

YASHIRO YAMAMOTO

N.T. 360

SBI-IFUSP



305M810T0360

ALARGAMENTO DE LINHAS DE INVERSÃO DA AMÔNIA PROVOCADO
POR COLISÕES COM GASES NOBRES

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.



SÃO PAULO

1977

TÍNDICE

pág.

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	1

CAPÍTULO 1

1.I - FORMALISMO SEMI-CLÁSSICO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS EM GASES	3
1.II - UMA TEORIA CONVERGENTE DO ALARGAMENTO DE LINHA ESPECTRAL NA APROXIMAÇÃO DE IMPACTO	13

CAPÍTULO 2

2.I - CÁLCULO DA LARGURA DE LINHAS DE INVERSÃO DA AMÔNIA (NH_3) POR COLISÕES COM GASES NOBRES (He, A, Xe)	28
2.II - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES	50

APÊNDICES

A. A MOLECULA DE AMÔNIA	62
B. CÁLCULOS DOS ELEMENTOS REDUZIDOS DE MATRIZ PARA A MOLECULA DE AMÔNIA	66
C. FUNÇÕES PROBABILIDADE PROPOSTAS POR BONAMY E ROBERT PARA INTERAÇÕES ENTRE A AMÔNIA E OS GASES MONOATÔMICOS	76
D. CONSTANTES UTILIZADAS	81
E. TABELAS	82
REFERÊNCIAS	94

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

Queremos externar os mais profundos agradecimentos ao Prof. Dr. MAURO SÉRGIO DORSA CATTANI pela orientação segura, dedicada, incondicional, compreensiva e amiga que possibilitou a realização do presente trabalho.

Não podemos deixar de agradecer à FAPESP, ao BNDE, ao IFT e ao Laboratório do Acelerador Eletrostático Van de Graaff que nos ampararam na fase em que ainda "engatinhávamos" no duro aprendizado da Física.

A GRADECIMENTOS

- Aos amigos professores doutores Normando Celso Fernandes, Shozo Motoyama, Sadao Isotani, José Maria Filardo Bassalo, Augusto Agostinho Neto, José Manuel de Vasconcelos Martins, Hideaki Miyake e ao mestre Kazunori Watari pelas discussões e estímulo,

- Ao Mário Abud Filho por ter despertado a nossa atenção para o problema da forma de linhas espectrais de gases,

- Ao GETEF (Grupo de Estudos em Tecnologia de Ensino de Física), em especial aos seus coordenadores, Profs. Fuad Daher Saad, Paulo Yamamura e Kazuo Watanabe pelas discussões a respeito do ensino de Física no Brasil,

- Ao CCE-USP pelos cálculos no computador Burroughs 6700,

- Ao SEMA pela assistência nos cálculos computacionais,

- Aos meus pais, irmãos e parentes pelo carinho e incentivo,

- À Sra. Regina Keiko Obata pela paciência, interesse e sincera dedicação manifestada no serviço de datilografia,

- Ao amigo Bruno Manzon pelos trabalhos de impressão,

- Ao Perclides de Oliveira pelas cópias Xerox.

H O M E N A G E M

Queremos externar as nossas mais sinceras homenagens ao Prof. Alberto Braz, ex-professor do I.E. "Horácio Soares" de Ourinhos, que nos despertou o interesse pelas Ciências Naturais.

A meu ver, bastaria um professor por escola que tivesse as qualidades do Prof. Alberto Braz para que o ensino no Brasil estivesse salvo. Infelizmente, ele é uma exceção dentro da exceção: uma raridade.

R_E_S_U_M_O

Calculamos o alargamento de linhas de inversão da amônia (NH_3) provocado por colisões com gases nobres (He, A), utilizando um novo tratamento teórico sugerido por M. Cattani (1).

Os nossos resultados teóricos são comparados com os experimentais (2,3,4), com os teóricos obtidos segundo o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6), usualmente utilizado no cálculo de largura de linha, e com outras aproximações encontradas na literatura.

A B S T R A C T

We calculate the pressure broadening for the Ammonia (NH_3) microwave inversion spectrum by inert gases (He, Ar), using a new theoretical formulation suggested by M. Cattani (1).

Our theoretical results are compared with experimental results (2,3,4) and with theoretical results obtained by the usual Anderson-Tsao Curnutte (5,6) theory and by other approximations found in the literature.

INTRODUÇÃO

A principal finalidade do estudo da forma de linhas espectrais é obter informações sobre as estruturas moleculares e sobre o problema de muitos corpos, baseando-se em dados espectroscópicos e utilizando-se da mecânica quântica e da mecânica estatística.

Neste trabalho, propomo-nos a calcular o alargamento de linhas de inversão da amônia, devido a colisões com gases nobres, na região das micro-ondas, a pressões suficientemente baixas e a temperaturas suficientemente altas que tornam possível a utilização da "aproximação de impacto". Esta, como veremos, significa que as moléculas podem ser consideradas livres a maior parte do tempo e que interagem entre si através de colisões que se efetuam durante intervalos de tempo extremamente curtos quando comparados com o intervalo de tempo entre colisões.

Nas condições citadas acima, o desenvolvimento teórico que dá melhor concordância com os resultados experimentais foi feito por P.W. Anderson⁽⁵⁾ que usou uma aproximação semi-clássica e levou em conta somente as transições ressonantes. Essa teoria foi generalizada por Tsao e Curnutte⁽⁶⁾ que incluiram também as colisões não ressonantes.

Anderson, para evitar divergências da função probabilidade $S(b)$ para parâmetros de impacto b pequenos, efetuou um corte ("cut-off") que introduz algumas limitações na obtenção do alargamento e deslocamento de linhas espectrais.

No Capítulo 1, citamos as principais causas do alargamento de linhas; fazemos considerações sobre o formalismo semi-clássico de Anderson-Tsao e Curnutte^(5,6) e o de Legan et.al.⁽³⁾ e apresentamos uma teoria convergente de Vainshtein

e Sobel' Man⁽⁷⁾, Murphy e Boggs⁽⁸⁾, Cattani⁽¹⁾ e Dyne e O'Mara⁽⁹⁾ do alargamento e deslocamento de linhas espectrais em gases que consegue contornar satisfatoriamente o problema de divergência encontrado por Anderson⁽⁵⁾.

A principal finalidade do presente trabalho é verificar a validade da teoria desenvolvida por M. Cattani⁽¹⁾. Para tanto, no Capítulo 2 efetuamos cálculos que levaram em conta interações de dipolo-dipolo induzido e dispersão; mostramos, através do formalismo de M. Cattani⁽¹⁾, que interações de quadru-polo-dipolo induzido não são desprezíveis e verificamos que as funções probabilidade propostas por Bonamy e Robert^(10,11) são insatisfatórias.

No Apêndice A, fazemos algumas considerações sobre a molécula de amônia; no Apêndice B efetuamos os cálculos dos elementos reduzidos de matriz para a molécula da amônia (molécula tipo pião simétrico); no Apêndice C, mostramos as funções probabilidade propostas por Bonamy e Robert^(10,11) para interações entre a amônia e os gases monoatômicos; no Apêndice D, mostramos as constantes utilizadas no presente trabalho e no Apêndice E mostramos as Tabelas onde confrontamos os nossos resultados com os dados experimentais^(2,3,4) e com os de outros autores^(5,6,12).

CAPÍTULO I

1.I - FORMALISMO SEMI-CLÁSSICO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS EM GASES.

Neste Capítulo, iremos apresentar o formalismo semi-clássico do alargamento e deslocamento de linhas espetrais em gases.

Antes porém, gostaríamos de chamar a atenção para as principais causas do alargamento de linhas espetrais, que são as seguintes:

1. Alargamento natural devido à energia do ponto zero,
2. Alargamento Doppler,
3. Alargamento por colisões com as paredes,
4. Alargamento por saturação,
5. Alargamento por colisão.

As quatro primeiras causas do alargamento são desprezíveis para as regiões das micro-ondas (região que compreende aproximadamente comprimentos de onda que vai de 1 mm a 1 m) e infravermelho (região que compreende comprimentos de onda entre 7230 \AA e 100μ). Se essas contribuições não forem desprezíveis, podem-se escolher condições experimentais apropriadas, tais que tornem desprezíveis os efeitos dessas quatro causas do alargamento de linhas. Assim sendo, as larguras de linha observadas experimentalmente são provocadas principalmente por colisões moleculares.

As colisões moleculares perturbam os níveis de energia das moléculas, provocando o alargamento e deslocamento das linhas espetrais.

Muitas teorias foram desenvolvidas para explicar as larguras de linhas espectrais na região das micro-ondas e infravermelho mas, a teoria mais bem aceita é a de Anderson (5).

De acordo com Anderson (5) e Tsao e Curnutte (6), a intensidade $I(\omega)$ da linha alargada, a uma frequência ω da radiação incidente, é dada por:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\pi} \frac{n\bar{v} \sigma_r}{(\omega - \omega_{if} + n\bar{v}\sigma_i)^2 + (n\bar{v}\sigma_r)^2} \quad (1.I.1)$$

onde I_0 é a energia total irradiada pela molécula emissora, ω_{if} é a frequência angular correspondente à transição $i \rightarrow f$ da molécula emissora em ausência de campos externos perturbadores, σ_r e σ_i são respectivamente, as partes real e imaginária da secção de choque σ de colisão entre molécula emissora e perturbadora, n é o número de moléculas perturbadoras por unidade de volume, \bar{v} é a velocidade média relativa das moléculas colidentes.

A eq. (1.I.1) mostra que a semi-largura à semi-intensidade é

$$\Delta v = \left(\frac{n\bar{v}}{2\pi} \right) \sigma_r \quad (1.I.2)$$

e que o deslocamento ("shift") da linha é

$$s = - \frac{n\bar{v}}{2\pi} \sigma_i \quad (1.I.3)$$

A molécula emissora (molécula 1) interage com um grande número de moléculas que passam por diferentes distâncias dela. O número de moléculas que passa à distância b é propor-

cional a $2\pi b db$.

Dependendo de b , dos estados de energia da molécula emissora e dos tipos de interação envolvidos, poderá haver uma perturbação total, parcial ou nenhuma da radiação emitida pela molécula 1. Torna-se então conveniente definir uma função probabilidade $S(b)$ que especifique a probabilidade de haver interação com uma molécula perturbadora (molécula 2) no estado rotacional J_2 , passando a uma distância b , perturbar completamente o processo de radiação. Portanto, o número efetivo de colisões que realmente perturba a radiação da molécula emissora é proporcional a $2\pi b S(b) db$. Integrando-se esse número sobre todos os valores de b , obtemos a secção de choque da molécula 1 para colisões com as moléculas 2 no estado J_2 .

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{\infty} 2\pi b S(b) db. \quad (1.I.4)$$

Segundo Tsao e Curnuttte⁽⁶⁾ a função $S(b)$ pode ser expandida como:

$$S(b) = S_0(b) + S_1(b) + S_2(b) + \dots \quad (1.I.5)$$

onde $S_0(b)$ é zero, $S_1(b)$ é uma quantidade imaginária, enquanto $S_2(b)$ é real.

Então, se usarmos $S_1(b)$ em (1.I.4), obteremos a parte imaginária da secção de choque e consequentemente o deslocamento s da linha.

O terceiro termo, $S_2(b)$, da expansão de $S(b)$ diverge para b muito pequeno. Como $S(b)$ é uma função probabilidade, o seu valor no máximo deve ser igual à unidade. Assim sendo, para parâmetros de impacto b muito pequenos, $S(b)$ deve tender a 1. Para b grandes, $S(b) \rightarrow 0$ porque as inte-

reações entre as moléculas colidentes são desprezíveis nessa região. A fim de sanar essa dificuldade, Anderson sugeriu, arbitrariamente, três tipos de interpolação para $S(b)$:

$$1^\circ) \quad S(b) = 1 - \cos(2S_2(b))^{1/2} \quad (1.I.6)$$

$$2^\circ) \quad S(b) = \begin{cases} S_2(b) & \text{para } b > b_0 \\ 1 & \text{para } b \leq b_0 \end{cases} \quad (1.I.7)$$

$$3^\circ) \quad S(b) = 1 - \exp(-S_2(b)) \quad (1.I.8)$$

onde b_0 é o parâmetro de impacto crítico de Anderson. A função $S_2(b)$ é pequena para valores grandes de b e aumenta a medida que b decrescer, até que para $b = b_0$, $S_2(b_0) = 1$.

Dentre as três aproximações, a segunda é a mais utilizada e nós também a utilizaremos nos cálculos que faremos para obtermos os resultados teóricos segundo o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6).

Usando-se a segunda aproximação de Anderson, eq. (1.I.7), a eq. (1.I.4) fica:

$$\sigma_{J_2} = \pi b_0^2 + \int_{b_0}^{\infty} 2\pi b S_2(b) db. \quad (1.I.9)$$

Uma vez que $S_2(b)$ é real, a eq. (1.I.9) dará a parte real da secção de choque colisional.

A secção de choque efetiva σ_r é obtida fazendo-se uma média sobre os estados J_2 :

$$\sigma_r = \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sigma_{J_2} \quad (1.I.10)$$

onde a matriz densidade p_{J_2} indica a fração de moléculas 2 que está no estado rotacional J_2 .

A função probabilidade $S_2(b)$ foi calculada por Anderson (5), Tsao e Curnutte (6) e é dada por:

$$S_2(b) = S_2(b)_{\text{outer}} + S_2(b)_{\text{middle}} \quad (1.I.11)$$

onde

$$S_2(b)_{\text{outer}} = \frac{1}{2} \left[\sum_{K_i, K_2} \frac{(J_i K_i J_2 K_2 | P^2 | J_i K_i J_2 K_2)}{(2J_i+1)(2J_2+1)} + (i \rightarrow f) \right] \quad (1.I.12)$$

e

$$\begin{aligned} S_2(b)_{\text{middle}} = & - \sum_{K_i, K'_i} \sum_{K_2, K'_2} \sum_{J_2} \frac{(J_f \ell K_f K | J_i K_i) (J_f \ell K'_f K' | J_i K'_i)}{(2J_i+1)(2J_2+1)} \times \\ & \times (J_f K_f J_2 K_2 | P | J_f K'_f J'_2 K'_2) (J_i K'_i J'_2 K'_2 | P | J_i K_i J_2 K_2) \end{aligned} \quad (1.I.13)$$

onde os elementos de matriz P são dados por:

$$(a | P | b) = \hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega_{ab} t) (a | V(t) | b) dt \quad (1.I.14)$$

onde a e b representam os estados das duas moléculas, $V(t)$ é o potencial de interação entre as moléculas;

$$\hbar\omega_{ab} = E_b - E_a \quad (1.I.15)$$

onde E_b e E_a são as energias dos estados b e a, J é o número quântico rotacional, K é o número quântico da componente do momento angular ao longo do eixo molecular; os índices i e f referem-se aos estados inicial e final da molécula emissora, $(i \rightarrow f)$ indica um somatório semelhante ao anterior só que deveremos tomar

o índice f no lugar do índice i , o índice 2 refere-se à molécula perturbadora, ('') indica os estados intermediários, $\ell = 1$ refere-se à ordem do operador tensorial esférico irreduzível de dipolo elétrico (estamos admitindo que a molécula emissora interage através de um dipolo elétrico com a radiação incidente). O potencial de interação intermolecular V pode ser visto com muitos detalhes no artigo de Buckingham ⁽¹³⁾ (vide também Carlson e Rushbrooke ⁽¹⁴⁾).

As formas de $S_2(b)$ e de σ_{J_2} foram obtidos a partir das eqs.: (1.I.12, 13 e 9) para interações de diferentes tipos e estão listados no artigo de Krishnaji e Prakash ⁽¹⁵⁾.

As principais interações elétricas entre duas moléculas 1 e 2 são as seguintes (vide Buckingham ⁽¹³⁾): dipolo 1 - dipolo 2, dipolo 1 - quadrupolo 2, quadrupolo 1 - dipolo 2, representando as forças eletrostáticas; interações de indução de primeira e segunda ordem, forças de dispersão e forças de "exchange".

À interação dipolo 1 - dipolo 2 corresponde aquela entre os momentos de dipolo elétrico das duas moléculas colidentes; à interação dipolo 1 - quadrupolo 2 associamos a do dipolo da molécula 1 com o quadrupolo da molécula 2 e vice-versa para a interação quadrupolo 1 - dipolo 2.

O momento de dipolo elétrico da molécula 1 pode induzir um momento de dipolo na molécula 2 ao perturbar a nuvem eletrônica da molécula 2. À interação entre o momento de dipolo da molécula 1 com o momento de dipolo induzido da molécula 2, chamamos de interação de dipolo 1 - dipolo induzido 2 ou de indução de primeira ordem. Analogamente, o mesmo momento de dipolo induzido da molécula 2 pode interagir com o momento de quadrupolo da molécula 1 e a essa interação chamamos de interação

de quadrupolo 1 - dipolo induzido 2 ou de indução de segunda ordem.

Os elétrons de uma molécula podem induzir momento de dipolo elétrico entre outra molécula. À interação entre tal momento de dipolo, induzido por elétrons moleculares, chamamos de interações de dispersão.

Duas moléculas a distâncias muito pequenas interagem fortemente de modo repulsivo, devido à interação direta dos elétrons das duas moléculas. Tais forças são chamadas forças de "exchange". Para moléculas complicadas, tais forças são obtidas aproximadamente por meio de potenciais empíricos. No nosso trabalho, não consideraremos as forças de "exchange", pois numa investigação preliminar, verificamos que elas devem contribuir muito pouco.

Detalhes sobre as interações citadas acima serão vistos no Capítulo 2.

Uma formulação alternativa da teoria da largura de linha, provocada por colisões, foi apresentada por Legan et.al.⁽³⁾ para explicar o espectro de linhas de inversão da amônia na região de micro-ondas.

Ela, apesar de ser válida somente para explicar o auto-alargamento da amônia, apresenta aspectos interessantes pelo fato de procurar eliminar a divergência que aparece na teoria de Anderson⁽⁵⁾ para b muito pequenos. Estuda essencialmente, na aproximação de impacto, as linhas de inversão da amônia, admitindo que haja somente dois níveis de energia E_α e E_β (estados de "flip-flop"; vide Apêndice A).

Nesse formalismo, são consideradas duas funções de onda ψ_α e ψ_β , autofunções do Hamiltoniano livre \hat{H}_0 com autovalores de energia E_α e E_β , respectivamente. Quando é introduzida uma perturbação (colisão) $H'(t)$ dependente do tempo,

ocorrem transições entre esses dois estados e a função de onda fica então representada por:

$$\psi = a_\alpha(t)\psi_\alpha \exp(-iE_\alpha t/\hbar) + a_\beta(t)\psi_\beta \exp(-iE_\beta t/\hbar) \quad (1.I.16)$$

e as equações para a_α e a_β são:

$$\dot{a}_\alpha = \left[a_\alpha H'_{\alpha\alpha} + a_\beta H'_{\alpha\beta} \exp(it\Delta E/\hbar) \right] / i\hbar \quad (1.I.17)$$

$$\dot{a}_\beta = \left[a_\alpha H'_{\beta\alpha} \exp(-it\Delta E/\hbar) + a_\beta H'_{\beta\beta} \right] / i\hbar \quad (1.I.18)$$

onde $H'_{\alpha\alpha}$, etc., são os elementos de matriz de H' e

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta \quad (1.I.19)$$

Como na transição de dipolo elétrico há mudança de paridade, então $H'_{\alpha\alpha} = H'_{\beta\beta} = 0$ e colocando aproximadamente que $E_\alpha \approx E_\beta$, as eqs. (1.I.17 e 18) podem então ser exatamente resolvidas e dão as seguintes soluções:

$$|a_\alpha(t=\infty)|^2 = \cos^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} H'_{\alpha\beta}(t') \frac{dt'}{\hbar} \right] \quad (1.I.20)$$

$$|a_\beta(t=\infty)|^2 = \sin^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} H'_{\alpha\beta}(t') \frac{dt'}{\hbar} \right] \quad (1.I.21)$$

onde foi considerado que o sistema estava inicialmente (em $t = -\infty$) no estado α , ou seja, $a_\alpha(t = -\infty) = 1$.

Legan et.al.⁽³⁾ mostram que a função $S_2(b)$ é dada por:

$$S_2(b) = \left[\hbar^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} H'_{\alpha\beta}(t) dt \right]^2 \quad (1.I.22)$$

e, portanto

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{\infty} 2\pi b |a_{\beta}(t=\infty)|^2 db = \int_0^{\infty} 2\pi b \sin^2(\sqrt{S_2(b)}) db. \quad (1.I.23)$$

Usando-se $S_2(b)$ dado por Krishnaji e Prakash (15) pode-se calcular a semi-largura $\Delta\nu$ através das relações (1.I.2 e 10).

A vantagem da teoria de Legan et.al. (3) sobre a de Anderson (5) está no fato de não necessitarmos introduzir ocorrencia mais ou menos arbitrária de Anderson para $b = b_0$ na função $S_2(b)$.

Mas a grande dificuldade da teoria para a molécula de amônia de Legan et.al. (3) está no fato de $S_2(b)$ divergir para $b \rightarrow 0$ e a função $b \sin^2(\sqrt{S_2(b)})$ ficar tremendamente oscilante devido à alta frequência para b pequeno.

A forma de $b \sin^2(\sqrt{S_2(b)})$ pode ser vista na Figura 1.I.1, onde se pode notar que $\lim_{b \rightarrow 0} b \sin^2(\sqrt{S_2(b)}) = 0$ e que $b \sin^2(\sqrt{S_2(b)}) \leq b$ para b pequeno.

A integral (1.I.23) não pode ser feita analiticamente e também não é facilmente integrável numericamente devido à alta frequência de oscilação para b pequeno.

Além dessa dificuldade de cálculo, as previsões de Legan et.al. (3) não concordam perfeitamente com a experiência. Eles multiplicam todas as suas previsões teóricas por um fator $C = 0,785 = \pi/4$ para que elas concordem com os resultados experimentais.

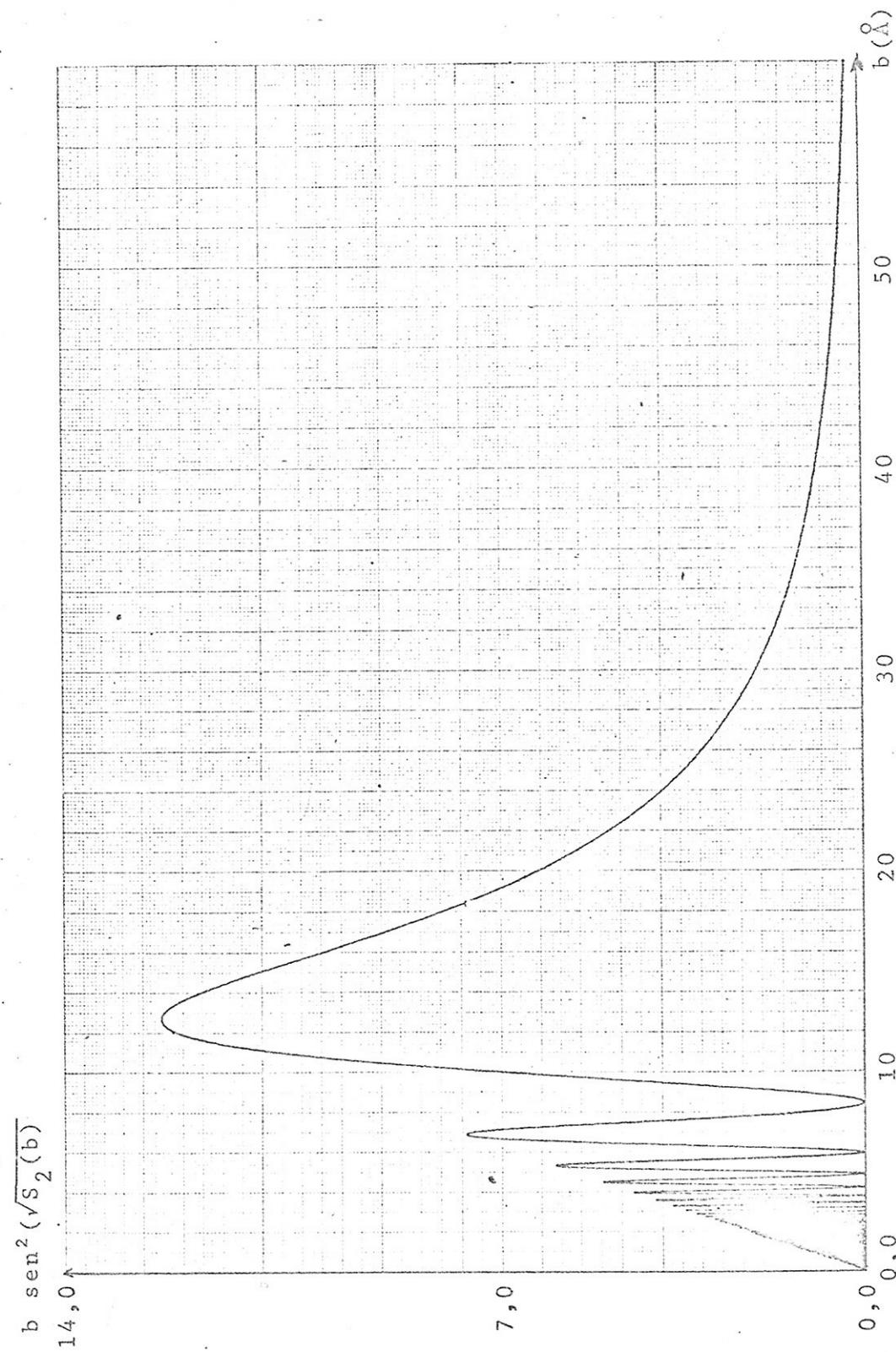


FIGURA 1.I.1

I.II - UMA TEORIA CONVERGENTE DO ALARGAMENTO DE LINHA ESPECTRAL
NA APROXIMAÇÃO DE IMPACTO

Como vimos antes, na teoria do alargamento de linha espectral por colisões, a largura e o deslocamento de uma linha são expressos em termos de integrais em relação ao parâmetro de impacto b . Na teoria de Anderson (5) e Tsao e Curnutte (6) introduz-se o corte arbitrário para evitar que as integrais que dão a largura e o deslocamento divirjam para b pequenos. Vamos apresentar o método de Vainshtein e Sobel'man (7), Murphy e Boggs (8), Cattani (1) e Dyne e O'Mara (9) que contorna o problema da divergência para b pequenos.

Há duas principais hipóteses comumente empregadas nas teorias de alargamento de linhas por colisões. A primeira consiste em se considerar que as colisões são binárias, ou seja, a probabilidade de ocorrer colisões que envolvam mais do que duas moléculas é desprezível. A segunda consiste na aproximação de trajetória clássica em que o movimento relativo da molécula colidente é tratado classicamente e não quanticamente. É uma vez que as colisões não afetam apreciavelmente o movimento translacional da molécula colidente, através de variações muito pequenas na energia rotacional, a trajetória da molécula colidente pode ser representada por uma linha reta.

O Hamiltoniano de uma molécula emissora H_m que colide com uma segunda molécula pode ser escrita como:

$$H_m = H^0 + V(t) \quad (I.II.1)$$

onde H^0 representa o Hamiltoniano de uma molécula isolada e $V(t)$ a perturbação da molécula emissora devido a uma colisão.

Definamos o operador $T(t)$ como:

$$T(t) = U^O^{-1} U_m \quad (1.II.2)$$

onde U^O e U_m são operadores unitários:

$$U^O = \exp (-iH^O t / \hbar) \quad (1.II.3)$$

e

$$U_m = \exp (-iH_m t / \hbar). \quad (1.II.4)$$

A equação do movimento para $T(t)$ fica:

$$\begin{aligned} i\hbar T(t) &= i\hbar \left[U^O^{-1} U_m + U^O^{-1} U_m^{-1} \right] = -U^O^{-1} H^O U_m + U^O^{-1} H_m U_m = \\ &= U^O^{-1} (H_m - H^O) U_m = U^O^{-1} V(t) U_m = U^O^{-1} V(t) U^O T(t) \end{aligned} \quad (1.II.5)$$

ou seja,

$$i\hbar T(t) = \exp (iH^O t / \hbar) V(t) \exp (-iH^O t / \hbar) T(t) \quad (1.II.6)$$

com as condições iniciais $T(-\infty) = I$, onde I é a matriz unitária e que

$$U_m = U^O T(t) \quad (1.II.7)$$

A fim de determinarmos a probabilidade de ocorrer uma transição entre um estado inicial e um final, devido às colisões, precisamos definir a matriz densidade⁽⁶⁾ que nos dará a probabilidade de encontrar uma dada molécula num dado estado.

A matriz densidade $\rho(t)$ pode ser escrita em termos de $T(t)$ a partir de⁽⁵⁾:

$$\rho(t) = U_m \rho(-\infty) U_m^{-1} \quad (1.II.8)$$

Da definição (1.II.2), tiramos que:

$$U_m^{-1} = T^{-1} U_O^{-1} \quad (1.II.9)$$

Portanto,

$$\rho(t) = \exp \left[-H_0 t/\hbar \right] T(t) \rho(-\infty) T^{-1}(t) \exp \left[iH_0 t/\hbar \right]$$

(1.II.10)

Vamos admitir que a molécula emissora esteja inicialmente (no instante $t = -\infty$) no nível de energia n e como inicialmente não há interação entre as moléculas, $V(-\infty) = 0$ e então, $H_m = H^0$. Portanto,

$$\rho_{nn}(-\infty) = (n | \rho(-\infty) | n) = 1 \quad (1.II.11)$$

e

$$\rho_{nn} = (n | \rho(-\infty) | m) = 0 ; \quad n \neq m \quad (1.II.12)$$

Após a colisão (em $t = +\infty$), a probabilidade da molécula ainda permanecer no estado n , embora sua fase possa ser mudada pela colisão, é dada por:

$$\begin{aligned} \rho_{nn}(+\infty) &= (n | \rho(+\infty) | n) = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} (n | \exp(-iH_0 t/\hbar) T(t) \rho(-\infty) T^{-1}(t) \exp(iH_0 t/\hbar) | n) = \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{\ell, m} (n | T(t) | \ell) (\ell | \rho(-\infty) | m) (m | T^{-1}(t) | n) \end{aligned}$$

que, segundo a Eq. (1.II.11 e 12), dá:

$$\rho_{nn}(+\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_m (n | T(t) | m) (m | T^{-1}(t) | n)$$

ou seja,

$$\rho_{nn}(+\infty) = (n | T(+\infty) T^{-1}(+\infty) | n) = |T_{nn}(+\infty)|^2 \quad (1.II.13)$$

É claro que a probabilidade P_n de que a colisão tenha produzido uma transição fora desse nível é portanto

$$P_n = 1 - |T_{nn} (+\infty)|^2 \quad (1.II.14)$$

Da eq. (1.II.6), podemos ver que um elemento de matriz $T(t)$ satisfaz a equação diferencial

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} T_{ab}(t) &= (a|T(t)|b) = -\frac{i}{\hbar} \sum_c (a|\exp(iH^0 t/\hbar)V(t)\exp(-iH^0 t/\hbar)|c) \times \\ &\times (c|T(t)|b) = -\frac{i}{\hbar} V_{aa} T_{ab}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_{c \neq a} V_{ac}(t) \exp(i\omega_{ac} t) T_{cb}(t) \end{aligned} \quad (1.II.15)$$

onde

$$V_{ac}(t) = (a|V(t)|c) \quad (1.II.16)$$

e

$$\omega_{ac} = (E_c^0 - E_a^0) / \hbar \quad (1.II.17)$$

onde E_c^0 e E_a^0 são as energias não perturbadas da molécula emissora nos níveis c e a , respectivamente.

O primeiro termo na eq. (1.II.15) pode ser eliminado pela substituição:

$$T_{ab}(t) = S_{ab}(t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{aa}(t') \right] \quad (1.II.18)$$

que nos leva para equações diferenciais para elementos de $S(t)$.

Substituindo-se (1.II.8) em (1.II.15), podemos ver que o elemento diagonal S_{nn} satisfaz a equação

$$\frac{\partial S_{nn}}{\partial t} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{nn}(t') \right] = -\frac{i}{\hbar} \sum_m V_{nm} \exp(i\omega_{nm} t) \times$$

$$\times S_{mn}(t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{mm}(t') \right]$$

O \sum_m indica que a somatória deve ser efetuada sobre todos os

tados representados por m e que sejam diferentes do estado representado por n .

Ficamos com

$$\frac{\partial S_{nn}}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} \sum_m V_{nm}(t) \exp \left[i\omega_{nm}t + i\eta_{nm}(t) \right] S_{mn}(t) \quad (1.II.19)$$

onde

$$\eta_{nm}(t) = \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \left[V_{nn}(t') - V_{mm}(t') \right]. \quad (1.II.20)$$

O elemento não diagonal S_{nm} satisfaz à equação:

$$\frac{\partial S_{mn}}{\partial t} \exp \left[- \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{mm}(t') \right] = - \frac{i}{\hbar} \sum_k V_{mk}(t) \exp(i\omega_{mk}t) \times \\ \times S_{kn}(t) \exp \left[- \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' V_{kk}(t') \right]$$

ou, explicitando o termo contendo S_{nn} fora do somatório, ficamos com:

$$\frac{\partial S_{mn}(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} V_{mn}(t) \exp \left[i\omega_{mn}t + i\eta_{mn}(t) \right] S_{nn}(t) + \\ - \frac{i}{\hbar} \sum_k V_{mk}(t) \exp \left[i\omega_{mk}t + i\eta_{mk}(t) \right] S_{kn}(t). \quad (1.II.21)$$

Para simplificar a notação, vamos tomar

$$V_{mk}^*(t) = V_{mk}(t) \exp \left[i\omega_{mk}t + i\eta_{mk}(t) \right]. \quad (1.II.22)$$

Então, a eq. (1.II.21) fica:

$$\frac{\partial S_{nn}(t)}{\partial t} = - \frac{i}{\hbar} V_{mn}^*(t) S_{nn}(t) - \frac{i}{\hbar} \sum_k V_{mk}^*(t) S_{kn}(t) \quad (1.II.23)$$

Integrando-se a eq. (1.II.23) e substituindo-se em (1.II.19), ficamos com:

$$\frac{\partial S_{nn}(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}^*(t) V_{mn}^*(t_1) S_{nn}(t_1) + \\ -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \sum_k' \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}^*(t) V_{mk}^*(t_1) S_{kn}(t_1) . \quad (1.II.24)$$

Repetindo-se os cálculos dos elementos não diagonais de $S(t)$ por meio de equações similares à eq. (1.II.23) e substituindo-se na eq. (1.II.24), obtemos $\partial S_{nn}(t)/\partial t$ na forma de uma série infinita de potência de $1/\hbar$, contendo somente o elemento diagonal $S_{nn}(t)$:

$$\frac{\partial S_{nn}(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}^*(t) V_{mn}^*(t_1) S_{nn}(t_1) + \\ + \frac{i}{\hbar^3} \sum_m' \sum_k' \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nm}^*(t) V_{mk}^*(t_1) V_{kn}^*(t_2) S_{nn}(t_2) + \dots \quad (1.II.25)$$

Os termos de ordem superior na eq. (1.II.25) podem ser obtidos tomando-se como modelo os dois termos dados na eq. (1.II.25).

Embora $\partial S_{nn}/\partial t$ seja expresso em termos de S_{nn} e não contenha quaisquer elementos não diagonais, a equação não pode ser calculada facilmente, desde que, os elementos diagonais aparecem dentro do sinal de integração. Entretanto, podemos usar a relação:

$$S_{nn}(t_1) = S_{nn}(t) + \int_t^{t_1} dt' \frac{\partial S_{nn}(t')}{\partial t'} \quad (1.II.26)$$

de forma que substituindo-se (1.II.25) em (1.II.26), obtemos

$$S_{nn}(t_1) = S_{nn}(t) + \frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{t_1}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt_1' V_{nm}^*(t') V_{mn}^*(t_1') S_{nn}(t_1') + \dots$$

(1.II.27)

Substituindo-se (1.II.27) e o termo equivalente $S_{nn}(t_2)$ na eq. (1.II.25), vem:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{nn}(t)}{\partial t} &= - \frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}^*(t) V_{mn}^*(t_1) \left[S_{nn}(t) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{t_1}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt_1' V_{nm}^*(t') V_{mn}^*(t_1') S_{nn}(t_1') + \dots \right] + \\ &\quad + \frac{i}{\hbar^3} \sum_m' \sum_k' \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nm}^*(t) V_{mk}^*(t_1) V_{kn}^*(t_2) \times \\ &\quad \times \left[S_{nn}(t) + \frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{t_2}^t dt' \int_{-\infty}^{t_1} dt_1' V_{nm}^*(t') V_{mn}^*(t_1') S_{nn}(t_1') + \dots \right]. \end{aligned}$$

Aqui, novamente podemos colocar $S_{nn}(t_1')$ em termos de $S_{nn}(t)$ segundo a eq. (1.II.26) e assim sucessivamente, de modo que poderemos colocar $S_{nn}(t)$ em evidência, dando:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_{nn}(t)}{\partial t} &= \left[- \frac{1}{\hbar^2} \sum_m' \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}^*(t) V_{mn}^*(t_1) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{i}{\hbar^3} \sum_m' \sum_k' \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nm}^*(t) V_{mk}^*(t_1) V_{kn}^*(t_2) + \dots \right] S_{nn}(t) \end{aligned}$$

(1.II.28)

onde explicitamos apenas os dois primeiros termos.

A eq. (1.II.28) pode ser facilmente integrada, e dá

$$S_{nn}(+\infty) = S_{nn}(-\infty) \exp(-A_n) \quad (1.II.29)$$

onde

$$\begin{aligned} A_n = & \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}^*(t) V_{mn}^*(t_1) + \\ & - \frac{i}{\hbar^3} \sum_m \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 V_{nm}^*(t) V_{mk}^*(t_1) V_{km}^*(t_2) + \dots \end{aligned} \quad (1.II.30)$$

Para colisões com parâmetros de impacto muito pequenos, em que $V(t)$ se torna muito grande, a probabilidade de encontrar a molécula no mesmo nível de energia, após a colisão, será pequena e a probabilidade de transição será aproximadamente igual à unidade. As maiores contribuições para a probabilidade de transição média são devido às colisões em que $V(t)$ torna-se suficientemente grande para produzir transições entre os vários níveis de energia.

Podemos considerar aproximadamente A_n igual somente ao primeiro termo da eq. (1.II.29), pelo fato de $S_{nn}(+\infty)$ depender exponencialmente de A_n . A justificativa é simples: se $V(t)$ for grande, então $S_{nn}(+\infty)$ será pequeno e portanto desprezível; se $V(t)$ for pequeno, então o segundo termo de A_n na eq. (1.II.29) poderá ser desprezado em relação ao primeiro. Então,

$$A_n \approx \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^t dt_1 V_{nm}(t) V_{mn}(t_1) \exp \left[i \eta_{nm}(t - t_1) \right] \quad (1.II.31)$$

onde usamos a eq. (1.II.22) e ignoramos os termos de fase $\eta_{nm}(t)$.

A aproximação feita na equação anterior é equivalente a considerar somente as transições diretas fora do nível n ,

ignorando-se as transições secundárias $n \rightarrow m \rightarrow k \rightarrow \dots$. Em particular, essa aproximação ignora a probabilidade da molécula efetuar uma transição de volta ao nível n e por essa razão, tende a superestimar a probabilidade de transição. Segundo Murphy e Boggs^(8,17,18 e 12), essa aproximação é razoavelmente boa para moléculas lineares e moléculas com simetria de pião simétrico e ruim para moléculas que tenham níveis de energia pouco espaçados como a amônia e algumas moléculas assimétricas.

Façamos a seguinte mudança de variável para a eq. (I.II.31)

$$\tau = t - t_1 ; \quad d\tau = - dt_1 \quad (\text{I.II.32})$$

então

$$A_n \approx \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^\infty d\tau e^{i\omega_{nm}\tau} \int_{-\infty}^\infty dt V_{nm}(t) V_{mn}(t-\tau) \quad (\text{I.II.33})$$

Temos que:

$$V_{nm}(t) = (n | V(t) | m) \quad (\text{I.II.34})$$

e

$$V_{mn}(t-\tau) = (m | V(t-\tau) | n) = (n | V(t-\tau) | m)^* \quad (\text{I.II.35})$$

pois $V(t-\tau)$ é um operador Hermiteano.

Em termos da transformada de Fourier, podemos escrever:

$$V(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (\text{I.II.36})$$

onde

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt V(t) \exp(i\omega t) \quad (\text{I.II.37})$$

Então, a eq. (I.II.33) fica:

$$\begin{aligned}
 A_n &\approx \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega_{nm}\tau) \int_{-\infty}^\infty dt (n | \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega G(\omega) \exp(-i\omega t) | m) \times \\
 &\quad \times (n | \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega' G(\omega') \exp[-i\omega'(t-\tau)] | m)^* = \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega_{nm}\tau) \int_{-\infty}^\infty dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega (n | G(\omega) | m) \exp(-i\omega t) \times \\
 &\quad \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega' (m | G(\omega') | n) \exp[i\omega'(t-\tau)] = \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega_{nm}\tau) \int_{-\infty}^\infty dt \exp[i(\omega' - \omega)t] \times \\
 &\quad \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega (n | G(\omega) | m) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega' (m | G(\omega') | n) \exp(-i\omega'\tau)
 \end{aligned}$$

A integral em t dá como resultado $2\pi\delta(\omega - \omega')$, então

$$\begin{aligned}
 A_n &\approx \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega_{nm}\tau) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega (n | G(\omega) | m) \times \\
 &\quad \times \int_{-\infty}^\infty d\omega' \delta(\omega - \omega') (m | G(\omega') | n) \exp(-i\omega'\tau) = \\
 &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_m \int_0^\infty d\tau \exp(i\omega_{nm}\tau) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\omega |(n | G(\omega) | m)|^2 \exp(-i\omega\tau) = \\
 &= \frac{1}{2\pi\hbar^2} \sum_m \int_{-\infty}^\infty d\omega \int_0^\infty d\tau \exp[i(\omega_{nm} - \omega)\tau] |(n | G(\omega) | m)|^2
 \end{aligned}$$

Sabemos que:

$$\int_0^\infty d\kappa \exp(i\omega\kappa) = \pi\delta(\omega) + i P \frac{1}{\omega} \quad (1.II.38)$$

onde P indica a parte principal. Então,

$$\begin{aligned} A_n &\approx \frac{1}{2\pi\hbar^2} \sum_m \int_{-\infty}^\infty d\omega \left[\pi\delta(\omega_{nm}-\omega) + i P \frac{1}{\omega_{nm}-\omega} \right] |(n|G(\omega)|m)|^2 = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar^2} \sum_m \int_{-\infty}^\infty d\omega \pi\delta(\omega_{nm}-\omega) |(n|G(\omega)|m)|^2 + \\ &+ \frac{i}{2\pi\hbar^2} \sum_m P \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{|(n|G(\omega)|m)|^2}{\omega_{nm}-\omega} \end{aligned}$$

e portanto:

$$A_n \approx \frac{1}{2\hbar^2} \sum_m |(n|G(\omega_{nm})|m)|^2 + \frac{i}{2\pi\hbar^2} \sum_m P \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{|(n|G(\omega)|m)|^2}{\omega_{nm}-\omega} \quad (1.II.39)$$

ou abreviadamente,

$$A_n \approx \frac{1}{2} \Gamma_n + i\phi_n \quad (1.II.40)$$

onde

$$\Gamma_n = \frac{1}{\hbar^2} \sum_m |(n|G(\omega)|m)|^2 \quad (1.II.41)$$

e

$$\phi_n = (2\pi\hbar^2)^{-1} \sum_m P \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{|(n|G(\omega)|m)|^2}{\omega_{nm}-\omega} \quad (1.II.42)$$

e da eq. (1.II.29), temos que

$$S_{nn}(+\infty) = \exp \left[-\frac{\Gamma_n}{2} + i\phi_n \right] \quad (1.II.43)$$

onde tomamos $S_{nn}(-\infty) = 1$.

Neste ponto, é conveniente introduzir os estados quânticos da molécula colidente e o fato que os níveis de energia de ambas moléculas podem ser degenerados. Indicando pelo índice 1 a molécula emissora e pelo índice 2 a molécula perturbadora, os níveis de energia pelos números quânticos J e os estados degenerados por M , necessitamos substituir Γ_n e ϕ_n pelos seus valores esperados $(J_2 M_2 | \Gamma_n | J_2 M_2)$ e $(J_2 M_2 | \phi_n | J_2 M_2)$ mediados sobre todos valores possíveis de M_1 e M_2 . Portanto, Γ_n e ϕ_n são substituídos por

$$\Gamma_{J_1 J_2} = \frac{1}{\hbar^2} \sum'_{J'_1} \sum'_{J'_2} | (J_1 J_2 | G(\omega_{J_1 J_2}; J'_1 J'_2) | J'_1 J'_2) |^2_{Av} \quad (1.II.44)$$

e

$$\phi_{J_1 J_2} = (2\pi\hbar^2)^{-1} \sum'_{J'_1} \sum'_{J'_2} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{| (J_1 J_2 | G(\omega) | J'_1 J'_2) |^2_{Av}}{\omega_{J_1 J_2} - \omega} \quad (1.II.45)$$

onde o índice Av indica que devemos tomar uma média sobre todos os ângulos de orientação da molécula emissora, relativa à direção do movimento da molécula perturbadora e a frequência de Bohr é dada em termos da variação de energia em ambas moléculas,

$$\omega_{J_1 J_2; J'_1 J'_2} = \left[E_{J'_1}^0 + E_{J'_2}^0 - (E_{J_1}^0 + E_{J_2}^0) \right] / \hbar = \omega_{J_1 J'_1} + \omega_{J_2 J'_2} \quad (1.II.46)$$

É claro, pelo visto acima, que P_n é dado por:

$$P_n = 1 - \exp(-\Gamma_{J_1 J_2}) \quad (1.II.47)$$

Segundo Baranger ⁽¹⁹⁾ ou Kolb e Griem ⁽²⁰⁾ a semi-largura Δv e deslocamento s de uma linha Lorentziana isolada, na aproximação de impacto, são dados por:

$$\left. \begin{aligned} \Delta v &= \operatorname{Re} (\bar{H}_{IF}) / 2\pi \\ e \quad s &= - \operatorname{Im} (\bar{H}_{IF}) / 2\pi \end{aligned} \right\} \quad (1.II.48)$$

onde os índices I e F se referem aos estados inicial e final da linha, respectivamente, e

$$\begin{aligned} \bar{H}_{IF} = 2\pi N^{(2)} \int_0^\infty dbb \int_0^\infty dvv F(v) \sum_n \rho_n^{(2)} \{ |n| [1 + \\ - (\psi_I | S | \psi_I) (\psi_F | S^+ | \psi_F)] |n\rangle \}_{Av} \end{aligned} \quad (1.II.49)$$

onde $N^{(2)}$ é a densidade de partículas perturbadoras, b o parâmetro de impacto, v a velocidade relativa, $\rho_n^{(2)}$ é a probabilidade de encontrar a molécula perturbadora no estado $|n\rangle$, S é a matriz de espalhamento entre as partículas emissoras e perturbadoras, $|\psi_I\rangle$ e $|\psi_F\rangle$ são os estados iniciais e finais da molécula emissora e $F(v)$ é a distribuição Maxwelliana de velocidade.

Um dos termos na eq. (1.II.49) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} (n | (\psi_I | S | \psi_I) (\psi_F | S^+ | \psi_F) | n) = \\ = \sum_{n'} (n | (\psi_I | S | \psi_I) | n') (n' | (\psi_F | S^+ | \psi_F) | n) \end{aligned} \quad (1.II.50)$$

No caso particular em que podemos considerar somente o caso $n = n'$ a somatória em n' se reduz a um único termo⁽¹⁾

$$(n | (\psi_I | S | \psi_I) | n) (n | (\psi_F | S^+ | \psi_F) | n)$$

onde agora podemos aplicar o tratamento acima desenvolvido para calcular os elementos diagonais do operador S (vide comentários nas Conclusões).

Deste modo teremos:

$$\begin{aligned}
 & \langle n | (\psi_I | S | \psi_I) | n \rangle \langle n | (\psi_F | S^+ | \psi_F) | n \rangle = S_{IIIn}(+\infty) S_{FFn}^+(+\infty) = \\
 & = \exp \left[\frac{\Gamma_{In} + \Gamma_{Fn}}{2} + i(\phi_{In} - \phi_{Fn}) \right] = \exp \left[\frac{\Gamma_{IFn}}{2} - i\phi_{IFn} \right] = \\
 & = \exp \left[\frac{\Gamma_{IFn}}{2} \right] (\cos \phi_{IFn} + i \sin \phi_{IFn}) \quad (1.II.51)
 \end{aligned}$$

onde

$$\left. \begin{array}{l} \Gamma_{IFn} = \Gamma_{In} + \Gamma_{Fn} \\ \phi_{IFn} = \phi_{In} - \phi_{Fn} \end{array} \right\} \quad (1.II.52)$$

Então a largura e o deslocamento ficam:

$$\begin{aligned}
 \Delta v &= N^{(2)} \sum_n \rho_n^{(2)} \int_0^\infty dv v F(v) \int_0^\infty db b \{ 1 - \cos [\phi_{IFn}(b, v)] \} \times \\
 &\times \exp \left[-\frac{1}{2} \Gamma_{IFn}(b, v) \right] \} \}_{Av} \quad (1.II.53)
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 s &= -N^{(2)} \sum_n \rho_n^{(2)} \int_0^\infty dv v F(v) \int_0^\infty db b \{ \sin [\phi_{IFn}(b, v)] \} \times \\
 &\times \exp \left[-\frac{1}{2} \Gamma_{IFn}(b, v) \right] \} \}_{Av} \quad (1.II.54)
 \end{aligned}$$

que podem ser substituídas com boa aproximação (21) para

$$\begin{aligned}
 \Delta v &= N^{(2)} \sum_n \rho_n^{(2)} \int_0^\infty dv v F(v) \int_0^\infty db b \{ 1 - \cos [\phi_{IFn}(b, v)] \} \times \\
 &\times \exp \left[-\Gamma_{IFn}(b, v) / 2 \right] \} \}_{Av} \quad (1.II.55)
 \end{aligned}$$

e

$$s = -N^{(2)} \sum_n \rho_n^{(2)} \int_0^\infty dv v F(v) \int_0^\infty db b \sin \left[\phi_{IFn}(b, v) \right]_{Av} \times \\ \exp \left[-\Gamma_{IFn}(b, v) / 2 \right]_{Av} \quad (1.II.56)$$

que são as equações propostas por Cattani (1).

No presente trabalho, vamos testar a validade da eq. (1.II.55) para o alargamento de linhas espectrais de inversão da amônia por colisões com gases nobres (He, A).

Por simplicidade de notação, no Capítulo 2 substituimos

$$\left[-\frac{1}{2} \Gamma_{Ifn}(b, v) \right]_{Av} \quad e \quad \left[\phi_{IFn}(b, v) \right]_{Av}$$

por

$$\left. \frac{1}{2} \Gamma_{IFn}(b, v) \quad e \quad \phi_{IFn}(b, v) \right. ,$$

ficando para nós subentendido que deveremos tomar a média sobre todos os ângulos de orientação da molécula emissora relativa à direção do movimento da molécula perturbadora.

CÁLCULO DA LARGURA DE LINHAS DE INVERSÃO DA AMÔNIA (NH_3)

2.I - CÁLCULO DA LARGURA DE LINHAS DE INVERSÃO DA AMÔNIA (NH_3)
POR COLISÕES COM GASES NOBRES (He , A , Xe) NA APROXIMAÇÃO
DE IMPACTO.

Conforme dissemos anteriormente, a principal finalidade do presente trabalho é testar o formalismo sugerido por M. Cattani (1), estudando o alargamento de linhas de inversão da amônia provocado por colisões com gases nobres (He , A e Xe).

Os resultados desses cálculos são comparados com os dados experimentais de Matsuura (2), Legan et.al. (3) e Howard e Smith (4). Fazemos ainda comparações com os resultados teóricos de Murphy e Boggs (12) e Anderson-Tsao e Curnutte (5,6), cujos comentários deixaremos para o próximo parágrafo.

Cattani (1), como vimos no Capítulo 1, mostra que a semi-largura devido às colisões moleculares, na aproximação de impacto, pode ser escrita como (eq. (1.II.55)):

$$\Delta v = N^{(2)} \sum_n p_n^{(2)} \int_0^\infty dv v F(v) \int_0^\infty db b \{ 1 - \cos [\Phi_{IFn}(b, v)] \} \times \\ \times e^{-\frac{1}{2} \Gamma_{IFn}(b, v)} \quad (2.I.1)$$

onde $N^{(2)}$ é a densidade de partículas perturbadoras, $p_n^{(2)}$ é a probabilidade de encontrar a partícula perturbadora no estado $|n\rangle$ e $F(v)$ é a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Como a temperatura do gás não é suficientemente alta para excitar estados internos dos gases nobres, não precisamos efetuar a soma $\sum_n p_n^{(2)}$, vindo simplificar muito os nossos cálculos.

O valor da semi-largura não varia muito se tomarmos a velocidade média \bar{v} no lugar de v . Temos que

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}} \quad (2.I.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura e M a massa reduzida que aparece na fórmula em lugar da massa m por se tratar de velocidade média relativa entre a partícula emissora (NH_3) e a partícula incidente (gás nobre).

Nas condições experimentais analisadas, a densidade de NH_3 é suficientemente pequena de tal modo que podemos desprezar o auto-alargamento da amônia. Nestas condições a equação (2.I.1) ficará

$$\frac{\Delta v}{P} = \frac{\bar{v}}{k_B T} \int_0^\infty db b \{ 1 - \cos [\phi_{IF}(b, \bar{v})] \} \exp [-\Gamma_{IF}(b, \bar{v})] \quad (2.I.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e P a pressão do gás,

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v}) = \Gamma_I(b, \bar{v}) + \Gamma_F(b, \bar{v}) \quad (2.I.4)$$

e

$$\phi_{IF}(b, \bar{v}) = \phi_I(b, \bar{v}) - \phi_F(b, \bar{v}) \quad (2.I.5)$$

sendo que Γ_I , Γ_F , ϕ_I e ϕ_F são dadas pelas eqs. (1.II.44 e 45) e por Murphy e Boggs (8)

$$\Gamma_{J_1} = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{J'_1} | \langle J_1 | G(\omega_{J_1}, J'_1) | J'_1 \rangle_{Av} |^2 \quad (2.I.6)$$

e

$$\phi_{J_1} = (2\pi\hbar^2)^{-1} \sum_{J'_1} P \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{|\langle J_1 | G(\omega) | J'_1 \rangle_{Av}|^2}{\omega_{J_1}, J'_1 - \omega} \quad (2.I.7)$$

onde o índice Av significa que devemos tomar o valor médio e

$$\omega_{J_1, J'_1} = (E_{J'_1}^0 - E_{J_1}^0) / \hbar \quad (2.I.8)$$

onde $E_{J'_1}^0$ e $E_{J_1}^0$ são respectivamente as energias dos níveis J'_1 e J_1 não perturbados, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e $G(\omega)$ é dada pela eq. (1.II.37).

Como os gases nobres não apresentam momentos de dipolo elétrico e de quadrupolo elétrico, a interação entre a amônia e o átomo de gás nobre é devido ao momento de dipolo da amônia com o dipolo induzido pela amônia no gás nobre (interação $\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), entre o momento de quadrupolo da amônia com o momento de dipolo induzido do gás nobre (interação $\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e teremos que incluir também as interações devido às forças de dispersão (Disp).

No presente trabalho, μ_1 e θ_1 referem-se aos momentos de dipolo e quadrupolo elétricos da amônia, e α_2 refere-se à polarizabilidade do gás nobre (He, A).

Fundamentalmente, os nossos cálculos para os alargamentos das linhas de inversão da amônia provocados por colisões com gases nobres (He, A) foram norteados por quatro itens, a nosso ver, essenciais:

1º) Cálculos usando um Hamiltoniano de interação (H_C) que leve em conta somente as interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão (Disp);

2º) Cálculos usando um Hamiltoniano de interação (H_C) que leve em conta somente as interações de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$);

3º) Cálculos usando um Hamiltoniano de interação (H_C) que leve em conta as interações de dipolo-dipolo induzido

$(\mu_1 \alpha_2 \mu_1)$, quadrupolo-dipolo induzido $(\mu_1 \theta_1 \alpha_2)$ e dispersão (Disp);

4º) Cálculos referentes ao item anterior, levando-se em conta uma média térmica nas velocidades moleculares relativas;

5º) Cálculos usando as funções de interrupção de colisão $S_2(b)$ propostas por J. Bonamy e Robert (10,11), segundo o formalismo de M. Cattani e o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6).

A finalidade do primeiro item é comparar os resultados teóricos, obtidos segundo o formalismo sugerido por M. Cattani (1) e funções $S_2(b)$ de Krishnaji e Prakash (15), com os que obtivemos usando o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6) e com os resultados de Murphy e Boggs (12).

Desenvolvemos o segundo item motivados pelo artigo de P.W. Anderson (22) que mostrou que o alargamento devido à interação de quadrupolo-dipolo induzido é maior do que o devido à interação de dipolo-dipolo induzido para a linha (3,3) do espectro de inversão da amônia, provocado por colisões com gases que não apresentam momentos de dipolo e quadrupolo elétricos (como, por exemplo, gases nobres).

Esses cálculos, como veremos adiante, mostram que as interações de momento de quadrupolo da amônia com o dipolo induzido do perturbador (He, A) não podem ser desprezadas.

Como consequência do segundo item, fomos levados a calcular no terceiro item o alargamento das linhas espectrais da amônia, levando em conta simultaneamente todas as três interações, dando-nos resultados mais gerais.

No quarto item, efetuamos os cálculos levando em conta corretamente a média térmica das velocidades moleculares.

E para completar, no quinto item, verificaremos que

as funções propostas recentemente por Bonamy e Robert^(10,11) são insatisfatórias, pois não levam a uma boa concordância com os dados experimentais.

Segundo a notação de M. Cattani⁽¹⁾ podemos escrever as funções probabilidade de Krishnaji e Prakash⁽¹⁵⁾ para as interações de dipolo-dipolo induzido, dispersão e quadrupolo-dipolo induzido como:

$$F_I(b, \bar{v})_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} = 2 \times \frac{21\pi^2}{640} \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right)^2 b^{-10} \sum_{J_i} Q_1(J_i, J'_i) g_1(k) \quad (2.I.9)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_I(b, \bar{v})_{dis} &= 2b^{-10} \left[A_{dis2}^{10} \sum_{J_i} Q_1(J_i, J'_i) g_1(k) + \right. \\ &\quad \left. + A_{dis4}^{10} \sum_{J_i} Q_1(J_i, J'_i) Q_2(J_2, J'_2) g_2(k) \right] \end{aligned} \quad (2.I.10)$$

$$\Gamma_I(b, \bar{v})_{\mu_1 \theta_1 \alpha_2} = 2 \left(\frac{27\pi^2}{32} \right) \left(\frac{\mu_1 \theta_1 \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right)^2 \sum_{J_i} D_1(J_i, J'_i) g_3(k) \quad (2.I.11)$$

onde o \sum_{J_i} indica que o somatório deve ser efetuado sobre todos os estados representados por J'_i e que sejam diferentes do estado representado por J_i . Assim sendo, quando tivermos a igualdade (numérica) $J'_i = J_i$, a diferença entre os dois estados deve estar na paridade, b é o parâmetro de impacto; $D_1(J_i, J'_i)$ e $Q_1(J_i, J'_i)$ são os elementos reduzidos de dipolo e quadrupolo, respectivamente, da amônia, e $Q_2(J_2, J'_2)$ o elemento reduzido de matriz do tensor de ordem 2 do gás nobre cujos cálculos apresentamos no Apêndice B; as funções $g_1(k)$, $g_2(k)$ e $g_3(k)$ são dadas por Robert, Giraud e Galatry⁽²³⁾ e k é dada por Tsao e Curnutte⁽⁶⁾ pela relação

$$k = \left| \frac{\omega}{\bar{v}} \right| b \quad (2.I.12)$$

onde ω é a frequência angular correspondente à transição considerada e finalmente, temos que (15)

$$A_{\text{dis}2}^{10} = \frac{84\pi^4}{10240} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} - \frac{(\alpha''_1 - \alpha'_1)\alpha_2}{h\bar{v}} \right]^2 \quad (2.I.13)$$

e

$$A_{\text{dis}4}^{10} = \frac{2236\pi^4}{1228800} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} - \frac{(\alpha''_1 - \alpha'_1)(\alpha''_2 - \alpha'_2)}{h\bar{v}} \right]^2 \quad (2.I.14)$$

onde ϵ_1 e ϵ_2 são as energias de ionização; α'_1 e α''_1 são as componentes paralelas e perpendiculares da polarizabilidade da amônia em relação ao seu eixo de simetria; α'_2 e α''_2 as mesmas componentes da polarizabilidade referentes aos gases nobres

e

$$\alpha_2 = \frac{2\alpha'_2 + \alpha''_2}{3} \quad (2.I.15)$$

é a polarizabilidade média do gás nobre.

Devido à simetria esférica dos átomos de gás nobre, $\alpha''_2 = \alpha'_2$ e deveremos ter

$$\Gamma_I(b, \bar{v})_{\text{dis}4} = 0 \quad (2.I.16)$$

Os correspondentes termos para $\Gamma_F(b, \bar{v})$ podem ser obtidos substituindo-se os índices i por f.

Para as linhas que analisaremos, os estados inicial (I) $\equiv (J, K, +)$ e final (F) $\equiv (J, K, -)$ são iguais, exceção na paridade (vide Apêndice A), dando-nos

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_I(b, \bar{v}) &\approx \Gamma_F(b, \bar{v}) \\ \phi_I(b, \bar{v}) &\approx \phi_F(b, \bar{v}) \end{aligned} \right\} \quad (2.I.17)$$

e portanto

$$\left. \begin{aligned} \Gamma_{IF}(b, \bar{v}) &\approx 2\Gamma_I(b, \bar{v}) \\ \phi_{IF}(b, \bar{v}) &= \phi_I(b, \bar{v}) - \phi_F(b, \bar{v}) \approx 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.I.18)$$

Comparando-se as equações (2.I.6) e (2.I.9, 10 e 11) e levando-se em conta as relações (2.I.16) e (2.I.18), ficamos com:

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} = \frac{21\pi^2}{160} \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right)^2 b^{-10} \sum_i' Q_1(J_i, J'_i) g_1(k) \quad (2.I.19)$$

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{dis} = \frac{84\pi^4}{2560} \left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{(\alpha''_1 - \alpha'_1) \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right]^2 b^{-10} \sum_i' Q_1(J_i, J'_i) g_1(k) \quad (2.I.20)$$

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \theta_1 \alpha_2} = \frac{27\pi^2}{8} \left(\frac{\mu_1 \theta_1 \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right)^2 b^{-12} \sum_i' D_1(J_i, J'_i) g_3(k) \quad (2.I.21)$$

Vamos agora calcular os valores de k .

A energia do nível fundamental de energia do estado de paridade (-) que corresponde na Figura (A.4) ao nível 0a é dada por (vide Apêndice A):

$$W(J, K, -) \approx h \left[v_0 + B_0 J(J+1) + (A_0 - B_0) K^2 \right] \quad (2.I.22)$$

e do estado de paridade (+) que corresponde ao nível 0s é dada por:

$$W(J, K, +) \approx h \left[B_0 J(J+1) + (A_0 - B_0) K^2 \right] \quad (2.I.23)$$

onde v_0 é a frequência de inversão, A_0 e B_0 são as cons-

tantes rotacionais da molécula de amônia ($A_0 = 189 \times 10^3$ MHz ; $B_0 = 298 \times 10^3$ MHz), J é o número quântico associado ao momento angular (número quântico rotacional) e K é o número quântico da componente do momento angular ao longo do eixo molecular.

Como K é constante, ficamos com:

$$\begin{aligned} \omega_{J_1, J_1+2} &= \frac{1}{\hbar} \left[W(J_1 + 2, -) - W(J_1, +) \right] = \\ &= 2\pi \{ v_0 + B_0 \left[(J_1+2)(J_1+3) - J_1(J_1+1) \right] \} = \\ &= 2\pi \left[v_0 + 2B_0 (2J_1+3) \right] \end{aligned} \quad (2.I.24)$$

Das eqs. (2.I.12 e 24) tiramos que:

$$k_+ = \left| \frac{\omega_{J_1, J_1+2}}{v} \right| \quad b = 2\pi \frac{b}{v} \left[v_0 + 2B_0 (2J_1+3) \right] \quad (2.I.25)$$

Analogamente, obtemos:

$$k_+ = \frac{b}{v} \left| \omega_{J_1, J_1+1} \right| = 2\pi \frac{b}{v} \left[v_0 + 2B_0 (J_1+1) \right] \quad (2.I.26)$$

$$k_0 = \frac{b}{v} \left| \omega_{J_1, J_1} \right| = 2\pi \frac{b}{v} v_0 \quad (2.I.27)$$

$$k_- = \frac{b}{\bar{v}} \left| \omega_{J_1}, J_1^{-1} \right| = 2\pi \frac{b}{\bar{v}} \left| v_o - 2B_o J_1 \right| \quad (2.I.28)$$

$$k'_- = \frac{b}{\bar{v}} \left| \omega_{J_1}, J_1^{-2} \right| = 2\pi \frac{b}{\bar{v}} \left| v_o - 2B_o (2J_1^{-1}) \right| \quad (2.I.29)$$

onde podemos notar que para a transição $|J_1 K_1^+ \rangle \rightarrow |J_1 K_1^- \rangle$, embora J_1 e K_1 sejam os mesmos para os estados inicial e final, ω_{J_1}, J_1 não é nulo pois os estados acima pertencem a níveis de energia distintos do dublete da amônia.

As expressões (2.I.19, 20 e 21) ficam então:

$$\begin{aligned} \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} &= \frac{21\pi^2}{160} \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right)^2 b^{-1/0} \{ Q_1(J_1, J_1^{+2}) g_1(k'_+) + \\ &+ Q_1(J_1, J_1^{+1}) g_1(k_+) + Q_1(J_1, J_1) g_1(k_o) + \\ &+ Q_1(J_1, J_1^{-1}) g_1(k_-) + Q_1(J_1, J_1^{-2}) g_1(k'_-) \} \end{aligned} \quad (2.I.30)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{dis} &= \frac{84\pi^4}{2560} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{(\alpha''_1 - \alpha'_1) \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right]^2 b^{-1/0} \{ Q_1(J_1, J_1^{+2}) \times \\ &\times g_1(k'_+) + Q_1(J_1, J_1^{+1}) g_1(k_+) + Q_1(J_1, J_1) g_1(k_o) + \\ &+ Q_1(J_1, J_1^{-1}) g_1(k_-) + Q_1(J_1, J_1^{-2}) g_2(k'_-) \} \end{aligned} \quad (2.I.31)$$

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \theta_1 \alpha_2} = \frac{27\pi^2}{8} \left(\frac{\mu_1 \theta_1 \alpha_2}{\hbar \bar{v}} \right)^2 b^{-1/2} \{ D_1(J_1, J_1+1) g_3(k_+) + \\ + D_1(J_1, J_1) g_3(k_0) + D_1(J_1, J_1-1) g_3(k_-) \} \quad (2.I.32)$$

onde, conforme podemos ver no Apêndice B, para $J = K$,

$$\left. \begin{aligned} Q_1(J_1, J_1+2) &= \frac{6}{(J_1+2)(2J_1+3)} \\ Q_1(J_1, J_1+1) &= \frac{3J_1}{(J_1+1)(J_1+2)} \\ Q_1(J_1, J_1) &= \frac{J_1(2J_1-1)}{(J_1+1)(2J_1+3)} \\ Q_1(J_1, J_1-1) &= 0 \\ Q_1(J_1, J_1-2) &= 0 \\ D_1(J_1, J_1+1) &= \frac{1}{J_1+1} \\ D_1(J_1, J_1) &= \frac{J_1}{J_1+1} \\ D_1(J_1, J_1-1) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.I.33)$$

Os valores das constantes por nós utilizadas podem ser vistas no Apêndice D, enquanto que as usadas por Murphy e Boggs (12) estão tabeladas no livro de Townes e Schawlow (24).

Uma vez obtidas as funções Γ_I , podemos voltar à equação (2.I.4), levando-se em conta a eq. (2.I.20), e escrever:

$$\Delta v/P = \frac{\bar{v}}{k_B T} \int_0^\infty db b \{ 1 - \exp \left[-\frac{1}{2} \Gamma_{IF}(b, \bar{v}) \right] \} \quad (2.I.34)$$

Como $1 \text{ dina/cm}^2 = 7.501 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$, devemos multiplicar os resultados de (2.I.34) pelo fator $(7.501 \times 10^2)^{-1}$ para obtermos $\Delta\nu/\rho$ em MHz/mmHg.

Para os cálculos do primeiro item,

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v}) = \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} + \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\text{disp}} \quad (2.I.35)$$

e os resultados numéricos podem ser vistos nas Tabelas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 do Apêndice E.

Para o segundo item,

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v}) = \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \theta_1 \alpha_2} \quad (2.I.36)$$

e os resultados numéricos correspondentes podem ser vistos nas Tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12 do Apêndice E.

Para o terceiro item,

$$\Gamma_{IF}(b, \bar{v}) = \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} + \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\mu_1 \theta_1 \alpha_2} + \Gamma_{IF}(b, \bar{v})_{\text{disp}} \quad (2.I.37)$$

e os resultados numéricos podem ser vistos nas Tabelas 13, 14, 15, 16, 17 e 18 do Apêndice E.

Vamos agora calcular as mesmas larguras de linhas, usando o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte ^(5,6).

A teoria de Anderson-Tsao e Curnutte ^(5,6), como já vimos, estabelece que a semi-largura de uma linha é dada pela eq. (1.I.2):

$$\frac{\Delta\nu}{P} = \frac{\bar{v}}{2\pi k_B T} \sigma_r \quad (2.I.38)$$

onde n é o número de moléculas por unidade de volume, \bar{v} a velocidade média e σ_r a parte real da secção de choque da mo-

lécula colidente. Como veremos adiante, essa secção de choque depende do tipo de interação que ocorrer durante a colisão.

Como vimos no Capítulo 1, a parte real da secção de choque σ_r é igual à média das secções de choque nos diferentes estados rotacionais σ_{J_2} , ou seja, é dada pela eq.(1.I.10):

$$\sigma_r = \sum_{J_2} \rho_{J_2} \sigma_{J_2} \quad (2.I.39)$$

onde ρ_{J_2} indica a fração de moléculas colidentes no estado rotacional J_2 , e da eq. (1.I.9) temos que:

$$\sigma_{J_2} = \int_0^{\infty} 2\pi b S_2(b) db = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^{\infty} 2\pi b S_2(b) db \quad (2.I.40)$$

onde $S_2(b)$ é a aproximação em primeira ordem da parte real da função probabilidade e b_o é o parâmetro de impacto crítico de Anderson (5).

Como podemos desprezar as excitações internas dos gases nobres, temos, simplesmente:

$$\sigma_r = \sigma_{J_2} = \pi b_o^2 + \int_{b_o}^{\infty} 2\pi b S_2(b) db \quad (2.I.41)$$

As expressões para $S_2(b)$ dadas por Krishnaji e Prakash (15) ($J_i = J_f$) são, para as interações que nos interessam:

$$S_2(b)_{\mu_1 \alpha_2 \mu_1} = \frac{21\pi^2}{640} \left(\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{h\nu} \right)^2 b^{-10} \left[2 \sum_{J'_1} Q_1(J_i, J'_i) g_1(k) + B' \right], \quad (2.I.42)$$

$$S_2(b)_{dis} = S_2(b)_{dis2} = \frac{84\pi^4}{10240} \left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{(\alpha''_1 - \alpha'_1) \alpha_2}{h\nu} \right]^2 b^{-10} \times \\ \times \left\{ 2 \sum_{J'_i} Q_1(J_i, J'_i) g_1(k) + B' \right\}, \quad (2.I.43)$$

e

$$S_2(b)_{\mu_1 \theta_1 \alpha_2} = 2 \left(\frac{27\pi^2}{32} \right) \left(\frac{\mu_1 \theta_1 \alpha_2}{\hbar v} \right)^2 \sum_i D_1(J_i, J'_i) g_3(k)$$

(2.I.44)

onde

$$B' = (-1)^{J_i + J_f} 2 \left[(2J_i + 1)(2J_f + 1) Q_1(J_i, J_i) Q_1(J_f, J_f) \right]^{1/2} W(J_i J_f J_i J_f, 12)$$

(2.I.45)

onde $W(J_i J_f J_i J_f, 12)$ são coeficientes de Racah (vide, por exemplo, Rose ⁽²⁵⁾).

Note-se que as eqs. (2.I.42, 43 e 44) são ligeiramente diferentes das eqs. (2.I.9, 10, e 11). Isto ocorre pois no formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte ^(5,6) o elemento de matriz diagonal S_{nn} da matriz de espalhamento S é expandido em série, usando a matriz de reatânciā T em série até segunda ordem de Born ⁽²⁶⁾, ao passo que no formalismo de Cattani ⁽¹⁾ os elementos diagonais S_{nn} são colocados numa forma exponencial, conforme vimos no Capítulo 1.

A eq. (2.I.38) para a semi-largura por unidade de pressão, ficará:

$$\frac{\Delta v}{P} = \frac{\bar{v}}{2\pi k_B T} \sigma_r$$

(2.I.46)

Os resultados numéricos dos cálculos efetuados segundo o formalismo de Anderson podem ser vistos nas Tabelas 1 a 18 do Apêndice E.

Vamos agora testar as funções $S_2(b)$ propostas por Bonamy e Robert ^(10,11) para calcular o alargamento das linhas de inversão da amônia provocado por colisões com gases nobres. Usaremos essas funções $S_2(b)$ no formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte ^(5,6) e de Cattani ⁽¹⁾.

Bonamy e Robert ^(10,11) complementam o trabalho de

Robert, Giraud e Galatry ⁽²³⁾, propondo novos termos para a função $S_2(b)$ para se calcular a largura de linhas de rotação, inversão e rotação-inversão da amônia, perturbada por gases monoatômicos.

Robert, Giraud e Galatry ⁽²³⁾, seguem a teoria de Anderson ⁽⁵⁾ e fazem uma aproximação sistemática para o cálculo da largura de linhas, alargadas por colisões, usando potenciais intermoleculares de longo alcance, mais completos, calculados por Buckingham ⁽¹³⁾. Eles introduzem de maneira consistente as várias contribuições das diferentes componentes físicas do potencial e como resultado do uso do potencial mais completo de Buckingham ⁽¹³⁾, determinaram novos termos que não eram considerados até então.

Bonamy e Robert ^(10,11) propuseram as seguintes funções de probabilidade para as interações de indução entre a amônia e os gases monoatômicos (vide Apêndice C):

$$\left. \begin{array}{l} 20,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \mu_1}{\mu_1 \alpha_2 \mu_1}, \quad 10,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} \\ \text{e} \\ 30,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}{\mu_1 \alpha_2 \theta_1} \end{array} \right\} \quad (2.I.47)$$

as seguintes funções de probabilidade para as interações de dispersão (vide Apêndice C):

$$\left. \begin{array}{l} 20,00 S_2(b) \frac{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2}{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2}, \quad 10,00 S_2(b) \frac{\alpha_2 A_{1\parallel}}{\alpha_2 A_{1\parallel}}, \\ 10,00 S_2(b) \frac{\alpha_2 A_{1\perp}}{\alpha_2 A_{1\perp}}, \quad 30,00 S_2(b) \frac{\alpha_2 A_{1\parallel}}{\alpha_2 A_{1\parallel}}, \\ \text{e} \quad 30,00 S_2(b) \frac{\alpha_2 A_{1\perp}}{\alpha_2 A_{1\perp}}, \quad 33,00 S_2(b) \frac{\alpha_2 A_1}{\alpha_2 A_1} \\ 3-3,00 S_2(b) \frac{\alpha_2 A_1}{\alpha_2 A_1} \end{array} \right\} \quad (2.I.48)$$

e as seguintes funções de probabilidade que Robert, Giraud e Galatry (23) chamaram de termos cruzados (vide Apêndice C):

$$\left. \begin{array}{l}
 20,00 S_2(b)_{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2}^{\mu_1 \alpha_2 \mu_1}, \quad 10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \parallel}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}, \\
 10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \perp}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}, \quad 10,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \parallel}^{\alpha_2 A_1 \parallel}, \\
 30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \parallel}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}, \quad 30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \perp}^{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}, \\
 30,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \perp}^{\alpha_2 A_1 \parallel}
 \end{array} \right\} (2.I.49)$$

Bonamy e Robert (10,11) calcularam somente as funções

$$33,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \parallel}^{\alpha_2 A_1 \parallel} \quad \text{e} \quad 3-3,00 S_2(b)_{\alpha_2 A_1 \parallel}^{\alpha_2 A_1 \parallel}$$

enquanto que todas as demais foram calculadas por Robert, Giraud e Galatry (23).

Bonamy e Robert (11) calcularam o alargamento das linhas da amônia por colisão com o Xe, levando em conta também as transições $\Delta K = \pm 3$ induzidas pelo potencial de dispersão.

Alguns valores de k já foram determinados anteriormente pelas expressões (2.I.25, 26, 27, 28 e 29).

De (2.I.12, 22 e 23) tiramos que:

$$k_+'' = \frac{2\pi b}{h\bar{v}} \left| W(J_1 K_1 -) - W(J_1 K + 3, +) \right| =$$

$$= \frac{2\pi b}{\bar{v}} \left| v_0 - 3 (A_0 - B_0) (2K + 3) \right| \quad (2.I.50)$$

e

$$k'' = \frac{2\pi b}{h\nu} \left| W(J_1 K_1^-) - W(J_1 K_1^+, +) \right| = \\ = \frac{2\pi b}{\bar{v}} \left| v_o + 3 (A_o - B_o) (2K - 3) \right| \quad (2.I.51)$$

Os valores das constantes utilizadas por Bonamy e Robert (11) para o Xe são:

$$\alpha_{Xe} = 40,0 \times 10^{-25} \text{ cm}^3, \quad \epsilon_{Xe} = 1,933 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

e os valores das constantes calculadas por eles (10,11) são:

$$A_{1||} = -0,633 \times 10^{-33} \text{ esu} \quad A'_1 = -8,1 \times 10^{-33} \text{ esu}$$

$$A_{1\perp} = 7,93 \times 10^{-33} \text{ esu} \quad C_6 = 26 \times 10^{-60} \text{ erg} \cdot \text{cm}^6$$

Do Townes e Schawlow (24), págs. 309, 640 e 646, temos que:

$$v_o = 23786 \text{ MHz}, \quad B_o = 298 \times 10^3 \text{ MHz}, \\ A_o = 189 \times 10^3 \text{ MHz} \text{ e } m_{Xe} = 131,34 \text{ u.a.m.}$$

No artigo de Bonamy e Robert (11), encontramos que:

$$\gamma_1 = -0,087$$

As demais constantes poderão ser vistas no Apêndice D.

Podemos notar que

$$C_{J_i}^{(3,-3)} = |(J_i 3 K_i 3 | J_i' K_i')|^2; \quad K_i' = K_i + 3 \quad (\Delta K = +3) \quad (2.I.52)$$

é nulo para as linhas em que $J = K$ e a transição corresponda a $\Delta J = 0$ ($J_i' = J_i$). Então, para os nossos cálculos,

$$L_7^{-3}(k') = 0 \quad (2.I.53)$$

onde a expressão de $L_7^{-3}(k')$ pode ser vista no Apêndice C.

Aqui valem as mesmas análises anteriormente feitas para os cálculos efetuados segundo o formalismo de M. Cattani (1) e deveremos usar a expressão (2.I.34) para calcularmos a semi-largura por unidade de pressão das linhas de inversão da amônia por colisões com gases nobres (He, A, Xe).

Verificamos que os resultados numéricos dos cálculos efetuados segundo o formalismo de M. Cattani (1), usando as funções probabilidade de Bonamy e Robert (10,11) não apresentam boa concordância com os resultados teóricos de Bonamy e Robert (11) para interações $\text{NH}_3 - \text{Xe}$ e nem com os dados experimentais de Matsuura (2) e Legan et.al. (3) para interações $\text{NH}_3 - \text{He}$ e $\text{NH}_3 - \text{A}$.

Para os cálculos segundo o formalismo Anderson-Tsao e Curnutte (5,6) deveremos usar as mesmas funções propostas por Bonamy e Robert (10,11) exceto que $M'_{1D}(k)$ deve ser acrescentado no termo D, tal que:

$$M'_{1D}(k) = \sum_{J'_i} \xi_i (1 + \xi_i \xi'_i) C_{J'_i}^{(2)} g_1(k) + (i \rightarrow f) + D \quad (2.I.54)$$

onde

$$D = (-1)^{J_i + J_f} 2 \left[(2J_i + 1)(2J_f + 1) C_{J_i}^{(2)} C_{J_f}^{(2)} \right]^{1/2} W(J_i J_f J_i J_f, 12) \quad (2.I.55)$$

Como $J'_i = J_f$ ($\Delta J = 0$),

$$D = 2(2J_i + 1) C_{J_i}^{(2)} W(J_i J_i J_i J_i, 12) \quad (2.I.56)$$

De Rose (25), pág. 227, para $a = b$ e $c = d$, temos

que:

$$W(abcd, 12) = (-1)^{b+d-f-1} \left\{ \frac{b(b+1) + d(d+1) - f(f+1)}{[4b(b+1)(2b+1)d(d+1)(2d+1)]^{1/2}} \right\} \quad (2.I.57)$$

onde podemos facilmente obter

$$W(J_i J_i J_i J_i, 12) = \frac{3 - J_i(J_i+1)}{J_i(J_i+1)(2J_i+1)} \quad (2.I.58)$$

onde,

$$D = 2 C_{J_i}^{(2)} \left[\frac{3}{J_i(J_i+1)} - 1 \right] \quad (2.I.59)$$

Das relações (2.I.38) e (2.I.41) referentes à teoria de Anderson (5), tiramos que:

$$\frac{\Delta v}{P} = \frac{\bar{v}}{2\pi k_B T} \left[\pi b_0^2 + \int_{b_0}^{\infty} 2\pi b S_2(b) db \right] \quad (2.I.60)$$

As expressões das funções probabilidade de Bonamy e Robert (10,11) são do tipo (vide Apêndice C):

$$S_2(b) = \frac{\alpha}{b^{10}} g_1(k) + \frac{\beta}{b^{12}} g_3(k) + \frac{\gamma}{b^{12}} g_4(k) + \frac{\delta}{b^{12}} g_7(k) \quad (2.I.61)$$

onde α, β, γ e δ são constantes. Então, da relação (2.I.60) podemos notar que teremos que resolver integrais do tipo:

$$\int_{b_0}^{\infty} \frac{1}{b^n} g_m(k) b db \quad (2.I.62)$$

onde $n = 10, 12$ e $m = 1, 3, 4, 7$.

Temos que:

$$0_n = \int_{b_0}^{\infty} b \frac{1}{b^{10}} g_1(k) db = \int_{b_0}^{\infty} \frac{1}{b^9} \frac{e^{-2k}}{63} \left[2k^6 + 12k^5 + 39k^4 + \right. \\ \left. + 84k^3 + 126k^2 + 126k + 63 \right] db \quad (2.I.63)$$

Usando-se (2.I.14) ficamos com:

$$0_n = \frac{1}{63} \left(\frac{\omega}{\bar{v}} \right) \int_{k_0}^{\infty} e^{-2k} \left[\frac{2}{k^3} + \frac{12}{k^4} + \frac{39}{k^5} + \frac{84}{k^6} + \frac{126}{k^7} + \frac{126}{k^8} + \frac{63}{k^9} \right] dk \quad (2.I.64)$$

onde $k = |\omega/\bar{v}|b$ e tomamos \bar{v} no lugar de v .

Seja a integral geral

$$I_n = \int_{k_0}^{\infty} \frac{\exp(-2k)}{k^n} dk \quad (2.I.65)$$

onde se efetuarmos a seguinte mudança de variável, $t = k/k_0$, $k_0 = |\omega/\bar{v}|b_0$, ficamos com:

$$I_n = \int_1^{\infty} \frac{\exp(-2k_0 t) k_0 dt}{(k_0 t)^n} = k_0^{-n+1} \int_1^{\infty} \exp(-2k_0 t) t^{-n} dt \quad (2.I.66)$$

Do Abramowitz e Segun (27), pág. 262, temos que:

$$E_n(x) = \int_1^{\infty} e^{-xt} t^{-n} dt = x^{n-1} \Gamma(1-n, x) \quad (2.I.67)$$

que é uma função gama incompleta.

Então,

$$I_n = \frac{E_n(2k_0)}{k_0^{n-1}} \quad (2.I.68)$$

e

$$O_n = \left(\frac{\omega}{\bar{v}} \right)^8 \frac{1}{63} \left[\frac{2E_3(2k_o)}{k_o^2} + \frac{12E_4(2k_o)}{k_o^3} + \frac{39}{k_o^4} E_5(2k_o) + \right. \\ \left. + \frac{84}{k_o^5} E_6(2k_o) + \frac{126}{k_o^6} E_7(2k_o) + \frac{126}{k_o^7} E_8(2k_o) + \frac{63}{k_o^8} E_9(2k_o) \right] \\ (2.I.69)$$

Podemos escrever todas as funções $E_n(x)$ em função de $E_1(x)$ por meio de integração por partes, obtendo a seguinte relação:

$$E_n(x) = \frac{e^{-x}}{n-1} - \frac{x}{n-1} E_{n-1}(x) ; \quad (n > 1) \quad (2.I.70)$$

A função $E_1(x)$ pode ser calculada pelo computador com o auxílio de um programa fornecido pelo SEMA e baseado no artigo de Luke e Wimp (28).

Analogamente, obtemos

$$P_n = \int_{b_o}^{\infty} b \frac{1}{b^{1/2}} g_3(k) = \frac{1}{225} \left(\frac{\omega}{\bar{v}} \right)^{1/0} \left[\frac{2}{k_o^4} E_5(2k_o) + \frac{18}{k_o^5} E_6(2k_o) + \right. \\ \left. + \frac{81}{k_o^6} E_7(2k_o) + \frac{228}{k_o^7} E_8(2k_o) + \frac{414}{k_o^8} E_9(2k_o) + \frac{450}{k_o^9} E_{10}(2k_o) + \right. \\ \left. + \frac{225}{k_o^{10}} E_{11}(2k_o) \right] \quad (2.I.71)$$

$$Q_n = \int_{b_o}^{\infty} b \frac{1}{b^{1/2}} g_4(k) db = \frac{1}{122400} \left(\frac{\omega}{\bar{v}} \right)^{1/0} \left[\frac{320}{k_o^2} E_3(2k_o) + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2560}{k_o^3} E_4(2k_o) + \frac{11648}{k_o^4} E_5(2k_o) + \frac{37632}{k_o^5} E_6(2k_o) + \\
& + \frac{92544}{k_o^6} E_7(2k_o) + \frac{175872}{k_o^7} E_8(2k_o) + \frac{251136}{k_o^8} E_9(2k_o) + \\
& + \frac{244800}{k_o^9} E_{10}(2k_o) + \frac{122400}{k_o^{10}} E_{11}(2k_o) \quad (2.I.72)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
R_n = & \int_{b_o}^{\infty} b \frac{1}{b^{1/2}} g_7(k) db = \frac{1}{192825} \left(\frac{\omega}{v} \right)^{1/0} \left[\frac{10}{k_o^2} E_3(2k_o) + \right. \\
& + \frac{200}{k_o^3} E_4(2k_o) + \frac{2284}{k_o^4} E_5(2k_o) + \frac{15576}{k_o^5} E_6(2k_o) + \\
& + \frac{67692}{k_o^6} E_7(2k_o) + \frac{192696}{k_o^7} E_8(2k_o) + \frac{353448}{k_o^8} E_9(2k_o) + \\
& \left. + \frac{385650}{k_o^9} E_{10}(2k_o) + \frac{192825}{k_o^{10}} E_{11}(2k_o) \right] \quad (2.I.73)
\end{aligned}$$

Então, para os cálculos do quarto ítem, ficamos com:

$$\frac{\Delta v}{P} = \frac{\bar{v}}{k_B T} \left(\frac{b_o^2}{2} + BSM1 + BSM3 + BSM4 + BSM73 \right) \quad (2.I.74)$$

onde

$$\begin{aligned}
BSM1 = & |(J_i 2 K_i 0 \mid J_i K_i)|^2 \frac{210}{256} \left(\frac{\pi \alpha_2}{\hbar v} \right)^2 \left[\mu_1^4 + 3 \mu_1^2 \alpha_1 \gamma_1 \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right) + \right. \\
& + \left. \frac{9}{4} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \alpha_1^2 \right] \left[40_n + \frac{2}{8 b_o^8} \left(\frac{3}{J_i (J_i + 1)} - 1 \right) \right], \\
& \quad (2.I.75)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{BSM3} = & | (J_i 1 K_i 0 \mid J_i K_i) |^2 \frac{2700}{128} \left(\frac{\pi}{\hbar v} \right)^2 \{ (\mu_1 \alpha_2 \theta_1)^2 \right. \\
 & + \left. \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 \alpha_2^2 \left[\frac{1}{4} A_{||} + A_{\perp} (A_{\perp} - A_{||}) \right] + \right. \\
 & \left. + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 (A_{||} - 2A_{\perp}) \right\} 4P_n \quad (2.1.76)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{BSM4} = & | (J_i 3 K_i 0 \mid J_i K_i) |^2 \frac{1700}{1792} \left(\frac{\pi}{\hbar v} \right)^2 \left[\frac{9}{4} (\mu_1 \alpha_2 \theta_1)^2 + \right. \\
 & + \left. \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 \alpha_2^2 \left(-\frac{9}{16} A_{1||}^2 + A_{1\perp}^2 - \frac{3}{2} A_{1||} A_{1\perp} \right) + \right. \\
 & \left. + \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 \left(-\frac{9}{4} A_{1||} - 3A_{1\perp} \right) \right] 4Q_n \quad (2.1.77)
 \end{aligned}$$

onde tomamos somente as transições $\Delta J = \Delta K = 0$ e que satisfazem as regras de seleção e

$$\text{BSM73} = | (J_i 3 K_i - 3 \mid J_i, K_i - 3) |^2 \frac{4285}{16128} \left(\frac{\pi C_6 A}{\hbar v \alpha^2} \right)^2 4R_n. \quad (2.1.78)$$

Os resultados numéricos das semi-larguras das linhas de inversão da amônia por unidade de pressão alargadas por gases nobres (He, Ar, Xe), segundo o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6) e utilizando as funções probabilidade propostas por Bonamy e Robert (10,11) não estão de acordo com os resultados obtidos por Bonamy e Robert (11) e nem com os resultados experimentais de Matsuura (2) e Legan et.al. (3).

2.II - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES



Conforme já mencionamos em 1.I, o formalismo de Legan et.al. (3) não é plenamente satisfatório no caso do auto-alarmamento das linhas de inversão da amônia e não pode ser aplicado em outros casos, como por exemplo, quando a amônia é perturbada por gases nobres.

Vamos agora comparar os resultados para Δv e s de Cattani (1) (eqs. (1.I.55 e 56)) com os resultados obtidos por Murphy e Boggs (8).

Murphy e Boggs, usam uma aproximação simplificada para calcular as formas de linha e desprezam a correlação entre a perturbação nos estados I e F, isto é, o deslocamento e a semi-largura são dados por perturbações independentes nos estados inicial e final da linha. A semi-largura, por exemplo, é dada por $(4\pi\tau_I)^{-1} + (4\pi\tau_F)^{-1}$ onde τ_I e τ_F são as vidas médias nos níveis I e F, respectivamente. Como podemos ver pela eq. (1.II.55), isso não é rigorosamente válido no caso geral: na expressão da semi-largura, em vez de $1 - \exp[-(\Gamma_{In} + \Gamma_{Fn})/2] \cos(\phi_{In} - \phi_{Fn})$ onde as perturbações nos níveis I e F estão fortemente correlacionadas, eles apresentam a função $1 - [\exp(-\Gamma_{In}) + \exp(-\Gamma_{Fn})]/2$ onde as perturbações nos níveis I e F não estão correlacionadas. O fator 1/2 aparece porque se refere à soma das probabilidades de ocorrer transições fora dos estados inicial e final (vide eqs. (1.II.14 e 47)).

Similarmente, no caso do deslocamento, Murphy e Boggs (8) (eqs. 11 e 45) apresentam $\phi_{In}\exp(-\Gamma_{In}) - \phi_{Fn}\exp(-\Gamma_{Fn})$ em vez de $\sin(\phi_{In} - \phi_{Fn}) \exp[-(\Gamma_{In} + \Gamma_{Fn})/2]$ de Cattani (1).

As expressões desses autores coincidem nos limites $b \rightarrow \infty$ e $b \rightarrow 0$.

No nosso trabalho, consideramos, conforme a eq. (2.I.18) que:

$$\Gamma_{IFn} \approx 2\Gamma_{In} \quad \text{e} \quad \phi_{IFn} \approx 0$$

e nestas condições, vemos que tanto a semi-largura como o deslocamento das teorias de Cattani (1) e Murphy e Boggs (8) coincidem.

O fato dos valores calculados por nós, usando o formalismo de Cattani levando em conta interações de dipolo 1 - dipolo induzido 2 e dispersão, não coincidir com os de Murphy e Boggs (vide Tabelas 1 a 6 no Apêndice E) deve-se ao fato de termos utilizado as funções probabilidade de Krishnaji e Prakash (15) ao passo que eles utilizam funções calculadas por eles mesmos, expressões que não conseguimos reduzir à forma usual. Neste caso, ao compararmos os nossos resultados com os de Murphy e Boggs para interações de dipolo 1 - dipolo induzido 2 e dispersão, estamos na realidade verificando somente qual deve ser a escolha mais adequada de potencial de interação. Podemos apenas afirmar que os nossos resultados são melhores que os de Murphy e Boggs para interações da amônia com o Argônio (vide Tabelas 4 e 6 do Apêndice E). Para interações $NH_3 - He$, os resultados deles são melhores quando comparados com os dados experimentais de Matsuura (2) (Tabela 1 do Apêndice E) e o nosso resultado coincide com o de Murphy e Boggs para a linha (3,3) medida por Howard e Smith (4) (Tabela 3 do Apêndice E).

Anderson (22) sugere que a interação de quadrupolo 1 - dipolo induzido 2 deve ser levado em conta no alargamento de linhas da amônia. Fizemos cálculos e nas Tabelas 7 a 12 (vide Apêndice E) podemos ver que a interação de quadrupolo 1 - dipolo induzido 2 não pode ser desprezada; em par-

ticular, nas Tabelas 7, 10 e 12, os nossos resultados, levando em conta somente essa interação, são melhores que os de Murphy e Boggs que não consideram essa interação.

Os resultados, levando-se em conta as três interações simultaneamente, podem ser vistos nas Tabelas 13 a 18 (vide Apêndice E), onde se nota que os nossos resultados e os de Anderson-Tsao e Curnutte são melhores que os de Murphy e Boggs que não levam em conta a interação de quadrupolo 1 - dipolo induzido 2. Essa melhora sensível atesta o acerto da sugestão de Anderson (22) de se introduzir o termo de interação quadrupolo 1 - dipolo induzido 2.

O fato das Tabelas (2.II.1, 2, 3, 4, 5 e 6) apresentarem resultados melhores para os cálculos que fizemos com o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6) evidencia que a teoria ATC ainda fornece uma fonte segura para previsões de larguras de linhas e que o termo $S_2(b)$ _{middle} que não aparece na "teoria convergente" (7, 8, 1 e 9) é muito importante. A vantagem do formalismo de Cattani (1) sobre o de ATC reside, como já apontamos, no fato de não precisarmos introduzir cortes arbitrários da função probabilidade $S_2(b)$.

Funções $S_2(b)$ totalmente diferentes são apresentadas por Robert, Giraud e Galatry (23) e Bonamy e Robert (10,11). Cálculos por nós efetuados, usando os formalismos de Anderson-Tsao e Curnutte e de Cattani (1) e as funções $S_2(b)$ sugeridas por Robert, Giraud e Galatry (23) e Bonamy e Robert (10,11) levam a resultados que não concordam com os dados experimentais (2,3,4). Como Bonamy e Robert (11) calculam o alargamento de linhas de inversão da amônia provocado por colisões com o Xe, efetuamos também cálculos para tal caso, usando o formalismo de Cattani (1) e as funções $S_2(b)$ sugeridas por Bonamy e Robert (10,11), mas, os nossos resultados não concordam com os

deles. Bonamy e Robert calcularam somente o caso $\text{NH}_3 - \text{Xe}$ onde infelizmente não existem dados experimentais disponíveis. O que podemos afirmar é que as funções $S_2(b)$ por eles sugeridas não são plenamente satisfatórias para o cálculo de larguras de linhas de inversão da amônia provocadas por colisões com gases nobres.

As Tabelas e Figuras abaixo, mostram os nossos resultados finais que levam em conta a média térmica na velocidade relativa das moléculas colidentes e as interações de dipolo 1 - dipolo induzido 2 , quadrupolo 1 - dipolo induzido 2 e dispersão. Esses resultados são confrontados com dados experimentais (2,3 4) , com os resultados teóricos que obtivemos usando o formalismo de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6) e com os de Murphy e Boggs (12) que não levam em conta a interação de quadrupolo 1-dipolo induzido 2 . Podemos notar que os nossos resultados são somente melhores que os de Murphy e Boggs (12).

Resumindo, podemos dizer que:

1º) O formalismo de M. Cattani (1) tem a vantagem sobre a de Anderson-Tsao e Curnutte (5,6) de não necessitar introduzir cortes arbitrários na função $S_2(b)$, porém, os resultados obtidos com o formalismo de ATC são ligeiramente melhores que os de Cattani. Isto ocorre devido ao termo $S_2(b)_{\text{middle}}$ que não aparece nos formalismos de Vainshtein e Sobel'Man (7) , Murphy e Boggs (8) , Cattani (1) e Dyne e O'Mara (9) ;

2º) Deveremos levar em conta além das interações de dipolo 1 - dipolo induzido 2 e dispersão usadas por Murphy e Boggs (12) para o alargamento de linhas de inversão da amônia, também a interação de quadrupolo 1 - dipolo induzido 2 , proposta por Anderson (22) ;

3º) As funções $S_2(b)$ propostas por Bonamy e Robert (10,11) não são satisfatórias para o cálculo do alargamento de linhas de inversão da amônia provocado por colisões com gases nobres.

Procuraremos, num próximo trabalho, introduzir no "formalismo convergente" de linhas espetrais a contribuição do termo $S_2(b)_{\text{middle}}$.

NOTA: Em todas as Tabelas que seguem, os resultados de Murphy e Boggs foram obtidos considerando-se apenas interações de dipolo-dipolo induzido e dispersão, enquanto que os nossos cálculos foram efetuados, levando-em conta a média térmica na velocidade relativa das moléculas colidentes e também a interação de quadrupolo-dipolo induzido.

T A B E L A 2 II 1

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Hélio (He), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão.

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_0 (Å)
1	1	1,8	1,19	1,15	1,24	2,097
2	2	1,4	1,16	0,92	1,23	2,079
3	3	1,1	1,15	0,86	1,23	2,065
4	4	1,1	1,14	0,80	1,23	2,059
5	5	0,9	1,14	0,75	1,24	2,057
6	6	0,8	1,14	0,71	1,24	2,058

$\sigma_{Anderson} = 0,318067$ $\sigma_{Boggs} = 0,37218$ $\sigma_{Nosso} = 0,33801$

Temperatura: 303 K

Dados experimentais de Matsuura (2)

Larguras ($\Delta v/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 2.II.2

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Hélio (He), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,04	1,15	1,24	2,067
4	4	0,94	1,15	1,24	2,060
6	6	0,91	1,15	1,25	2,059
$\sigma_{Anderson} = 0,19476$			$\sigma_{Nosso} = 0,28612$		

Temperatura: 300 K

Dados experimentais de Legan et.al. (3)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 2.II.3

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Hélio (He), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.
3	3	0,90	1,15	0,86	1,24

Temperatura: 300 K

Dados experimentais de Howard e Smith (4)

Largura ($\Delta\nu/P$) medida em MHz/mmHg

T A B E L A 2.II.4

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Argônio (A), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1\alpha_2\mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1\theta_1\alpha_2$) e dispersão.

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,7	1,50	1,10	1,42	3,268
6	6	1,7	1,50	0,87	1,49	3,269
$\sigma_{Anderson} = 0,20000$		$\sigma_{Boggs} = 0,72419$		$\sigma_{Nosso} = 0,24749$		

Temperatura: 303 K
 Dados experimentais de Matsuura (2)
 Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 2.II.5

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Argônio (A), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1\alpha_2\mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1\theta_1\alpha_2$) e dispersão.

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,71	1,51	1,43	3,458
4	4	1,75	1,51	1,46	3,434
6	6	1,59	1,51	1,50	3,402
$\sigma_{Anderson} = 0,18619$		$\sigma_{Nosso} = 0,23847$			

Temperatura: 300 K
 Dados experimentais de Legan et.al. (3)
 Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 2.II.6

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Argônio (A), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1\alpha_2\mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1\theta_1\alpha_2$) e dispersão.

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.
3	3	1,6	1,51	1,11	1,43

Temperatura: 300 K
 Dados experimentais de Howard e Smith (4)
 Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

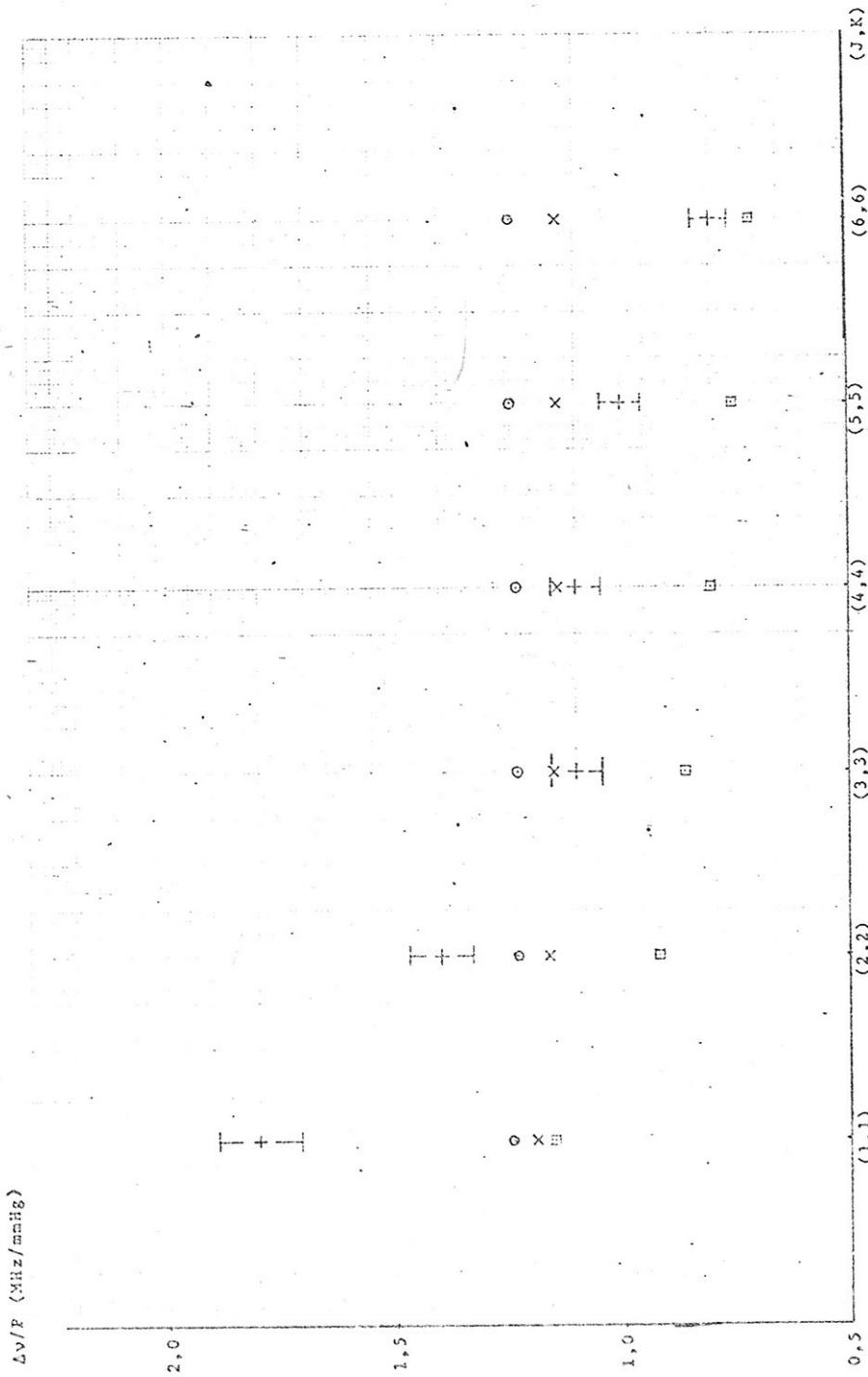


FIGURA 2.II.1

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Hélio (He), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo-induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão.

Nota: Murphy e Boggs (12) consideram apenas as interações $\mu_1 \alpha_2 \mu_1$ e dispersão.

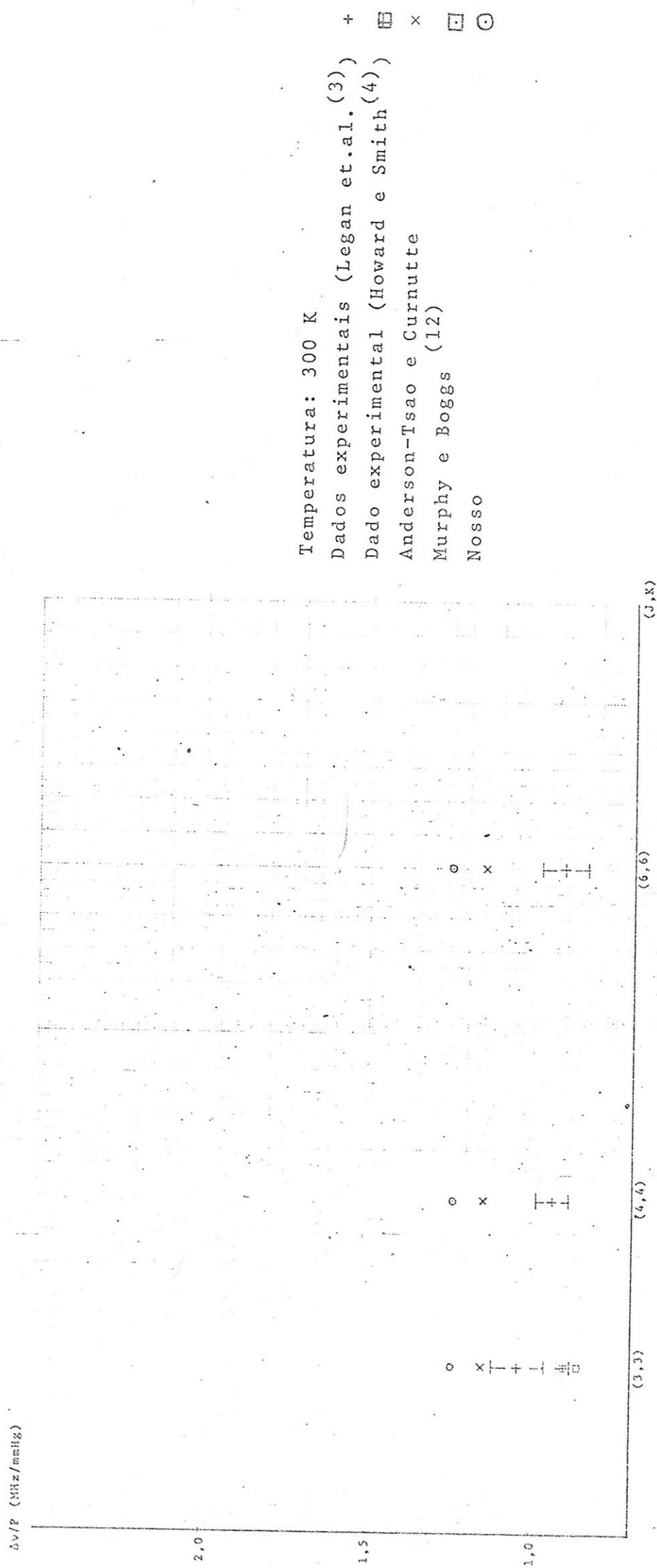


FIGURA 2.II.2
Larguras de linhas de inversão da amônia (NH_3) por colisões com o Hélio (He), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão.

Nota: Murphy e Boggs (12) consideram apenas as interações $\mu_1 \alpha_2 \mu_1$ e dispersão.

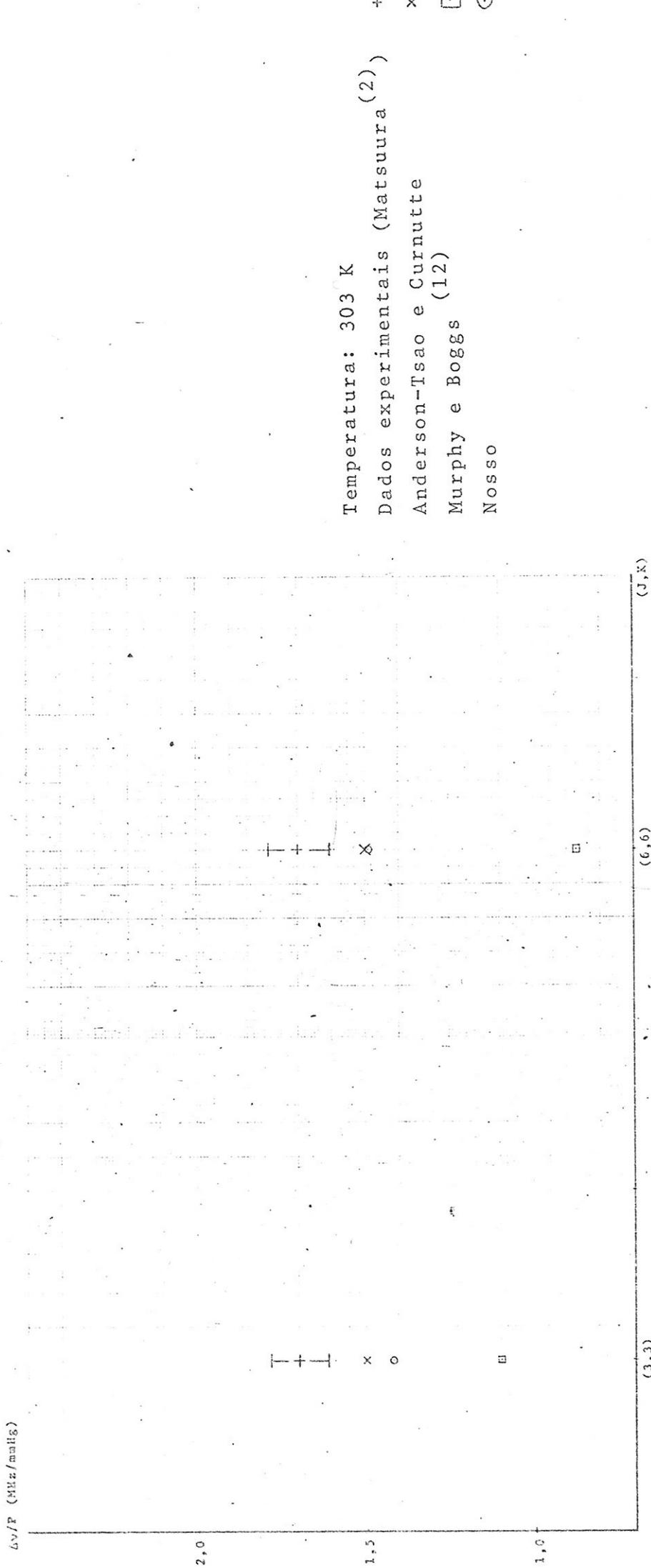


FIGURA 2.II.3
Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Argônio (A), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1\alpha_2\mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1\theta_1\alpha_2$) e dispersão.

Nota: Murphy e Boggs (12) consideram apenas as interações $\mu_1\alpha_2\mu_1$ e dispersão.

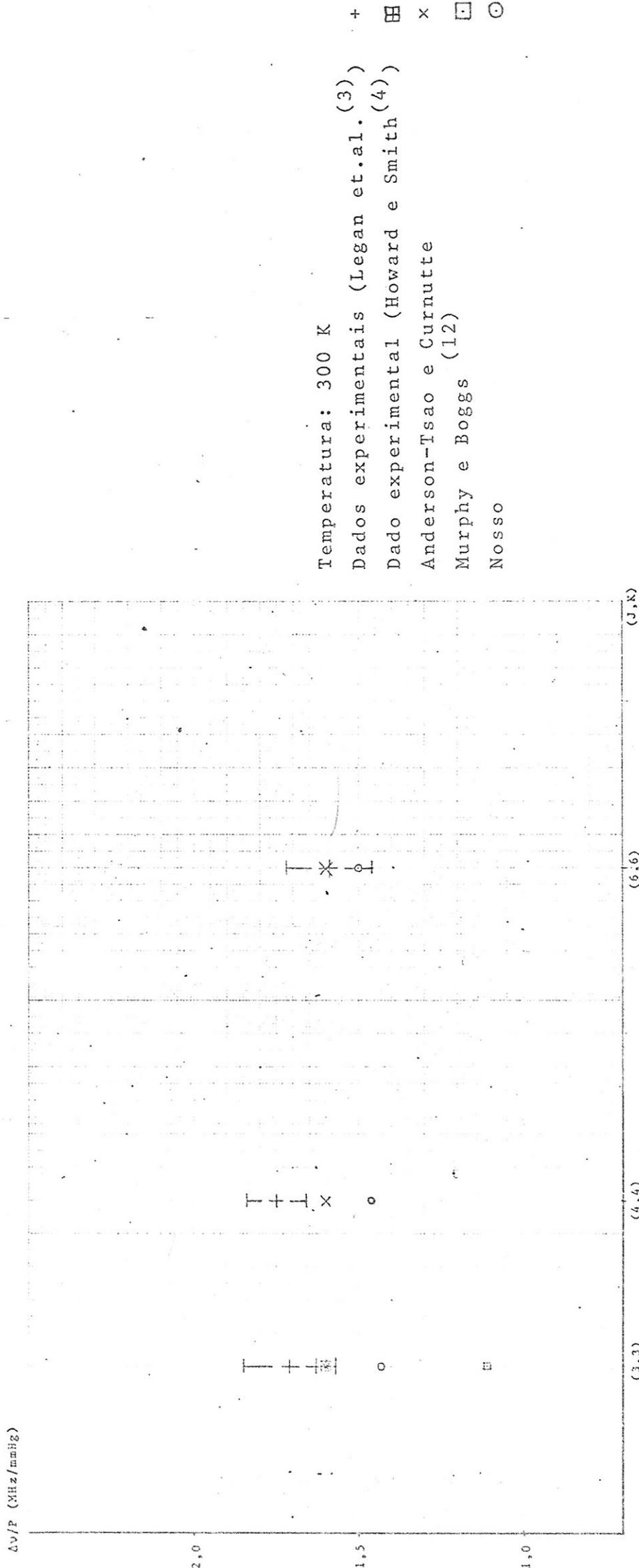


FIGURA 2.II.4

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3) por colisões com o Argônio (Ar), levando-se em conta a média térmica na velocidade. Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão.

Nota: Murphy e Boggs (12) consideram apenas as interações $\mu_1 \alpha_2 \mu_1$ e dispersão.

A P E N D I C E A

A MOLÉCULA DE AMÔNIA

A molécula de amônia, NH_3 , por causa da intensidade e riqueza de seu espectro, teve um papel muito importante no desenvolvimento da espectroscopia de micro-ondas.

Estruturalmente, a molécula de amônia tem a forma de um tetraedro com os átomos situados nos vértices, como mostra a Fig. A.1.

No presente Apêndice, analisaremos apenas dois tipos de movimento da amônia: o de inversão, executado pelo nitrogênio ao inverter a sua posição relativa ao plano dos três hidrogênios (vide Figs. A.1 e A.2) - e o de rotação em torno de seu eixo de simetria.

Vamos primeiro fazer algumas considerações acerca do movimento de inversão.

O nitrogênio da molécula NH_3 está sob a ação de um potencial $U(x)$ que é visto na

Fig. A.3.

Se o nitrogênio não pudesse transpor a barreira U_0 , existiriam níveis de energia correspondentes aos movimentos se-

FIG. A.1

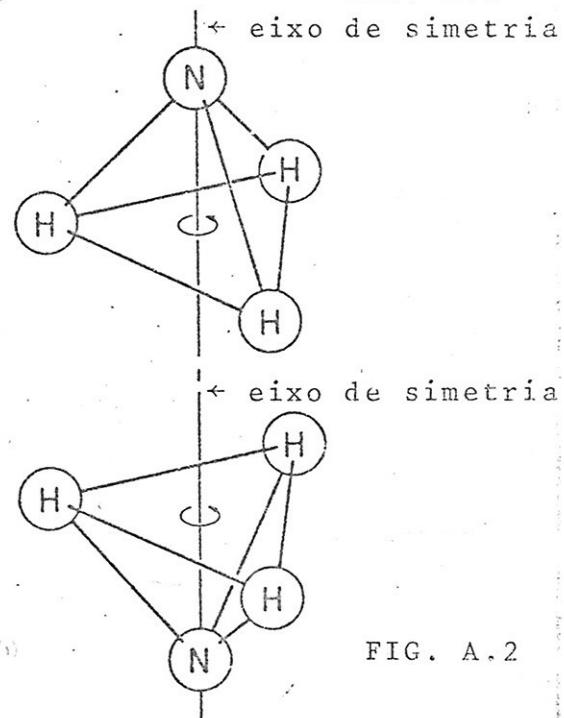


FIG. A.2

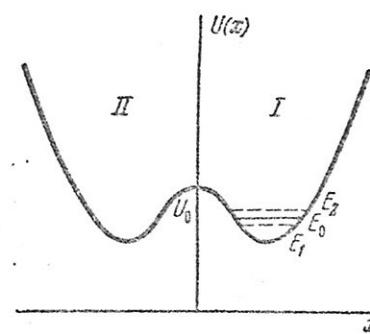


FIG. A.3

parados do nitrogênio em um ou outro poço do potencial. Na Fig. A.3, E_0 representa um desses referidos níveis de energia. Quanticamente, o nitrogênio pode atravessar a barreira U_0 , passando da região I para a II e vice-versa, mesmo que ele tenha energia menor que U_0 (vide Feynman (29) e Landau (30)). A possibilidade do nitrogênio transpor a barreira de potencial leva ao desdobramento desses níveis de energia em dois níveis vizinhos de energia (E_1 e E_2 da Fig. A.3), correspondentes a estados de paridade (+) e (-).

A frequência com que o nitrogênio inverte a sua posição relativa ao plano dos hidrogênios chamamos de frequência de inversão e a sua expressão é dada por Townes (24), pág. 308, como:

$$\nu = \nu_0 - a' \left[J(J+1) - K^2 \right] + b' K^2 \quad (\text{A.1})$$

onde a' , b' e ν_0 são constantes. Para o estado fundamental, $a' = 151,5 \text{ MHz}$, $b' = 59,9 \text{ MHz}$ e $\nu_0 = 23\,786 \text{ MHz}$.

Consideremos agora o movimento de rotação da amônia em torno de seu eixo de simetria.

Supondo-se que a molécula de amônia seja um corpo rígido, vamos fixar o sistema de coordenadas $\xi\eta\zeta$ com origem no centro de massa da molécula. A orientação da molécula é determinada pelos ângulos de Euler $\alpha\beta\gamma$ que caracterizam as posições dos eixos $\xi\eta\zeta$ em relação ao sistema de laboratório xyz .

O Hamiltoniano correspondente à energia rotacional é dado por:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[a \hat{L}_\xi^2 + b \hat{L}_\eta^2 + c \hat{L}_\zeta^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

onde $a = I_\xi^{-1}$; $b = I_\eta^{-1}$ e $c = I_\zeta^{-1}$, onde I representa o momento de inércia da molécula, enquanto \hat{L}_ξ , \hat{L}_η e \hat{L}_ζ são

operadores de momento angular.

A amônia que tem dois momentos de inércia iguais é classificada como pião simétrico. Seja então $a = b \neq c$. Assim,

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left[a |\hat{L}^2| + (c-a) \hat{L}_z^2 \right] \quad (\text{A.3})$$

As autofunções dos operadores $|\hat{L}^2|$, \hat{L}_z e \hat{L}_ζ são dadas por Davydov (31), pág. 161:

$$|JmK\rangle = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{mK}^J(\alpha\beta\gamma) \quad K, m = 0, \pm 1, \dots, \pm J \quad (\text{A.4})$$

onde $D_{mK}^J(\alpha\beta\gamma)$ é uma função esférica generalizada, J é o número quântico associado ao momento angular $|\hat{L}|$, m é o número quântico associado a \hat{L}_z e K é o número quântico associado a \hat{L}_ζ onde ζ coincide com o eixo principal da molécula.

Os autovalores das energias são:

$$W(J, K) = \frac{1}{2} \hbar^2 \{ aJ(J+1) + (c-a) K^2 \} \quad (\text{A.5})$$

ou, em termos das constantes rotacionais A_0 e B_0 , (vide Townes (24), pág. 78):

$$W(J, K) = \hbar B_0 J(J+1) + \hbar(A_0 - B_0) K^2 \quad (\text{A.6})$$

Os estados de paridade (+) e (-), que retratam o movimento de inversão do nitrogênio na amônia, podem ser expressos em termos de combinações lineares das funções de onda (A.4). Obviamente, as funções obtidas por tais combinações também serão autofunções do operador \hat{H} .

Se $K \neq 0$, obteremos para o estado de paridade (+) a seguinte função de onda (vide Davydov (31), pág. 163):

$$|J, K, +\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |JK\rangle + |J, -K\rangle \} \quad (\text{A.7})$$

e para o estado de paridade (-) a seguinte função de onda:

$$|J, K, -\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |JK\rangle - |J, -K\rangle \} \quad (\text{A.8})$$

onde omitimos por simplicidade o número quântico m e $|JK\rangle$ e $|J, -K\rangle$ são dadas pela eq. (A.4).

Podemos notar em (A.7) que $|J, K, +\rangle$ não muda o sinal sob reflexão ($K \rightarrow -K$) ao passo que em (A.8), $|J, K, -\rangle$ muda de sinal sob reflexão.

Levando-se em conta simultaneamente os movimentos de inversão e de rotação, a partir das eqs. (A.1 e A.6) podemos escrever a energia do nível fundamental, correspondentes ao estado de paridade (-) (eq. (A.8)), nível 0a da Fig. A.4, como sendo:

$$W(J, K, -) \approx h \left[v_0 + B_0 J(J+1) + (A_0 - B_0) K^2 \right] \quad (\text{A.9})$$

e a energia do nível fundamental, correspondente ao estado de paridade (+) (eq. (A.7)), nível 0s da Fig. A.4, como sendo:

$$W(J, K, +) \approx h \left[B_0 J(J+1) + (A_0 - B_0) K^2 \right] \quad (\text{A.10})$$

A frequência v_0 é constante para cada nível de energia e o seu valor para o nível fundamental é $v_0 = 23\ 786$ MHz.

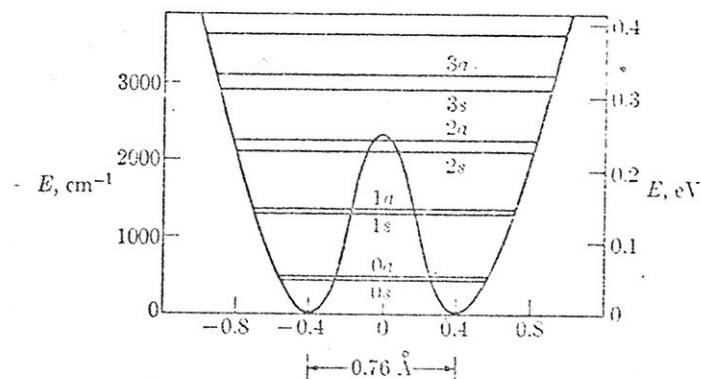


Figura A.4 - Níveis de energia para o movimento de inversão da amônia.

A = P = E = N = D = I = C = E = B

CÁLCULOS DOS ELEMENTOS REDUZIDOS DE MATRIZ PARA A MOLÉCULA DE AMÔNIA

Por simetria, vemos que para uma molécula tipo pião simétrico, a componente não nula do momento de dipolo elétrico está ao longo do eixo principal de inércia z . Então devemos calcular somente os elementos reduzidos de matriz para μ_z , ou seja,

$$(JKM | T_1^0 | J'K'M') = \mu (JKM | \cos\theta | J'K'M') \quad (B.1)$$

onde $\mu_z = \mu \cos\theta$ é a projeção do momento de dipolo elétrico $\vec{\mu}$ sobre o eixo da molécula.

Pelo teorema de Wigner-Eckart (TWE) (vide Rose⁽²⁵⁾), temos que:

$$(JKM | T_\lambda^m | J'K'M') = (J\lambda M'm | JM) (JK || T_1 || J'K') \quad (B.2)$$

onde $(J'\lambda M'm | JM)$ é um coeficiente de Clebsh-Gordan e $(JK || T_1 || J'K')$ é um elemento reduzido de matriz.

As regras de seleção estabelecem que os coeficientes de Clebsh-Gordan não nulos são aqueles que obedecem às seguintes relações:

$$M' = M + m \quad (B.3)$$

$$|J - \lambda| \leq J' \leq J + \lambda \quad (B.4)$$

O primeiro membro de (B.1), pelo TWE, pode ser escrito também

$$(JKM | T_1^0 | J'K'M') = (J' 1 M' 0 | JM) (JK || T_1 || J'K') \quad (B.5)$$

Como aqui $\lambda = 1$ e $m = 0$, (B.3 e 4) ficam:

$$\begin{aligned} M' &= M \\ e \quad |J-1| &\leq J' \leq J+1 \implies J' = J, J \pm 1 \end{aligned}$$

Portanto, para $K' = K$, devemos calcular somente os seguintes elementos reduzidos de matriz para transição dipolar:

$$D(J, J+1) = \frac{1}{\mu} (JK \parallel T_1 \parallel J+1, K) \quad (B.8)$$

$$D(J, J) = \frac{1}{\mu} (JK \parallel T_1 \parallel JK) \quad (B.9)$$

$$D(J, J-1) = \frac{1}{\mu} (JK \parallel T_1 \parallel J-1, K) \quad (B.10)$$

Para as interações de quadrupolo, o tensor tem a forma:

$$T_2^m = -\frac{1}{2} \theta Y_2^{m*} (\cos \theta) \quad (B.11)$$

onde θ é o momento do quadrupolo.

Temos para $m = 0$ a menos de constante multiplicativa que:

$$-Y_2^0 = (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (B.12)$$

Então

$$T_2^0 = \frac{1}{2} \theta (1 - 3 \cos^2 \theta) \quad (B.13)$$

Precisamos determinar portanto

$$\begin{aligned} (JKM \mid T_2^0 \mid J'K'M') &= \frac{1}{2} \theta (JKM \mid 1 - 3 \cos^2 \theta \mid J'K'M') = \\ &= \frac{\theta}{2} (JKM \mid J'K'M') = \frac{3}{2} \theta (JKM \mid \cos^2 \theta \mid J'K'M') \quad (B.14) \end{aligned}$$

Pelo TWE, podemos escrever:

$$(JKM \mid T_2^0 \mid J'K'M') = (J'2K'0 \mid JK) (JK \parallel T_2 \parallel J'K') \quad (B.15)$$

Como aqui $\ell = 2$ e $m = 0$, as regras de seleção (B.3 e 4) estabelecem que:

$$M' = M \quad (B.16)$$

$$|J-2| \leq J' \leq J+2 \longrightarrow J' = J, J\pm 1, J\pm 2 \quad (B.17)$$

Então, para $K' = K$ devemos calcular somente os seguintes elementos reduzidos de matriz para transição quadrupolar:

$$Q(J, J+2) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J+2, K) \quad (B.18)$$

$$Q(J, J+1) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J+1, K) \quad (B.19)$$

$$Q(J, J) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || JK) \quad (B.20)$$

$$Q(J, J-1) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J-1, K) \quad (B.21)$$

$$Q(J, J-2) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J-2, K) \quad (B.22)$$

De Ch'en e Takeo ⁽³²⁾ podemos ver que

$$(JKM | \cos\theta | JK'M') = \frac{KM}{J(J+1)} \delta_{KK'} \delta_{MM'} \quad (B.23)$$

$$(JKM | \cos\theta | J+1, K'M') = \frac{\{[(J+1)^2 - K^2] [(J+1)^2 - M^2]\}^{1/2}}{(J+1) \{ (2J+1)(2J+3) \}^{1/2}} \delta_{KK'} \delta_{MM'} \quad (B.24)$$

$$(JKM | \cos\theta | J-1, K'M') = \frac{\{ (J^2 - K^2) (J^2 - M^2) \}^{1/2}}{J \{ (2J+1) (2J-1) \}^{1/2}} \delta_{KK'} \delta_{MM'} \quad (B.25)$$

Calculemos agora os elementos reduzidos de matriz.

a) Cálculo de $D(J, J+1) = \frac{1}{\mu} (JK || T_2 || J+1, K)$.

Segundo Ch'en e Takeo ⁽³²⁾,

$$(JKM | T_1^0 | J+1, KM) = \mu (JKM | \cos\theta | J+1, KM) =$$

$$= \mu \frac{\{[(J+1)^2 - K^2] [(J+1)^2 - M^2]\}^{1/2}}{(J+1) \{ (2J+1) (2J+3) \}^{1/2}} \quad (B.26)$$

Pelo TWE, temos:

$$\begin{aligned}
 (JKM | T_1^0 | J+1, KM) &= (J+1, 1M0 | JM) (JK || T_1 || J+1, K) = \\
 &= - \frac{[(J+1)^2 - M^2]^{1/2}}{[(J+1)(2J+3)]^{1/2}} (JK || T_1 || J+1, K)
 \end{aligned} \tag{B.27}$$

Então, comparando-se (B.26) com (B.27), temos que:

$$D(J, J+1) = \frac{1}{\mu} (JK || T_1 || J+1, K) = - \frac{[(J+1)^2 - K^2]^{1/2}}{[(J+1)(2J+1)]^{1/2}} \tag{B.28}$$

b) Cálculo de $D(J, J) = \frac{1}{\mu} (JK || T_1 || JK)$

Segundo Ch'en e Takeo ⁽³²⁾, temos que:

$$(JKM | T_1^0 | JKM) = \mu (JKM | \cos\theta | JKM) = \frac{\mu KM}{J(J+1)} \tag{B.29}$$

Pelo TWE, temos que:

$$\begin{aligned}
 (JKM | T_1^0 | JKM) &= (J1M0 | JM) (JK || T_1 || JK) = \\
 &= \frac{M}{[J(J+1)]^{1/2}} (JK || T_1 || JK)
 \end{aligned} \tag{B.30}$$

Comparando-se (B.29) com (B.30), tiramos que:

$$D(J, J) = \frac{1}{\mu} (JK || T_1 || JK) = \frac{K}{[J(J+1)]^{1/2}} \tag{B.31}$$

c) Cálculo de $D(J, J-1) = \frac{1}{\mu} (JK || T_1 || J-1, K)$

Segundo Ch'en e Takeo ⁽³²⁾,

$$(JKM \mid T_1^0 \mid J-1, KM) = \mu (JKM \mid \cos\theta \mid J-1, KM) =$$

$$= -\mu \frac{[(J^2-K^2)(J^2-M^2)]^{1/2}}{J \cdot \{(2J+1)(2J-1)\}^{1/2}} \quad (B.32)$$

Pelo TWE,

$$(JKM \mid T_1^0 \mid J-1, KM) = (J-1, 1M0 \mid JM) (JK \parallel T_1 \parallel J-1, K) =$$

$$= \left[\frac{J^2 - M^2}{(2J-1)J} \right]^{1/2} (JK \parallel T_1 \parallel J-1, K) \quad (B.33)$$

De (B.32) e (B.33), tiramos que:

$$D(J, J-1) = \frac{1}{\mu} (JK \parallel T_1 \parallel J-1, K) = - \frac{(J^2-K^2)^{1/2}}{[J(2J+1)]^{1/2}} \quad (B.34)$$

$$d) \text{ Cálculo de } Q(J, J+2) = \frac{1}{\Theta} (JK \parallel T_2 \parallel J+2, K)$$

Segundo Ch'en e Takeo ⁽³²⁾, temos:

$$(JKM \mid T_2^0 \mid J+2, KM) = -3 \frac{\Theta}{2} \{ (JKM \mid \cos\theta \mid J+1, KM) (J+1, KM \mid \cos\theta \mid J+2, KM) \} =$$

$$= -3 \frac{\Theta}{2} \frac{\{ [(J+1)^2 - K^2] [(J+1)^2 - M^2] \}^{1/2}}{(J+1) \cdot \{(2J+1)(2J+3)\}^{1/2}} \frac{\{ [(J+2)^2 - K^2] [(J+2)^2 - M^2] \}^{1/2}}{(J+2) \cdot \{(2J+3)(2J+5)\}^{1/2}} =$$

$$= -3 \frac{\Theta}{2} \frac{1}{(J+1)(J+2)} \left\{ \frac{[(J+1)^2 - K^2] [(J+1)^2 - M^2] [(J+2)^2 - K^2] [(J+2)^2 - M^2]}{(2J+1)(2J+5)} \right\}^{1/2} \quad (B.35)$$

Pelo TWE, temos:

$$\begin{aligned}
 & (JKM | T_2^0 | J+2, KM) = (J+2, 2M0 | JM) (JK || T_2 || J+2, K) = \\
 & = \left\{ \frac{3(J+2-M)(J+1-M)(J+2+M)(J+1+M)}{(2J+2)(2J+3)(J+2)(2J+5)} \right\}^{1/2} (JK || T_2 || J+2, K) = \\
 & = \left\{ \frac{3[(J+2)^2 - M^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+2)2(J+1)(2J+3)(2J+5)} \right\}^{1/2} (JK || T_2 || J+2, K) \\
 & \quad (B.36)
 \end{aligned}$$

De (B.35) e (B.36), tiramos que:

$$\begin{aligned}
 Q(J, J+2) &= \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J+2, K) = \\
 &= -\sqrt{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+2)^2 - K^2]}{(J+1)(J+2)(2J+3)(2J+1)} \right\}^{1/2} \\
 & \quad (B.37)
 \end{aligned}$$

$$e) \text{ Cálculo de } Q(J, J+1) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J+1, K)$$

Segundo Ch'en e Takeo ⁽³²⁾, temos que:

$$\begin{aligned}
 & (JKM | T_2^0 | J+1, KM) = -3 \frac{\theta}{2} \{ (JKM | \cos\theta | J+1, KM) (J+1, KM | \cos\theta | J+1, KM) + \\
 & + (JKM | \cos\theta | JKM) (JKM | \cos\theta | J+1, KM) \} = \\
 & = -3 \frac{\theta}{2} \left\{ \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \right\}^{1/2} \left\{ \frac{KM}{(J+1)(J+2)} + \frac{KM}{J(J+1)} \right\} = \\
 & = -3KM\theta \left\{ \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{J^2(J+1)^2(J+2)^2(2J+1)(2J+3)} \right\}^{1/2} \quad (B.38)
 \end{aligned}$$

Pelo TWE,

$$\begin{aligned}
 (JKM | T_2^0 | J+1, KM) &= (J+1, 2M0 | JM) (JK || T_2 || J+1, K) = \\
 &= -M \left\{ \frac{3(J+1-M)(J+1+M)}{J(J+1)(2J+3)(J+2)} \right\}^{1/2} (JK || T_2 || J+1, K) = \\
 &= -M \left\{ \frac{3[(J+1)^2 - M^2]}{J(J+1)(2J+3)(J+2)} \right\}^{1/2} (JK || T_2 || J+1, K) \\
 &\quad (B.39)
 \end{aligned}$$

De (B.38) e (B.39), tiramos que:

$$Q(J, J+1) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || J+1, K) = \sqrt{3} K \left\{ \frac{[(J+1)^2 - K^2]}{J(J+1)(J+2)(2J+1)} \right\}^{1/2} \quad (B.40)$$

$$f) Cálculo de Q(J, J) = \frac{1}{\theta} (JKM || T_2 || JKM)$$

Segundo Ch'en e Takeo (32),

$$\begin{aligned}
 (JKM | T_2^0 | JKM) &= \frac{\theta}{2} \left\{ 1-3 \left[(JKM | \cos\theta | J-1, KM) (J-1, KM | \cos\theta | JKM) + \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + (JKM | \cos\theta | JKM) (JKM | \cos\theta | JKM) + (JKM | \cos\theta | J+1, KM) (J+1, KM | \cos\theta | JKM) \right] \right\} = \\
 &= -3 \frac{\theta}{2} M^2 \left\{ - \frac{J^2 - K^2}{J^2(2J+1)(2J-1)} - \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} + \frac{K^2}{J^2(J+1)^2} \right\} + \\
 &\quad + \frac{\theta}{2} \left\{ 1-3 \frac{(J^2 - K^2)}{(2J+1)(2J-1)} - \frac{3[(J+1)^2 - K^2]}{(2J+1)(2J+3)} \right\} \quad (B.41)
 \end{aligned}$$

Mas

$$\begin{aligned} \frac{\theta}{2} \left\{ 1 - \frac{3(J^2 - K^2)}{(2J+1)(2J-1)} - \frac{3[(J+1)^2 - K^2]}{(2J+1)(2J+3)} \right\} = \\ = J(J+1) \frac{\theta}{2} \left\{ - \frac{J^2 - K^2}{J^2(2J+1)(2J-1)} - \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} + \frac{K^2}{J^2(J+1)^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.42})$$

Então

$$\begin{aligned} (JKM | T_2^0 | JKM) = - \frac{\theta}{2} \left[3M^2 - J(J+1) \right] \left\{ - \frac{(J^2 - K^2)}{J^2(2J+1)(2J-1)} + \right. \\ \left. - \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} + \frac{K^2}{J^2(J+1)^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.43})$$

Pelo TWE, temos:

$$\begin{aligned} (JKM | T_2^0 | JKM) = (J2M0 | JM) (JK || T_2 || JK) = \\ = \frac{3M^2 - J(J+1)}{[(2J-1) J(J+1)(2J+3)]^{1/2}} (JK || T_2 || JK) \end{aligned} \quad (\text{B.44})$$

De (B.43) e (B.44), tiramos que:

$$\begin{aligned} Q(J, J) = \frac{1}{\theta} (JK || T_2 || JK) = \frac{1}{2} \left[(2J-1) J(J+1)(2J+3) \right]^{1/2} \cdot \\ \cdot \left\{ \frac{(J^2 - K^2)}{J^2(2J+1)(2J-1)} + \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} - \frac{K^2}{J^2(J+1)^2} \right\} \end{aligned} \quad (\text{B.45})$$

$$g) \text{ Cálculo de } Q(J, J-1) = \frac{1}{\theta} (JK \parallel T_2 \parallel J-1, K) .$$

Segundo Ch'en e Takeo (32),

$$\begin{aligned}
 (JKM \parallel T_2^0 \parallel J-1, KM) &= -3 \frac{\theta}{2} \{ (JKM \mid \cos\theta \mid J-1, KM) (J-1, KM \mid \cos\theta \mid J-1, KM) + \\
 &\quad + (JKM \mid \cos\theta \mid JKM) (JKM \mid \cos\theta \mid J-1, KM) \} = \\
 &= -3 \frac{\theta}{2} \left\{ \frac{[(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)]^{1/2}}{J [(2J+1)(2J-1)]^{1/2}} \left[\frac{KM}{(J-1)J} + \frac{KM}{J(J+1)} \right] \right\} = \\
 &= -3 \frac{\theta}{2} KM \left\{ \frac{[(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)]^{1/2}}{J^2 [(2J+1)(2J-1)]^{1/2}} \left[\frac{2J}{(J-1)(J+1)} \right] \right\} = \\
 &= -3 \frac{\theta KM}{J} \left\{ \frac{[(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)]^{1/2}}{(J-1)(J+1)[(2J+1)(2J-1)]^{1/2}} \right\} \\
 &\qquad\qquad\qquad (B.46)
 \end{aligned}$$

Pelo TWE, temos:

$$\begin{aligned}
 (JKM \parallel T_2^0 \parallel J-1, KM) &= (J-1, 2M0 \mid JM) (JK \parallel T_2 \parallel J-1, K) = \\
 &= M \left\{ \frac{3(J-M)(J+M)}{(J-1)(2J-1)J(J+1)} \right\}^{1/2} (JK \parallel T_2 \parallel J-1, K) = \\
 &= M \left\{ \frac{3(J^2 - M^2)}{(J-1)(2J-1)J(J+1)} \right\}^{1/2} (JK \parallel T_2 \parallel J-1, K) \\
 &\qquad\qquad\qquad (B.47)
 \end{aligned}$$

Comparando-se (B.46) com (B.47), obtemos:

$$Q(J, J-1) = \frac{1}{\theta} (JK \parallel T_2 \parallel J-1, K) = -\sqrt{3} K \left\{ \frac{(J^2 - K^2)}{J(J^2 - 1)(2J+1)} \right\}^{1/2} \\
 \qquad\qquad\qquad (B.48)$$

$$h) \text{ Cálculo de } Q(J, J-2) = \frac{1}{\theta} (JK \parallel T_2 \parallel J-2, K) .$$

Segundo Ch'en e Takeo ⁽³²⁾, obtemos:

$$\begin{aligned} (JKM \mid T_2^0 \mid J-2, KM) &= -3 \frac{\theta}{2} \{ (JKM \mid \cos \theta \mid J-1, KM) (J-1, KM \mid \cos \theta \mid J-2, KM) = \\ &= -3 \frac{\theta}{2} \left\{ \frac{[(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)]^{1/2}}{J \{ (2J+1)(2J-1) \}^{1/2}} \frac{\{ [(J-1)^2 - K^2] [(J-1)^2 - M^2] \}^{1/2}}{(J-1) \{ (2J-1)(2J-3) \}^{1/2}} \right\} \end{aligned} \quad (B.49)$$

Usando-se o TWE, temos que:

$$\begin{aligned} (JKM \mid T_2^0 \mid J-2, KM) &= (J-2, 2M0 \mid JM) (JK \parallel T_2 \parallel J-2, K) = \\ &= \left\{ \frac{3(J-M)(J-1-M)(J+M)(J-1+M)}{(2J-3)(2J-2)(2J-1)J} \right\}^{1/2} (JK \parallel T_2 \parallel J-2, K) = \\ &= \left\{ \frac{3(J^2 - M^2) [(J-1)^2 - M^2]}{2J(2J-1)(J-1)(2J-3)} \right\}^{1/2} (JK \parallel T_2 \parallel J-2, K) \end{aligned} \quad (B.50)$$

Comparando-se (B.49) com (B.50), obtemos:

$$Q(J, J-2) = \frac{1}{\theta} (JK \parallel T_2 \parallel J-2, K) = - \sqrt{\frac{3}{2}} \left\{ \frac{(J^2 - K^2) [(J-1)^2 - K^2]}{J(2J+1)(2J-1)(J-1)} \right\}^{1/2} \quad (B.51)$$

A = P = E = N = D = I = C = E = C

FUNÇÕES PROBABILIDADE PROPOSTAS POR BONAMY E ROBERT
PARA INTERAÇÕES ENTRE A AMÔNIA E OS GASES MONOATÔMICOS

Bonamy e Robert (10,11) propuseram as seguintes funções de probabilidade para as interações entre a amônia e os gases monoatômicos:

a) Indução

$$20,00 S_2(b) \frac{\mu_1^\alpha \mu_2^\alpha}{\mu_1^\alpha \mu_2^\alpha} = \frac{21\pi^2}{2560} \left[\frac{\alpha_2 \mu_1^2}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/0}} M_{1D}'(k), \quad (C.1)$$

$$10,00 S_2(b) \frac{\mu_1^\alpha \mu_2^\theta}{\mu_1^\alpha \mu_2^\theta} = \frac{27\pi^2}{128} \left[\frac{\mu_1^\alpha \mu_2^\theta}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M_3'(k), \quad (C.2)$$

e

$$30,00 S_2(b) \frac{\mu_1^\alpha \mu_2^\theta}{\mu_1^\alpha \mu_2^\theta} = \frac{153\pi^2}{7168} \left[\frac{\mu_1^\alpha \mu_2^\theta}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M_4'(k), \quad (C.3)$$

b) Dispersão

$$20,00 S_2(b) \frac{\alpha_1^\gamma \alpha_2^\gamma}{\alpha_1^\gamma \alpha_2^\gamma} = \frac{189\pi^2}{10240} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/0}} M_{1D}'(k), \quad (C.4)$$

$$10,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^A \alpha_1_{||}}{\alpha_2^A \alpha_1_{||}} = \frac{27\pi^2}{512} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\alpha_2^A \alpha_1_{||}}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M_3'(k), \quad (C.5)$$

$$10,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{27\pi^2}{128} \left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} - \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M_3'(k), \quad (C.6)$$

$$30,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{153\pi^2}{28672} \left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} - \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M_4'(k), \quad (C.7)$$

$$30,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{17\pi^2}{1792} \left[\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} - \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\hbar v} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M_4'(k), \quad (C.8)$$

$$33,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{4285\pi^2}{16128} \left(\frac{C_6 A_1}{\alpha_2 \hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{1/2}} L_7^3(k), \quad (C.9)$$

e

$$3-3,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^A \gamma_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{4285}{16128} \left(\frac{C_6 A_1}{\alpha_2 \hbar v} \right)^2 \frac{1}{b^{1/2}} L_7^{-3}(k), \quad (C.10)$$

c) *Terminos Cruzados*

$$20,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \gamma_1}{\alpha_1 \gamma_1 \alpha_2 \gamma_2} = \frac{63\pi^2}{2560} \frac{\alpha_2^2 \mu_1^2 \alpha_1 \gamma_1}{(\hbar v)^2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{1}{b^{1/0}} M_{1D}'(k), \quad (C.11)$$

$$10,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{27\pi^2}{128} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_1}{(\hbar v)^2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{1}{b^{1/2}} M_3'(k), \quad (C.12)$$

$$10,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}{\alpha_2^A \gamma_1} = \frac{-27\pi^2}{64} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_1}{(\hbar v)^2} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{1}{b^{1/2}} M_3'(k), \quad (C.13)$$

$$10,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^2 A_{1\parallel}}{\alpha_2^2 A_{1\perp}} = \frac{-27\pi^2}{128} \alpha_2^2 \frac{A_{1\parallel} A_{1\perp}}{(\hbar v)^2} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M'_3(k), \quad (C.14)$$

$$30,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}{\alpha_2^2 A_{1\parallel}} = \frac{153\pi^2}{7168} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_{1\parallel}}{(\hbar v)^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{1}{b^{1/2}} M'_4(k), \quad (C.15)$$

$$30,00 S_2(b) \frac{\mu_1 \alpha_2 \theta_1}{\alpha_2^2 A_{1\perp}} = \frac{-51\pi^2}{1792} \frac{\mu_1 \alpha_2^2 \theta_1 A_{1\perp}}{(\hbar v)^2} \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{1}{b^{1/2}} M'_4(k), \quad (C.16)$$

$$30,00 S_2(b) \frac{\alpha_2^2 A_{1\parallel}}{\alpha_2^2 A_{1\perp}} = \frac{-51\pi^2}{3584} \frac{\alpha_2^2 A_{1\parallel} A_{1\perp}}{(\hbar v)^2} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right]^2 \frac{1}{b^{1/2}} M'_4(k), \quad (C.17)$$

onde μ e θ são os momentos de dipolo elétrico e de quadrupolo elétrico, α a polarizabilidade da molécula, γ a anisotropia, A_{\parallel} e A_{\perp} são as componentes paralela e perpendicular (em relação ao eixo internuclear) do tensor A que descreve a distribuição da polarizabilidade da molécula, A' e C_6 são constantes definidas por Bonamy e Robert ⁽¹⁰⁾ para o potencial de dispersão em R^{-7} (R é a distância entre o núcleo do gás nobre e o centro de massa de NH_3), ϵ é a energia de ionização, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , v é a velocidade relativa entre as moléculas emissoras (índice 1) e as moléculas incidentes ou perturbadoras (índice 2), b é o parâmetro de impacto e k é dada pela relação (2.I.12).

Ainda temos que:

$$M'_{1D}(k) = \sum_i \xi_i (1 + \xi_i \xi'_i) C_{J'_i}^{(2)} g_1(k) + (i \rightarrow f), \quad (C.18)$$

$$M_3'(k) = \sum_{J_i^! \xi_i^!} (1 - \xi_i \xi_i^!) C_{J_i^!}^{(1)} g_3(k) + (i \rightarrow f), \quad (C.19)$$

$$M_4'(k) = \sum_{J_i^! \xi_i^!} (1 - \xi_i \xi_i^!) C_{J_i^!}^{(3)} g_4(k) + (i \rightarrow f), \quad (C.20)$$

$$L_7^3(k) = \sum_{J_i^! \xi_i^!} (1 + \xi_i \xi_i^!) C_{J_i^!}^{(3,3)} g_7(k) + (i \rightarrow f), \quad (C.21)$$

$$L_7^{-3}(k) = \sum_{J_i^! \xi_i^!} (1 + \xi_i \xi_i^!) C_{J_i^!}^{(3,-3)} g_7(k) + (i \rightarrow f), \quad (C.22)$$

onde $(i \rightarrow f)$ representa uma somatória idêntica à apresentada, só que em lugar do índice i , deveremos trocar pelo índice f ; ξ_i e $\xi_i^!$ se referem aos estados de paridade $(+)$ ou $(-)$ da amônia,

$$g_1(k) = \frac{e^{-2k}}{63} \left[2k^6 + 12k^5 + 39k^4 + 84k^3 + 126k^2 + 126k + 63 \right], \quad (C.23)$$

$$g_3(k) = \frac{e^{-2k}}{225} \left[2k^6 + 18k^5 + 81k^4 + 228k^3 + 414k^2 + 450k + 225 \right], \quad (C.24)$$

$$g_4(k) = \frac{e^{-2k}}{122400} \left[320k^8 + 2560k^7 + 11648k^6 + 37632k^5 + 92544k^4 + 175872k^3 + 251136k^2 + 244800k + 122400 \right], \quad (C.25)$$

$$g_7(k) = \frac{e^{-2k}}{192825} \left[10k^8 + 200k^7 + 2284k^6 + 15576k^5 + 67692k^4 + 192696k^3 + 353448k^2 + 385650k + 192825 \right], \quad (C.26)$$

$$C_{J'_i}^{(n)} = | (J_i^n K_i^0 \mid J'_i K'_i) |^2 \quad (C.27)$$

e

$$C_{J'_i}^{(n,m)} = | (J_i^n K_i^m \mid J'_i K'_i) |^2 \quad (C.28)$$

onde n e m são números inteiros relativos e $(J_i^n K_i^m \mid J'_i K'_i)$ são coeficientes de Clebsh-Gordan.

A = P = E = N = D = I = C = E = D

CONSTANTES UTILIZADAS

	NH ₃	He	A	Xe
Momento de dipolo elétrico μ (10^{-18} e.s.u.)	1,468 (24)	0 (33)	0 (33)	0 (11)
Momento de quadrupolo elétrico θ (10^{-26} e.s.u.)	-1,0 (33)	0 (33)	0 (33)	0 (11)
Polarizabilidade α (10^{-25} cm ³)	22,6 (34)	2,0 (33)	16,6 (33)	40,0 (11)
Anisotropia γ	0,087 (11)	0 (33)	0 (33)	0 (11)
Massa molecular (u.a.m.)	17,03 (33)	4,0 (33)	29,95 (33)	131,34 (24)
Energia de ionização (10^{-11} erg)	1,792 (33)	3,915 (33)	2,509 (33)	1,933 (11)

$$1 \text{ u.a.m.} \quad (24) = 1,65983 \times 10^{-24} \text{ g}$$

$$1 \text{ dina/cm}^2 = 7,501 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$$

$$\chi \quad (24) = 1,05444 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{seg.}$$

$$A_1 \parallel \quad (11) = -0,633 \times 10^{-33} \text{ e.s.u.}$$

$$A_1 \perp \quad (11) = 7,93 \times 10^{-33} \text{ e.s.u.}$$

$$A_1' \quad (11) = -8,1 \times 10^{-33} \text{ e.s.u.}$$

$$C_6 \quad (11) = 26 \times 10^{-60} \text{ erg} \times \text{cm}^6$$

$$\pi = 3,1415926$$

$$k_B \quad (24) = 1,38042 \times 10^{-16} \text{ erg}/^{\circ}\text{K}$$

$$A_O \quad (24) = 189 \times 10^3 \text{ MHz}$$

$$B_O \quad (24) = 298 \times 10^3 \text{ MHz}$$

$$\alpha_{\text{NH}_3} \quad (34) = 21,8 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_{\text{NH}_3}'' \quad (34) = 24,2 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$$

A P E N D I C E

T A B E L A S

T A B E L A 1

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He).

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
1	1	1,8	0,93	1,15	0,86	1,841
2	2	1,4	0,88	0,92	0,86	1,786
3	3	1,1	0,80	0,86	0,86	1,718
4	4	1,1	0,74	0,80	0,85	1,649
5	5	0,9	0,68	0,75	0,86	1,583
6	6	0,8	0,62	0,71	0,86	1,523

$$\sigma_{Anderson} = 0,47041 \quad \sigma_{Boggs} = 0,37218$$

$$\sigma_{Nosso} = 0,46556$$

Temperatura: 303 K

Dados experimentais de K. Matsuura (2)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 2

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)

Interação de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,04	0,81	0,86	1,719
4	4	0,94	0,74	0,86	1,650
6	6	0,91	0,63	0,87	1,524
$\sigma_{Anderson} = 0,23896$					$\sigma_{Nosso} = 0,11605$

Temperatura: 300 K

Dados experimentais de Legan et.al. (3)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 3

Largura de linha de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)

Interação de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.
3	3	0,90	0,81	0,86	0,86

Temperatura: 300 K

Dado experimental de Howard e Smith (4)

Largura ($\Delta\nu/P$) medida em MHz/mmHg

T A B E L A 4

*Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)*

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,7	1,09	1,10	1,26	2,776
6	6	1,7	0,86	0,87	1,34	2,440

$$\sigma_{Anderson} = 0,73406 \quad \sigma_{Boggs} = 0,72419$$

$$\sigma_{Nosso} = 0,40200$$

Temperatura: 303 K

Dados experimentais de K. Matsuura (2)

Larguras ($\Delta v/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A = 5

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)
Interação de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_0 (Å)
3	3	1,71	1,10	1,27	2,779
4	4	1,75	1,00	1,30	2,639
6	6	1,59	0,87	1,35	2,442
$\sigma_{Anderson} = 0,69594$				$\sigma_{Nosso} = 0,38889$	

Temperatura: 300 K

Dados experimentais de Legan et.al. (3)

Larguras ($\Delta v/P$) medidas em MHz/mmHgT A B E L A = 6

Largura de linha de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)
Interação de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$) e dispersão

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.
3	3	1,6	1,10	1,11	1,27

Temperatura: 300 K

Dado experimental de Howard e Smith (4)

Largura ($\Delta v/P$) medida em MHz/mmHg

T A B E L A

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)

por colisões com o Hélio (He)

Interação de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$)

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
1	1	1,8	1,12	1,15	1,06	2,049
2	2	1,4	1,12	0,92	1,05	2,043
3	3	1,1	1,12	0,86	1,05	2,043
4	4	1,1	1,12	0,80	1,06	2,046
5	5	0,9	1,13	0,75	1,06	2,049
6	6	0,8	1,13	0,71	1,07	2,053

$$\sigma_{Anderson} = 0,34239 \quad \sigma_{Boggs} = 0,37218$$

$$\sigma_{Nosso} = 0,35886$$

Nota: Boggs considera interações de dipolo-dipolo induzido e dispersão.

Temperatura: 303 K

Dados experimentais de Matsuura (2)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 8

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)
Interação de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$)

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,04	1,13	1,06	2,044
4	4	0,94	1,13	1,07	2,047
6	6	0,91	1,14	1,07	2,055

$\sigma_{Anderson} = 0,17991$ $\sigma_{Nosso} = 0,11958$

Temperatura: 300 K

Dados experimentais de Legan et. al. (3)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 9

Largura de linha de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)
Interação de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$)

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	0,9	1,13	0,86	1,06	2,044

Nota: Boggs considera interações de dipolo-dipolo induzido e dispersão.

Temperatura: 300 K

Dado experimental de Howard e Smith (4)

Largura ($\Delta\nu/P$) medida em MHz/mmHg

T A B E L A 10

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)
Interação de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$)

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,7	1,46	1,10	1,37	3,223
6	6	1,7	1,49	0,87	1,40	3,256
$\sigma_{Anderson} = 0,22550$		$\sigma_{Boggs} = 0,72419$		$\sigma_{Nosso} = 0,31536$		

Nota: Boggs considera interações de dipolo-dipolo induzido e dispersão.

Temperatura: 303 K
Dados experimentais de Matsuura (2)
Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 11

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)
Interação de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$)

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,71	1,47	1,38	3,226
4	4	1,75	1,48	1,39	3,240
6	6	1,59	1,50	1,41	3,258
$\sigma_{Anderson} = 0,21494$		$\sigma_{Nosso} = 0,30050$			

Temperatura: 300 K
Dados experimentais de Legan et.al. (3)
Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 12

Largura de linha de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)
Interação de quadrupolo-dipolo induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$)

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,6	1,47	1,11	1,38	3,226

Temperatura: 300 K
Dado experimental de Howard e Smith (4)
Largura ($\Delta\nu/P$) medida em MHz/mmHg

= T A B E L A = 1 3 =

*Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)*

*Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo
induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão*

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
1	1	1,8	1,19	1,15	1,11	2,097
2	2	1,4	1,16	0,92	1,11	2,079
3	3	1,1	1,15	0,86	1,11	2,065
4	4	1,1	1,14	0,80	1,11	2,059
5	5	0,9	1,14	0,75	1,12	2,057
6	6	0,8	1,14	0,71	1,12	2,058

$\sigma_{Anderson} = 0,318067$ $\sigma_{Boggs} = 0,37218$ $\sigma_{Nosso} = 0,34429$

Temperatura: 303 K

Dados experimentais de Matsuura (2)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

Nota: Murphy e Boggs consideram apenas interações de dipolo-dipolo induzido e dispersão.

T A B E L A 14

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo
induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,04	1,15	1,11	2,067
4	4	0,94	1,15	1,12	2,060
6	6	0,91	1,15	1,13	2,059
σ Anderson = 0,19476					σ Nosso = 0,16902

Temperatura: 300°K

Dados experimentais de Legan et.al. (3)

Larguras ($\Delta v/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 15

Largura de linha de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Hélio (He)

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo
induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.
3	3	0,90	1,15	0,86	1,11

Temperatura: 300°K

Dado experimental de Howard e Smith (4)

Largura ($\Delta v/P$) medida em MHz/mmHg

T A B E L A 16

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo
induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Matsuura exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,7	1,50	1,10	1,50	3,268
6	6	1,7	1,50	0,87	1,56	3,269

$\sigma_{Anderson} = 0,20000$ $\sigma_{Boggs} = 0,72419$ $\sigma_{Nosso} = 0,17263$

Temperatura: 303°K

Dados experimentais de Matsuura (2)

Larguras ($\Delta\nu/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 17

Larguras de linhas de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo
induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Legan exp.	ATC Calc.	Nosso Calc.	b_o (Å)
3	3	1,71	1,51	1,51	3,271
4	4	1,75	1,51	1,53	3,267
6	6	1,59	1,51	1,57	3,272
$\sigma_{Anderson} = 0,18619$			$\sigma_{Nosso} = 0,17205$		

Temperatura: 300°K

Dados experimentais de Legan et.al. (3)

Larguras ($\Delta v/P$) medidas em MHz/mmHg

T A B E L A 18

Largura de linha de inversão da Amônia (NH_3)
por colisões com o Argônio (A)

Interações de dipolo-dipolo induzido ($\mu_1 \alpha_2 \mu_1$), quadrupolo-dipolo
induzido ($\mu_1 \theta_1 \alpha_2$) e dispersão

J	K	Howard exp.	ATC Calc.	Boggs Calc.	Nosso Calc.
3	3	1,6	1,51	1,11	1,51

Temperatura: 300°K

Dado experimental de Howard e Smith (4)

Largura ($\Delta v/P$) medida em MHz/mmHg

NOTA: Os cálculos de Boggs incluem apenas interações de
dipolo-dipolo induzido e de dispersão.

R E F E R E N C E S

- (1) M. Cattani, Phys. Lett. 38A, 147 (1972).
- (2) K. Matsuura, Res. Electrotech. Lab. (Tokyo) 24, 579 (1960).
- (3) R.L. Legan, J.A. Roberts, E.A. Rinehart e C.C. Lin, J. Chem. Phys. 43, 4337 (1965).
- (4) R.R. Howard e W.V. Smith, Phys. Rev. 79, 128 (1950).
- (5) P.W. Anderson, Phys. Rev. 76, 47 (1949).
- (6) C.J. Tsao e B. Curnutte, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2, 41 (1962).
- (7) L.A. Vainshtein e I.I. Sobel'Man, Optics and Spectroscopy 6, 279 (1959).
- (8) J.S. Murphy e J.E. Boggs, J. Chem. Phys. 47, 691 (1967).
- (9) R.J. Dyne e B.J. O'Mara, Astron. & Astrophys. 18, 363 (1972).
- (10) J. Bonamy e D. Robert, Chem. Phys. Lett. 6, 591 (1970).
- (11) J. Bonamy e D. Robert, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 15, 855 (1975).
- (12) J.S. Murphy e J.E. Boggs, J. Chem. Phys. 50, 3320 (1969).
- (13) A.D. Buckingham, Advan. Chem. Phys. 12, 107 (1967).
- (14) B.C. Carlson e G.S. Rushbrooke, Proc. Cam. Phil. Soc. 46, 626 (1950).
- (15) Krishnaji e V. Prakash, Rev. Mod. Phys. 38, 690 (1966).
- (16) B. Bleaney e R.P. Penrose, Proc. Roy. Soc. A189, 358 (1947).
- (17) J.S. Murphy e J.E. Boggs, J. Chem. Phys. 47, 4152 (1967).
- (18) J.S. Murphy e J.E. Boggs, J. Chem. Phys. 49, 3333 (1968).
- (19) M. Baranger, Phys. Rev. 111, 494 (1958).
- (20) A.C. Kolb e H. Griem, Phys. Rev. 111, 514 (1958).
- (21) K.A. Brueckner, Astrophys. Journal 169, 621 (1971).
- (22) P.W. Anderson, Phys. Rev. 80, 511 (1950).

- (23) D. Robert, M. Giraud e L. Galatry, *J. Chem. Phys.* 51, 2192 (1969).
- (24) C.H. Townes e A.L. Schawlow, "Microwave Spectroscopy", McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1955).
- (25) M.E. Rose, "Elementary Theory of Angular Momentum", John Wiley & Sons, Inc., New York (1967).
- (26) M. Cattani, Tese de Doutoramento, Universidade de São Paulo (1968).
- (27) M. Abramowitz e I.A. Segun, "Handbook of Mathematical functions", Dover Publications, Inc., New York (1968).
- (28) Luke e Wimp, "Jacobi Polynomial Expansions of a Generalized Hypergeometric Function Over a Semi-Infinite Range", Mathematical Tables and other Aids to Computation 17, 395 (1963).
- (29) R.P. Feynman R.B. Leighton e M. Sands, "The Feynman Lectures on Physics", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts (1965).
- (30) L. Landau e E. Lifchitz, "Mécanique Quantique", Éditions Mir, Moscou (1966), pág. 210.
- (31) A.S. Davydov, "Quantum Mechanics", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts (1968).
- (32) S.Y. Ch'en e M. Takeo, *Rev. Mod. Phys.* 29, 20 (1957).
- (33) G. Bachet, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 13, 1395 (1973).
- (34) J.O. Hirschfelder e C.F. Curtiss, "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley & Sons, Inc., New York (1954).

E = R = A = T = A

<u>pág.</u>	<u>parág.</u>	<u>linha</u>	<u>onde se lê...</u>	<u>leia-se...</u>
3	2	última	...por colisão.	...por colisão intermolecular.
3	3	última	...moleculares.	...intermoleculares.
3	4	1 ^a	...moleculares...	...intermoleculares...
17	3	4 ^a	ou, explicitando...	onde \sum_k indica que a somatória deve ser efetuada sobre $k \neq m$. Explicitando...
28	3	4 ^a	$\Phi_{IFn}(b, v)$	$\phi_{IFn}(b, v)$
31	7	última	...verificaremos...	...verificamos...
32	2	14 ^a	...reduzidos de dipolo...	...reduzidos de matriz de dipolo...
38	6	4 ^a	onde n é o número de moléculas por unidade de volume, \bar{v} a velocidade média e σ_r a...	onde \bar{v} é a velocida de média relativa das moléculas colidentes e σ_r é a...
81		8 ^a	29,95	39,95