

# Polarizabilidades dinâmicas multipolares do átomo de sódio por um método variacional-perturbativo de segunda ordem.

Marco Aurélio Cebim<sup>1\*</sup> (PG), Jean-Jacques De Groote<sup>2</sup> (PQ).

1- Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química de Araraquara – Unesp. CP 355, CEP 14800-900. 2 – Laboratório de Inteligência Artificial e Aplicações, UNICOC, Rua Abraão Issa Halack 980, 14096-175, Ribeirão Preto.

\*maccebim@posgrad.iq.unesp.br

Palavras Chave: Polarizabilidades multipolares, átomos alcalinos, potenciais modelo.

## Introdução

Nos últimos anos há um crescente interesse no estudo de polarizabilidades multipolares ( $\mathbf{a}_L$ ) e coeficientes de dispersão ( $C_{LL'}$ ) desde a realização do condensado de Bose-Einstein para alguns metais alcalinos<sup>1</sup>. Estas quantidades descrevem a interação de longo-alcance de sistemas atômicos e moleculares entre si e com campo multipolares externos.

Os clusters metálicos também representam uma aplicação importante das polarizabilidades multipolares e dos coeficientes de dispersão, tendo implicações diretas na sua formação e estabilidade<sup>2</sup>.

As polarizabilidades multipolares geralmente são obtidas pelo método de Hartree-Fock e da teoria das perturbações de muitos corpos (MBPT), fazendo uso de regras de soma de força de osciladores. Nestas aproximações, são requeridas funções de onda discretas e no contínuo nos cálculos dos elementos de matriz multipolares, para garantir a convergência da polarizabilidade. As contribuições no contínuo são importantes e algumas vezes representam até 30% do valor total da polarizabilidade<sup>2</sup>.

Dentre os sistemas mais estudados está o átomo de sódio, sendo de interesse prático o desenvolvimento e aplicação de métodos mais rápidos e precisos para obtenção de  $\mathbf{a}_L$ .

Neste trabalho, um método perturbativo de segunda ordem variacionalmente estável é aplicado ao átomo de sódio para obtenção de suas polarizabilidades dinâmicas multipolares até  $L = 4$ .

## Resultados e Discussão

Utilizando-se o método variacionalmente estável, os cálculos de  $\mathbf{a}_L$  requerem apenas a função de onda do estado em questão (fundamental), sendo os outros estados representados como orbitais de Slater (STO).

A função de onda do estado fundamental é obtida com um potencial modelo semi-empírico, o qual modela as interações do elétron de valência (3s) com o caroço polarizável formado pelos elétrons internos mais o núcleo. A parte radial da função de onda é propagada numericamente na equação de

Schrödinger, na qual a energia é obtida impondo-se as condições de contorno adequadas ao problema.

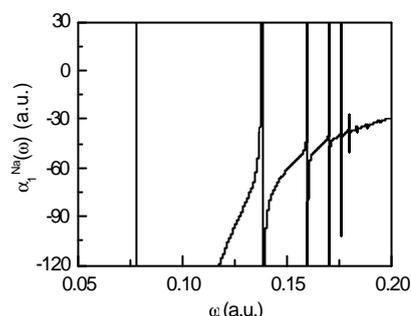


Figura 1. Polarizabilidade dinâmica dipolar do Na.

A representação dos estados intermediários como orbitais de Slater, torna a definição das polarizabilidades em função da matriz de transição, num sistema variacional linear. A diagonalização da matriz resulta na polarizabilidade do sistema, cuja convergência é função do número de orbitais de Slater na base. A Figura 1 apresenta a polarizabilidade dinâmica de dipolo do átomo de sódio. As inflexões na curva representam as transições permitidas  $3s \rightarrow np$ .

As energias das ressonâncias e as polarizabilidades dinâmicas multipolares até ordem  $L = 3$  diferem em média em 0,1% de resultados experimentais<sup>2</sup>, requerendo bases relativamente pequenas para representar os estados intermediários (~ 50 STO).

## Conclusões

O método variacionalmente estável possibilitou a obtenção das polarizabilidades dinâmicas multipolares do átomo de sódio com convergência rápida e precisão de 0,1% em relação a resultados experimentais, incluindo as regiões de ressonância.

## Agradecimentos

CAPES e FAPESP

<sup>1</sup> Mitroy, J.; Bromley, W. J., *Phys. Rev. A* **2003**, 65, 052714.

<sup>2</sup> Cebim, M. A.; De Groote, J. J., *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 024305.