SBI-IFUSP
305M810T0637

# CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS DE ÁTOMOS NEUTROS EM PLASMAS USANDO A APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS

JOSÉ MARIA RODRIGUES DE ARAÚJO

Orientador: Prof. Dr. Mauro Sérgio Dorsa Cattani

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
637
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

SÃO PAULO

1983

539.1
A663c
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do
Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Araujo, José Maria Rodrigues
Cálculo de alargamento e deslocamento de linhas de átomos neutros em plasmas usando a aproximação de dois níveis. São Paulo, 1983.
Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Materiais e Mecânica.
Área de concentração: Formas e linhas espectrais.

Unitermos: 1. Física atômica 2. Plasma

USP/IF-B01/83

*A memória de meu pai*

*Raimundo Nonato*

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer as seguintes pessoas que ajudaram na elaboração deste trabalho:

ao Prof. Dr. Mauro S. D. Cattani pela orientação constante e amiga;

ao Prof. Dr. José Maria F. Bassalo por despertar minha atenção ao problema da forma de linhas espectrais e orientação inicial;

a Profa. Dra. Vilma S. Walder pelas valiosas discussões;

aos colegas e amigos que de uma forma ou de outra, colaboraram no desenvolvimento do presente trabalho;

a Sra. Neusa Maria Martin pelo trabalho de datilografia;

ao Sr. João Pereira, pela impressão gráfica;

finalmente, a minha esposa Maria José e nossa filha Michele pelo constante estímulo e apoio.

Quero agradecer também, as seguintes instituições pelo auxílio financeiro:

Universidade do Amazonas;

Instituto de Tecnologia da Amazônia;

Universidade Federal do Pará onde este trabalho foi iniciado.

# I N D I C E

Página

RESUMO..... i

ABSTRACT..... ii

INTRODUÇÃO..... 1

CAPÍTULO I - CÁLCULO GERAL DA FORMA DA LINHA ESPECTRAL

I.1 - Introdução..... 6

I.2 - Forma Geral da Linha Espectral..... 9

I.3 - Gases (Plasmas)..... 20

I.4 - Forma da Linha Produzida por Colisões..... 24

I.4(a) - Contribuição dos Íons à Forma da Linha..... 27

I.4(b) - Contribuição dos Elétrons à Forma da Linha. 30

CAPÍTULO II - MÉTODOS DE CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS

II.1 - Introdução..... 36

II.2 - Cálculo de $\omega_e$ e $S_e$ Usando a Teoria de Corte 36

II.3 - Cálculo de $\omega_e$ e $S_e$ Através da Teoria Convergente..... 49

II.4 - Cálculo de $\omega_e$ e $S_e$ Através da Aproximação de Dois Níveis..... 61

II.5 - Avaliação do Alargamento das Linhas de Inversão da Molécula de Amônia..... 69

Página

CAPÍTULO III - CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DAS LINHAS DO HÉLIO NEUTRO NA APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS

III.1 - Introdução..... 75

III.2 - Obtenção de $\omega_e$ e $S_e$ na Aproximação de Dois Níveis..... 76

III.2 - a) Cálculo de $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ pelo Método de Lin..... 77

III.2 - b) Cálculo de $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ por Comparação com a Teoria de Corte..... 83

III.2 - c) Cálculo de $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ por Comparação com a Teoria Convergente..... 86

III.3 - Procedimento Utilizado no Cálculo Numérico de $\omega$ e S. 88

III.4 - Tabelas dos Alargamentos e Deslocamentos das Linhas; Discussão dos Resultados..... 91

III.4 - a) Condições de Validade dos Cálculos..... 97

CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES..... 100

REFERÊNCIAS..... 102

# ÍNDICE DAS FIGURAS

Página

Fig. II.1 - Geometria da Colisão entre o Elétron Perturbador e o Átomo Emissor..... 42

Fig. II.2 - Gráficos das Funções A(z) e B(z)... 45

Fig. II.3 - Gráficos das Funções $\mathrm{Im}\left[1 - \langle\psi|S|\psi\rangle\right]$ e $\mathrm{Re}\left[1 - \langle\psi|S|\psi\rangle\right]$.. 56

Fig. II.4 - Valores do Alargamento por Pressão $\Delta\nu/P$ para Linhas da Amônia..... 73

# ÍNDICE DAS TABELAS

Página

Tabela III.1 - Alargamentos Totais..... 92

Tabela III.2 - Deslocamentos Totais..... 93

Tabela III.3 - Alargamentos Totais..... 94

Tabela III.4 - Deslocamentos Totais..... 95

Tabela III.5 - Valores Numéricos dos Parâmetros $A$, $R$, $B_{min}$, $Z_i$ e $Z_f$..... 98

# RESUMO

Desenvolvemos neste trabalho, um formalismo alternativo de "dois níveis" sugerido por Cattani, para o cálculo dos alargamentos e deslocamentos de linhas espectrais produzidos por colisões, quando é valida a aproximação de impacto.

Este formalismo foi usado para calcular alargamentos e deslocamentos eletrônicos de algumas linhas do átomo de hélio neutro em um plasma, para as quais, foi possível aplicar a teoria de "dois níveis".

A contribuição das colisões iônicas aos alargamentos e deslocamentos das linhas espectrais foi avaliada, utilizando a aproximação quase estática de Griem, Baranger, Kolb e Oertel.

Os resultados dos cálculos foram comparados com os resultados experimentais de Kelleher, Berg e colaboradores, Wulff e Diatta e com as previsões dos formalismos, convergente e de corte.

# A B S T R A C T

In this work we develop an alternative formalism of "two levels" suggested by Cattani to the calculation of widths and shifts of spectral lines produced by collisions, in the impact approximation.

This formalism was used to calculate in a plasma the electronic widths and shifts of neutral helium lines for which is valid the "two levels" approach.

To take into account the ions contribution to the widths and shifts of the lines, we have used the quasi--static approximation of Griem, Baranger, Kolb and Oertel.

Our theoretical predictions are compared with the experimental results of Kelleher, Berg and collaborators, Wulff and Diatta and also with the predictions of the convergent and cutoff formalisms.

# I N T R O D U Ç Ã O

As formas das linhas espectrais emitidas (ou absorvidas) por átomos, moléculas ou íons em plasmas, sob determinadas condições de temperatura e pressão, são geradas principalmente por colisões dos emissores (ou absorvedores) com os elétrons e íons do citado plasma.

Muitas investigações teóricas e experimentais foram realizadas e vários formalismos foram propostos para determinar as formas das linhas [1].

Do ponto de vista teórico, as formas das linhas espectrais são estudadas por meio da teoria quântica e teoria semi-clássica.

A teoria quântica foi desenvolvida por diversos autores, Baranger[2,3], Kolb e Griem[4], Fano[5], Di Giacomo[6] e Bassalo e Cattani[7]. Esta teoria foi aplicada por Cattani[8,9,10], para avaliar o alargamento e deslocamento de linhas espectrais atômicas e moleculares e no cálculo de formas de linhas geradas por colisões eletrônicas, por Kivel[11], Bely e Griem[12], Barnes e Peach[13], Bassalo e Cattani[14,15,16] e Dimitrijevic et al[17].

No tratamento quântico desenvolvido por Cattani e Bassalo[7,14,15,16], a matriz de espalhamento é calculada, usando a expansão de Born até segunda ordem. Contudo como foi mostrado nos trabalhos[18,19,20], esta aproximação não é adequada para temperaturas abaixo de 50.000K para avaliar os alargamentos eletrônicos.

Outros tratamentos quânticos[12,13,17] utilizam a aproximação de "close-coupling", onde temos de resolver equações integro-diferenciais ecopladas, dependendo portanto, de cálculos computacionais extensos e extremamente dispendiosos.

Este formalismo quântico pode prever bons valores para os alargamentos e deslocamentos das linhas, quando todas as transições virtuais envolvidas no processo são consideradas. Como em geral o número destas transições é grande e as dificuldades de cálculo aumentam rapidamente com o número de estados envolvidos[17], a sua utilização torna-se impraticável na maioria dos casos.

Acreditamos que os alargamentos e deslocamentos das linhas espectrais causados por colisões eletrônicas, possam ser obtidos de maneira mais simples, com precisão comparável a dos cálculos mais sofisticados, através dos formalismos semi-clássicos e de aproximações convenientes que estimem os efeitos das colisões fortes para as quais a teoria da perturbação não é válida.

A teoria semi-clássica pode ser dividida em dois formalismos ligeiramente diferentes: o formalismo com cortes

e convergente.

Muitos autores[1] adotaram em seus cálculos, a teoria semi-clássica com cortes. Este formalismo foi extensivamente usado por Griem[1,21], Griem et al (GBKO)[18] e por Sahal-Bréchot[22,23,24], para calcular as formas de linhas espectrais de átomos neutros e íons, produzidas por elétrons e íons.

A teoria convergente originalmente proposta por Vainshtein e Sobel'man[25] na aproximação de dois níveis, foi modificada posteriormente por Cattani[26] e Dyne e O'Mara[27].

Este formalismo convergente modificado, foi aplicado por Yamamoto[28] e Yamamoto e Cattani[29,30,31], no cálculo do alargamento e deslocamento de algumas linhas da molécula de amônia.

Dyne e O'Mara[27], Bassalo, Cattani e Walder[32] e Walder[33], aplicaram a teoria convergente na aproximação de muitos níveis para calcular efeitos das colisões eletrônicas aos alargamentos e deslocamentos de linhas espectrais do hélio neutro em um plasma.

Procurando explicar os alargamentos das linhas de emissão da amônia para os quais, os resultados das teorias existentes[34,35] eram insatisfatórios, Lin et al[36] formularam uma teoria para sistemas de dois estados. Não conseguiram entretanto, perfeito acordo entre os resultados teóricos e experimentais.

Cattani e Yamamoto[37] fizeram um estudo crítico da inadequácia dos formalismos convergente e de corte, pa

ra tratar a forma das linhas da molécula de amônia e utilizaram um formalismo de dois níveis modificado, para calcular o alargamento de algumas linhas de inversão da molécula de amônia, obtendo bom acordo entre teoria e experiência.

Apesar de haver razoável acordo geral entre as previsões dos formalismos convergente e de corte, com os resultados experimentais para alargamentos e deslocamentos das linhas do hélio neutro[33], observa-se que para algumas das referidas linhas, o acordo é insatisfatório, principalmente para os deslocamentos.

Então neste trabalho, nos propomos desenvolver o formalismo de dois níveis, sugerido por Cattani e Yamamoto [37]. Aplicamos este formalismo na avaliação dos alargamentos e deslocamentos de algumas linhas espectrais do hélio neutro em um plasma, para as quais, foi possível empregar o referido formalismo. Em particular, tratamos as linhas cujos deslocamentos, não são bem descritos pelos formalismos convergente e de corte.

Em nosso desenvolvimento teórico, usamos as fórmulas gerais obtidas por Baranger[2,3] e Kolb e Griem [4], que definem o alargamento e deslocamento de uma linha espectral isolada, causados por colisões de partículas rápidas, na aproximação de impacto.

Resolvemos a equação de Schrödinger para um sistema de dois estados, que interage com uma partícula perturbadora através de um potencial dipolo dependente do tempo. Expressões explícitas para o alargamento e deslocamento eletrônicos são então, obtidas, por meio das fórmulas gerais acima mencionadas.

A contribuição à forma das linhas devido as colisões dos íons foi calculada usando a aproximação quase estática de Griem et al[18] e Griem[1,21].

Os resultados dos cálculos são comparados com os resultados experimentais de Kelleher[38], Berg et al[39], Wulff[40] e Diatta[41] e com as previsões dos formalismos convergente[32] e de corte[18].

# CAPÍTULO I

## CÁLCULO GERAL DA FORMA DA LINHA ESPECTRAL

### I.1 - Introdução

O estudo da forma de linhas espectrais, permite obter informações sobre o comportamento de muitos corpos e da estrutura dos sistemas complexos. Estas informações são obtidas, relacionando a forma da linha determinada experimentalmente através de medidas espectroscópicas, com cálculos usando a Mecânica Quântica e a Mecânica Estatística.

Em plasmas, através do estudo da forma das linhas de emissão (ou absorção) de átomos neutros ou de íons, podemos determinar a temperatura e as densidades eletrônica e iônica do sistema.

O alargamento e deslocamento de linhas espectrais emitidas (ou absorvidas) por moléculas, átomos neutros e íons, em gases ou em plasmas, são causados por vários processos [1,42].

Para certas condições de temperatura e pressão em um gás neutro ou plasma, os processos mais importantes que produzem alargamento e deslocamento de linhas são: (i) o

efeito Doppler e (ii) as colisões entre as partículas do sistema — alargamento e deslocamento por pressão—.

Como é bem sabido, quando uma molécula (átomo ou íon) em um gás se move com componente da velocidade $v_x$, a frequência $\omega$ do fóton emitido pela mesma é

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{v_x}{c}\right).$$

Nesta fórmula, $\omega_0$ é a frequência da transição molecular em estudo e c é a velocidade da luz no vácuo.

Sendo T a temperatura do sistema e M a massa da molécula emissora, o número de moléculas por unidade de volume com componente da velocidade entre $v_x$ e $v_x + dv_x$, é dado pela distribuição de velocidades de Maxwell

$$dN(v_x)dv_x = N_0 \left(\frac{M}{2\pi KT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{Mv_x^2}{2KT}\right) dv_x ,$$

onde $N_0$ é a densidade das moléculas e K a constante de Boltzmann.

Combinando as duas relações acima, o número de moléculas por unidade de volume com frequências observadas do fóton emitido entre $\omega$ e $\omega + d\omega$ é

$$dN(\omega)d\omega = c N_0 \left(\frac{M}{2\pi KT}\right)^{1/2} \cdot \exp\left\{-\frac{Mc^2}{2KT}\left[\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}\right]^2\right\} d\omega .$$

Desta forma, o efeito Doppler contribui com uma intensidade

$$I(\omega)\, d\omega = I_0 \exp\left\{- \frac{Mc^2}{2KT} \left[\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}\right]^2\right\} d\omega$$

na forma de uma Gaussiana centrada em $\omega_0$. A semi-largura $\Delta\omega_D$ deste perfil é dada por

$$\Delta\omega_D = \frac{\omega_0}{c} \left(\frac{2KT}{M} \ln 2\right)^{1/2} = 4{,}61 \times 10^{-19} \omega_0 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad \text{(cgs)}.$$

O alargamento Doppler é importante em altas temperaturas ou baixas densidades. Para as densidades e temperaturas que iremos considerar, o efeito Doppler é cerca de dez vezes menor do que os efeitos devido as colisões, que causam os alargamentos das linhas.

A forma da linha resultante $F(\omega)$, devido ao efeito Doppler e às colisões, é dada pela convolução[42]

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega'\, F_D(\omega)\, F_P(\omega-\omega_0'),$$

onde $F_D(\omega)$ é o perfil Doppler e $F_P(\omega)$ é o perfil provocado pelas colisões.

Nas próximas secções, faremos o cálculo da

forma da linha espectral, considerando os efeitos devido as colisões entre as partículas do sistema. Em nossos cálculos, o alargamento natural da linha não será levado em consideração, por ser desprezível comparado com o produzido por efeitos colisionais.

## I.2 - Forma Geral da Linha Espectral

Consideremos um sistema constituído de duas espécies de moléculas que indicaremos pelos índices 1 e 2. Mais adiante teremos que considerar um sistema mais geral, constituído de três espécies diferentes de partículas, tal como um plasma. Contudo, os resultados agora obtidos, podem ser facilmente adaptados para o caso de sistemas composto de diferentes partículas. Suporemos que somente as moléculas 1, interagem com o campo de radiação incidente. Isto significa que as moléculas 2, não têm ressonância na frequência da radiação incidente. As moléculas 1 são chamadas <u>emissoras</u> ou irradiadoras e as moléculas 2 são chamadas <u>perturbadoras</u>.

Para uma molécula do tipo 1, interagindo com o campo de radiação incidente e com todas as $N^{(2)}$ outras moléculas 2, o Hamiltoniano total do sistema é da forma

$$H = H_0 + V + H_R + H_{1R} \qquad (I.1)$$

onde

$$H_o = T^{(1)} + G^{(1)} + \sum_{j=1}^{N^{(2)}} (T_j^{(2)} + G_j^{(2)}) = H_1 + H_2 . \quad (I.2)$$

$H_o$ é o Hamiltoniano das partículas livres, T é o operador energia cinética, G o operador energia interna, V é o operador energia de interação entre todas as moléculas do sistema, $H_R$ o Hamiltoniano do campo de radiação livre. $H_{1R}$ é a interação entre o campo de radiação e a molécula 1, que suporemos na forma

$$H_{1R} = - \vec{d}_1 . \vec{E}, \quad (I.3)$$

onde $\vec{d}_1$ é o momento dipolo elétrico (ou magnético) da molécula emissora e $\vec{E}$ é o campo de radiação elétrico (ou magnético) incidente.

Denotemos por $|n(N_{k'} \ldots N_k \ldots)>$ os autovetores do operador $H_R$ e $\sum_k \hbar c k N_k$ os seus autovalores correspondentes, ou seja

$$H_R |n(N_{k'} \ldots N_k \ldots)> = \sum_k \hbar c k N_k \; |n(N_{k'} \ldots N_k \ldots)>$$

onde $N_k$ é o número de fótons com energia $\hbar kc = \hbar\omega_k$. Indiquemos por $|\psi_n>$ , os vetores estados internos da molécula emissora, que participam das transições a serem analisadas. Os autovalores $\varepsilon_n$ correspondentes a $|\psi_n>$ são obtidos da equação de autovalor

$$h^{(1)} |\psi_n> = \varepsilon_n \; |\psi_n>,$$

onde $h^{(1)} = G^{(1)} - G'^{(1)}$ é o operador energia interna de interesse. Admitiremos que os estados do sistema molecular possam ser descritos pelos vetores $|\psi_n\rangle\ |\Phi_m\rangle$, onde $|\Phi_m\rangle$ é o vetor estado que descreve todos os graus de liberdade do sistema molécular, exceto aqueles descritos por $|\psi_n\rangle$.

O operador evolução temporal $U(t,t')$ para o sistema total, moléculas e o campo de radiação, satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t,t') = H\ U(t,t') \qquad (I.4)$$

e a condição inicial $U(t',t') = 1$.

Se o sistema total está inicialmente em $t'=0$ no autoestado

$$|\varphi_{iI}(0)\rangle \equiv |\psi_i\rangle|\Phi_I\rangle|n(\ldots N_k\ldots)\rangle$$

do operador $H_o + H_R$, a probabilidade de transição $dP_{if}^{IF}$ de encontrar o sistema total no estado

$$|\varphi_{fF}(t_o)\rangle \equiv |\psi_f(t_o)\rangle\ |\Phi_F(t_o)\rangle|n(\ldots N_k+1\ldots\ t_o)\rangle$$

no instante $t=t_o$, é dada por

$$dP_{if}^{IF} = |\langle\varphi_{fF}(t_o)|\ U(t_o)\ |\varphi_{iI}(0)\rangle|^2, \qquad (I.5)$$

onde $U(t_o) = U(t_o,t' = 0)$. O vetor estado $|\varphi_{fF}(t)\rangle$, satisfaz a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_{fF}(t)\rangle = H_{mR} |\varphi_{fF}(t)\rangle,$$

onde

$$H_{mR} = H_o + H_R + V$$

é o Hamiltoniano molecular - $H_o + V$ - mais o Hamiltoniano do campo de radiação livre $H_R$.

Indicando por $U_{mR}(t,t')$, o operador evolução temporal que satisfaz a relação

$$|\varphi_{fF}(t)\rangle = U_{mR}(t,t') |\varphi_{fF}(t')\rangle \; ; \quad U_{mR}(t',t') = 1,$$

obtemos da equação de Schrödinger acima para $|\varphi_{fF}(t)\rangle$, a equação de movimento para $U_{mR}(t,t')$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_{mR}(t,t') = H_{mR} U_{mR}(t,t'). \qquad (I.6)$$

Em termos de $U_{mR}(t_o)$, a probabilidade de transição na equação (I.5) torna-se

$$dP_{if}^{IF} = |\langle\Phi_F|\langle\psi_f|\langle n(\ldots N_k+1\ldots)|U_{mR}^{\dagger}(t_o)U(t_o)|n(\ldots N_k\ldots\rangle|\psi_i\rangle|\Phi_I\rangle|^2 \qquad (I.7)$$

onde $U_{mR}^{\dagger}(t_o)$ indica o conjugado Hermitiano de $U_{mR}(t_o)$.

Vamos a seguir, escrever o produto $W \equiv U_{mR}^{\dagger} U$ em (I.7) numa forma conveniente para o cálculo. Obtemos com ajuda das equações (I.4), (I.6) e a relação $H = H_o+V+H_R+H_{IR} = H_{mR} + H_{IR}$

$$\frac{\partial}{\partial t} W = \frac{\partial}{\partial t} U_{mR}^{\dagger} U + U_{mR}^{\dagger} \frac{\partial}{\partial t} U = \frac{1}{i\hbar} U_{mR}^{\dagger} (-H_{mR} U + HU)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} U_{mR}^{\dagger} H_{1R} U_{mR} W.$$

Convertendo esta equação diferencial para W numa equação integral equivalente, obtemos

$$W(t_o) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_o} dt\, U_{mR}^{\dagger}(t) H_{1R}\, U_{mR}(t) W(t) \qquad (I.8)$$

com a condição inicial $W(0,0) = 1$. Resolvendo esta equação por aproximações sucessivas, obtemos até o termo de primeira ordem em $|\vec{E}|$

$$W(t_o) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_o} dt\, U_{mR}^{\dagger}(t)\, H_{1R}\, U_{mR}(t). \qquad (I.9)$$

Ao fazer esta aproximação, estamos supondo o campo de radiação $\vec{E}$ incidente suficientemente fraco, de forma que não ocorra "efeito de saturação"(43).

Substituindo (I.9) na expressão (I.7), obtemos(44)

$$dP_{if}^{IF} = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^{t_o} dt\, \exp(i\omega_k t) \langle \Phi_F | \langle \psi_f | \langle n(\ldots N_k+1)\ldots) | \right.$$

$$\left. \cdot\, T^{\dagger}(t)\, H_{1R}\, T(t) \quad |n(\ldots N_k \ldots)\rangle\, |\psi_i\rangle\, |\Phi_I\rangle \right|^2, \qquad (I.10)$$

onde $\hbar\omega_k$ é a energia do fóton e o operador evolução temporal $T(t)$ satisfaz a equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t,t') = (H_o + V)\, T(t,t'). \qquad (I.11)$$

Calculemos agora, a parte do elemento de matriz em (I.10) relacionada com o operador interação $H_{1R}$. De acordo com a teoria eletromagnética clássica de Maxwell, o campo de radiação livre, pode ser descrito em termos do potencial vetor $\vec{A}$, que satisfaz a equação de onda

$$\nabla^2\vec{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

e a condição adicional

$$\vec{\nabla}.\vec{A} = 0,$$

com o potencial escalar $\Phi = 0$. A condição adicional equivale a dizer que $\vec{A}$ é uma onda transversal.

A expressão mecânico-quântica para o potencial vetor $\vec{A}$, pode ser escrita na forma de uma superposição de ondas planas[45]

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \sum_k \left(\frac{2\pi c^2\hbar}{\omega_k V_o}\right)^{1/2} \left\{a_k \exp\left[-i(\omega_k t - \vec{k}.\vec{r})\right] + a_k^{\dagger} \exp\left[i(\omega_k t - \vec{k}.\vec{r})\right]\right\}\hat{\varepsilon} \qquad (I.12)$$

onde c é a velocidade da luz, $\omega_k = kc$ é a frequência angular da onda e $\vec{k}$ o vetor propagação. $V_o$ é o volume onde o campo está contido e $\hat{\varepsilon}$ o vetor polarização unitário, considerado igual para todas as ondas planas. $a_k$ e $a_k^\dagger$ são respectivamente, os operadores aniquilação e criação de um fóton com momento $\vec{k}$ e energia $\hbar\omega_k = \hbar ck$, que satisfazem as regras de comutação

$$\left[a_k, a_{k'}^\dagger\right] = \delta_{kk'} \; ; \; \left[a_k, a_{k'}\right] = \left[a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger\right] = 0.$$

Usando a equação (I.3) e observando que o campo elétrico $\vec{E}$ é dado pela relação

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{A}}{\partial t},$$

a expressão (I.10) torna-se

$$dP_{if}^{IF} = \frac{2\pi\omega_k(N_k+1)}{\hbar V_o}\left|\int_0^{t_o} dt\, \exp(i\omega_k t)\right.$$

$$\left. \cdot \langle\Phi_F|\langle\psi_f|T^\dagger(t)\hat{\varepsilon}.\vec{d}_1 \exp(-i\vec{k}.\vec{r}_1)T(t)|\psi_i\rangle|\Phi_I\rangle\right|^2, \quad (I.13)$$

onde usamos o campo elétrico $\vec{E}$ na representação de Schrödinger - sem a dependência temporal - e os resultados

$$a_k|n(\ldots N_k\ldots)\rangle = \sqrt{N_k}\;|n(\ldots N_k-1\ldots)\rangle$$

$$a_k^\dagger|n(\ldots N_k\ldots)\rangle = \sqrt{N_k+1}\;|n(\ldots N_k+1\ldots)\rangle.$$

onde $\hbar\omega_k$ é a energia do fóton e o operador evolução temporal $T(t)$ satisfaz a equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} T(t,t') = (H_0 + V)\, T(t,t'). \qquad (I.11)$$

Calculemos agora, a parte do elemento de matriz em (I.10) relacionada com o operador interação $H_{1R}$. De acordo com a teoria eletromagnética clássica de Maxwell, o campo de radiação livre, pode ser descrito em termos do potencial vetor $\vec{A}$, que satisfaz a equação de onda

$$\nabla^2 \vec{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} = 0$$

e a condição adicional

$$\vec{\nabla}.\vec{A} = 0,$$

com o potencial escalar $\Phi = 0$. A condição adicional equivale a dizer que $\vec{A}$ é uma onda transversal.

A expressão mecânico-quântica para o potencial vetor $\vec{A}$, pode ser escrita na forma de uma superposição de ondas planas[45]

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \sum_k \left( \frac{2\pi c^2 \hbar}{\omega_k V_0} \right)^{1/2} \left\{ a_k \exp\left[-i(\omega_k t - \vec{k}.\vec{r})\right] + a_k^{\dagger} \exp\left[i(\omega_k t - \vec{k}.\vec{r})\right] \right\} \hat{\varepsilon} \qquad (I.12)$$

A expressão (I.13) foi obtida, supondo que os fótons tenham uma única frequência. Contudo, o campo de radiação não possui uma única frequência $\omega_k$, mas frequências $\omega$ distribuidas em um pequeno intervalo $d\omega$. Então estamos interessados em determinar a probabilidade total de um fóton ser emitido com energia entre $h\omega$ e $h(\omega+d\omega)$. Esta probabilidade total é dada por

$$dP_{if}^{IF}(2d^3n) = dP_{if}^{IF} \frac{2V_o}{(2\pi)^3} k^2 \, dk \, d\Omega$$

$$= dP_{if}^{IF} \frac{2V_o}{(2\pi)^3} \frac{\omega^2 \, d\omega \, d\Omega}{c^3},$$

onde $2d^3n$ é o número de estados do fóton com energia no intervalo $\hbar \, d\omega$ com mesma polarização, se propagando no elemento de ângulo sólido $d\Omega$. O fator 2 corresponde as duas possíveis orientações do spin do fóton.

A potência média total emitida pelo sistema no intervalo de tempo $t_o$, com frequência entre $\omega$ e $\omega+d\omega$ para

todas as direções de emissão é dada por

$$\frac{4\omega^4\ N(\omega)d\omega}{3c^3}\ \frac{1}{2\pi t_o}\int_0^{t_o} dt \int_0^{t_o} dt'\ \exp\left[i\omega(t-t')\right]$$

$$\cdot\ \langle\Phi_I|\langle\psi_i|\vec{\Theta}^{\dagger}(t')|\psi_f\rangle|\Phi_F\rangle\cdot\langle\Phi_F|\langle\psi_f|\vec{\Theta}(t)|\psi_i\rangle|\Phi_I\rangle. \qquad (I.14)$$

Nesta equação, $N(\omega)d\omega$ - com $N(\omega) >> 1$ - é o número de fótons incidentes com frequência entre $\omega$ e $\omega + d\omega$ e

$$\vec{\Theta}(t) \equiv T^{\dagger}(t)\ \vec{d}_1\ \exp(-i\vec{k}.\vec{r}_1)T(t).$$

Fazendo uma média na equação (I.14) sobre todos os estados iniciais e uma soma sobre todos os estados finais do sistema, obtemos a potência emitida por unidade de frequência

$$\frac{4\ \omega^4\ N(\omega)}{3c^3}\ .\ F(\omega). \qquad (I.15)$$

Nesta expressão, $F(\omega)$ é o espectro da luz emitida ou absorvida dado por

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi t_o}\ \sum_{IF}\ \sum_{if}\ \rho_i^{(1)}\ \rho_I \int_0^{t_o} dt' \int_0^{t_o} dt\ \exp\left[i\omega(t-t')\right]$$

$$\cdot\ \langle\Phi_I|\langle\psi_i|\vec{\Theta}^{\dagger}(t')|\psi_f\rangle|\Phi_F\rangle\cdot\langle\Phi_F|\langle\psi_f|\vec{\Theta}(t)|\psi_i\rangle|\Phi_I\rangle \qquad (I.16)$$

onde

$$\rho_i^{(1)} = \langle\psi_i|\ \exp(-\beta h^{(1)})|\psi_i\rangle/Z_\psi$$

é a matriz densidade correspondente aos estados internos $\psi$ da molécula emissora,

$$Z_\psi = \sum_n \langle\psi_n|\ \exp(-\ h^{(1)})|\ \psi_n\rangle$$

é a função partição, $\beta = 1/(KT)$, K é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do sistema. A matriz densidade $\rho_I$ é dada por

$$\rho_I = \langle\Phi_I|\ \exp\left[-\beta(H_o+V-h^{(1)})\right]|\Phi_I\rangle\ /Z_\Phi$$

onde

$$Z_\Phi = \sum_m \langle\Phi_m|\ \exp\left[-\beta(H_o+V-h^{(1)})\right]\ |\Phi_m\rangle.$$

Estamos admitindo ao escrever (I.16), que o sistema está em equilíbrio térmico e a perturbação nos estados internos $\psi_i$ seja pequena, de forma que o operador densidade

$$\rho = \exp\left[-\beta(H_o+V)\right]/Z,$$

seja diagonal na representação $|\psi_n\rangle|\Phi_m\rangle$ [44].

Fazendo esta aproximação, a equação (I.16) pode ser escrita como

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi t_o} \int_0^{t_o} dt' \int_0^{t_o} dt \exp\left[i\omega(t-t')\right].\mathrm{Tr}\left[\rho\vec{\Theta}^{\dagger}(t')\cdot\vec{\Theta}(t)\right] \tag{I.17}$$

onde Tr indica o traço da matriz $[\ldots]$.

No limite em que $t_o \to \infty$, esta equação torna-se

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp(i\omega s)\Phi(s) \tag{I.18}$$

onde

$$\Phi(s) \equiv \mathrm{Tr}\left[\rho\vec{\Theta}^{\dagger}\cdot\vec{\Theta}(s)\right] \quad ; \quad \vec{\Theta}^{\dagger} \equiv \vec{\Theta}^{\dagger}(s=0)$$

é chamada função correlação temporal. Observamos de (I.18) que $\Phi(s)$ é a transformada de Fourier do espectro $F(\omega)$. Uma vez que $F(\omega)$ é real

$$\Phi^*(s) = \Phi(-s)$$

e o espectro em (I.18) torna-se

$$F(\omega) = \mathrm{Re}\,\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} ds \exp(i\omega s)\Phi(s). \tag{I.19}$$

Até o momento, só consideramos uma partícula emissora. Para levar em conta $N^{(1)}$ partículas radiantes, é só incluí-las no Hamiltoniano $H_m = H_o + V$.

O espectro $F(\omega)$ da luz emitida dado pela equação (I.19), fornece a forma geral da linha de transição, con-

siderando tanto o efeito Doppler como também, a perturbação nos níveis internos de energia da molécula emissora, que participam das transições observadas. A fórmula geral (I.19), constitui o ponto de partida para o desenvolvimento das teorias da forma da linha espectral. Ela pode ser aplicada à gases (plasmas), líquidos e sólidos. Vamos aplicá-la somente aos gases (plasmas) sob algumas condições especiais, que agora descreveremos.

## I.3 - Gases (Plasmas)

Nos gases (plasmas), consideraremos somente o caso em que não existem movimentos coletivos das partículas (ondas sonoras). O movimento de translação das moléculas individuais ocorre quando

$$\frac{h}{p} << \left(\frac{V_o}{N}\right)^{1/3}$$

ou seja, quando o comprimento de onda de de Broglie h/p, é muito menor que a distância inter-molecular $(V_o/N)^{1/3}$.

A condição acima

$$p >> h \left(\frac{N}{V_o}\right)^{1/3} ,$$

é satisfeita quando a temperatura do gás é suficientemente alta e a pressão é baixa.

Vamos considerar o problema supondo as seguintes condições:

i) a probabilidade de colisão entre três partículas é desprezível;

ii) a razão entre a duração média de uma colisão e o tempo médio entre as colisões é muito pequena.

Quando estas duas condições são satisfeitas, temos o que é chamada de "aproximação de impacto"[2,3].

A condição

$$p \gg h \left(\frac{N}{V_o}\right)^{1/3}$$

garante o movimento translacional e a condição

$$\frac{1}{T_c} \gg \frac{N}{V_o} \sigma \bar{v},$$

a aproximação de impacto onde

$\bar{v}$ é a velocidade relativa média entre duas partículas,

$\sigma$ a seção de choque de colisão e

$T_c$ o tempo de colisão.

O sistema se comporta então como um gás perfeito. Os estados translacionais das moléculas são descritos por ondas planas

$$|p\rangle = \frac{1}{h^{3/2}} \exp(i\vec{p}.\vec{r}/\hbar)$$

e o operador evolução temporal pode ser escrito na forma de

um produto de matrizes de colisões S, para as colisões entre duas moléculas, como será mostrado mais adiante.

O vetor estado da molécula emissora pode ser escrito como

$$|\psi_1> = |\alpha_1>|\psi>|p_1>$$

onde $|\alpha_1>$ é o vetor estado que descreve os graus internos de liberdade restantes.

A função correlação $\Phi(s)$ equação (I.18), pode ser expressa na forma

$$\Phi(s) = \sum_{\psi_i\psi_f} \sum_{p_1\bar{p}_1} \rho_{p_1} \rho_i^{(1)} \Big[<\psi_i p_1|\vec{\Theta}^{\dagger}|\bar{p}_1\psi_f>$$

$$. <\psi_f\bar{p}_1|T^{\dagger}(s)\,\vec{\Theta}\;T(s)|p_1\psi_i>\Big]_{Av}, \qquad (I.20)$$

onde $[\ldots]_{Av}$ indica uma média sobre os estados internos e translacionais das moléculas perturbadoras e sobre os estados internos $|\alpha_1>$.

Introduzindo os projetores

$$\sum_{\psi' p_1'} |p_1'\psi'><\psi' p_1'| \qquad \text{e} \qquad \sum_{\psi'' p_1''} |p_1''\psi''><\psi'' p_1''|,$$

a expressão (I.20) pode ser reescrita como

$$\Phi(s) = \sum_{\substack{\psi_i\psi_f \\ p_1\bar{p}_1}} \sum_{\substack{\psi'\psi'' \\ p_1'p_1''}} \rho_{p_1} \rho_i^{(1)} \Big[<\psi_i p_1|\vec{\Theta}^{\dagger}|\bar{p}_1\psi_f>$$

$$.<\psi_f\bar{p}_1|\;T^{\dagger}(s)|p_1'\psi'><\psi' p_1'|\vec{\Theta}|p_1''\psi''><\psi'' p_1''|T(s)|p_1\psi_i>\Big]_{Av}. \qquad (I.21)$$

Vamos a seguir, considerar o caso particular importante de linhas que não se superpõem, ou seja, de linhas isoladas. Multiplicando o termo na soma em (I.21) por $\delta_{\psi'\psi_f}\ \delta_{\psi''\psi_i}$, o espectro total $F(\omega)$, é dado então pela soma de contribuições independentes de todos os pares de vetores estados $|\psi_i>$, $|\psi_f>$

$$\Phi(s) = \sum_{\substack{\psi_i,\psi_f \\ p_1\ \bar{p}_1}} \sum_{p_1' p_1''} \rho_{p_1}\ \rho_i^{(1)} \Big[ <\psi_i p_1|\vec{\Theta}^{\dagger}|\ \bar{p}_1\psi_f>$$

$$\cdot\ <\psi_f\bar{p}_1|T^{\dagger}(s)|p_1'\psi_f><\psi_f p_1'|\vec{\Theta}|p_1''\psi_i><\psi_i p_1''|T(s)|p_1\psi_i>\Big]_{Av.}$$

Para um par de estados inicial e final $\psi_i, \psi_f$, a função correlação acima torna-se

$$\Phi_{if}(s) = \sum_{p_1,\bar{p}_1} \sum_{p_1',p_1''} \rho_{p_1}\ \rho_i^{(1)} \Big[ <\psi_i p_1|\vec{\Theta}^{\dagger}|\bar{p}_1\psi_f>$$

$$\cdot\ <\psi_f p_1'|\vec{\Theta}|p_1''\psi_i><\psi_f\bar{p}_1|T^{\dagger}(s)|p_1'\psi_f><\psi_i p_1''|T(s)|p_1\psi_i>\Big]_{Av.}$$

(I.22)

O cálculo exato da função correlação $\Phi_{if}(s)$ nesta equação é muito difícil. Contudo, é possível tratar aproximadamente o problema, considerando os seguintes casos particulares[44]: (a) a perturbação dos estados internos $\psi_n$ é desprezível, (b) o efeito Doppler é desprezível e (c) a per

turbação dos estados internos $\psi_n$ e a redução da largura Doppler são efeitos não correlacionados.

Para valores da pressão do sistema que iremos considerar, o efeito Doppler é cerca de dez vezes menor do que os efeitos devido as colisões como já mencionado na introdução deste capítulo. Então consideraremos somente o caso (b). Os outros casos estão descritos no trabalho do Cattani[44].

## I.4 - Forma da Linha Produzida por Colisões

Se o efeito Doppler não é considerado, podemos fazer $\vec{k}=0$ no operador $\vec{\Theta} = \vec{d}_1 \exp(-i\vec{k}.\vec{r}_1) = \vec{d}_1$ e a expressão (I.22) torna-se

$$\Phi_{if}(s) = \rho_i^{(1)} \, |\langle\psi_f|\vec{d}_1|\,\psi_i\rangle|^2 \sum_{p_1} \rho_{p_1} \Big[\langle p_1|\{\langle\psi_i|T(s)|\psi_i\rangle \cdot \langle\psi_f|T^{\dagger}(s)|\psi_f\rangle\}|p_1\rangle\Big]_{Av}. \qquad (I.23)$$

A fórmula acima mostra que a contribuição à função correlação $\Phi_{if}(s)$, é essencialmente devido as perturbações dos estados internos $\psi$ do emissor. As perturbações são descritas pelo operador evolução temporal $T(s)$.

Neste ponto, vamos considerar um sistema mais geral do que o até agora considerado. Um plasma por exemplo, é um sistema em que temos átomos neutros ou íons (emissores) e

íons e elétrons que constituem as partículas perturbadoras. Além disso, usaremos a aproximação da trajetória clássica, que consiste em tratar os perturbadores como partículas clássicas, se movendo ao longo de trajetórias independentes do estado particular do sistema emissor.

Com esta aproximação, a equação (I.23) pode ser escrita na forma[3]

$$\Phi_{if}(s) = \rho_i^{(1)} \, |\langle\psi_f|\vec{d}_1|\psi_i\rangle|^2 \{\langle\psi_i|T(s)|\psi_i\rangle\langle\psi_f|T^{\dagger}(s)|\psi_f\rangle\}_{Av}, \tag{I.24}$$

onde $\{\ldots\}_{Av}$ indica uma média sobre os estados internos dos perturbadores, média sobre os estados translacionais dos emissores e perturbadores e média sobre as orientações relativas entre os sistemas emissores e perturbadores.

O operador evolução temporal do sistema T(s), satisfaz a equação - análoga a equação (I.11) -

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial s} T(s) = \left[H^0 + V_e(s) + V_i(s)\right] T(s) \tag{I.25}$$

onde $H^0$ é o Hamiltoniano do sistema na ausência de perturbadores, $V_e(s)$ e $V_i(s)$ são respectivamente, as interações do emissor com todos os elétrons e íons do sistema. Estamos desprezando a interação entre os átomos neutros como também, as interações entre os elétrons e íons perturbadores.

Agora vamos admitir que as velocidades dos elétrons sejam muito maiores que a dos íons no plasma. Então

podemos, escrever o operador evolução T(s), na forma separável[46]

$$T(s) = T_i(s)T_e(s)$$

onde $T_e(s)$ e $T_i(s)$ descrevem respectivamente as perturbações eletrônicas e iônicas. Substituindo este produto na equação (I.25), obtemos as seguintes equações para $T_i(s)$ e $T_e(s)$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial s} T_i(s) = \left[H^0 + V_i(s)\right] T_i(s) \qquad (I.26)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial s} T_e(s) = \left[T_i^{\dagger}(s)\, V_e(s) T_i(s)\right] T_e(s) \qquad (I.27)$$

Como os elétrons se movem com velocidades muito maiores do que a dos íons, estes podem ser considerados parados durante cada colisão elétron-emissor, ou seja, os íons podem ser considerados estáticos[18]. Então fazemos $V_i(s)=V_i$, uma interação constante e da equação (I.26) podemos escrever

$$T_i(s) = \exp\left[-i\,(H^0 + V_i)s/\hbar\right].$$

A equação (I.27) para o operador $T_e(s)$, pode então ser escrita aproximadamente como

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial s} T_e(s) = V_e'(s) T_e(s) \qquad (I.28)$$

onde

$$V_e'(s) = \exp(iH^0 s/\hbar) V_e(s) \exp(-iH^0 s/\hbar). \qquad (I.29)$$

As equações (I.28) e (I.29) mostram que nesta aproximação, $T_e(s)$ é independente dos efeitos dos íons. Então podemos estudar separadamente, os efeitos dos íons e dos elétrons. A função correlação, equação (I.24), pode ser escrita na forma

$$\Phi_{if}(s) = \rho_i^{(1)} \; |\langle\psi_f|\vec{d}_1|\psi_i\rangle|^2 \sum_{m,n} \{\langle\psi_i|T_i(s)|\psi^m\rangle\langle\psi^n|T_i^\dagger(s)|\psi_f\}_{Av}^{íons}$$

$$\cdot \; \{\langle\psi^m|T_e(s)|\psi_i\rangle\langle\psi_f|T_e^\dagger(s)|\psi^n\rangle\}_{Av}^{elétrons} \qquad (I.30)$$

onde introduzimos os projetores

$$\sum_m |\psi^m\rangle\langle\psi^m| \qquad e \qquad \sum_n |\psi^n\rangle\langle\psi^n|.$$

Para calcular as médias na equação (I.30), devemos especificar modelos para o movimento dos elétrons e íons perturbadores.

## I.4 - (a) - Contribuição dos Íons à Forma da Linha

Para os íons utilizaremos a aproximação quase estática[18], ou seja, os íons são considerados estáticos durante as colisões eletrônicas. Os efeitos produzidos pelos íons perturbadores na forma da linha, são descritos pelo módulo do campo elétrico estático F criado por eles, ou seja, o efeito Stark estático. Para considerar o efeito médio produzido pelos diversos valores do módulo do campo iônico $\vec{F}$, introduzimos a função distribuição de Holtsmark W(F), [1] de

forma que W(F)dF dá a probabilidade do campo iônico $\vec{F}$ ter módulo entre F e F + dF.

Façamos o cálculo da contribuição devido aos íons na equação (I.30). A equação de Schrödinger independente do tempo, associada à equação (I.26) para os vetores estados $|\psi^m>$ é

$$(H^o + V_i)|\psi^m> = E_m \; |\psi^m>.$$

A energia de interação $V_i$ entre os íons perturbadores e o emissor, será suposta na forma

$$V_i = \vec{d}.\vec{F} = \vec{d} \; . \sum_i \vec{F}_i$$

- interação dipolo Stark linear -, onde $\vec{d}$ é o momento dipolo do emissor e $\vec{F}_i$ o campo eletrostático produzido pelo iésimo íon.

Usando teoria da perturbação independente do tempo, a correção na energia $E_m$ até segunda ordem, é dada por[45]

$$E_m = E_m^o + <\psi_m|V_i|\psi_m> + \sum_{j\neq m} \frac{|<\psi_m|V_i|\;\psi_j>|^2}{E_m^o - E_j^o}. \qquad \text{(I.30a)}$$

A correção na função de onda $|\psi^m>$ é

$$|\psi^m> = |\psi_m> + \sum_{j\neq m} \frac{<\psi_j|\;V_i|\psi_m>}{E_m^o - E_j^o} \; |\psi_j> + \ldots \qquad \text{(I.30b)}$$

onde $E_j^o$ e $|\psi_j>$ satisfazem a equação de autovalor

$$H^o|\psi_j> = E_j^o|\psi_j>.$$

Usando as equações (I.30a) e (I.30b), obtemos

$$T_i(s)|\psi^m> = \exp\left[-i(E_m^o + \alpha_m F^2)s/\hbar\right]$$

$$\cdot \left[|\psi_m> + \sum_{j\neq m} \frac{<\psi_j|V_i|\psi_m>}{E_j^o - E_m^o} |\psi_j> + \ldots\right] \qquad (I.30c)$$

onde

$$\alpha_m F^2 = \sum_{j\neq m} \frac{|<\psi_m|V_i|\psi_j>}{E_m^o - E_j^o} .$$

Na expressão (I.30c), somente a contribuição do efeito Stark em segunda ordem na energia $E_m$ aparece. O elemento de matriz diagonal do operador dipolo $\vec{d}$ é nulo - exceto para o átomo de hidrogênio[45].

Usando a equação (I.30c), a média correspondente aos íons na equação (I.30) pode então ser escrita como

$$\{<\psi_i|T_i(s)|\psi^m><\psi^n|T_i^\dagger(s)|\psi_f>\}_{Av}^{íons} = \exp(-i\omega_{if}\, s)$$

$$\cdot \int dF\, W(F) \exp\left[-i(\alpha_i - \alpha_f) F^2 s/\hbar\right] \delta_{im}\, \delta_{fn} \qquad (I.31)$$

onde

$$\omega_{if} = (E_i^o - E_f^o)/\hbar .$$

Substituindo este resultado na expressão (I-30) obtemos

$$\Phi_{if}(s) = \rho_i^{(1)} |\langle\psi_f|\vec{d}_1|\psi_i\rangle|^2 \exp(-i\omega_{if}s)$$

$$\cdot \int dF\, W(F) \exp\left[-i(\alpha_i-\alpha_f)F^2 s/\hbar\right]$$

$$\cdot \left[\langle\psi_i|\langle\psi_f|\{(T_e(s))_{ii}\ (T_e^{\dagger}(s))_{ff}\}_{Av}^{\text{elétrons}}\ |\psi_f\rangle|\hat{\psi}_i\rangle\right]$$

(I.32)

onde definimos

$$\langle\psi_i|T_e(s)|\psi_i\rangle\ \langle\psi_f|T_e^{\dagger}(s)|\psi_f\rangle \equiv \langle\psi_i|\langle\psi_f|(T_e(s))_{ii}(T_e^{\dagger}(s))_{ff}\ |\psi_f\rangle|\psi_i\rangle.$$

I.4 - (b)-Contribuição dos Elétrons à Forma da Linha

Achemos agora, a média correspondente a contribuição dos elétrons em (I.32). Devemos considerar então a equação (I.28) para o operador $T_e(s)$, que descreve a dinâmica dos elétrons. A solução formal de (I.28) é[45]

$$T_e(s) = \hat{\tau} \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^s V_e'(t)\, dt\right]$$

$$= \hat{\tau}\left\{\exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^s V_1'(t)dt\right] \ldots \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_0^s V_N'^{(2)}(t)dt\right]\right\},$$

(I.33)

onde

$$V'_e(t) = V'_1(t) + \ldots + V'_{N^{(2)}}(t) \text{ e } V'_1(t),\ldots,V'_{N^{(2)}}(t)$$

são as interações dos $N^{(2)}$ elétrons perturbadores com o átomo emissor e $\hat{\tau}$ é o operador ordenação temporal de Dyson[45].

O cálculo de (I.33) é muito complicado pois temos um produto de $N^{(2)}$ operadores ordenados por $\hat{\tau}$ que não tem forma simples. Para calcular (I.33), introduziremos a aproximação de impacto enunciada na forma alternativa[47]: " o alargamento e o deslocamento da linha são produzidos por uma sucessão de colisões que ocorrem em instantes ao acaso $t_j$ e a duração de cada colisão é pequena, comparada com o intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas".

Com esta hipótese, o operador evolução temporal $T_e(s)$ pode ser escrito na forma de um produto de operadores

$$T_e(s) = S(t_n)S(t_{n-1})\ldots S(t_2)S(t_1),$$

onde $t_1 = 0,\ldots, t_n = s$ são os instantes de tempo em que ocorrem as n colisões no intervalo de tempo 0 a s. $S(t)$ são matrizes S que descrevem colisões nos instantes de tempo t.

Sendo $\nu_c = 1/\tau_c$ a frequência de colisão, a probabilidade para a ocorrência de n colisões no intervalo de tempo s é dada pela distribuição de Poisson

$$P(n,s,\tau_c) = \exp[-s/\tau_c] \; \frac{(s/\tau_c)^n}{n!}.$$

A média na equação (I.32) sobre todas as colisões é então dada por

$$\{(T_e(s))_{ii}\ (T_e^{\dagger}(s))_{ff}\}_{Av}^{\text{elétrons}} =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-s/\tau_c]\ \frac{(s/\tau_c)^n}{n!} \prod_{j=1}^{n} \{S_{ii}(t_j)S_{ff}^{\dagger}(t_j)\}_{Av}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-s/\tau_c]\ \frac{(s/\tau_c)^n}{n!}\ \{S_{ii}\ S_{ff}^{\dagger}\}_{Av}^{n}$$

$$= \exp\left[\frac{s}{\tau_c}\ \{S_{ii}\ S_{ff}^{\dagger} - 1\}_{Av}\right] \equiv \exp[-i\,H_{if}\ s/\hbar], \qquad (I.34)$$

onde[45]

$$S = \hat{\tau}\ \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} V_1'(t)\ dt\right] \qquad (I.35)$$

denota a matriz S para a colisão entre o átomo emissor e o perturbador e $V_1'(t)$ a energia de interação entre os mesmos. O operador $H_{if}$ é dado por

$$H_{if} = \frac{i\hbar}{\tau_c}\ \{S_{ii}S_{ff}^{\dagger} - 1\}_{Av}$$

$$= -i\hbar \int N'(\theta)d\theta(1 - \langle S_{ii}S_{ff}^{\dagger}\rangle) \qquad (I.36)$$

onde $N'(\theta)d\theta$ é o número de colisões por unidade de tempo, com parâmetro de impacto entre b e b+db, com velocidade relativa entre v e v+dv. A integral em $\underline{\theta}$ considera todos os tipos de

colisão entre o átomo emissor e os elétrons perturbadores.

Observamos que quando a aproximação de impacto é válida, o cálculo da média em (I.34), corresponde calcular o operador não Hermitiano independente do tempo $H_{if}$, relacionado com a matriz de colisão S.

Explicitamente, $H_{if}$ na equação (I.36) pode ser reescrito na forma

$$H_{if} = - i\hbar\, 2\pi N \int_0^\infty db\, b \int_0^\infty dv\, v\, F(v)$$

$$\cdot \sum_n \rho_n \langle n|(1 - S_{ii} S_{ff}^{\dagger})|n\rangle \qquad (I.37)$$

onde N é a densidade dos perturbadores, b o parâmetro de impacto da colisão, v a velocidade relativa entre o emissor e o perturbador. F(v) é a distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann $|n\rangle$ e $\rho_n$ o vetor estado interno e probabilidade respectiva de achar um perturbador no estado n.

Substituindo o resultado da média nos elétrons, equação (I.34), na expressão (I.32), obtemos finalmente

$$\Phi_{if}(s) = \rho_i^{(1)} |\langle\psi_f|\vec{d}_1|\psi_i\rangle|^2 \exp(-i\omega_{if}s)$$

$$\cdot \int_0^\infty dF\, W(F) \exp\left[-i(\alpha_i-\alpha_f)F^2 s/\hbar\right]$$

$$\cdot \langle\psi_i|\langle\psi_f| \exp\left[-i\, H_{if}\, s/\hbar\right] |\psi_f\rangle\, |\psi_i\rangle . \qquad (I.38)$$

Levando este resultado na equação (I.19) e fazendo a integral em t, a forma da linha torna-se

$$F(\omega) = -\frac{1}{\pi} \; \mathrm{Im} \left\{ \int_0^\infty dF \; W(F) \right.$$

$$\left. \cdot \; \langle\psi_i|\langle\psi_f| \left[\omega - \omega_{if} - \frac{2\pi}{e^2} C_4 \; F^2 - H_{if}/\hbar\right]^{-1} |\psi_f\rangle|\psi_i\rangle \right\},$$

(I.39)

onde não incluímos os fatores constantes não impontantes $|\langle\psi_f|\vec{d}_1|\psi_i\rangle|^2$ e $\rho_i^{(1)}$ (3) e usamos o fato que a parte imaginária do elemento de matriz de $H_{if}$ é negativa. Usamos também a notação de GBKO(18) para a quantidade $(\alpha_i - \alpha_f)/\hbar = \frac{2\pi}{e^2} C_4$, onde $C_4$ é o parâmetro Stark quadrático.

A fórmula acima dá a forma da linha espectral isolada, produzida por colisões. Ela constitui a base para o cálculo de perfis Stark, em que os efeitos dos íons perturbadores são tratados segundo a aproximação quase estática, enquanto o cálculo da contribuição a forma da linha devido aos elétrons, é feito usando a aproximação de impacto.

Para o caso de linhas isoladas, o perfil $F(\omega)$ em (I.39) pode ser reescrito como

$$F(\omega) = \frac{\omega_e}{\pi} \int_0^\infty \frac{dF \; W(F)}{\omega_e^2 + \left[\omega - \omega_{if} - S_e - \frac{2\pi}{e^2} C_4 \; F^2\right]^2} \qquad (I.40)$$

onde $\omega_e$ é a semi-largura e $S_e$ o deslocamento do perfil de dispersão(3,18) - ou Lorentziana - devido as colisões eletrônicas.

$\omega_e$ e $S_e$ são dados por

$$\omega_e = - \mathrm{Im}\ (H_{if})/\hbar \tag{I.41}$$

$$S_e = \mathrm{Re}\ (H_{if})/\hbar . \tag{I.42}$$

No próximo capítulo, vamos considerar o cálculo explícito de $\omega_e$ e $S_e$, através do uso dos diversos métodos existentes, para a avaliação da matriz de espalhamento S.

# CAPÍTULO II

## MÉTODOS DE CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DE LINHAS ESPECTRAIS

### II.1 - Introdução

Neste capítulo, vamos analisar os métodos mais empregados para o cálculo do alargamento e deslocamento das linhas, usando a aproximação de impacto. Descreveremos o método semi-clássico do parâmetro de impacto com corte[18], o formalismo semi-clássico convergente[32,33] e o formalismo de dois níveis[36,37]. Usaremos estes métodos, para avaliar a contribuição ao alargamento e deslocamento de linhas espectrais, produzidos por colisões do átomo emissor com partículas rápidas, tais como elétrons.

Os resultados dos cálculos obtidos através dos formalismos acima citados, estão baseados na hipótese fundamental da validade da aproximação de impacto, já discutida no capítulo anterior.

### II.2 - Cálculo de $\omega_e$ e $S_e$ usando a Teoria de Corte

Vamos agora obter explicitamente, o alargamento

e deslocamento de linhas espectrais isoladas provocados por colisões eletrônicas. Suporemos que os elétrons perturbadores sejam partículas clássicas, movendo-se ao longo de trajetórias retilíneas.

A equação (I.40) fornece a forma da linha espectral emitida (ou absorvida) em que a parte referente as colisões eletrônicas com o átomo emissor são tratadas segundo a aproximação de impacto. Ela se aplica à linhas espectrais isoladas em que os dois estados, - inicial ($\psi_i$) e final ($\psi_f$)-entre os quais ocorre a transição, são perturbados. Quando as partículas perturbadoras são elétrons, o cálculo do operador $H_{if}$ em (I.37) se torna mais simples, pois os graus de liberdade internos dos elétrons são desprezados (não são consideradas no cálculo da média em (I.37), mudanças de spin).

Então se os perturbadores são elétrons, $H_{if}$ na equação (I.37), pode ser escrito como

$$H_{if} = - 2\pi i\hbar N \int_0^\infty db\ b \int_0^\infty dv\ v\ F(v) \left[1 - S_{ii} S_{ff}^{\dagger}\right]_{Av} \quad (II.1)$$

onde $[\ldots]_{Av}$ indica uma média sobre todas as possíveis direções do elétron incidente.

O método proposto por Anderson[34] e adotado por Griem et al[18] para o cálculo de $H_{if}$, consiste em escrever a matriz de espalhamento S, equação (I.35), na forma de uma expansão

$$S = 1 + (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \; V'(t_1) +$$

$$+ (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t} dt_2 \; V'(t_1)V'(t_2) + \ldots \qquad \text{(II.2)}$$

até segunda ordem de Born. Esta aproximação é válida quando as colisões são fracas, ou seja, quando o potencial de interação $V'(t)$ entre o emissor e o perturbador é pequeno.

A forma particular para S, depende do sistema emissor considerado, ou seja se o emissor é um átomo neutro molécula ou íon. Vamos considerar como exemplo, o cálculo do alargamento e deslocamento de linhas do hélio neutro. Outros casos são tratados por Griem[48] tais como, as linhas do hidrogênio e de íons.

Por simplicidade, vamos desprezar a perturbação do estado final $\psi_f$. Podemos fazer então $S^{\dagger}_{ff} = 1$ e usando (II.2), obtemos

$$1 - \langle\psi_i|S|\psi_i\rangle = - (i\hbar)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} dt \; V'_{ii}(t)$$

$$- (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \sum_k V'_{ik}(t_1) \; V'_{ki}(t_2) - \ldots$$

onde

$$V'_{ik}(t) \equiv \langle\psi_i|V'(t)|\psi_k\rangle = \exp(i\omega_{ik}t)\langle\psi_i|V(t)|\psi_k\rangle$$

e $\omega_{ik} = (E_i - E_k)/\hbar$ ,

ou mais explicitamente

$$\left[1 - \langle\psi_i|S|\psi_i\rangle\right]_{Av} = \left[-(i\hbar)^{-1}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, V_{ii}(t)\right.$$

$$\left. + \frac{1}{\hbar^2}\sum_k \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2\, \exp\left[i\omega_{ik}(t_1-t_2)\right] V_{ik}(t_1)V_{ki}(t_2) + \ldots\right]_{Av}. \tag{II.3}$$

Fazendo no segundo termo desta equação, a mudança das variáveis $t_1$, $t_2$ para $t_1$ , $\tau = t_1 - t_2$, obtemos

$$I \equiv \frac{1}{\hbar^2}\sum_k \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_0^{\infty} d\tau\, \exp(i\omega_{ik}\tau)V_{ik}(t_1)V_{ki}(t_1-\tau). \tag{II.4}$$

Consideremos a seguir, a transformada de Fourier $G(\omega)$ do potencial $V(t)$

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, \exp(i\omega t)V(t)$$

e

$$V(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \exp(-i\omega t)\, G(\omega). \tag{II.5}$$

Usando os resultados

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, \exp(i\omega t) = \delta(\omega), \tag{II.6}$$

$$\int_0^{\infty} dt\, \exp(i\omega t) = \pi\delta(\omega) + iP\frac{1}{\omega}, \tag{II.7}$$

onde P denota o valor principal de uma integral, a equação (II.4) pode ser escrita na forma

$$I = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_k \left[ \pi G_{ik}(\omega_{ik}) G_{ki}(-\omega_{ik}) + iP \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega G_{ik}(\omega) G_{ki}(-\omega)}{\omega_{ik} - \omega} \right]. \tag{II.8}$$

Uma vez que o potencial de interação $V(\hat{t})$ é um operador Hermitiano, $G_{ki}(-\omega) = G^*_{ik}(\omega)$ e observando que $|G_{ik}(\omega)|^2$ é uma função par de $\omega$, a equação (II.8) pode ser reescrita como

$$I = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_k \left[ \pi |G_{ik}(\omega_{ik})|^2 + 2i\omega_{ik} P \int_0^{\infty} \frac{d\omega |G_{ik}(\omega)|^2}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} \right]. \tag{II.9}$$

Substituindo esta equação em (II.3), obtemos

$$\left[ 1 - \langle \psi_i | S | \psi_i \rangle \right]_{Av} = \left[ - \frac{2\pi}{i\hbar} G_{ii}(0) + \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_k \left\{ \pi |G_{ik}(\omega_{ik})|^2 \right.\right.$$

$$\left.\left. + 2i\omega_{ik} P \int_0^{\infty} \frac{d\omega |G_{ik}(\omega)|^2}{\omega_{ik}^2 - \omega^2} \right\} + \ldots \right]_{Av}. \tag{II.10}$$

Consideremos agora explicitamente, a interação V(t) entre o átomo emissor neutro e o elétron perturbador, admitido na forma do potencial dipolar

$$V(t) = \frac{e^2 \vec{r}(t)}{|\vec{r}(t)|^3} \cdot \vec{r}', \tag{II.11}$$

onde $\vec{r}'$ é o vetor posição do elétron atômico e

$$\vec{r}(t) = \vec{b} + \vec{v}t \qquad (II.12)$$

o vetor posição do elétron perturbador, $\vec{b}$ e $\vec{v}$ seu parâmetro de impacto e velocidade respectiva, ver Fig. II.1.

Achemos a média angular na equação (II.10), usando a interação V(t) em (II.11). Com ajuda dos resultados para as médias dos produtos das componentes de $\vec{v}$ e $\vec{b}$

$$[v_x v_x] = \frac{1}{3} v^2 \; ; \; [v_x v_y] = 0; \quad [b_x b_x] = \frac{1}{3} b^2$$

$[b_x v_x] = [b_x v_y] = 0$ etc, achamos que termos ímpares na soma se anulam, pois V(t) é uma função ímpar das coordenadas do elétron perturbador. A média no segundo termo dá

$$\left[|G_{ik}(\omega_{ik})|^2\right]_{Av} = \left(\frac{e^2}{2\pi}\right)^2 \left[\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \exp\left[i\omega_{ik}(t_1-t_2)\right]\right.$$

$$\left. \cdot \frac{\vec{r}'_{ik}\cdot(\vec{b}+\vec{v}t_1)}{(b^2+v^2t_1^2)^{3/2}} \frac{\vec{r}'_{ki}\cdot(\vec{b}+\vec{v}t_2)}{(b^2+v^2t_2^2)^{3/2}}\right]_{Av}$$

ou

$$\left[|G_{ik}(\omega_{ik})|^2\right]_{Av} = \frac{1}{3}\left(\frac{e^2}{2\pi}\right)^2 |\vec{r}'_{ik}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \exp\left[i\omega_{ik}(t_1-t_2)\right]$$

$$\cdot \frac{b^2 + v^2 t_1 t_2}{(b^2+v^2t_1^2)^{3/2}\,(b^2+v^2t_2^2)^{3/2}} \cdot \qquad (II.13)$$

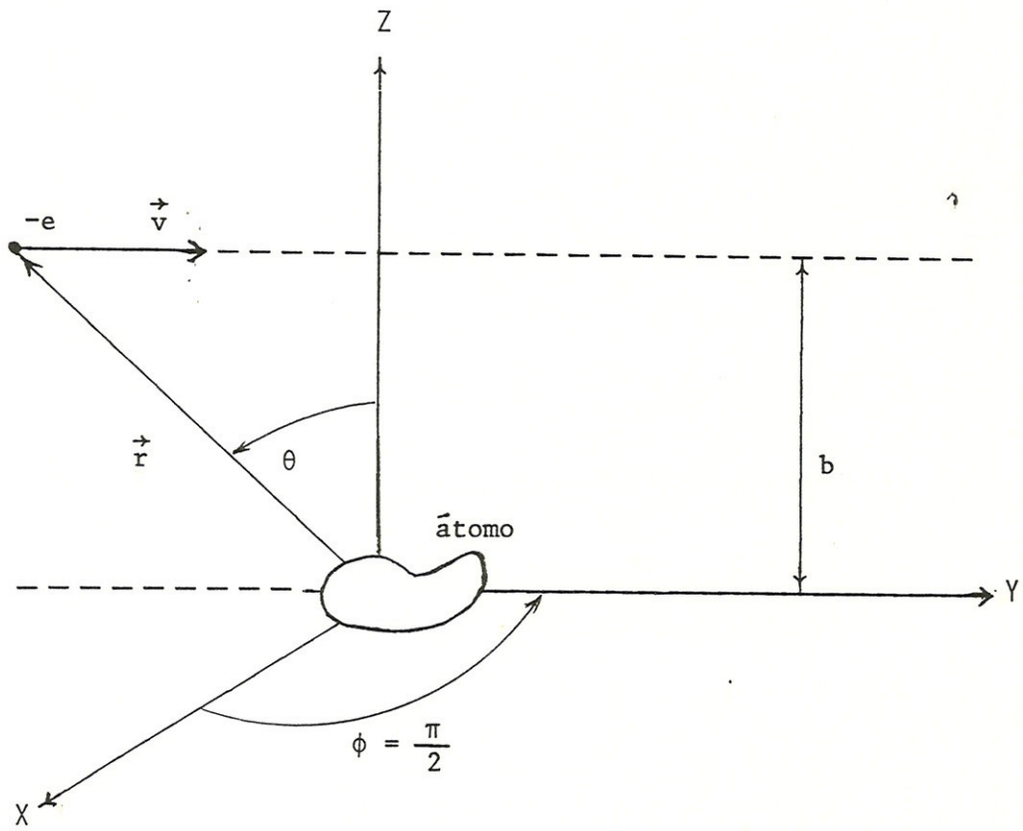


Figura II.1-Geometria da colisão entre o eletron perturbador e o átomo emissor.

Definindo novas variáveis admensionais

$$x_{1,2} = \frac{v}{b}\, t_{1,2} \quad ; \quad z_{ik} \equiv \frac{b}{v}\, \omega_{ik} = \frac{b(E_i - E_k)}{\hbar\, v}, \qquad (II.14)$$

a expressão (II.13) pode ser reescrita na forma

$$\left[ |G_{ik}(\omega_{ik})|^2 \right]_{Av} =$$

$$\frac{1}{3} \left( \frac{e^2}{2\pi b v} \right)^2 |\langle n_i j_i \| T_1 \| n_k j_k \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \exp\left[ i z_{ik} (x_1 - x_2) \right]$$

$$\cdot \left\{ \frac{1 + x_1 x_2}{(1+x_1^2)^{3/2} (1+x_2^2)^{3/2}} \right\}, \qquad (II.15)$$

onde $|\psi_s\rangle \equiv |n_s j_s m_s\rangle$ com $s = i,k$ e $j_s$, $m_s$ são respectivamente os números associados ao módulo do momento angular $\vec{j}$ do elétron atômico e sua componente $j_z$, $n_s$ descreve o restante dos graus de liberdade. Também $\langle n_i j_i \| T_1 \| n_k j_k \rangle$ é o elemento de matriz reduzido, obtido da média de $|\vec{r}_{ik}|^2$ nos números quânticos $m_i$, $m_k$.

Decompondo as exponenciais na expressão acima, obtemos, usando a notação de GBKO[18]

$$A(z) = \left( \int_0^{\infty} \frac{dx \cos zx}{(1+x^2)^{3/2}} \right)^2 + \left( \frac{\partial}{\partial z} \int_0^{\infty} \frac{dx \cos zx}{(1+x^2)^{3/2}} \right)^2$$

ou

$$A(z) = z^2 \left[ K_0^2(z) + K_1^2(z) \right], \qquad (II.16)$$

onde

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx\, \exp(izx)}{(1+x^2)^{3/2}} = 2 \int_0^{\infty} \frac{dx\, \cos zx}{(1+x^2)^{3/2}} ,$$

pois sen zx é uma função ímpar e usamos os resultados gerais[49]

$$\int_0^{\infty} \frac{dx\, \cos zx}{(1+x^2)^{n+1/2}} = \frac{2^n\, n!}{(2n)!}\, z^n\, K_n(z) \qquad \text{(II.17)}$$

$$\frac{d}{dz}\left[z^n K_n(z)\right] = -\, z^n K_{n-1}(z). \qquad \text{(II.18)}$$

As funções $K_n(z)$ são funções modificadas de segunda espécie de Bessel[49].

Combinando as equações (II.15) e (II.16), a equação (II.10) torna-se

$$\left[1 - \langle\psi_i|S|\psi_i\rangle\right]_{Av} = \frac{2}{3}\left(\frac{\hbar}{bmv}\right)^2 \sum_k |\langle n_i j_i \| T_1 \| n_k j_k\rangle|^2 \left[A(z_{ik}) + iB(z_{ik})\right] + \ldots \qquad \text{(II.19)}$$

onde conforme GBKO[18]

$$B(z) = \frac{2z}{\pi}\, P \int_0^{\infty} \frac{dz'\, A(z')}{z^2 - z'^2} , \qquad \text{(II.20)}$$

que deve ser calculada numericamente. Observamos que A(z) é uma função par, enquanto B(z) é uma função ímpar de z. A Fig. II.2 [18] mostra o comportamento das funções A(z) e B(z) com a variável $z = b\omega/v$.

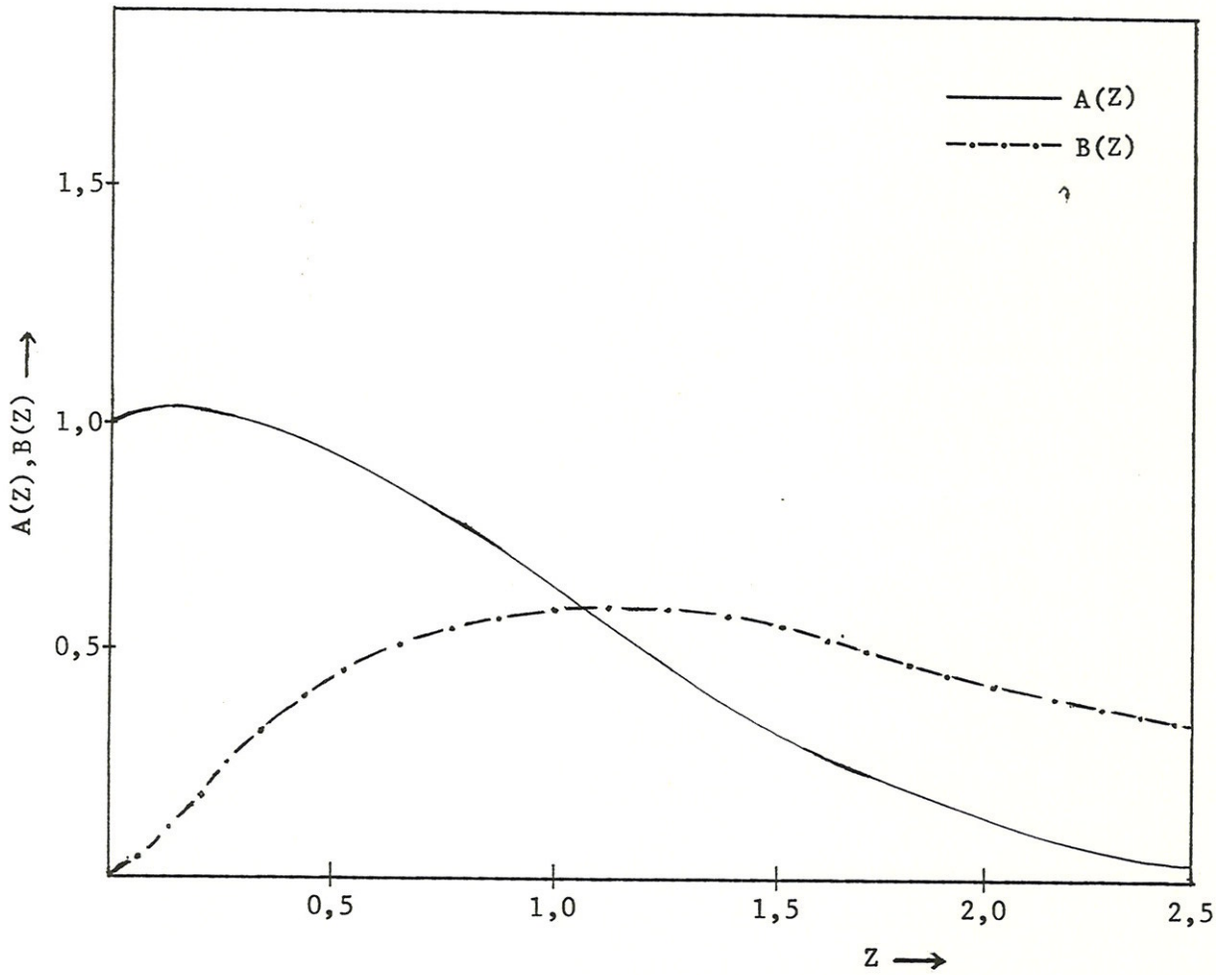


Figura II.2 - As funções A(Z) e B(Z).

Combinando as equações (II.1) e (II.19), obtemos

$$\langle\psi_i|H|\psi_i\rangle = -\frac{4\pi i\hbar}{3} N\left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \sum_k |\langle n_i j_i \| T_1 \| n_k j_k\rangle|^2$$

$$\cdot \int_0^\infty \frac{dvF(v)}{v} \int_0^\infty \frac{db}{b} \left[ A(z_{ik}) + iB(\dot{z}_{ik}) \right] + \ldots . \quad (II.21)$$

A integração no parâmetro de impacto b nesta relação, pode ser expressa em termos das funções

$$a(z) = \int_z^\infty \frac{dz'\ A(z')}{z'} \ ; \ b(z) = \int_z^\infty \frac{dz'\ B(z')}{z'} \ . \qquad (II.22)$$

Estas integrais divergem para pequenos valores do parâmetro de impacto b. Esta divergência é uma indicação que a teoria da perturbação falha para valores pequenos de b. Para evitar a divergência, Griem et al[18] introduz então um corte na integração no parâmetro de impacto b, ou seja, especifica um valor limite inferior $b_{min}$ na integração em b. Para colisões com parâmetros de impacto menores que $b_{min}$ ($b<b_{min}$), a teoria da perturbação falha. A condição para se obter uma estimativa para $b_{min}$ é quando o módulo do elemento de matriz $[1 - \langle\psi_i|S|\psi_i\rangle]_{Av}$ se aproxima de 1. Para situações em que ocorrem colisões fracas, termos de maior ordem na equação (II.21) são desprezíveis. Comparando esta equação com a equação (II.1), com $[1 - \langle\psi_i|S|\psi_i\rangle]_{Av} \simeq 1$ e $S^\dagger_{ff} = 1$ , uma estimativa para o parâmetro de impacto $b_{min}$ é

INSTITUTO DE FISICA
BIBLIOTECA CENTRAL
REG. 953

$$b_{min} \simeq \left(\frac{2}{3}\right)^{1/2} \frac{\hbar}{mv} \left| \sum_k |\langle n_i j_i || T_1 || n_k j_k \rangle|^2 \left[ A(z_{ik}^{min}) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \, iB(z_{ik}^{min}) \right] \right|, \qquad (II.23)$$

onde $z_{ik}^{min}$ é definido como

$$z_{ik}^{min} \equiv \frac{b_{min}}{v} \omega_{ik}. \qquad (II.24)$$

Para todos os tipos de colisão, Griem et al[18], adota então o seguinte modelo: para as colisões fracas, a contribuição ao elemento de matriz $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$ é dada essencialmente pelo termo em segunda ordem no potencial de interação V(t), desprezando todos os outros termos de mais alta ordem que são desprezíveis. A integração no parâmetro de impacto b, é feita desde o parâmetro de impacto mínimo ($b_{min}$) até infinito ($\infty$) uma vez que nesta região, é válida a teoria da perturbação. Para as colisões fortes, que correspondem a parâmetros de impacto menores que $b_{min}$ ($b<b_{min}$), onde a teoria da perturbação falha, a contribuição à $\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$ é dada pela estimativa de Lorentz-Weisskopf

$$-\pi N \int_0^\infty dv \; v \; F(v) \; b_{min}^2(v). \qquad (II.25)$$

Então considerando tanto as colisões fracas como as fortes, a equação (II.21) é finalmente dada por

$$<\psi_i | H | \psi_i> = - \frac{4\pi i\hbar}{3} N \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 \int_0^\infty \frac{dv\ F(v)}{v}$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{2} \left| \sum_k |<n_i j_i || T_1 || n_k j_k>|^2 \left[ A(z_{ik}^{min}) + iB(z_{ik}^{min}) \right] \right| \right.$$

$$\left. + \sum_k |<n_i j_i || T_1 || n_k j_k>|^2 \left[ a(z_{ik}^{min}) + ib(z_{ik}^{min}) \right] \right\}, \quad (II.26)$$

onde foram usadas as equações (II.21), (II.22), (II.23) e (II.25).

Usando estes resultados nas equações (I.41) e (I.42), obtemos o alargamento $\omega_e$ e o deslocamento $S_e$ ( em hertz) devido aos elétrons

$$\omega_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 N \int_0^\infty \frac{dv\ F(v)}{v} \left\{ \frac{1}{2} \left| \sum_k |<n_i j_i || T_1 || n_k j_k>|^2 \left[ A(z_{ik}^{min}) + \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. + iB(z_{ik}^{min}) \right] \right| + \sum_k |<n_i j_i || T_1 || n_k j_k>|^2 \quad a(z_{ik}^{min}) \right\},$$

(II.27)

$$S_e = \frac{2}{3} \left(\frac{\hbar}{m}\right)^2 N \int_0^\infty \frac{dv\ F(v)}{v} \sum_k |<n_i j_i || T_1 || n_k j_k>|^2 \quad b(z_{ik}^{min}). \quad (II.28)$$

Estas equações devem ser avaliadas numericamente, com ajuda de tabelas das funções A(z), B(z), a(z) e b(z) que podem ser encontradas em Griem[1].

## II.3 - Cálculo de $\omega_e$ e $S_e$ Através da Teoria Convergente

Na secção anterior descrevemos a teoria semi-clássica de "cutoff". Neste parágrafo vamos considerar a teoria convergente, originalmente proposta por Vainshtein e Sobel'man[25]. Esta teoria foi aprimorada posteriormente por Cattani[26] e Dyne e O'Mara[27]. Dyne e O'Mara[27] e Bassalo, Cattani e Walder[32], aplicaram o método convergente para estudar algumas linhas do hélio neutro em um plasma.

O problema básico, é novamente calcular o elemento de matriz $\langle\psi|S|\psi\rangle$ da matriz de espalhamento S, que agora será obtido através do método convergente. Utilizaremos como ponto de partida, a equação (II.28) do capítulo I para o operador evolução temporal $T_e(t) \equiv U(t)$ associado aos elétrons, na representação da interação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t) = V'(t)U(t), \qquad \text{(II.29)}$$

onde

$$V'(t) = \exp(iH^o t/\hbar)V(t)\exp(-iH^o t/\hbar) \qquad \text{(II.30)}$$

com $U(t)$ satisfazendo a condição inicial $U(-\infty) = 1$.

Das equações (II.29) e (II.30), os elementos de matriz do operador $U(t)$ em relação aos vetores estados não perturbados de $H^o$, — $H^o\,|\psi_m\rangle = E^o_m\,|\psi_m\rangle$ — satisfazem a equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U_{mn}(t) = \sum_k V_{mk}(t)U_{kn}(t)\,\exp(i\omega_{mk}t), \qquad \text{(II.31)}$$

onde

$$U_{mn}(t) \equiv \langle\psi_m|U(t)|\psi_n\rangle,$$

$$V_{mk}(t) \equiv \langle\psi_m|V(t)|\psi_k\rangle,$$

$$\omega_{mk} \equiv (E_m^o - E_k^o)/\hbar.$$

O próximo passo agora, é estabelecer uma relação entre os elementos de matriz do operador evolução temporal U(t) e os elementos de matriz do operador matriz de espalhamento S(t). Esta relação é dada pela equação[50]

$$U_{mn}(t) = S_{mn}(t) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt'\, V_{mm}(t')\right]. \tag{II.32}$$

Diferenciando esta equação em relação ao tempo e substituindo o resultado na expressão (II.31), a equação diferencial para os elementos de matriz de S(t) toma a forma

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{mn}(t) = \frac{i}{\hbar} V_{mm}(t) S_{mn}(t) -$$

$$- \frac{i}{\hbar} \sum_k V_{mk}(t) S_{kn}(t) \exp\left[i\omega_{mk} t + i\eta_{mk}(t)\right], \tag{II.33}$$

onde $\eta_{mk}(t)$ é definido como

$$\eta_{mk}(t) \equiv \frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt' \left[V_{mm}(t') - V_{kk}(t')\right]. \tag{II.34}$$

Agora podemos escrever a soma em (II.33) na forma

$$\sum_k V_{mk}(t)S_{kn}(t)\exp\left[i\omega_{mk}t + i\eta_{mk}(t)\right] = V_{mm}(t)\,S_{mn}(t)$$

$$+ \sum_k{}' V_{mk}(t)S_{kn}(t)\exp\left[i\omega_{mk}t + i\eta_{mk}(t)\right],$$

onde o símbolo $\sum_k{}'$ denota uma soma sobre todos os valores possíveis de k exceto para k=m. Usando o resultado acima, a equação (II.33) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{mn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_k{}' V^*_{mk}(t)S_{kn}(t) \qquad \text{(II.35)}$$

onde

$$V^*_{mk}(t) \equiv V_{mk}(t)\exp\left[i\omega_{mk}t + i\eta_{mk}(t)\right]. \qquad \text{(II.36)}$$

Temos interesse em calcular o elemento de matriz diagonal $S_{nn}(t)$. Fazendo na equação (II.35) m=n, obtemos a equação diferencial para $S_{nn}(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_k{}' V^*_{nk}(t)\,S_{kn}(t). \qquad \text{(II.37)}$$

Para resolver esta equação para $S_{nn}(t)$, necessitamos do elemento de matriz não diagonal $S_{kn}(t)$. Da expressão (II.35), obtemos a equação diferencial para $S_{kn}(t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{kn}(t) = -\frac{i}{\hbar} V^*_{kn}(t)S_{nn}(t) - \frac{i}{\hbar}\sum_{\ell\neq n}{}' V^*_{k\ell}(t)S_{\ell n}(t). \qquad \text{(II.38)}$$

A integral desta equação é

$$S_{kn}(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_{-\infty}^{t} dt_1\ V^*_{kn}(t_1)S_{nn}(t_1) +$$

$$+ \frac{1}{i\hbar}\sum_{\ell\neq n}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1\ V^*_{k\ell}(t_1)S_{\ell n}(t_1), \qquad \text{(II.39)}$$

que substituida na expressão (II.37) fornece

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1\ V^*_{nk}(t)V^*_{kn}(t_1)S_{nn}(t_1)$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \sum_{\ell\neq n}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1\ V^*_{nk}(t)V^*_{k\ell}(t_1)S_{\ell n}(t_1). \qquad \text{(II.40)}$$

Usando repetidamente os elementos de matriz não diagonais $S_{ij}(t)$ dados pela equação (II.39), podemos obter $\partial S_{nn}(t)/\partial t$ na forma de uma série infinita em potências de $1/i\hbar$, contendo somente o elemento de matriz diagonal $S_{nn}(t)$, ou seja

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1\ V^*_{nk}(t)V^*_{kn}(t_1)S_{nn}(t_1)$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \sum_k{}' \sum_{\ell\neq n}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t} dt_2\ V^*_{nk}(t)V^*_{k\ell}(t_1)V_{\ell n}(t_2)S_{nn}(t_2)$$

$$+ \ldots . \qquad \text{(II.41)}$$

Esta equação apesar de conter somente os elementos de matriz diagonal $S_{nn}(t)$, não pode ainda ser integrada, em virtude de $S_{nn}(t)$ comparecer sob o sinal de integração.

Contudo, podemos escrever a relação

$$S_{nn}(t_1) = S_{nn}(t) + \int_t^{t_1} dt' \frac{\partial}{\partial t'} S_{nn}(t'). \quad (II.42)$$

Substituindo $S_{nn}(t_1)$, $S_{nn}(t_2)$,... dados por esta expressão na equação (II.41), obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = \Bigg[ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \; V^*_{nk}(t) V^*_{kn}(t_1)$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \sum_k{}' \sum_{\ell \neq n}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \; V^*_{nk}(t) V^*_{k\ell}(t_1) V^*_{\ell n}(t_2) + \ldots \Bigg] S_{nn}(t)$$

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \; V^*_{nk}(t) V^*_{kn}(t_1) \int_t^{t_1} dt' \frac{\partial}{\partial t'} S_{nn}(t') + \ldots$$

(II.43)

Usando os valores de $\partial S_{nn}(t')/\partial t'$, $\partial S_{nn}(z'')/\partial t''$,... da equação (II.41) nesta expressão e repetindo o processo de substituir $S_{nn}(t)$ dada pela relação (II.42), $\partial S_{nn}(t)/\partial t$ pode ser escrita somente em termos de $S_{nn}(t)$ [51]

$$\frac{\partial}{\partial t} S_{nn}(t) = \Bigg[ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \; V^*_{nk}(t) V^*_{kn}(t_1)$$

(II.44)

$$+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \sum_k{}' \sum_{\ell \neq n}{}' \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \; V^*_{nk}(t) V^*_{k\ell}(t_1) V^*_{\ell n}(t_2) + \ldots \Bigg] S_{nn}(t).$$

Integrando esta equação de $t=-\infty$ a $t=+\infty$, obtemos o resultado

$$S_{nn}(\infty) = S_{nn}(-\infty)\exp(-A_n)$$

ou

$$S_{nn}(\infty) = \exp(-A_n), \qquad \text{(II.45)}$$

onde usamos a condição inicial para $U(-\infty) = 1$ e a relação (II.32). A quantidade $A_n$ em (II.45), é dada por

$$A_n = \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 \, V^*_{nk}(t)V^*_{kn}(t_1)$$

$$- \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^3 \sum_k{}' \sum_{\ell\neq n}{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \, V^*_{nk}(t)V^*_{k\ell}(t_1)V^*_{\ell n}(t_2)+\ldots.$$

(II.46)

O elemento de matriz diagonal da matriz de espalhamento S, escrito na forma exponencial, equação (II.45), define o chamado formalismo convergente.

Contudo, S só pode ser escrita na forma exponencial, quando não ocorrem mudanças nos estados dos perturbadores durante as colisões. Realmente da relação (I.37) do capítulo anterior, observamos que existe uma correlação entre os estados final e inicial dos perturbadores[26], ou seja

$$\langle n|S_{ii}\, S^{\dagger}_{ff}|n\rangle = \sum_{n'} \langle n|S_{ii}|n'\rangle\langle n'|S_{ff}|n\rangle.$$

Assim, quando não há mudanças no estado do perturbador, $n'=n$ e a matriz S pode ser escrita na forma exponencial. Quando ocorrem mudanças nos estados dos perturbadores, $n' \neq n$ e todos os elementos de matriz não diagonais na soma acima, devem ser considerados. Neste caso, a matriz de espalhamento S não pode ser obtida na forma exponencial sendo necessário usar o tratamento de Griem et al[18].

Uma das vantagens do método do cálculo convergente (quando não são considerados mudanças de estados dos perturbadores) para a matriz S, é que não é necessário se introduzir corte na integração em relação ao parâmetro de impacto. A Fig. II.3 [27] mostra respectivamente, o comportamento dos integrandos nas expressões para o deslocamento e alargamento - partes imaginária e real de $1 - \langle\psi|S|\psi\rangle$ - em função do parâmetro de impacto b, calculados por meio dos formalismos de corte e convergente. Vemos então que quando tratamos as colisões por meio do formalismo convergente, não ocorre divergência no cálculo do alargamento e deslocamento de linha, para nenhum valor do parâmetro de impacto b. Podemos considerar de forma contínua, todas as possíveis interações entre o emissor e os perturbadores para qualquer valor de b. Não é necessário usar expressões diferentes para a matriz de espalhamento no caso de colisões fortes (valores pequenos de b) e colisões fracas (valores grande de b) como é feito na teoria do corte.

Em virtude da dependência exponencial de $S_{nn}$ com $A_n$ na expressão (II.45), é possível aproximar os efeitos de $A_n$ ao alargamento e deslocamento de linha, considerando so

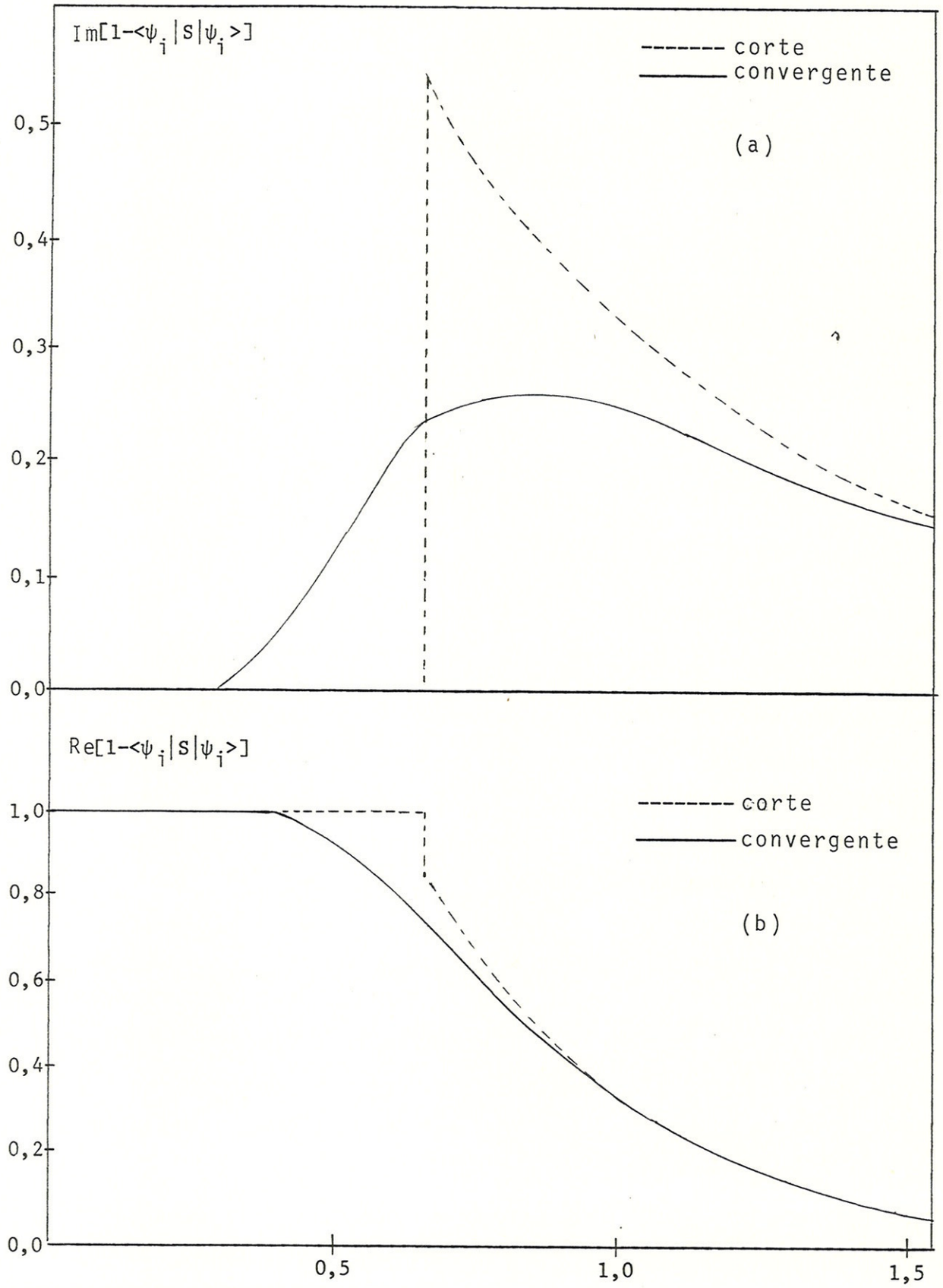


Figura II.3 - Gráficos dos integrandos correspondentes ao (a) deslocamento; (b) alargamento.

mente o primeiro termo na soma em (II.46). Esta aproximação é razoável, pois os termos de maior ordem são pequenos para colisões fracas, comparados com o primeiro termo. Quando as colisões são fortes, o potencial de interação V(t) será intenso, mas então $S_{nn}$ será pequeno e contribuirá muito pouco ao alargamento e deslocamento.

Então, considerando apenas o primeiro termo na expressão (II.46), $A_n$ toma a forma aproximada[51]

$$A_n \simeq \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 \; V^*_{nk}(t) V^*_{kn}(t_1)$$

ou

$$A_n \simeq \frac{1}{\hbar^2} \sum_k{}' \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{t} dt_1 \; V_{nk}(t) V_{kn}(t_1) \exp[i\omega_{nk}(t-t_1)], \tag{II.47}$$

onde usamos a definição de $V^*(t)$ da equação (II.36) e fizemos a aproximação $\eta_{nk}(t) + \eta_{kn}(t_1) = 0$ cujo erro é desprezível.

Comparando esta expressão para $A_n$ com o segundo termo da expansão na equação (II.3), vemos que são idênticos. Então usando a equação (II.9), $A_n$ torna-se

$$A_n = \left(\frac{2\pi}{\hbar^2}\right) \sum_k{}' \left\{ \pi |\langle\psi_n|G(\omega_{nk})|\psi_k\rangle|^2 + \right.$$

$$\left. + 2\, i\omega_{nk}\, P \int_0^{\infty} \frac{d\omega |\langle\psi_n|G(\omega)|\psi_k|^2}{\omega_{nk}^2 - \omega^2} \right\}. \tag{II.48}$$

Introduzindo as funções $\Gamma_n$ e $\Phi_n$ pela relação

$$A_n \equiv \frac{1}{2}\Gamma_n + i\,\Phi_n \qquad \text{(II.49)}$$

e comparando com (II.48), obtemos

$$\Gamma_n = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \; |\langle\psi_n|G(\omega_{nk})|\psi_k\rangle|^2 \qquad \text{(II.50)}$$

$$\Phi_n = \pi\left(\frac{2}{\hbar}\right)^2 \sum_k{}' \; \omega_{nk}\; P\int_0^\infty \frac{d\omega\,|\langle\psi_n|G(\omega)|\psi_k\rangle|^2}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}\,. \qquad \text{(II.51)}$$

Em termos destas funções, o elemento de matriz diagonal $S_{nn}(\infty)$ é dado por

$$S_{nn}(\infty) = \exp\left[-\left(\frac{1}{2}\Gamma_n + i\Phi_n\right)\right]$$

$$= \exp\left(-\frac{1}{2}\Gamma_n\right)\left[\cos\Phi_n - i\,\mathrm{sen}\,\Phi_n\right]. \qquad \text{(II.52)}$$

Usando esta expressão na equação (II.1) para $n = i,f$, o elemento de matriz do operador $H_{if}$ torna-se

$$(H)_{if} = -2\pi i\hbar\, N\int_0^\infty db\, b\int_0^\infty dv\, v\, F(v)\left[1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{2}\Gamma_{if} + i\Phi_{if}\right)\right]\right]$$

ou

$$(H)_{if} = -\,2\pi i\hbar N\int_0^\infty db\, b\int_0^\infty dv\, v\, F(v)\left\{1 - \exp\left\{-\left[\frac{1}{2}\Gamma_{if} + i\Phi_{if}\right]\right\}\right\},$$

(II.53)

onde

$$\Gamma_{if} \equiv \Gamma_i + \Gamma_f$$

$$\Phi_{if} \equiv \Phi_i - \Phi_f$$

Combinando as equações (II.53), (I.41) e (I.42), a semi-largura $\omega_e$ e o deslocamento $S_e$ eletrônicos expressos em hertz, são dados por

$$\omega_e = N \int_0^\infty db\, b \int_0^\infty dv\, v\, F(v) \left\{1 - \cos([\Phi_{if}])\exp(-\tfrac{1}{2}[\Gamma_{if}])\right\}, \tag{II.54}$$

$$S_e = - N \int_0^\infty db\, b \int_0^\infty dv\, v\, F(v) \left\{\mathrm{sen}([\Phi_{if}])\exp(-\tfrac{1}{2}[\Gamma_{if}])\right\}. \tag{II.55}$$

Assim, o problema de calcular a contribuição dos elétrons à forma da linha, através do uso da teoria convergente, está em princípio resolvido. Para realizar cálculos práticos, é necessário definir o sistema emissor e portanto, o potencial de interação particular V(t) entre o átomo emissor e o perturbador. Com V(t), avaliamos sua transformada de Fourier $G(\omega)$ em (II.5) e então, as funções $\Gamma_{if}$ e $\Phi_{if}$. As equações (II.54) e (II.55) para o alargamento e deslocamento eletrônico são finalmente, calculadas numericamente.

Para o caso do átomo de hélio neutro em um plasma com potencial de interação V(t) dipolar, as funções $\Gamma$ e $\Phi$ tomam a forma[32]

$$[\Gamma(b,v)] = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{\ell'} |\langle n^a \ell \| r \| n^a \ell' \rangle|^2 \, A(z_{n^a \ell, n^a \ell'}) \tag{II.56}$$

e

$$[\Phi(b,v)] = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2 a_0}{\hbar b v}\right)^2 \sum_{\ell'} |\langle n^a \ell \| r \| n^a \ell' \rangle|^2 \, B(z_{n^a \ell, n^a \ell'}), \tag{II.57}$$

onde $\langle n^a \ell \| r \| n^a \ell' \rangle$ são os elementos de matriz de dipolo rezudidos e A(z) e B(z) são as funções definidas nas equações (II.16) e (II.20).

Cálculos usando o formalismo convergente[32,33], foram feitos para diversas linhas do hélio neutro em um plasma. Bom acordo foi obtido entre estes cálculos e resultados experimentais.

## II.4 - Cálculo de $\omega_e$ e $S_e$ Através da Aproximação de Dois Níveis

Os métodos de cálculo dos efeitos das colisões — devido a partículas rápidas — à forma da linha abordados anteriormente, consideram todas as possíveis transições virtuais - induzidas por colisões - entre os estados inicial e final da linha isolada e os outros estados estacionários do sistema emissor. Essas transições virtuais são essencialmente definidas pelas quantidades $|\langle\psi_s || T_1 || \psi_k\rangle|^2$, que comparecem nas equações (II.26) e (II.53) que determinam o elemento de matriz do operador $H$. Os estados $\psi_k$ são estados estacionários (perturbadores) do sistema emissor e $\psi_s = \psi_i, \psi_f$ os estados inicial e final da linha isolada, entre os quais, ocorre a transição.

Na prática, o número de transições virtuais consideradas, é bastante reduzido. Em geral, as contribuições das transições virtuais são somente significativas para estados virtuais $\psi_k$ cujas energias correspondentes $E_k$, sejam próximas das energias associadas aos estados $\psi_i$ ou $\psi_f$ do átomo emissor.

Este fato sugere a possibilidade de se usar um formalismo simplificado para o cálculo da forma da linha espectral, quando o número de estados virtuais envolvidos for reduzido.

Nesta secção, vamos descrever um método alternativo para avaliar a forma da linha espectral, gerada por colisões.

Vamos considerar o caso particular de um sistema emissor em que somente, dois estados estão envolvidos na transição, o estado inicial ou final da transição e um estado virtual estacionário (perturbador) do sistema. O método de cálculo para tratar este problema foi desenvolvido originalmente por Lin et al[36], na esperança de melhorar o acordo entre teoria e experimento para o alargamento das linhas de inversão da amônia ($NH_3$). Em seu trabalho, Lin supõe que a molécula de amônia possui dois estados com mesma energia.

Cattani e Yamamoto[37], aplicaram esta teoria com modificações, para calcular a forma de algumas linhas de inversão da amônia, obtendo bom acordo com os resultados experimentais.

Consideremos um sistema possuindo dois estados estacionários $\alpha$ e $\beta$, descritos pelos vetores estados $|\psi_\alpha>$ e $|\psi_\beta>$ com energias respectivas $E_\alpha$ e $E_\beta$, ou seja

$$H^o|\psi_k> = E_k\ |\psi_k>\ , \qquad k = \alpha,\beta \qquad \text{(II.58)}$$

onde $H^o$ é o Hamiltoniano não perturbado do sistema emissor.

O Hamiltoniano total do sistema H' é dado por

$$H' = H^o + V(t), \qquad \text{(II.59)}$$

onde V(t) é o potencial de interação entre o emissor e o perturbador.

A equação de Schrödinger para o sistema, é dada por

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [H^0 + V(t)]|\psi(t)\rangle. \qquad (II.60)$$

O vetor estado $|\psi(t)\rangle$ do sistema no tempo $t$, pode ser escrito na forma

$$|\psi(t)\rangle = a_\alpha(t) \exp(-iE_\alpha t/\hbar)|\psi_\alpha\rangle + a_\beta(t) \exp(-iE_\beta t/\hbar)|\psi_\beta\rangle. \qquad (II.61)$$

Segundo a mecânica quântica, $a_\alpha(t)$ e $a_\beta(t)$ são as amplitudes de probabilidade de encontrar no tempo $t$, o sistema nos estados $\psi_\alpha$ e $\psi_\beta$ respectivamente.

Substituindo a expressão para $|\psi(t)\rangle$ em (II.61) na equação (II.60), obtemos equações diferenciais para as funções $a_\ell(t)$ com $\ell = \alpha, \beta, \ldots$

$$\frac{d}{dt} a_\ell(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k a_k(t) V_{\ell k}(t) \exp(i\omega_{\ell k} t), \qquad (II.62)$$

onde usamos a notação

$$V_{\ell k}(t) \equiv \langle\psi_\ell|V(t)|\psi_k\rangle; \quad \omega_{\ell k} \equiv (E_\ell - E_k)/\hbar.$$

Explicitamente, as equações para as funções $a_\alpha(t)$ e $a_\beta(t)$ são de (II.62)

$$\dot{a}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[a_\alpha(t) V_{\alpha\alpha}(t) + a_\beta(t) V_{\alpha\beta}(t) \exp(i\omega_{\alpha\beta} t)\right] \qquad (II.63)$$

$$\dot{a}_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[a_\alpha(t) V_{\beta\alpha}(t) \exp(-i\omega_{\alpha\beta} t) + a_\beta(t) V_{\beta\beta}(t)\right] \qquad (II.64)$$

onde

$$\frac{d}{dt}\, a_\ell(t) \equiv \dot{a}_\ell(t).$$

Este sistema de equações diferenciais acopladas se simplifica bastante, no caso particular importante em que o potencial de interação V(t) é dipolar. Neste caso, os elementos de matriz diagonais de V(t) são nulos, $V_{\alpha\alpha}(t)=V_{\beta\beta}(t)=0$. As equações (II.63) e (II.64) tornam-se então

$$\dot{a}_\alpha(t) = \frac{1}{i\hbar}\left[a_\beta(t)V_{\alpha\beta}(t)\exp(i\omega_{\alpha\beta}t)\right], \qquad \text{(II.65)}$$

$$\dot{a}_\beta(t) = \frac{1}{i\hbar}\left[a_\alpha(t)V_{\beta\alpha}(t)\exp(-i\omega_{\alpha\beta}t)\right]. \qquad \text{(II.66)}$$

Vamos agora introduzir as condições iniciais do problema. Vamos admitir que no instante $t=-\infty$, o sistema estava no estado estacionário $\psi_\alpha$, descrito pelo vetor estado $|\psi_\alpha\rangle$, ou seja

$$a_\alpha(-\infty) = 1 \quad ; \quad a_\beta(-\infty) = 0 \qquad \text{(II.67)}$$

As amplitudes de transição de encontrar o sistema depois da colisão para $t=+\infty$, nos estados $\alpha$ e $\beta$ são dadas respectivamente por

$$a_\alpha(\infty) = \langle\psi_\alpha|U(\infty,-\infty)|\psi_\alpha\rangle \equiv \langle\psi_\alpha|S|\psi_\alpha\rangle, \qquad \text{(II.68)}$$

$$a_\beta(\infty) = \langle\psi_\beta|U(\infty,-\infty)|\psi_\alpha\rangle \equiv \langle\psi_\beta|S|\psi_\alpha\rangle, \qquad \text{(II.69)}$$

onde S é o operador espalhamento para a colisão.

Para o cálculo da forma da linha, temos interesse (conforme a fórmula básica (II.1) em calcular a amplitude $a_\alpha(\infty) = \langle\psi_\alpha|S|\psi_\alpha\rangle$ que pode em princípio, ser obtida através das equações (II.65) e (II.66), para o valor limite de $t=+\infty$.

Das equações (II.65) e (II.66), podemos obter uma equação diferencial envolvendo somente a função $a_\alpha(t)$

$$\ddot{a}_\alpha(t) - \left[i\omega_{\alpha\beta} + \frac{\dot{V}_{\alpha\beta}(t)}{V_{\alpha\beta}(t)}\right] \dot{a}_\alpha(t) + \frac{|V_{\alpha\beta}(t)|^2}{\hbar^2} a_\alpha(t) = 0. \tag{II.70}$$

Esta equação é difícil de resolver de forma fechada para $a_\alpha(t)$. Contudo, no caso particular importante em que os dois estados $\psi_\alpha$ e $\psi_\beta$ têm mesma energia, $\omega_{\alpha\beta} = 0$ e a equação (II.70) torna-se

$$\ddot{a}_\alpha(t) - \frac{\dot{V}_{\alpha\beta}(t)}{V_{\alpha\beta}(t)} \dot{a}_\alpha(t) + \frac{|V_{\alpha\beta}(t)|^2}{\hbar^2} a_\alpha(t) = 0. \tag{II.71}$$

Consideremos agora, a seguinte equação diferencial de segunda ordem[52]

$$\ddot{y}(t) - \left(\frac{\ddot{g}}{\dot{g}}\right) \dot{y}(t) + \dot{g}^2\, y(t) = 0 \tag{II.72}$$

cuja solução geral é

$$y(t) = c_1 \cos[g(t)] + c_2 \operatorname{sen}[g(t)], \tag{II.73}$$

onde $c_1$ e $c_2$ são constantes arbitrárias e $g(t)$, uma função dada de t.

Comparando as equações (II.71) e (II.72), podemos fazer a correspondência

$$\dot{g}(t) \equiv V_{\alpha\beta}(t)/\hbar \qquad \text{(II.74)}$$

onde supomos $V_{\alpha\beta}(t)$ real.

Então a solução geral da equação (II.71) é da forma

$$a_\alpha(t) = c_1 \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int V_{\alpha\beta}(t)dt\right\} + c_2 \operatorname{sen}\left\{\frac{1}{\hbar}\int V_{\alpha\beta}(t)dt\right\}. \qquad \text{(II.75)}$$

Também

$$a_\beta(t) = c_1' \left\{\cos \frac{1}{\hbar}\int V_{\alpha\beta}(t)dt\right\} + c_2' \operatorname{sen}\left\{\frac{1}{\hbar}\int V_{\alpha\beta}(t)dt\right\}. \qquad \text{(II.76)}$$

Usando as condições iniciais em (II.67), as quantidades $a_\alpha(\infty)$ e $a_\beta(\infty)$ são dadas por

$$a_\alpha(\infty) = \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} V_{\alpha\beta}(t)dt\right\}, \qquad \text{(II.77)}$$

$$a_\beta(\infty) = -\, i \operatorname{sen}\left\{\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} V_{\alpha\beta}(t)dt\right\}. \qquad \text{(II.78)}$$

Estas expressões foram empregadas por Lin et al[36], para tratar o problema do alargamento (devido as colisões) de algumas linhas da molécula de amônia.

Esta solução simplificada, contudo, não é conveniente para o caso em que os dois estados $\psi_\alpha$ e $\psi_\beta$ tenham ener

gias diferentes.

Tentemos então, achar uma solução aproximada para $a_\alpha(t)$ com $\omega_{\alpha\beta} \neq 0$ da equação exata (II.70). Considerando a possibilidade mais simples, podemos tentar soluções do tipo seno e cosseno em analogia com a equação (II.72). Então, temos das equações (II.70) e (II.72)

$$\frac{\ddot{g}}{\dot{g}} = i\omega_{\alpha\beta} + \frac{\dot{V}_{\alpha\beta}(t)}{V_{\alpha\beta}(t)} . \qquad \text{(II.79)}$$

Integrando esta equação, obtemos para $\dot{g}(t)$ e $g(t)$

$$\begin{aligned} \dot{g}(t) &= \frac{1}{\hbar} V_{\alpha\beta}(t) \exp(i\omega_{\alpha\beta} t) \\ g(t) &= \frac{1}{\hbar} \int dt\, V_{\alpha\beta}(t) \exp(i\omega_{\alpha\beta} t). \end{aligned} \qquad \text{(II.80)}$$

Assim, para que $a_\alpha(t)$ seja da forma

$$a_\alpha(t) = c_1 \cos[g(t)] + c_2 \operatorname{sen}[g(t)], \qquad \text{(II.81)}$$

com $g(t)$ dada por (II.80), a equação (II.70) deveria ser

$$\ddot{a}_\alpha(t) - \left[i\omega_{\alpha\beta} + \frac{\dot{V}_{\alpha\beta}(t)}{V_{\alpha\beta}(t)}\right]\dot{a}_\alpha(t) + \frac{V^2_{\alpha\beta}(t)}{\hbar^2} \exp(2i\omega_{\alpha\beta} t)$$

$$= \frac{V^2_{\alpha\beta}(t)}{\hbar^2} \exp(2i\omega_{\alpha\beta} t) - \frac{V^2_{\alpha\beta}(t)}{\hbar^2} = 0. \qquad \text{(II.82)}$$

Então a solução (II.81) é uma aproximação satisfatória, quando a seguinte condição for satisfeita

$$\left(\frac{V_{\alpha\beta}(t)}{\hbar}\right)^2 [\exp(2i\omega_{\alpha\beta}t) - 1] = 0,$$

ou

$$2\omega_{\alpha\beta}t << 1. \qquad (II.83)$$

Agora, para uma dada linha, o valor de $\omega_{\alpha\beta}$ é fixo. O tempo t de interesse a ser considerado, é o tempo de duração da colisão do perturbador com o emissor $\tau_c$, que pode ser estimado pela fórmula

$$\tau_c = \frac{b}{v} \approx \frac{b_{min}}{v_m} \qquad (II.84)$$

onde $v_m$ é a velocidade média térmica dos perturbadores e $b_{min}$ o parâmetro de impacto mínimo ou de corte na teoria de GBKO[18].

A condição de validade (II.83) torna-se então

$$2\omega_{\alpha\beta}\left(\frac{b_{min}}{v_m}\right) << 1 \qquad (II.85)$$

que deverá ser testada, para cada caso a ser analisado.

Se esta condição é satisfeita, a solução aproximada $a_\alpha(\infty)$ para a equação (II.70) e satisfazendo as condições iniciais (II.67) é [37]

$$a_\alpha(\infty) = \cos\left\{\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\, V_{\alpha\beta}(t)\exp(i\omega_{\alpha\beta}t)\right\}. \qquad (II.86a)$$

Também obtemos

$$a_\beta(\infty) = -i \operatorname{sen}\left\{ \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt\, V_{\alpha\beta}(t) \exp(i\omega_{\alpha\beta} t) \right\}. \quad \text{(II.86b)}$$

Então para casos em que seja válida a aproximação de dois níveis e a condição (II.85) satisfeita, $H_{if}$ na equação (II.1) torna-se

$$H_{if} = -2\pi i\hbar N \int_0^\infty db\, b \int_0^\infty dv\, v\, F(v) \left[ 1 - a_i(\infty) a_f^\dagger(\infty) \right]_{Av} \quad \text{(II.87)}$$

onde a equação (II.86a) deve ser usada para $a_i(\infty)$ e $a_f(\infty)$.

O alargamento e deslocamento $\omega_e$ e $S_e$ são obtidos, usando a expressão acima nas equações (I.41), (I.42).

As fórmulas (II.86a) e (II.86b) foram utilizadas por Cattani e Yamamoto[37], para calcular os alargamentos de linhas produzidos por colisões, correspondentes a transições entre os dubletos de inversão da molécula de amônia.

## II.5 - Avaliação do Alargamento das Linhas de Inversão da Molécula de Amônia[37]

Façamos uma breve descrição do cálculo do alargamento das linhas de inversão da molécula de amônia. Conforme Lin et al[36] e Cattani e Yamamoto[37], os estados de inversão da molécula de amônia $|JKM\pm\rangle$ com energias $E_{JK}(\pm)$, são degeneradas em M. O potencial de interação dipolo-dipolo V(t) entre as moléculas emissora e perturbadora, geram elementos

de matriz que conectam um subnível M do estado inicial, com os subníveis M e M±1 do estado final, da emissora e perturbadora. Então, temos um problema envolvendo transições multicanais, em vez de somente dois estados, conforme admitimos inicialmente na equação (II.61).

Para contornar essa dificuldade, Lin et al[36] e Cattani e Yamamoto[37] usaram uma aproximação de dois canais. O método consiste em somar as quantidades

$$<|| \frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt\ V_{\alpha\beta}(t)\ \exp(i\omega_{\alpha\beta} t)|^2|>$$

sobre todos os possíveis valores dos números quânticos M da componente z do momento angular para o estado final da molécula emissora e perturbadora e fazer uma média sobre os referidos M do estado inicial de ambas as moléculas. Denotando a quantidade resultante por $<|V_{\alpha\beta}|^2>$, o elemento de matriz de transição efetivo $(V_{\alpha\beta})_{ef}$, é definido por

$$(V_{\alpha\beta})_{ef} = \sqrt{<|V_{\alpha\beta}|^2>}. \qquad \text{(II.88)}$$

Usando esta aproximação, as equações (II.86a) e (II.86b) tornam-se

$$\begin{aligned} a_\alpha(\infty) &= \cos[(V_{\alpha\beta})_{ef}], \\ a_\beta(\infty) &= -i\ \mathrm{sen}[(V_{\alpha\beta})_{ef}]. \end{aligned} \qquad \text{(II.89)}$$

As seções de choque $\sigma_-$ e $\sigma_+$ para os processos

correspondentes aos valores das frequências

$$\omega_{\alpha\beta} = \omega(1) - \omega(2) \equiv \omega_-$$
$$\omega_{\alpha\beta} = \omega(1) + \omega(2) \equiv \omega_+, \qquad \text{(II.90)}$$

onde $\omega = \omega(JK)$ é a frequência de inversão da molécula de amônia e os índices 1 e 2 se referem respectivamente, as moléculas emissoras e perturbadoras, são dadas por[37]

$$\sigma_{\mp}(J_1K_1J_2K_2) = 2\pi \int_0^\infty db\, b\,(1-S_{\alpha\alpha}S^{\dagger}_{\beta\beta}) = 2\pi \int_0^\infty db\, b\,|a_\beta(\infty)|^2 =$$
$$= \frac{\sqrt{2}}{3}\,\frac{2\pi\mu^2}{\hbar v}\,\frac{K_1}{\sqrt{J_1(J_1+1)}}\,\frac{K_2}{\sqrt{J_2(J_2+1)}}\,f(q_{\mp}), \qquad \text{(II.91)}$$

onde $S_{\alpha\alpha} \equiv \langle\psi_\alpha|S|\psi_\alpha\rangle$ e as equações em (II.89) foram usadas. Nesta equação, b é o parâmetro de impacto da colisão, $\mu$ o momento dipolo das moléculas de amônia e v a velocidade relativa entre as mesmas. A função $f(q_{\mp})$ é dada por

$$f(q_{\mp}) = \int_0^\infty \frac{dy}{y^2}\,\mathrm{sen}^2\left[y\,F\left(\frac{q_{\mp}}{\sqrt{y}}\right)\right], \qquad \text{(II.92)}$$

onde

$$F(z) = \frac{z^2}{2}\left[K_2^2(z) + 4K_1^2(z) + 3K_0^2(z)\right]^{1/2}, \qquad \text{(II.93)}$$

$$q_{\mp} = \frac{\sqrt{2}\,\mu\,|\omega_{\mp}|}{v^{3/2}\,\hbar^{1/2}}\left[\frac{K_1}{\sqrt{J_1(J_1+1)}}\,\frac{K_2}{\sqrt{J_2(J_2+1)}}\right]^{1/2}$$

(II.94)

e $K_j(z)$ com $j = 0,1,2$, são as funções modificadas de Bessel.

As meias-larguras devido as moléculas perturbadoras nos estados - e +, $\Delta\nu_-$, $\Delta\nu_+$ são dadas por

$$\Delta\nu_{\mp}(J_1K_1) = \frac{\sqrt{2}}{3}\,\frac{\mu^2 n_{\mp}}{\hbar}\,\frac{K_1}{\sqrt{J_1(J_1+1)}}\sum_{J_2K_2}\rho(J_2K_2)$$

$$\cdot\,\frac{K_2}{\sqrt{J_2(J_2+1)}}\,f(Q_{\mp}), \qquad \text{(II.95)}$$

onde $n_-$ e $n_+$ são as densidades das moléculas perturbadoras nos estados - e + respectivamente, $\rho(J_2K_2)$ é o fator de Boltzmann do estado $J_2K_2$ e

$$Q_{\mp} = \left(\frac{4}{\pi}\right)^{3/4}\left(\frac{v}{\bar{v}}\right)^{3/2} q_{\mp}$$

com $\bar{v}$, a velocidade média relativa.

A meia largura total $\Delta\nu(J_1K_1)$, é dada por

$$\Delta\nu(J_1K_1) = \Delta\nu_-(J_1K_1) + \Delta\nu_+(J_1K_1)$$

com a condição $n_- \approx n_+ \approx \frac{n}{2}$, sendo n a densidade das moléculas de amônia.

Resultados teóricos usando os formalismos de dois níveis, convergente e de corte para a meia largura $\Delta\nu(J_1K_1)$ por unidade de pressão P, estão comparados na Fig. II.4, com resultados experimentais[36] para algumas linhas $(J_1K_1)$ com $J_1 = K_1$ da molécula de amônia.

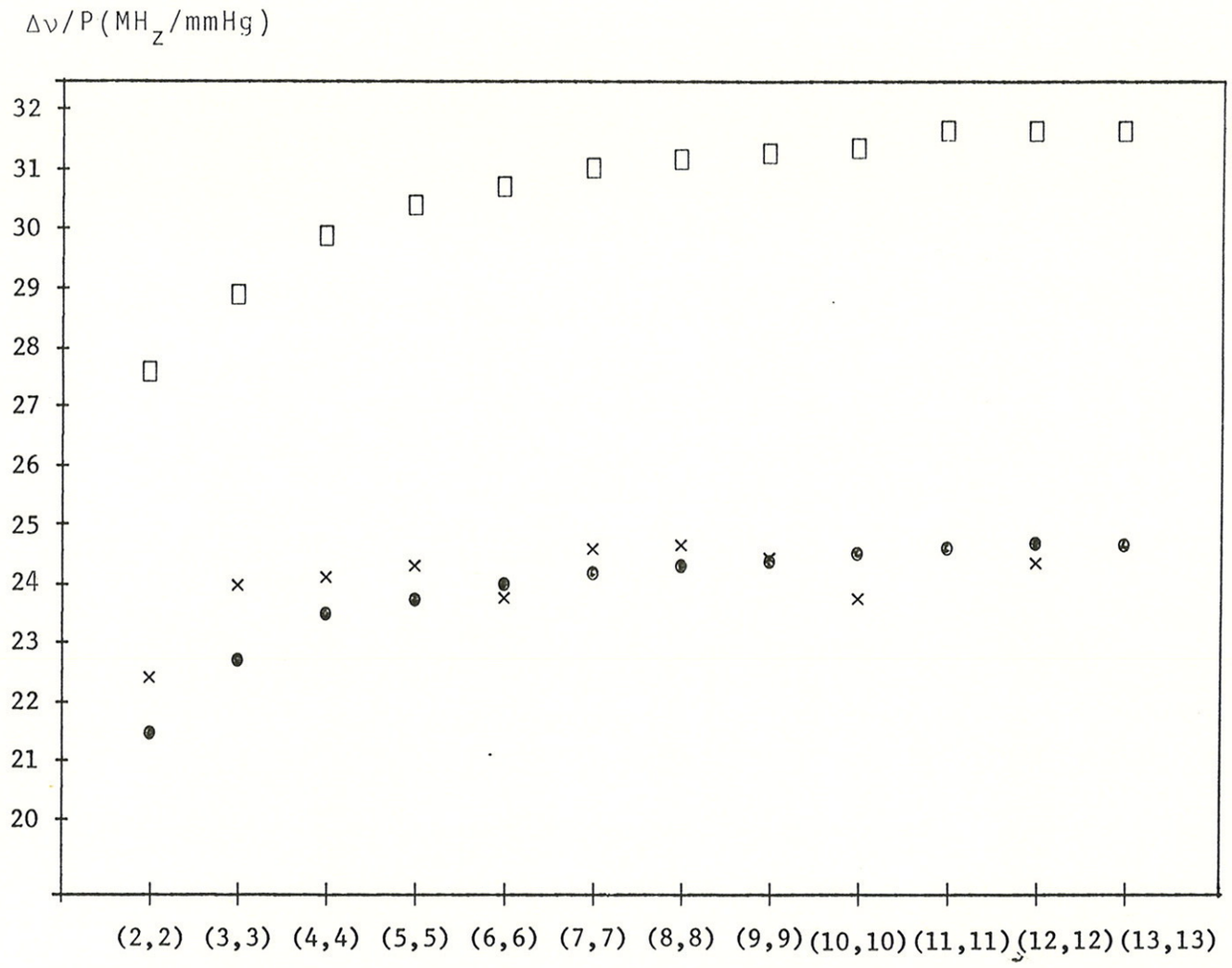


Figura II.4 - As previsões para $\Delta\nu(J_1K_1)/P$ dos formalismos: dois níveis Cattani e Yamamoto[37] (●), convergente[32,33] ou de corte GBKO[18] (□) e resultados experimentais[36] (x).

Observamos da Fig. II.4 que existe razoável acordo entre as previsões do formalismo de dois níveis e os resultados experimentais.

As previsões dos formalismos de dois níveis e convergente (ou de corte) diferem entre si, pelo fator multiplicativo 0,785 [36,37].

No próximo capítulo, aplicaremos o formalismo de dois níveis para o átomo de hélio neutro.

# CAPÍTULO III

## CÁLCULO DO ALARGAMENTO E DESLOCAMENTO DAS LINHAS DO HÉLIO NEUTRO NA APROXIMAÇÃO DE DOIS NÍVEIS

### II.1 - Introdução

Como descrito brevemente no capítulo anterior, o formalismo de dois níveis foi aplicado com sucesso, ao cálculo do alargamento produzido por colisões, de algumas linhas de inversão da molécula de amônia. Os estados inicial e final da mesma, correspondentes às linhas analisadas, são degenerados no número quântico M da componente z do momento angular J. Para adaptar então, o formalismo de dois níveis à amônia, foi necessário introduzir uma aproximação, para transformar um problema de transições multicanais para um envolvendo dois canais.

O sucesso do formalismo de dois níveis, para a previsão dos alargamentos das linhas de inversão da amônia[37] sugere a possibilidade de utilizarmos o citado método, para tratar algumas linhas particulares do hélio neutro. Os resultados dos cálculos para estas linhas, utilizando os formalismos de corte[18] e convergente[32,33], são insatisfatórios, quando comparados com os resultados experimentais, particu-

larmente para os valores dos deslocamentos[32,33].

Através de uma análise de um trabalho feito sobre o hélio neutro[33], as linhas com comprimentos de onda 7281Å, 7065Å, 6678Å, 5876Å, 5848Å e 4121Å, podem ser tratadas em princípio, por meio do formalismo de dois níveis.

Como no caso da molécula de amônia, a aproximação de dois níveis não é rigorosamente válida para as linhas do hélio neutro. Seus estados de energia, são degenerados no número quântico magnético m (correspondente à componente z do momento angular). Então teremos de usar um procedimento análogo ao que foi utilizado para a molécula de amônia. Contudo, o problema atual é mais simples, porque os perturbadores são elétrons, cujos efeitos devido aos seus estados internos, são desprezados.

## III.2 - Obtenção de $\omega_e$ e $S_e$ na Aproximação de Dois Níveis

Vimos no capítulo anterior, que na aproximação de dois níveis, as amplitudes de probabilidade de transição $\langle\psi_\alpha|S|\psi_\alpha\rangle$ e $\langle\psi_\beta|S|\psi_\alpha\rangle$, são dadas aproximadamente pelas equações (II.89)

$$\langle\psi_\alpha|S|\psi_\alpha\rangle = a_\alpha(\infty) = \cos\left[(V_{\alpha\beta})_{ef}\right]$$

$$\langle\psi_\beta|S|\psi_\alpha\rangle = a_\beta(\infty) = -i\ \mathrm{sen}\left[(V_{\alpha\beta})_{ef}\right], \qquad \text{(III.1)}$$

onde $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ denota o valor efetivo da integral

$$\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\ V_{\alpha\beta}(t)\exp(i\omega_{\alpha\beta}t)$$

que depende do procedimento empregado para transformar um problema de transições multicanais para um de dois canais.

Usando a equação (III.1), a expressão para $H_{if}$ na equação (II.1) torna-se

$$H_{if} = -2\pi i\hbar N \int_0^\infty dbb \int_0^\infty dvv\ F(v)$$

$$\cdot \left\{1 - \cos(V_{ik})_{ef}\left[\cos(V_{f\ell})_{ef}\right]^{\dagger}\right\} \quad . \qquad \text{(III.2)}$$

Resta agora calcular $(V_{\alpha\beta})_{ef}$.

III.2(a) - Cálculo de $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ pelo Método de Lin

Calculemos a seguir, $(V_{\alpha\beta})_{ef}$, usando o procedimento empregado para a amônia[36], ou seja, vamos definir $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ como

$$(V_{\alpha\beta})_{ef} = \sqrt{<|\Theta|^2>}\ , \qquad \text{(III.3)}$$

onde $$<|\Theta|^2> = <\left|\frac{1}{\hbar}\int_{-\infty}^{\infty} dt\ V_{\alpha\beta}(t)\ \exp(i\omega_{\alpha\beta}t)\right|^2> \qquad \text{(III.4)}$$

e $<\ldots>$ denota uma soma sobre os possíveis valores do número quântico $m_\beta$, correspondente a projeção z do momento angular total do estado $\psi_\beta$ e uma média sobre os números quân

ticos $m_\alpha$ do estado $\psi_\alpha$.

Introduzindo como foi feito no capítulo II, a transformada de Fourier $G(\omega)$ do potencial $V(t)$

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt\ V(t)\ \exp(i\omega t)$$

e (III.5)

$$V(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\ G(\omega)\ \exp(-i\omega t)$$

e usando o resultado

$$\int_{-\infty}^{\infty} dt\ \exp(i\omega t) = 2\pi\ \delta(\omega)\ ,$$

a equação (III.4) torna-se

$$<|\Theta|^2> = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 <|G_{\alpha\beta}(\omega_{\alpha\beta})|^2>, \qquad \text{(III.6)}$$

onde

$$G_{\alpha\beta}(\omega) \equiv <\psi_\alpha|G(\omega)|\psi_\beta> \quad ; \quad \omega_{\alpha\beta} \equiv (E_\alpha - E_\beta)/\hbar \quad .$$

Escrevamos agora, os vetores estados do átomo emissor, $|\psi_\alpha>$ e $|\psi_\beta>$ explicitamente

$$|\psi_\alpha> \equiv |n_\alpha j_\alpha m_\alpha>$$

$$|\psi_\beta> \equiv |n_\beta j_\beta m_\beta>$$

onde $j_i$ e $m_i$ são respectivamente, os números quânticos associados ao momento angular total $\vec{j}$ e sua projeção $j_z$ do átomo. As quantidades $\eta_\alpha$ e $\eta_\beta$, representam outros números quânticos necessários para especificar os estados $\psi_\alpha$ e $\psi_\beta$.

Explicitamente, a equação (III-6) pode ser escrita como

$$<|\Theta|^2> = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2j_\alpha+1} \sum_{m_\alpha m_\beta} |<n_\alpha j_\alpha m_\alpha|G(\omega_{\alpha\beta})|n_\beta j_\beta m_\beta>|^2 . \quad (III.7)$$

Para prosseguir o cálculo, é necessário avaliar a transformada de Fourier $G(\omega)$ do potencial $V(t)$. É conveniente escrever o potencial de interação $V(t)$, na forma da expansão multipolar[45]

$$V(t) = e^2 \sum_{\ell m} \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \frac{Y_\ell^m(\theta,\phi)}{r^{\ell+1}} T_\ell^m$$

$$\equiv \sum_{\ell m} \varphi_{\ell m}(r,\theta,\phi)\, T_\ell^m , \quad (III.8)$$

onde $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ são os harmônicos esféricos e $\vec{r}(t) \equiv (r(t),\theta(t),\phi(t))$ é o vetor posição do elétron perturbador em relação ao centro de massa do átomo. $T_\ell^m$ é o multipolo de ordem $\ell$, dado por

$$T^m = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}}\; r'^{\ell} Y_{\ell}^{*m}(\theta',\phi'), \qquad \text{(III.9)}$$

onde $r',\theta'$ e $\phi'$ são as coordenadas esféricas de posição das partículas constituintes do átomo, em relação ao centro de massa do mesmo.

Substituindo o potencial $V(t)$ da equação (III.8) na equação (III.5) e o resultado substituído em (III.7), obtemos

$$\langle|\Theta|^2\rangle = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{\hbar}\right)^2 \sum_{\ell m} |\langle n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_\beta j_\beta\rangle|^2$$

$$\left|\int_{-\infty}^{\infty} dt\, \varphi_{\ell m}(t)\, \exp(i\omega_{\alpha\beta} t)\right|^2 , \qquad \text{(III.10)}$$

onde $\langle n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_\beta j_\beta\rangle$ é o elemento de matriz reduzido e usamos o resultado[45]

$$\sum_{m_\alpha m_\beta} \langle n_\alpha j_\alpha m_\alpha | T_\ell^m | n_\beta j_\beta m_\beta\rangle \langle n_\beta j_\beta m_\beta | (T_{\ell'}^{m'})^\dagger | n_\alpha j_\alpha m_\alpha\rangle$$

$$= \frac{2j_\alpha + 1}{3} |\langle n_\alpha j_\alpha \| T_\ell \| n_\beta j_\beta\rangle|^2 \delta_{mm'} \delta_{\ell\ell'} .$$

Agora conforme o capítulo II, na aproximação de dois níveis, devemos usar o potencial dipolo $V^d(t)$ para assegurar os resultados $V^d_{\alpha\alpha}(t) = V^d_{\beta\beta}(t) = 0$ .

Usando a equação (III.8) e as formas particulares para $Y_\ell^m(\theta,\phi)$ , a equação (III.10) torna-se para $\ell = 1$ (dipolo )

$$<|\Theta|^2> = \frac{1}{3}\left(\frac{e^2}{\hbar}\right)^2 |<n_\alpha j_\alpha || T_1 || n_\beta j_\beta>|^2$$

$$\cdot \left\{ \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt\ \text{sen}\theta\ \exp(i\omega_{\alpha\beta}t)}{r^2} \right|^2 + \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt\ \cos\theta\ \exp(i\omega_{\alpha\beta}t)}{r^2} \right|^2 \right\}. \tag{III.11}$$

Suponhamos que a trajetória do elétron perturbador, esteja contida no plano zy conforme a Fig. (II.1) do capítulo II.

Explicitamente, temos

$$r^2(t) = b^2 + v^2t^2$$

$$\cos\theta = \frac{b}{(b^2 + v^2t^2)^{1/2}} \quad \text{e} \quad \text{sen}\,\theta = \frac{vt}{(b^2 + v^2t^2)^{1/2}},$$

onde b é o parâmetro de impacto da colisão e v a velocidade relativa.

Substituindo os resultados acima na equação (III.11), obtemos finalmente

$$<|\Theta|^2> = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2}{\hbar bv}\right)^2 |<n_\alpha j_\alpha || T_1 || n_\beta j_\beta>|^2\ A(z_{\alpha\beta}) \tag{III.12}$$

onde foi feita a mudança de variáveis

$$x = \frac{vt}{b} \quad , \quad z_{\alpha\beta} = \frac{b}{v}\,\omega_{\alpha\beta} \quad .$$

As integrais que aparecem em (III.11), já foram tratadas no capítulo II, equações (II.17) e (II.18), ou seja

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx\ \exp(izx)}{(1+x^2)^{3/2}} = 2\int_{0}^{\infty} \frac{dx\ \cos zx}{(1+x^2)^{3/2}} = 2\,z\,K_1(z),$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx\ x\ \exp(izx)}{(1+x^2)^{3/2}} = \frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial z}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx\ \exp(izx)}{(1+x^2)^{3/2}} = 2\,i\,z\,K_0(z),$$

com $$A(z) = z^2[K_0^2(z) + K_1^2(z)] \quad .$$

Assim, $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ na equação (III.3), é então dado por

$$(V_{\alpha\beta})_{ef} = \sqrt{\Gamma_\alpha} \qquad \text{(III.13)}$$

com

$$\Gamma_\alpha(b,v) = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2}{\hbar b v}\right)^2 |\langle n_\alpha j_\alpha || T_1 || n_\beta j_\beta\rangle|^2 A(z_{\alpha\beta}) \qquad \text{(III.14)}$$

e $\alpha = i,f$ ; $\beta = k,\ell$ .

$\Gamma_\alpha$ é análoga a expressão (II.56) para a função $[\Gamma(b,v)]$, para o caso de uma única transição virtual.

Usando o resultado acima para o $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ na expressão (III.2), o alargamento $\omega_e$ das linhas

do átomo de hélio neutro, é dado conforme a relação (I.41) por

$$\omega_e = N \int_0^\infty dbb \int_0^\infty dvv\, F(v) \left\{1 - \cos\sqrt{\Gamma_i}\, \cos\sqrt{\Gamma_f}\right\}. \quad \text{(III.15)}$$

Esta é a expressão para o alargamento produzido por colisões eletrônicas, na aproximação de dois níveis.

Observamos que usando o procedimento descrito acima para obter $(V_{\alpha\beta})_{ef}$, o formalismo não fornece o deslocamento da linha, pois $\Gamma$ na equação (III.14) é uma função real. Precisamos portanto, usar outra aproximação que permita obter, além do alargamento $\omega_e$, o deslocamento $S_e$.

III.2(b) - Cálculo de $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ por Comparação com a Teoria de Corte

Podemos tentar obter outra forma aproximada para $(V_{\alpha\beta})_{ef}$, fazendo comparações entre os resultados do formalismo atual com os dos formalismos já descritos.

Para colisões fracas ou grandes parâmetros de impacto b , a teoria de corte fornece para o elemento de matriz diagonal de S o resultado na equação (II.19), para um único estado perturbador - estado inicial $\psi_i$ -

$$\left[1 - \langle\psi_i|S|\psi_i\rangle\right]_{Av} \cong \frac{2}{3}\left(\frac{\hbar}{bmv}\right)^2 \sum_k |\langle n_i j_i || T_1 || n_k j_k\rangle|^2$$

$$\cdot\left[A(z_{ik}) + iB(z_{ik})\right], \qquad \text{(III.16)}$$

onde o estado final $\psi_f$ é suposto praticamente não perturbado, ou seja $S^{\dagger}_{ff} = 1$. Contudo, podemos facilmente levar em conta ambos os estados perturbados. Os termos de maior ordem da expansão em (II.19) são desprezados, pois são muito pequenos comparados com o primeiro. Para grandes valores de $\hat{b}$, devemos esperar que $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ seja pequeno. Assim, expandindo o cosseno na equação (III.2) com $[\cos(V_{f\ell})_{ef}]^{\dagger} = 1$, obtemos

$$1 - \cos(V_{ik})_{ef} = 1 - \left[1 - \frac{(V_{ik})^2_{ef}}{2} + \ldots\right] \qquad \text{(III.17)}$$

Comparando as equações (III.16) e (III.17), obtemos aproximadamente

$$(V_{ik})^2_{ef} \cong \frac{4}{3}\left(\frac{\hbar}{bmv}\right)^2 |\langle n_i j_i || T_1 || n_k j_k\rangle|^2 \left[A(z_{ik}) + iB(z_{ik})\right]$$

ou

$$(V_{ik})_{ef} \cong (\Gamma_i + 2i\Phi_i)^{1/2}, \qquad \text{(III.18)}$$

onde $\Gamma_i$ é dada pela equação (III.14) e $\Phi_i$ dada por

$$\Phi_i(b,v) = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2}{\hbar bv}\right)^2 |\langle n_i j_i || T_1 || n_k j_k\rangle|^2 \; B(z_{ik}) \quad . \qquad \text{(III.19)}$$

Vemos que $\Phi_i(b,v)$ é análoga a função $[\Phi(b,v)]$ na equação (II.57), para o caso de um único estado virtual.

Da equação (III.18), obtemos para o caso geral em que os estados inicial e final da linha são perturbados

$$A_\alpha \equiv \mathrm{Re}(V_{\alpha\beta})_{ef} = \left\{\frac{\Gamma_\alpha}{2} + \left[\left(\frac{\Gamma_\alpha}{2}\right)^2 + \Phi_\alpha^2\right]^{1/2}\right\}^{1/2}, \qquad \text{(III.20)}$$

$$B_\alpha \equiv I_m(V_{\alpha\beta})_{ef} = \frac{\Phi_\alpha}{A_\alpha} \qquad \text{(III.21)}$$

com $\alpha = i,f$ e $\beta = k,\ell$ .

Estas relações representam $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ em termos das funções conhecidas $\Gamma$ e $\Phi$ para grandes valores do parâmetro de impacto. Admitindo que as relações (III.20) e (III.21) sejam satisfeitas para qualquer valor do parâmetro de impacto $b$ , o alargamento e deslocamento $\omega_e$ e $S_e$ nas equações (I.41) e (I.42), podem ser escritos em termos das quantidades $A_\alpha$ e $B_\alpha$ (para $\alpha = i,f$) na forma

$$\omega_e = N \int_0^\infty dbb \int_0^\infty dvv\, F(v) \left\{1 - \frac{1}{2}\left[\cos(A_i - A_f)\, \mathrm{ch}\,(B_i + B_f) + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \cos(A_i + A_f)\, \mathrm{ch}(B_i - B_f)\right]\right\}, \qquad \text{(III.22)}$$

$$S_e = \frac{1}{2} N \int_0^\infty dbb \int_0^\infty dvv\, F(v) \left\{\mathrm{sen}(A_i - A_f)\, \mathrm{sh}\,(B_i + B_f) + \right.$$

$$\left. + \mathrm{sen}(A_i + A_f)\, \mathrm{sh}\,(B_i - B_f)\right\} . \qquad \text{(III.23)}$$

As integrais em relação ao parâmetro de impacto nas fórmulas acima, divergem para pequenos valores de $b$. É necessário então, introduzir um corte, parecido com o que é feito na teoria de Griem et al.[18]. O método de corte que empregamos, consiste em fazer as expressões entre chaves nas equações (III.22) e (III.23) iguais respectivamente a 1 e zero para todos os valores do parâmetro de impacto $b$ menores ou igual a um certo valor $b_{min}$, para os quais, a referida expressão em (III.22) torna-se menor que zero. Esta forma de calcular $\omega_e$ e $S_e$ será denominada, aproximação de dois níveis com corte.

Na próxima secção, descreveremos outro método para calcular $(V_{\alpha\beta})_{ef}$.

## III.2(c) - Cálculo de $(V_{\alpha\beta})_{ef}$ por Comparação com a Teoria Convergente

Finalmente, comparando diretamente as previsões dos formalismos convergente e de dois níveis, equações (II.53) e (III.2), obtemos

$$1 - \exp\left[-\left(\frac{1}{2}\Gamma_i + i\Phi_i\right)\right] = 1 - \cos\left[(V_{ik})_{ef}\right] \qquad \text{(III.24)}$$

para o caso do estado inicial $\psi_i$ perturbado e o estado final $\psi_f$ não perturbado $(S^{\dagger}_{ff} = 1)$. Da equação acima, obtemos as relações gerais válidas para o estado $\psi_i$ e $\psi_f$

$$B_\alpha = \ell n(\chi_\alpha + \sqrt{\chi_\alpha^2 + 1}) \qquad \text{(III.25)}$$

onde

$$X_\alpha = \left\{\left[\left(\frac{1-\exp(-\Gamma_\alpha)}{2}\right)^2 + \exp(-\Gamma_\alpha)\,\mathrm{sen}^2\,\Phi_\alpha\right]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\left[1-\exp(-\Gamma_\alpha)\right]\right\}^{\frac{1}{2}},$$

$$A_\alpha = \mathrm{arctg}\left(\frac{\mathrm{tg}\ \Phi_\alpha}{\mathrm{th}\ B_\alpha}\right) \qquad \text{(III·26)}$$

com $\alpha = i,f$

e $A_\alpha = \mathrm{Re}(V_{\alpha\beta})_{ef}$ ; $B_\alpha = I_m\ (V_{\alpha\beta})_{ef}$ , $\beta = k,\ell$ .

Usando estes resultados para $A_\alpha$ e $B_\alpha$ , o alargamento e deslocamento $\omega_e$ e $S_e$ , são dados pelas expressões (III·22) e (III·23). Neste caso, não ocorre divergência na integração em b . Chamamos esta maneira de calcular $\omega_e$ e $S_e$ de aproximação de dois níveis sem corte.

Neste ponto, é importante salientar que o problema de obter através da aproximação de dois níveis, o alargamento e deslocamento de linhas para sistemas emissores com somente dois estados, - sendo válidas a aproximação de impacto e a equação (II·85) - está rigorosamente resolvido, conforme equações (II·86a) e (II·87). O elemento diagonal da matriz de colisão é obtido numa forma fechada, sem necessidade de usar a expansão perturbativa para S . Contudo, como os estados do hélio são degenerados, não temos exatamente um problema envolvendo somente dois estados. Temos então que lançar mão das aproximações descritas nas sub-seções III.2(a), (b) e (c).

## III.3 - Procedimento Utilizado no Cálculo Numérico de $\omega$ e S

As quantidades importantes a serem avaliadas no nosso trabalho, são os alargamentos $\omega$ e os deslocamentos S totais, para algumas linhas isoladas do hélio neutro. Estes são os parâmetros básicos que definem a forma da linha espectral isolada.

Escolhemos então, algumas linhas particulares do hélio neutro, para as quais, é possível aplicar a teoria de dois níveis. Os resultados dos cálculos obtidos, serão então comparados com resultados experimentais e com as previsões dos formalismos de corte e convergente.

Até agora, consideramos somente os formalismos para calcular os alargamentos e deslocamentos eletrônicos, $\omega_e$ $S_e$.

Para avaliar a contribuição devido aos íons à forma da linha, suporemos que estes possam ser tratados por meio da aproximação quase estática, discutida no capítulo I, secção I.4.

Segundo Griem[1,21], nesta aproximação o alargamento total $\omega$ e o deslocamento total S de uma linha isolada, são dados com boa aproximação em termos de dois parâmetros A e R pelas equações

$$\omega = \omega_e + \omega_{ion} = \omega_e[1 + 1,75A\ (1 - 0,75R)] \qquad \text{(III.27)}$$

$$S = S_e + S_{ion} = S_e \pm 2A(1 - 0,75R)\omega_e \quad . \qquad \text{(III.28)}$$

Para a validade destas fórmulas, os valores dos parâmetros A e R devem estar limitados a $R \leqslant 0,8$ e $0,05 \leqslant A \leqslant 0,5$.

Os parâmetros A e R em (III.27) e (III.28), são definidos em termos de outros parâmetros[18]

$$A = \left(\frac{C_4 \; F_o^2}{e \; \omega_e}\right)^{\frac{3}{4}} \quad ; \quad R = \frac{\rho_m}{\rho_o}$$

onde

$$\rho_o = \left(\frac{KT}{4\pi N e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

é o raio de Debye[48]

e

$$\rho_m = \left(\frac{3}{4\pi N}\right)^{\frac{1}{3}}$$

é a distância média entre os íons. $C_4$ é o parâmetro de Stark e

$$F_o = 2,61 \; e \; N^{\frac{2}{3}},$$

o módulo do campo (normal) de Holtsmark.

Para a avaliação numérica dos alargamentos e deslocamentos $\omega_e$ e $S_e$ das linhas analisadas, é necessário calcular $\Gamma(b,v)$ e $\Phi(b,v)$ nas expressões (III.14) e (III.19). Explicitamente, estas funções são dadas por

$$\Gamma(b,v) = \frac{4}{3}\left(\frac{e^2 a_o}{\hbar b v}\right)^2 |\langle n^a \ell || T_1^* || n'^a \ell' \rangle|^2 \; A(z)$$

$$\Phi(b,v) = \frac{2}{3}\left(\frac{e^2 a_o}{\hbar b v}\right)^2 |\langle n^a \ell || T_1^* || n'^a \ell' \rangle|^2 \; B(z) \qquad \text{(III.29)}$$

onde $T_1 = a_o T_1^*$ com $a_o = \hbar^2/me^2$ o raio de Bohr e

$$z \equiv \frac{b}{v}\,\omega_{n^a\ell,n'^a\ell'} = \frac{b}{\hbar v}\,(E_{n^a\ell} - E_{n'^a\ell'}) \; .$$

Os vetores estados do átomo de hélio envolvidos nas transições, são denotados por $|n^a \ell m\rangle$. Neste símbolo, $a = 1$ para estados do para-hélio e $a = 3$ para o orto-hélio, $n$ é o número quântico principal, $\ell$ e $m$ são respectivamente, os números quânticos associados ao módulo do momento angular orbital $\vec{\ell}$ e projeção $\ell_z$ do elétron ótico.

Uma vez que o potencial de interação é do tipo dipolo, as possíveis transições virtuais são caracterizadas pela regra de seleção, $\ell' = \ell \pm 1$ no número quântico $\ell$.

As informações relativas aos comprimentos de onda das linhas analisadas, as transições virtuais, as frequências $\omega_{n^a\ell,n'^a\ell}$ e os elementos de matriz reduzidos correspondentes, foram extraídos do apêndice II da ref.[33].

De posse destas informações, os alargamentos e deslocamentos eletrônicos e totais foram respectivamente, calculados numericamente por meio das equações (III.15),(III.22), (III.23), (III.27) e (III.28).

## III.4 - Tabelas dos Alargamentos e Deslocamentos das Linhas; Discussão dos Resultados

Usando as equações (III.22), (III.23) e as expressões (III.20) e (III.21) para $A_\alpha$ e $B_\alpha$, obtivemos os resultados numéricos para $\omega$ e S (com corte) - equações (III.27) e (III.28) - mostrados nas tabelas (III.1) e (III.2) para as linhas consideradas. Nestas tabelas, encontram-se também, os resultados das previsões das teorias de corte de GBKO[18] e convergente[32,33], juntamente com os resultados experimentais de Kelleher[38], Berg et al.[39], Wulff[40] e Diatta[41].

As tabelas (III.3) e (III.4) mostram as previsões do formalismo de dois níveis usando agora as equações (III.25) e (III.26) (sem corte) para $(V_{\alpha\beta})_{ef}$, a teoria de corte, formalismo convergente e os resultados experimentais.

Fizemos um teste para verificarmos a concordância entre os resultados teóricos e experimentais, por meio do cálculo das quantidades

$$\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (\chi_i - \chi_{i(exp.)})^2$$

para o alargamento e deslocamento das linhas analisadas.

Obtivemos os seguintes resultados para os vários formalismos:

(a) para o formalismo de dois níveis (com corte)

| λ (Å) | N ($10^{16}$ $cm^{-3}$) | T ($10^3$K) | ALARGAMENTOS TOTAIS ω (Å) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CORTE | CONVERGENTE | DOIS NÍVEIS COM CORTE | EXPERIMENTAL |
| 7281 | 1,03 | 20,9 | 0,91 | 0,80 | 0,90 | $0,88^K$ |
| 7065 | 1,03 | 20,9 | 0,52 | 0,46 | 0,50 | $0,47^K$ |
| 6678 | 1,03 | 20,9 | 0,88 | 0,80 | 0,87 | $0,98^K$ |
| 5876 | 16,0 | 49,0 | 6,59 | 4,60 | 5,01 | $5,5^B$ |
| | 13,0 | 43,0 | 5,29 | 3,99 | 4,11 | $4,9^B$ |
| | 4,1 | 20,0 | 1,59 | 1,24 | 1,37 | |
| | 2,0 | 18,0 | 0,76 | 0,60 | 0,66 | |
| | 1,03 | 20,9 | 0,39 | 0,30 | 0,33 | $0,39^K$ |
| 5048 | 3,2 | 30,0 | 5,88 | 5,20 | 5,86 | $4,6^W$ |
| | 2,0 | 18,0 | 3,52 | 3,09 | 3,41 | $3,4^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | 1,81 | 1,59 | 1,76 | $1,68^K$ |
| 4121 | 3,2 | 30,0 | 8,04 | 8,06 | 8,95 | $6,2^W$ |
| | 2,9 | 18,0 | 6,96 | 6,93 | 7,32 | $7,0^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | 2,43 | 2,32 | 2,60 | $2,22^K$ |

Tabela III.1 - Alargamentos totais calculados pelas teorias de corte[18], convergente[32] e dois níveis (com corte), comparados com os resultados experimentais de Kelleher (K)[38], Berg et al (B)[39], Wulff (W)[40] e Diatta (D)[41].

| λ (Å) | N ($10^{16}$ $cm^{-3}$) | T ($10^3$K) | DESLOCAMENTOS TOTAIS S(Å) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CORTE | CONVERGENTE | DOIS NÍVEIS COM CORTE | EXPERIMENTAL |
| 7281 | 1,03 | 20,9 | +0,41 | +0,38 | +0,41 | $+0,473^K$ |
| 7065 | 1,03 | 20,9 | +0,25 | +0,24 | +0,27 | $+0,302^K$ |
| 6678 | 1,03 | 20,9 | +0,29 | +0,23 | +0,21 | $+0,355^K$ |
| 5876 | 16,0 | 49,0 | -0,56 | -1,30 | -1,33 | $+0,7^B$ |
| | 13,0 | 43,0 | -0,46 | -1,08 | -1,10 | $0,0^B$ |
| | 4,1 | 20,0 | -0,19 | -0,39 | -0,41 | $-0,30^D$ |
| | 2,0 | 18,0 | -0,099 | -0,19 | -0,20 | $-0,10^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | -0,042 | -0,093 | -0,097 | $-0,074^K$ |
| 5048 | 3,2 | 30,0 | +2,37 | +2,21 | +2,34 | $+2,0^W$ |
| | 2,0 | 18,0 | +1,56 | +1,44 | +1,57 | $+0,90^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | +0,77 | +0,71 | +0,77 | $+0,891^K$ |
| 4121 | 3,2 | 30,0 | +3,31 | +3,63 | +3,93 | $+2,8^W$ |
| | 2,9 | 18,0 | +3,16 | +3,43 | +3,81 | |
| | 1,03 | 20,9 | +1,06 | +1,14 | +1,28 | $+1,124^K$ |

Tabela III.2 - Deslocamentos totais avaliados pelas teorias de corte[18], convergente[32] e dois níveis (com corte), comparados com os resultados experimentais de Kelleher (K)[38], Berg et al (B)[39], Wulff (W)[40] e Diatta (D)[41].

| λ (Å) | N ($10^{16}$ $cm^{-3}$) | T ($10^3$ K) | ALARGAMENTOS TOTAIS ω (Å) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CORTE | CONVERGENTE | DOIS NÍVEIS SEM CORTE | EXPERIMENTAL |
| 7281 | 1,03 | 20,9 | 0,91 | 0,80 | 0,74 | $0,88^K$ |
| 7065 | 1,03 | 20,9 | 0,52 | 0,46 | 0,43 | $0,47^K$ |
| 6678 | 1,03 | 20,9 | 0,88 | 0,80 | 0,77 | $0,98^K$ |
| | 16,0 | 49,0 | 6,59 | 4,60 | 4,48 | $5,5^B$ |
| | 13,0 | 43,0 | 5,29 | 3,99 | 3,67 | $4,9^B$ |
| 5876 | 4,1 | 20,0 | 1,59 | 1,24 | 1,20 | |
| | 2,0 | 18,0 | 0,76 | 0,60 | 0,58 | |
| | 1,03 | 20,9 | 0,39 | 0,30 | 0,29 | $0,39^K$ |
| | 3,2 | 30,0 | 5,88 | 5,20 | 5,13 | $4,6^W$ |
| 5048 | 2,0 | 18,0 | 3,52 | 3,09 | 3,02 | $3,4^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | 1,81 | 1,59 | 1,54 | $1,68^K$ |
| | 3,2 | 30,0 | 8,04 | 8,06 | 7,97 | $6,2^W$ |
| 4121 | 2,9 | 18,0 | 6,96 | 6,93 | 6,76 | $7,0^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | 2,43 | 2,32 | 2,36 | $2,22^K$ |

Tabela III.3 - Alargamentos totais calculados pelas teorias de corte[18], convergente[32] e dois níveis (sem corte), comparados com os resultados experimentais de Kelleher (K) [41], Berg et al (B)[39], Wulff (W)[40] e Diatta (D)[41].

| λ (Å) | N ($10^{16}cm^{-3}$) | T ($10^3K$) | DESLOCAMENTOS TOTAIS S (Å) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | CORTE | CONVERGENTE | DOIS NÍVEIS SEM CORTE | EXPERIMENTAL |
| 7281 | 1,03 | 20,9 | +0,41 | +0,38 | +0,36 | $+0,473^K$ |
| 7065 | 1,03 | 20,9 | +0,25 | +0,24 | +0,23 | $+0,302^K$ |
| 6678 | 1,03 | 20,9 | +0,29 | +0,23 | +0,20 | $+0,355^K$ |
| 5876 | 16,0 | 49,0 | -0,56 | -1,30 | -1,32 | $+0,7^B$ |
| | 13,0 | 43,0 | -0,46 | -1,08 | -1,10 | $0,0^B$ |
| | 4,1 | 20,0 | -0,19 | -0,39 | -0,40 | $-0,30^D$ |
| | 2,0 | 18,0 | -0,099 | -0,19 | -0,20 | $-0,10^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | -0,042 | -0,093 | -0,095 | $-0,074^K$ |
| 5048 | 3,2 | 30,0 | +2,37 | +2,21 | +2,13 | $+2,0^W$ |
| | 2,0 | 18,0 | +1,56 | +1,44 | +1,41 | $+0,90^D$ |
| | 1,03 | 20,9 | +0,77 | +0,71 | +0,69 | $+0,891^K$ |
| 4121 | 3,2 | 30,0 | +3,31 | +3,63 | +3,50 | $+2,8^W$ |
| | 2,9 | 18,0 | +3,16 | +3,43 | +3,35 | |
| | 1,03 | 20,9 | +1,06 | +1,14 | +1,12 | $+1,124^K$ |

Tabela III.4 - Deslocamentos totais avaliados pelas teorias de corte[18], convergente[32] e dois níveis (sem corte), comparados com os resultados experimentais de Kelleher (K) [38], Berg et al (B)[39], Wulff (W)[40] e Diatta (D)[41].

$$\chi_{\omega}^{2} = 0,86 \quad , \quad \chi_{S}^{2} = 0,56,$$

onde $\chi_{\omega}$ e $\chi_{S}$ se referem respectivamente, ao alargamento e deslocamento da linha;

(b) para o formalismo de dois níveis (sem corte)

$$\chi_{\omega}^{2} = 0,52 \quad , \quad \chi_{S}^{2} = 0,47 \quad ;$$

(c) para a teoria de corte[18]

$$\chi_{\omega}^{2} = 0,54 \quad , \quad \chi_{S}^{2} = 0,20 \quad ;$$

(d) para a teoria convergente[32,33]

$$\chi_{\omega}^{2} = 0,47 \quad , \quad \chi_{S}^{2} = 0,48 \quad .$$

Então, estes resultados mostram que a teoria de corte se ajusta melhor aos resultados experimentais para o deslocamento, enquanto a teoria convergente se ajusta melhor para o alargamento da linha.

Vemos que os resultados dos cálculos do formalismo de dois níveis (sem corte), são intermediários dos resultados fornecidos pelos formalismos de corte e convergente.

III.4(a) - Condições de Validade dos Cálculos

Consideremos agora, as condições a serem satisfeitas para a validade dos cálculos na aproximação de dois níveis. Nossos cálculos são válidos com boa aproximação, quando a condição na equação (II.85) for satisfeita

$$2\,\omega_{\alpha\beta}\left(\frac{b_{min}}{v_m}\right) \ll 1 \quad . \qquad \text{(II.85)}$$

Fizemos um teste desta condição de validade, para todas as linhas analisadas. A tabela (III.5) lista os valores das quantidades

$$Z_i = 2\,\omega_{ik}\left(\frac{b_{min}}{v_m}\right)$$

e

$$Z_f = 2\,\omega_{f\ell}\left(\frac{b_{min}}{v_m}\right) ,$$

correspondentes aos estados inicial e final da transição. Observamos da referida tabela que a condição de validade na equação (II.85), é razoavelmente satisfeita para a transição virtual envolvendo o estado inicial $(Z_i \leq 1)$ mas falha para o estado final $(Z_f > 1)$.

Contudo, fizemos cálculos considerando (a) somente o estado inicial mais perturbável e (b) ambos os estados inicial e final da transição. Verificamos que a diferença per-

| λ (Å) | N ($10^{16}cm^{-3}$) | T ($10^3K$) | A | R | $B_{min}$ (Å) | $Z_i$ | $Z_f$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7281 | 1,03 | 20,9 | 0,0805 | 0,2897 | 12,60 | 0,7117 | 2,570 |
| 7065 | 1,03 | 20,9 | 0,0649 | 0,2897 | 10,50 | 1,026 | 4,070 |
| 6678 | 1,03 | 20,9 | 0,1937 | 0,2897 | 7,70 | 0,0339 | 1,570 |
| | 16,0 | 49,0 | 0,1628 | 0,2988 | 4,90 | 0,0722 | 1,240 |
| | 13,0 | 43,0 | 0,1520 | 0,3081 | 4,90 | 0,0770 | 1,324 |
| 5876 | 4,1 | 20,0 | 0,1063 | 0,3728 | 7,70 | 0,1775 | 3,051 |
| | 2,0 | 18,0 | 0,0883 | 0,3486 | 7,70 | 0,1871 | 3,216 |
| | 1,03 | 20,9 | 0,0754 | 0,2897 | 7,70 | 0,1736 | 2,985 |
| | 3,2 | 30,0 | 0,1760 | 0,2920 | 21,00 | 0,4070 | 3,575 |
| 5048 | 2,0 | 18,0 | 0,1606 | 0,3486 | 25,90 | 0,6481 | 5,692 |
| | 1,03 | 20,9 | 0,1346 | 0,2897 | 24,50 | 0,5689 | 4,997 |
| | 3,2 | 30,0 | 0,1923 | 0,2920 | 33,60 | 0,5300 | 10,87 |
| 4121 | 2,9 | 18,0 | 0,1952 | 0,3709 | 40,60 | 0,8267 | 16,96 |
| | 1,03 | 20,9 | 0,1485 | 0,2897 | 38,50 | 0,7275 | 14,92 |

Tabela III.5 - Valores numéricos dos parâmetros A, R, $B_{min}$, $Z_i$ e $Z_f$.

centual máxima entre as duas avaliações foi da ordem de 3% para o alargamento e 6% para o deslocamento. Este resultado, aliás, confirma afirmações análogas já feitas em outros trabalhos[3,18,27,32,33].

Assim, não cometemos grande êrro em nossos cálculos, considerando somente o estado inicial mais perturbável. Desprezamos então, para consistência da aproximação, a pequena contribuição devido a perturbação no estado final para o qual, $Z_f > 1$.

Para os parâmetros A e R que comparecem nas equações (III.27) e (III.28), as condições de validade são plenamente satisfeitas, conforme mostra a tabela (III.5).

Finalmente, em nossos cálculos não consideramos as influências devido ao "screening" de Debye e da trajetória do perturbador ao alargamento e deslocamento da linha. Conforme estudos realizados[33], as modificações causadas por estas influências são muito pequenas, correspondendo a correções da ordem de no máximo 10% e 15% respectivamente, nos alargamentos e deslocamentos das linhas.

# CAPÍTULO IV

## CONCLUSÕES

Neste trabalho, desenvolvemos o formalismo de dois níveis proposto por Cattani e Yamamoto[37], para avaliação de alargamentos e deslocamentos de linhas espectrais provocados por colisões, na hipótese da validade da aproximação de impacto.

Nosso propósito básico foi através da aproximação de dois níveis, tentar explicar os resultados experimentais, principalmente para os deslocamentos de algumas linhas do hélio neutro, para os quais as previsões dos formalismos de corte e convergente são insatisfatórias.

Os resultados dos cálculos descritos no III capítulo, mostram que o formalismo de dois níveis prevê para os alargamentos e deslocamentos das linhas do hélio neutro, resultados parecidos aos dos formalismos de corte e convergente.

Com base nos resultados obtidos para os alargamentos e deslocamentos das linhas espectrais do hélio analisadas, podemos concluir o seguinte:

1 - para linhas espectrais em que seja possível aplicar o

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
637
INSTITUTO DE FÍSICA

formalismo de dois níveis, este prevê resultados tão bons quanto os dos formalismos de corte e convergente;

2 - os resultados dos cálculos do formalismo de dois níveis, são intermediários dos resultados fornecidos pelos formalismos convergente e de corte. A precisão dos resultados é então semelhante para os três formalismos.

Destas conclusões, vemos então que não conseguimos explicar as discrepâncias existentes entre os resultados experimentais e teóricos, fornecidos pelos formalismos convergente e de corte para os deslocamentos das linhas do hélio neutro.

Acreditamos que para obtermos informações mais conclusivas sobre a validade da teoria, é necessário termos disponível, mais resultados experimentais das linhas analisadas.

## REFERÊNCIAS


1) Griem, H.R., Spectral Line Broadening by Plasmas, Academic Press, New York, (1974).

2) Baranger, M., Phys. Rev. 111, 481 (1958).

3) Baranger, M., Phys. Rev. 111, 494 (1958).

4) Kolb, A.C. and Griem, H.R., Phys. Rev. 111, 514 (1958).

5) Fano, V., Phys. Rev. 131, 259 (1963).

6) Di Giacomo, A., N. Cim. 34, 473 (1964).

7) Bassalo, J.M. and Cattani, M., Can. J. Phys. 50, 151 (1972).

8) Cattani, M., Phys. Lett. 31A, 106 (1970).

9) Cattani, M., Lett. N. Cim. 4, 421 (1970).

10) Cattani, M., An. Acad. Brasil. Cienc. 42(2), 169 (1970).

11) Kivel, B., Bloom, S. and Margenau, H., Phys. Rev. 98, 495 (1955).

12) Bely, O. and Griem, H.R., Phys. Rev. A1, 97 (1970).

13) Barnes, K.S. and Peach, G., J. Phys. B3, 350 (1970).

14) Bassalo, J.M. and Cattani, M., Can. J. Phys. 52, 1843 (1974).

15) Bassalo, J.M., Yamamoto, Y. and Cattani, M., Can.J.Phys. 53, 683 (1975).

16) Bassalo, J.M. and Cattani, M., Phys. Rev. A18, 2488 (1978).

17) Dimitrijevic, M.S., Feautrier, N. and Sahal-Bréchot, S., J. Phys. B: At. Mol. Phys. 14, 2559 (1981).

18) Griem, H.R., Baranger, M., Kolb, A.C. and Oertel, G., Phys. Rev. 125, 177 (1962).

19) Bely, O. and Van Regemorter, H., Ann. Rev. Astron. Astrophys. 8, 329 (1970).

20) Griem, H.R., J. Phys. B 10, L53 (1977).

21) Griem, H.R., Phys. Rev. 128, 515 (1962).

22) Sahal-Bréchot, S., Astron. Astrophys. 1, 91 (1969).

23) Sahal-Bréchot, S., Astron. Astrophys. 2, 322 (1969).

24) Fleurier, C., Sahal-Bréchot, S. and Chappelle, J., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 17, 595 (1977).

25) Vainshtein, L.A. and Sobel'man, I.I., Opt. and Spectrosc. 6, 279 (1959).

26) Cattani, M., Phys. Lett. 38A, 147 (1972).

27) Dyne, R.J. and O'Mara, B.J., Astron. Astrophys. 18, 363 (1972).

28) Yamamoto, Y., Tese de Doutoramento, USP (1977).

29) Yamamoto, Y. and Cattani, M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 20, 271 (1978).

30) Yamamoto, Y. and Cattani, M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 24, 59 (1980).

31) Yamamoto, Y. and Cattani, M., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 24, 137 (1980).

32) Bassalo, J.M., Cattani, M. and Walder, V.S., Phys. Rev. A22, 1194 (1980).

33) Walder, V.S., Tese de Doutoramento, USP (1982).

34) Anderson, P.W., Phys. Rev. 76, 647 (1949).

35) Tsao, C.J.and Curnutte, B., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2, 41 (1962).

36) Legan, R.L., Roberts, J.A., Rinehart, E.A. and Lin, C.C., J.Chem.Phys. 43, 4337 (1965).

37) Cattani, M. and Yamamoto, Y., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 27, 563 (1982).

38) Kelleher, D.E., PhD thesis, University of Maryland, (1977).

39) Berg, H.F., Ali, A.W., Lincke, R. and Griem, H.R., Phys. Rev. 125, 199 (1962).

40) Wulff, H., Z. Phys. 150, 614 (1958).

41) Diatta, C.S., thesis, Université D'Orleans, (1977).

42) Cowley, C.R., The Theory of Stellar Spectra, Gordon and Breach Science Publishers (1970).

43) Townes, C.H. and Schawlow, A.L., Microwave Spectroscopy, McGraw-Hill Book Company, Inc. (1955).

44) Cattani, M., Rev. Brasil. de Física 1, 351 (1971).

45) Weissbluth, M., Atoms and Molecules, Academic Press, Inc., New York (1978).

46) Barnard, A.J., Cooper, J. and Smith, E.W., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 14, 1025 (1974).

47) Cattani, M., Tese de Doutoramento, USP (1968).

48) Griem, H.R., Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill, New York (1964).

49) Watson, G.N., A Treatise on the Theory of Bessel Functions, 2nd Ed., Cambridge Press, London (1966).

50) Davydov, A.S. and Ter Haar, D., Quantum Mechanics, 2nd Ed., Pergamon Press, Oxford (1976).

51) Murphy, J.S. and Boggs, J.E., J. Chem. Phys. 47, 691 (1967).

52) Martin, W.T. and Reissner, E., Elementary Differential Equations, 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts (1961).