_{II}^* (H - \epsilon) \psi_{II} d\tau - \int_S dS (\psi_I - \psi_{II}) \partial_n \delta \psi_{II}^* = 0 \quad (6a)$$

$$\int_{V_I} \delta \psi_I^* (H - \epsilon) \psi_I d\tau - \int_S dS \delta \psi_I^* (\partial_n \psi_{II} - \partial_n \psi_I) = 0 \quad (6b)$$

Variações arbitrárias em ψ_I^* e ψ_{II}^* implicam em

$$H \psi_I = \epsilon \psi_I \quad (7)$$

$$H \psi_{II} = \epsilon \psi_{II} \quad (8)$$

$$(\psi_I - \psi_{II})_S = 0 \quad (9)$$

$$(\partial_n \psi_I - \partial_n \psi_{II})_S = 0 \quad (10)$$

A função variacional deve resolver a equação de Schrödinger com energia ϵ e deve ser contínua, com gradiente contínuo, na superfície de separação.

No procedimento de Johnson parte-se de soluções que satisfazem (7) e (8) e a elas se impõe que sejam contínuas, com derivadas contínuas, na superfície S de separação entre as regiões I e II. Este procedimento é portanto variacional, pois, as equações (6a) e (6b) dizem que se partirmos de ψ_1 e ψ_2 arbitrários com $\partial_n \psi_{II}^*$ e ψ_I^* dados na superfície e se (7) e (8) são impostas, então, forçosamente, teremos

$$\begin{aligned} \psi_{II})_S &= \psi_I)_S \\ \partial_n \psi_{II})_S &= \partial_n \psi_I)_S \end{aligned}$$

e chegamos às condições de Johnson.

O princípio variacional pode ser aplicado mesmo quando ψ_I e ψ_{II} não são autofunções da hamiltoniana total $H = H_0 + H'$. Podemos partir de soluções de problemas não perturbados e, utilizando (6a) e (6b), obter as equações seculares que irão determinar os coeficientes da expansão da função de onda.

As funções ψ_I e ψ_{II} , utilizadas como funções tentativas para o princípio variacional, serão, para nós, as soluções da hamiltoniana não relativística H_0 , em cada uma das regiões.

A representação mais conveniente para a hamiltoniana, na abordagem deste problema, é a hamiltoniana relativística de Foldy-Wouthuysen que se escreve

$$H_{F.W} = H_0 - \frac{v^4}{c^2} + \frac{1}{c^2 r} \frac{dv}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell} + \frac{v^2 v}{2c^2} \quad (11)$$

quando adotamos as unidades $\hbar = 1$, $2m = 1$ e $c = 1$

$$\text{com} \quad + \frac{1}{c^2 r} \frac{dv}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell} + \left(\frac{v^2 v}{2} - v^4 \right) \frac{1}{c^2} = H' \quad (12)$$

as correções relativísticas de spin-órbita e de massa. Na região I, onde estas correções são importantes, a hamiltoniana é $H_I = H_{OI} + H'$

$$H_{OI} = -\nabla^2 + V(r)$$

e $V(\vec{r})$ esfericamente simétrico.

Na região II a hamiltoniana será simplesmente

$$H_{II} = H_{OII} = -\nabla^2 + V_2$$

com V_2 a média do potencial $V(\vec{r})$ dentro do volume II. Assim, teremos

$$H_{OI} \psi_I = \epsilon_0 \psi_I \quad (13)$$

$$H_{II} \psi_{II} = H_{OII} \psi_{II} = \epsilon \psi_{II} \quad (14)$$

sendo ϵ_0 um parâmetro variacional introduzido para resolver a equação de Schrödinger dentro da esfera atômica. ϵ_0 comporta-se como um parâmetro extra que define a função ψ_I .

Como a função ψ_{II} satisfaz à equação de Schrödinger, então, (6a) impõe que uma variação arbitrária em ψ_{II}^* acarreta funções coincidentes na superfície de separação S entre I e II

$$\psi_I|_S = \psi_{II}|_S \quad (15)$$

Esta igualdade nos conduz a uma relação entre os coeficientes $C_{\lambda\sigma}$ existentes em ψ_I com os $A_{\lambda\sigma}$ em ψ_{II}

$$A_{\lambda\sigma}^q n_\ell(kb_q) + j_\ell(kb_q) \sum_{\substack{p', \lambda' \\ p' \neq q}} A_{\lambda'\sigma}^{p'} G_{\lambda\lambda'}^{qp'} = C_{\lambda\sigma}^q \quad (16)$$

Sob as condições (13), (14) e (15) a expressão variacional (6b) se transforma em

$$\int_V \delta\psi_I^* (H' + \epsilon_0 - \epsilon) \psi_I d\tau - \int_S \delta\psi_I^* (\partial_n \psi_{II} - \partial_n \psi_I) = 0 \quad (17)$$

ou ainda, tomando a forma explícita para ψ_I e ψ_{II} e efetuando, nas parcelas esfericamente simétricas, as integrações relativas às

partes angulares

$$\begin{aligned}
 0 = & \sum_{\lambda q \sigma} \delta C_{\lambda \sigma}^{q*} \left[(\epsilon_0 - \epsilon) I_{\ell}(\epsilon_0) + L_{\ell}(\epsilon_0) \right] C_{\lambda \sigma}^q \\
 & - \sum_{\lambda q \sigma} kb_q \delta C_{\lambda \sigma}^{q*} \left[A_{\lambda \sigma}^q n_{\ell}'(kb_q) + j_{\ell}'(kb_p) \sum_{\substack{\lambda' p' \\ p' \neq q}} A_{\lambda'}^{p'} G_{\lambda \lambda'}^{qp'} \right] \\
 & + \sum_q \sum_{\lambda \lambda' \sigma \sigma'} \delta C_{\lambda \sigma}^{q*} \langle \sigma \ell m | -\frac{\nabla^4}{c^2} + \frac{1}{c^2} \frac{dV}{dr} \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell} + \frac{\nabla^2 V}{2c^2} | \sigma' \ell' m' \rangle \frac{C_{\lambda' \sigma'}^q}{u_{\ell \epsilon_0}^q(b_q) u_{\ell \epsilon_0}^q(b_q)}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

onde, por brevidade, usamos as seguintes notações

$$| \sigma_i \ell m \rangle = u_{\ell \epsilon_0}^q(r) Y_{\lambda}(\hat{r}) \phi_{\sigma} \quad i = 1, 2$$

com $| \sigma_1 \rangle = \phi_+ ; | \sigma_2 \rangle = \phi_-$

$$L_{\ell}(\epsilon_0) = R^2 \frac{u'_{\ell \epsilon_0}(b_p)}{u_{\ell \epsilon_0}(b_p)} \tag{19}$$

$$I_{\ell}(\epsilon_0) = \frac{\int_0^{b_p} r^2 u_{\ell \epsilon_0}^2(r) dr}{u_{\ell \epsilon_0}^2(b_p)} = - \frac{d}{d\epsilon_0} L_{\ell}(\epsilon_0) \tag{20}$$

A última parcela de (18) contém o termo de spin-órbita, que pode ser escrito

$$\langle \sigma \ell m | \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell} | \sigma' \ell' m' \rangle = \langle \sigma \ell m | \sigma_z \ell_z + \frac{\sigma^+ \ell^- + \sigma^- \ell^+}{2} | \sigma' \ell' m' \rangle \tag{21}$$

Os operadores assinalados por índices (+) e (-) superiores são

$$M^+ = M_x + i M_y \tag{22}$$

$$M^- = M_x - i M_y$$

Os elementos de matriz não nulos em (21) são

$$\langle \sigma_2 \ell, m+1 | \sigma^- \ell^+ | \sigma_1 \ell m \rangle = 2 \left[(\ell-m)(\ell+m+1) \right]^{1/2} \tag{23a}$$

$$\langle \sigma_1 \ell, m | \sigma^+ \ell^- | \sigma_2 \ell m \rangle = 2 \left[(\ell-m)(\ell+m+1) \right]^{1/2} \tag{23b}$$

$$\langle \sigma_i, \ell m | \sigma_z \ell_z | \sigma_i \ell m \rangle = \begin{cases} +m & \text{se } \sigma_i = \sigma_1 \\ -m & \text{se } \sigma_i = \sigma_2 \end{cases} \tag{23c}$$

A perturbação total irá contribuir com os termos

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\lambda\sigma q} (\delta C_{\lambda}^{q\sigma})^* Q_{\ell\ell} C_{\lambda}^{q\sigma} + \sum_{\lambda q} (\delta C_{\lambda}^{q+})^* m E_{\ell\ell} C_{\lambda}^{q+} \\
 & + \sum_{\lambda q} (\delta C_{\lambda}^{q-})^* (-m E_{\ell\ell}) C_{\lambda}^{q-} + \\
 & + \sum_{\lambda q} (\delta C_{\ell m}^{q+})^* \left[(\ell-m)(\ell+m+1) \right]^{1/2} E_{\ell\ell} C_{\ell, m+1}^{q-} + \\
 & + \sum_{\lambda q} (\delta C_{\ell, m+1}^{q-})^* \left[(\ell-m)(\ell+m+1) \right]^{1/2} E_{\ell\ell} C_{\ell, m}^{q-} \quad (24)
 \end{aligned}$$

sendo que, para potencial e densidade de carga $\rho(r)$ radiais,

$$Q_{\ell\ell} = \frac{1}{2c^2} \int_0^{b_q} \left[\rho(r) + 2(\epsilon_0 - V(r))^2 \right] \left[\frac{u_{\ell\epsilon_0}^q(r)}{u_{\ell\epsilon_0}^q(b_q)} \right]^2 r^2 dr \quad (25)$$

quando se toma $4\pi\epsilon_0 = 1$ e portanto $\nabla^2 V = \rho(r)$ e

$$\begin{aligned}
 \int \delta\psi_I^* (-\nabla^4) \psi_I d\tau &= - \int (-\nabla^2 \delta\psi_I^*) (-\nabla^2 \psi_I) d\tau \\
 &= - \int \delta\psi_I^* \left[\epsilon_0 - V(r) \right]^2 \psi_I d\tau \quad (26)
 \end{aligned}$$

pois $\left[-\nabla^2 + V(r) \right] \psi_I = \epsilon_0 \psi_I$

e ainda

$$E_{\ell\ell} = \frac{1}{c^2} \int_0^{b_q} \left[\frac{u_{\ell\epsilon_0}^q(r)}{u_{\ell\epsilon_0}^q(b_q)} \right]^2 \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} r^2 dr \quad (27)$$

Os coeficientes de δC_{λ}^{q+} e δC_{λ}^{q-} devem ser nulos e os $C_{\lambda}^{q\sigma}$ podem ser expressos em termos dos $A_{\lambda\sigma}$, se utilizarmos a dependência dada por (16) proveniente da igualdade da função na superfície de separação das regiões I e II. Temos assim, para cada q , o sistema

$$0 = a_{\ell}^m A_{\ell m}^{q+} + b_{\ell}^m \left(\sum_{\substack{\lambda' p \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p+} G_{\ell m, \lambda'}^{qp} \right) + c_{\ell}^m A_{\ell, m+1}^{q-} + d_{\ell}^m \left(\sum_{\substack{\lambda' p \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p-} G_{\ell, m+1, \lambda'}^{qp} \right) \quad (28)$$

$$0 = a_{\ell}^{-(m+1)} A_{\ell, m+1}^{q-} + b_{\ell}^{-(m+1)} \left(\sum_{\substack{\lambda', p \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p-} G_{\ell, m+1, \lambda'}^{qp} \right) + \\ + c_{\ell}^m A_{\ell, m}^{q+} + d_{\ell}^m \left(\sum_{\substack{\lambda', p \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p+} G_{\ell, m, \lambda'}^{qp} \right) \quad (29)$$

onde

$$a_{\ell}^m = \left[(\epsilon_0 - \epsilon) I_{\ell}(\epsilon_0) + L_{\ell}(\epsilon_0) + Q_{\ell\ell} + m E_{\ell\ell} \right] n_{\ell}(kb_q) - kb_q^2 n'_{\ell}(kb_q) \quad (30)$$

$$b_{\ell}^m = \left[(\epsilon_0 - \epsilon) I_{\ell}(\epsilon_0) + L_{\ell}(\epsilon_0) + Q_{\ell\ell} + m E_{\ell\ell} \right] j_{\ell}(kb_q) - kb_q^2 j'_{\ell}(kb_q) \quad (31)$$

$$c_{\ell}^m = \left[(\ell - m)(\ell + m + 1) \right]^{1/2} E_{\ell\ell} n_{\ell}(kb_q) \quad (32)$$

$$d_{\ell}^m = \left[(\ell - m)(\ell + m + 1) \right]^{1/2} E_{\ell\ell} j_{\ell}(kb_q) \quad (33)$$

Eliminando $\left(\sum A_{\lambda'}^{p-} G_{\ell, m+1, \lambda'}^{qp} \right)$ entre (28) e (29) escrevemos

$$A_{\ell m}^{q+} \left[a_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - d_{\ell}^m c_{\ell}^m \right] + A_{\ell, m+1}^{q-} \left[c_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - a_{\ell}^{-(m+1)} d_{\ell}^m \right] \\ + \left(\sum_{\substack{\lambda', p \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p+} G_{\ell m, \lambda'}^{qp} \right) \left[b_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - (d_{\ell}^m)^2 \right] = 0 \quad (34)$$

ou ainda

$$A_{\ell m}^{q+} \frac{\left[a_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - d_{\ell}^m c_{\ell}^m \right]}{\left[b_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - (d_{\ell}^m)^2 \right]} + A_{\ell, m+1}^{q-} \frac{\left[c_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - a_{\ell}^{-(m+1)} d_{\ell}^m \right]}{\left[b_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)} - (d_{\ell}^m)^2 \right]} \\ + \sum_{\substack{\lambda', p \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p+} G_{\ell m, \lambda'}^{qp} = 0 \quad (35)$$

ou, analogamente, se eliminarmos $\left(\sum A_{\lambda'}^{p+} G_{\ell m, \lambda'}^{qp} \right)$ teremos

$$\begin{aligned}
A_{\ell m}^{q+} \left[\frac{a_{\ell}^m d_{\ell}^m - c_{\ell}^m b_{\ell}^m}{(d_{\ell}^m)^2 - b_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)}} \right] &+ A_{\ell, m+1}^{q-} \left[\frac{c_{\ell}^m d_{\ell}^m - a_{\ell}^{-(m+1)} b_{\ell}^m}{(d_{\ell}^m)^2 - b_{\ell}^m b_{\ell}^{-(m+1)}} \right] + \\
&+ \sum_{\substack{p, \lambda' \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p-} G_{\ell, m+1; \lambda'}^{qp} = 0 \quad (36)
\end{aligned}$$

As equações (35) e (36) determinam os coeficientes A_{λ} , quando correções relativísticas devem ser incluídas no método do espalhamento múltiplo.

Se, entretanto, a perturbação H' for retirada, ou melhor, quando as correções relativísticas forem desprezíveis teremos

$$c_{\ell}^m \Rightarrow 0 \quad ; \quad d_{\ell}^m \Rightarrow 0$$

e também

$$a_{\ell}^m \Rightarrow \left[(\epsilon_0 - \epsilon_0) I_{\ell} + L_{\ell} \right] n_{\ell}(kb_q) - kb_q^2 n'_{\ell}(kb_q) = a \quad (37)$$

$$b_{\ell}^m \Rightarrow \left[(\epsilon_0 - \epsilon_0) I_{\ell} + L_{\ell} \right] j_{\ell}(kb_q) - kb_q^2 j'_{\ell}(kb_q) = b \quad (38)$$

e as equações (35) e (36) se transformam em

$$A_{\ell m}^{q\pm} \frac{a}{b} + \sum_{\substack{p, \lambda' \\ p \neq q}} A_{\lambda'}^{p\pm} G_{\ell m, \lambda'}^{qp} = 0 \quad (39)$$

que são, exatamente, as equações de Johnson (I-30) para potenciais esféricamente simétricos e não relativísticos.

RESUMO E CONCLUSÃO

Propomos, nesta tese, uma maneira de modificar o esquema de Johnson para o cálculo dos níveis moleculares, quando se faz necessário incluir correções relativísticas. Partimos de um princípio variacional que admite descontinuidades da função de onda nas esferas atômicas e reobtemos as equações seculares para os níveis de energia de um elétron em uma molécula.

O esquema proposto apresenta grande vantagem sobre a solução da equação de Dirac, fornecida por Loucks⁽¹³⁾, principalmente no tratamento de moléculas que contenham, concomitantemente, algumas espécies atômicas com número de prótons Z alto e outras com baixo Z . Em tais moléculas, as correções relativísticas necessitam ser efetuadas apenas nos átomos de Z alto. A vantagem de nosso método reside no fato do limite não relativístico ser obtido dentro das próprias equações seculares, conferindo grande flexibilidade no tratamento daqueles tipos de moléculas.

Foi introduzido, na solução da equação de Schrödinger dentro das esferas atômicas, um parâmetro variacional ϵ_0 . Este parâmetro não deve ser confundido com os autovalores ϵ procurados. Os autovalores ϵ são determinados a partir das soluções estacionárias decorrentes de variação $d\epsilon/d\epsilon_0 = 0$; no entanto, espera-se que o autovalor assim determinado difira pouco de ϵ_0 e que possamos simplificar o problema impondo $\epsilon = \epsilon_0$ ab initio.

BIBLIOGRAFIA

1. K.H. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 3085 (1966).
2. L. Foldy e S. Wouthuysen, Phys. Rev. 78, 29 (1950).
3. A. Messiah, "Quantum Mechanics", North Holland Publ. Co. 1965
pg. 941.
4. J. Korringa, Physica 13, 392 (1947).
5. W. Kohn e N. Rostoker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954).
6. P.M. Morse, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S 42, 276 (1956).
7. L. Eyges, Phys. Rev. 111, 683 (1958).
8. P.M. Morse e H. Feshpach, "Methods of Theoretical Physics"
(Mc-Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1953) V.1 pg. 804.
9. G. Goertzel e N. Tralli, "Some Mathematical Methods of Physics"
(Mc-Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1960) pg. 179.
10. V. Condon e G.H. Shortly, "The Theory of Atomic Spectra"
(Cambridge University Press, Cambridge, England, 1951) pg. 175.
11. R.S. Leigh, Proc. Phys. Soc. (London) A69, 388 (1956)
12. H. Schlosser e P.M. Marcus, Phys. Rev. 131, 2529 (1963).
13. T.L. Loucks, Phys. Rev. 139, A 1333 (1965).