

Tese apresentada ao IFGW da UNICAMP
para obtenção do título de
Doutor em Ciências

ESTUDO SOBRE O ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS
POR ÁTOMOS DE HÉLIO E APLICAÇÃO DE UMA TÉCNICA
ANALÍTICA À EQUAÇÃO DE BETHE-GOLDSTONE

Gilda Dalcanale Meneses

Banca Examinadora:

Gyorgy Csanak (orientador) - IFGW
Sandor Trajmar - JPL/CALTECH
Eduardo Peixoto - IQ/USP
Roberto Luzzi - IFGW
Hilda Cerdeira - IFGW
Yuzzi Takahata - IQ/UNICAMP
José C.V. de Mattos - IFGW

Para

Barbara e Eliermes

com todo carinho

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer ao meu orientador Professor Gyorgy Csanak, por sua paciência e suas sugestões, mas principalmente por ter me ensinado, com o seu exemplo, a enfrentar cada novo problema com persistência e ponderação.

Agradeço aos meus colegas de grupo Nely, Luiz Eugênio, Emerson e Fernando, pela constante troca de idéias.

Ao Dr. David Cartwright e ao Dr. Nick Winter, pelo apoio na parte computacional;

Ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro;

Ao pessoal do Centro de Computação, à Marta, ao Vasco e ao Charles, que fizeram os gráficos deste trabalho; à Angela, pela eficiente datilografia deste difícil manuscrito;

E ao Eliermes, sem cujo apoio este trabalho não teria sido realizado,

MUITO OBRIGADA

RESUMO

A teoria de muitos corpos em primeira ordem, em forma simplificada, foi aplicada ao estudo da excitação do átomo de Hélio por impacto eletrônico ao estado 2^1P para energias incidentes de 40eV, 60eV e 80eV, e ao estado 3^1P para energias incidentes de 50eV e 80eV. Pela primeira vez por este método extraímos da matriz complexa T a diferença de fase entre as amplitudes de transição para os subníveis magnéticos dos estados excitados $^1P_{0,\pm 1}$. Os resultados são comparados a recentes dados experimentais e cálculos anteriores.

A equação de Bethe-Goldstone, por métodos analíticos, foi colocada em forma de um sistema de equações acopladas integrodiferenciais que possibilita uma solução numérica alternativa para sistemas de elétrons em átomos.

C O N T E Ú D O

página

PARTE A

A-1. INTRODUÇÃO.....	1
A-2. DEFINIÇÕES GERAIS, EQUAÇÕES FUNDAMENTAIS, HIERARQUIA DE EQUAÇÕES.....	4
A-3. APROXIMAÇÃO AO POTENCIAL ÓPTICO.....	20
A-4. FÓRMULA RPA PARA O ESPALHAMENTO INELÁSTICO ELÉTRON-ÁTOMO.....	23

PARTE B

B-1. INTRODUÇÃO, ASPECTOS GERAIS DA EXCITAÇÃO DE ÁTOMOS DE HÉLIO POR IMPACTO ELETRÔNICO, JUSTIFICAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO.....	31
B-1.1. Importância dos processos de colisão elétron-átomo.....	31
B-1.2. Aspectos teóricos.....	35
B-1.3. Aspectos experimentais.....	39
B-1.4. Os parâmetros de colisão.....	42
B-1.5. Motivação e proposição de trabalho.....	44
B-2. APLICAÇÃO DA TEORIA DE MUITOS CORPOS EM PRIMEIRA ORDEM AO ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS DE HÉLIO, A ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS.....	49
B-2.1. Forma simplificada da matriz densidade de transição.....	51
B-2.2. Análise do spin da matriz T e secção de choque diferencial.....	53

B-2.3. Análise dos elementos de matriz T^D e T^E em ondas parciais.....	58
B-2.4. O problema do número infinito de ondas parciais.....	62
B-2.5. As integrais de dois elétrons - aproxi- mação analítica do rabicho.....	71
B-3. PROCEDIMENTO NUMÉRICO E RESULTADOS PARCIAIS.....	75
B-3.1. Introdução.....	75
B-3.2. Estado fundamental do átomo de Hélio.....	76
B-3.3. Estado excitado do átomo de Hélio.....	79
B-3.4. As integrais de dois elétrons. Testes.....	91
B-3.5. O cálculo da matriz T complexa direta e de troca. Testes.....	99
B-4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	109
B-4.1. Resultados.....	109
B-4.2. Discussão.....	112
B-4.3. Conclusões.....	114

APÊNDICES

AB-1. Cálculo da matriz densidade de transição para (excitação de) uma configuração excitada.....	154
AB-2. Análise do spin da matriz T e secção de cho- que diferencial.....	162
AB-3. Análise do momento angular nos elementos de matriz T^D e T^E	170
AB-4. Método das ondas parciais.....	176

AB-5. Cálculo da secção de choque diferencial inelástica para o espalhamento e-He. Primeira aproximação de Born.....	179
AB-6. Obtenção dos dados de entrada do programa SCHF.....	186
AB-7. Aproximação analítica do rabicho das integrais diretas de dois elétrons.....	195

PARTE C

C-1. INTRODUÇÃO.....	199
C-2. APROXIMAÇÕES À EQUAÇÃO DE BETHE-SALPETER. EQUAÇÃO DE BETHE-GOLDSTONE EM PRIMEIRA ORDEM....	204
C-2.1. As equações de Bethe-Salpeter e Bethe-Goldstone: relações formais.....	204
C-2.2. Aproximação à equação de Bethe-Goldstone em primeira ordem.....	209
C-3. APROXIMAÇÃO ANALÍTICA À EQUAÇÃO DE BETHE-GOLDSTONE EM PRIMEIRA ORDEM.....	211
C-3.1. Introdução.....	211
C-3.2. Forma espectral exata das amplitudes de par de buracos e partículas.....	211
C-3.3. Dedução de uma equação homogênea para a amplitude de par de partículas ou de buracos..	216
C-3.4. Comparação das formas espectrais da amplitude de par exata e aproximada (χ_n^{BG1}).....	222

C-3.5. Amplitude de par contraída no tempo.....	224
C-3.6. Um sistema de equações integrodiferen- ciais acopladas para a amplitude de par na BG1.....	226
REFERÊNCIAS.....	229

ÍNDICE DE TABELAS

página

TABELA 1. Coeficientes e parâmetros para a expansão da função de onda $P_{1s}(r)$ (SCHF) em base de funções de SLATER ²⁴ , para a configuração $(1s)^2$	77
TABELA 2. Energia dos orbitais 2p e 3p e fator de forma dos estados 2^1P e 3^1P em função da grade radial.....	83
TABELA 3. Energia de excitação dos primeiros estados excitados do átomo de Hélio em unidade atômicas.....	84
TABELA 4. Deslocamento de fase HF para He, para ondas com momento angular $\ell=0-8$	88
TABELA 5. Variação de $\delta_\ell(k)$ com a grade radial para energia de 40eV.....	89
TABELA 6. Deslocamentos de fase para as ondas s-p-d comparados aos de YARLAGGADA ¹²	90
TABELA 7. Grade radial de integração numérica para as integrais de dois elétrons usadas nos vários cálculos de DCS.....	93
TABELA 8. Secção de choque Q para transição 1s-2s do átomo de Hidrogênio na FBA. Comparação dos resultados.....	96
TABELA 9. Amplitude de espalhamento de troca 1s-1s do átomo de Hidrogênio na aproximação BOMC. Comparação dos resultados.....	98
TABELA 10. Comparação dos resultados obtidos com 60 ondas parciais e sem análise em ondas parciais para matriz T na FBA.....	101

TABELA 11. Estudo da convergência das DCS para a excitação do estado 2^1P do átomo de He. Energia de impacto: 80eV.....	106
---	-----

TABELA 12. Estudo da convergência das DCS para a excitação do estado 2^1P do átomo de He. Energia de impacto: 60eV.....	107
---	-----

TABELA 13. Estudo da convergência das DCS para a excitação do estado 3^1P do átomo de He. Energia de impacto: 50eV.....	108
---	-----

TABELA 14. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 2^1P do átomo de He, para energia de impacto de 80eV.....	115
---	-----

TABELA 15. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 2^1P do átomo de He, para energia de impacto de 60eV.....	117
---	-----

TABELA 16. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 2^1P do átomo de He, para energia de impacto de 40eV.....	119
---	-----

TABELA 17. λ e $ \chi $ para excitação do estado 2^1P do Hélio para energia de impacto $E_i = 40\text{eV}$	121
--	-----

TABELA 18. λ e $ \chi $ para excitação do estado 2^1P do Hélio para energia de impacto $E_i = 60\text{eV}$	122
--	-----

TABELA 19a. λ para a excitação do estado 2^1P do átomo de Hélio sob energia de impacto de 80eV.....	124
---	-----

TABELA 19b. $ \chi $ para excitação do estado 2^1P do átomo de Hélio sob energia de impacto de 80eV.....	125
--	-----

TABELA 20. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 3^1P e energia de impacto $E_i = 80\text{eV}$	126
---	-----

TABELA 21. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 3^1P e energia de impacto $E_i = 50\text{eV}$	128
---	-----

TABELA 22. λ e $ \chi $ para o estado 3^1P do Hélio e $E_i = 50\text{eV}$	129
---	-----

TABELA 23. λ e $ \chi $ para o estado 3^1P do Hélio e $E_i = 80\text{eV}$	131
---	-----

TABELA 24. Parâmetros de Stokes para a excitação do estado 3^1P do He e $E_i = 80\text{eV}$	133
---	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>página</u>
FIGURA 1. Montagem esquemática de uma experiência de espalhamento.....	33
FIGURA 2. Esquema para definição da secção de choque.....	33
FIGURA 3. Arranjo esquemático da experiência de coincidência elétron-fóton.....	41
FIGURA 4a. ImT^D em função do número de ondas parciais incluídas.....	64
FIGURA 4b. ReT^D em função do número de ondas parciais incluídas.....	65
FIGURAS 5a,b. ImT^E e ReT^E em função do número de ondas parciais incluídas.....	66
FIGURA 6. Esquema de uma "colisão clássica" com uma esfera dura.....	67
FIGURA 7. Ilustração do vetor momento transferido k usado no cálculo de T^{FBA}	69
FIGURA 8. Funções de onda para o átomo de He: P_{1s} (SCHF) do estado fundamental; P_{2p} e P_{3p} são orbitais excitados calculados na aproximação do caroço congelado (FCHF), configuração $(1s)^1(np)^1: 1P$	78
FIGURAS 9a,b. Secção de choque integral FBA para excitação do estado 2^1S do Hidrogênio. a) MOISEWITSCH ⁵⁸ ; b) presente cálculo.....	95

FIGURA 10. Convergência das integrais de dois elétrons com ondas distorcidas às integrais de dois elétrons com ondas planas..... 103

FIGURA 11. DCS para excitação do estado 2^1P do He sob impacto de elétrons com $E_i = 80\text{eV}$ 134

FIGURA 12. DCS para excitação do estado 2^1P do He sob impacto de elétrons com $E_i = 60\text{eV}$ 135

FIGURA 13. DCS para excitação do estado 2^1P do He sob impacto de elétrons com $E_i = 40\text{eV}$ 136

FIGURA 14. λ em função do ângulo de espalhamento para excitação do estado 2^1P do He sob impacto de elétrons com $E_i = 80\text{eV}$ 137

FIGURA 15. λ em função do ângulo de espalhamento para excitação do estado 2^1P do He sob impacto de elétrons com $E_i = 60\text{eV}$ 138

FIGURA 16. λ para excitação do estado 2^1P do He sob energia de impacto de 40eV 139

FIGURA 17. $|x|$ para estado 2^1P do He excitado por impacto de elétrons com 80eV de energia incidente..... 140

FIGURA 18. $|x|$ para estado 2^1P do He excitado por impacto de elétrons com 60eV de energia incidente..... 141

FIGURA 19. $|x|$ para estado 2^1P do He excitado por impacto de elétrons com 40eV de energia incidente..... 142

- FIGURA 20. Secção de choque diferencial para a ex citação do estado 3^1P do He para excitação por impacto de elétrons com energia $E_i = 80\text{eV}$ 143
- FIGURA 21. Secção de choque diferencial para a ex citação do estado 3^1P do He para excitação por impacto de elétrons com energia $E_i = 50\text{eV}$ 144
- FIGURA 22. λ para a excitação do estado 3^1P para energia de impacto $E_i = 80\text{eV}$ 145
- FIGURA 23. λ para a excitação do estado 3^1P para energia de impacto $E_i = 50\text{eV}$ 146
- FIGURA 24. $|\chi|$ para o estado 3^1P excitado por im pacto com elétrons de energia $E_i = 80\text{eV}$ 147
- FIGURA 25. $|\chi|$ para o estado 3^1P excitado por im pacto com elétrons de energia $E_i = 50\text{eV}$ 148
- FIGURA 26. Parâmetro de Stokes P_1 para 3^1P exci tado com impacto de elétrons com $E_i = 80\text{eV}$ 149
- FIGURA 27. Parâmetro de Stokes P_2 para 3^1P exci tado com impacto de elétrons com $E_i = 80\text{eV}$ 150
- FIGURA 28. Parâmetro de Stokes P_3 para 3^1P exci tado com impacto de elétrons com $E_i = 80\text{eV}$ 151
- FIGURA 29. Secção de choque diferencial para exci tação 3^1P por energia de impacto de 80eV , com a parte de troca da matriz T considerada nula..... 152
- FIGURA 30. Secção de choque diferencial para exci tação 3^1P por energia de impacto de 80eV , com a parte direta da matriz T considerada nula..... 153

INTRODUÇÃO

A técnica de função de Green, foi originalmente definida e aplicada em teoria quântica de campo (FEYNMAN, 1948; SCHWINGER, 1951). Foi logo extensivamente usada em física de muitos corpos¹⁶, mecânica estatística e física nuclear*. Outra forma de teoria de campo para problemas de muitos corpos, a teoria de perturbação com diagramas foi largamente usada para sistemas atômicos no cálculo de energias do estado fundamental, e para polarizabilidades dependente da frequência-respostas lineares. O formalismo de função de Green foi também usado em química quântica onde recentemente foi revisado no trabalho de CEDERBAUM⁶⁰ (1977). Ao espalhamento elástico de elétrons por átomos (moléculas) foi aplicado por SCHNEIDER⁸ et al (1970) e ao espalhamento inelástico elétron-átomo (íon) por CSANAK et al (1971).

Uma grande variedade de quantidades físicas podem ser obtidas com o formalismo de função de Green com substanciais vantagens sobre os métodos convencionais que empregam funções de onda. Por exemplo, quase todas as propriedades físicas de um sistema de N partículas, podem ser expressas em termos de operadores de uma e de duas partículas, ou em termos de funções de Green de uma e de duas

*Referências são dadas, por exemplo, no artigo de CSANAK, TAYLOR, YANS (1971).

partículas. Ora, o formalismo de função de Green concentra-se exatamente na determinação do movimento efetivo de uma e duas partículas (funções de Green de uma e duas partículas) no meio das demais. O problema complexo de N-corpos fica então reduzido ao problema de uma ou de duas partículas, embora às custas da introdução de potencial efetivo não local, não hermitiano e dependente da energia. Pelo uso da segunda quantização, a antisimetria fica automaticamente incorporada ao formalismo. Ainda, a relação entre certas quantidades físicas é mais transparente no contexto da função de Green.

O objetivo desta parte A da tese é situar o trabalho que fizemos dentro do contexto geral da teoria de muitos corpos com a técnica de função de Green, e mostrar o nível de aproximação usado. Não pretendemos, portanto, apresentar um resumo completo e autoconsistente da teoria, o que pode ser encontrado em textos já considerados "clássicos" no assunto^{1-6,17,61}. Na Secção A-2, apresentaremos os conceitos e as equações fundamentais da teoria, definindo e detendo-nos, de leve, em algumas propriedades das funções de Green de uma e duas partículas, que chamamos G_1 e G_2 , respectivamente. As amplitudes de uma partícula (ou orbitais de Dyson) e as amplitudes de par (amplitudes de Bethe-Salpeter) serão definidas e relacionadas a G_1 e G_2 . A formulação de MARTIN e SCHWINGER¹ será então usada para se obter a equação de movimento de uma partícula (de G_1) na forma da equação de Dyson, de onde o operador de auto-energia Σ , que se sabe desde BELL e SQUIRES⁷ e NAMIKI¹⁸ ser o potencial óptico efetivo de uma partícula, é extraído.

Esta secção representa o ponto de partida desta Tese. As definições e a teoria nela resumida serão usadas no restante desta parte A e nas partes B e C.

Na Secção A-3, o potencial óptico é aproximado, em primeira ordem, na forma proposta por SCHNEIDER⁸ et al (1970). Esta é uma aproximação não "perturbativa", que resulta ser um esquema Hartree-Fock dependente do tempo, ou como é usualmente chamada, RPA (Random Phase Approximation - aproximação da fase aleatória).

Na Secção A-4, a teoria de muitos corpos em primeira ordem é aplicada⁹ ao problema do espalhamento inelástico de elétrons por átomos (e moléculas). A fórmula de CSANAK et al⁹ para a matriz S, em termos do potencial óptico efetivo na aproximação RPA, será empregada na parte B deste trabalho, para o estudo do espalhamento de elétrons por átomos de Hélio, porém com uma modificação adicional.

DEFINIÇÕES GERAISEQUAÇÕES FUNDAMENTAISHIERARQUIA DE EQUAÇÕESOPERADORES DE CRIAÇÃO E DESTRUIÇÃO

No estudo de sistemas de muitas partículas idênticas, é conveniente trabalhar com os operadores criação e destruição em segunda quantização^{3,4}, e na representação de Heisenberg. O operador de criação $\psi^\dagger(i)$, quando atuando pela direita sobre um estado do sistema, cria uma partícula na posição $\vec{r}_i$, com spin s_i no instante t_i . O operador de destruição $\psi(i)$ é adjunto de $\psi^\dagger(i)$ e destrói uma partícula no ponto com coordenadas $\vec{r}_i, s_i$ e t_i (usaremos uma notação abreviada, onde i significa $\vec{r}_i, s_i, t_i$ e também usaremos $r_i = \vec{r}_i, s_i$; uma interação em r inclui, portanto, soma no espaço de spin; $i = 1, 2, \dots, N$, onde N é o número de partículas do sistema. Os operadores de campo $\psi(i)$ e $\psi^\dagger(i)$ satisfazem as relações de anti-comutação

$$[\psi(\vec{r}_1 t), \psi(\vec{r}_2 t)]_+ = [\psi^\dagger(\vec{r}_1 t), \psi^\dagger(\vec{r}_2 t)]_+ = 0$$

(1)

$$[\psi(\vec{r}_1 t), \psi^\dagger(\vec{r}_2 t)]_+ = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$$

e, como qualquer operador na representação de Heisenberg, evoluem no tempo de acordo com:

$$i \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = [\psi(t), H(t)] \quad (2)$$

onde $\hbar = 1$, e H é o hamiltoniano total do sistema. Em segunda quantização, operadores simétricos F e U , respectivamente, de uma e duas partículas, são representados por:

$$F = \int \psi^\dagger(r) F(r) \psi(r) dr \quad (3)$$

$$U = (1/2) \int \psi^\dagger(r_1) \psi^\dagger(r_2) U(r_1 r_2) \psi(r_2) \psi(r_1) dr_1 dr_2$$

onde $\psi(r_i)$ e $\psi^\dagger(r_i)$ são os operadores de campo na representação de Schroedinger, de modo que o hamiltoniano total para um sistema de partículas que interagem através de um potencial instantâneo $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ é

$$H = h + V \quad (4)$$

$$H = \int \psi^\dagger(r) h(r) \psi(r) dr + \\ + (1/2) \int dr_1 dr_2 \psi^\dagger(r_1) \psi^\dagger(r_2) V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \psi(r_2) \psi(r_1)$$

No problema de espalhamento de elétrons por átomos, h representa a energia cinética mais a interação com o núcleo, e $V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|^{-1}$ é a interação coulombiana entre os elétrons. Sendo o hamiltoniano H independente do tempo, a eq.(2) pode ser integrada para dar a relação entre os operadores nas representações de Heisenberg e Schroedinger:

$$\psi(i) = e^{iHt_i} \psi(r_i) e^{-iHt_i} \quad (5)$$

É conveniente, às vezes, expandir os operadores de campo em termos de um conjunto completo de funções de um elétron $\{\phi_n\}$:

$$\psi(rt) = \sum_n a_n(t) \phi_n(r) \quad (6)$$

$$\psi^\dagger(rt) = \sum_n a_n^\dagger(t) \phi_n(r)$$

onde a_n e $a_n^\dagger$ são, respectivamente, os operadores destruição e criação, dependentes do tempo, para uma partícula no estado quântico n no instante t .

FUNÇÕES DE GREEN

A função de Green de N partículas é definida por:

$$\begin{aligned} G_N(1,2\dots n;1',2'\dots n') &= \\ &= (-i)^N \langle_0^N | T[\psi(1)\dots\psi(n)\psi^\dagger(n)\dots\psi^\dagger(1)] |_0^N \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

onde $|_0^N\rangle$ representa o estado fundamental exato normalizado ($\langle_0^N |_0^N \rangle = 1$) do sistema de N partículas, com energia E_0^N ; e o símbolo T é o conhecido operador de Wick, de ordenação no tempo.

Uma vez que os operadores macroscópicos de interesse físico direto, podem todos ser expressos em termos de produto de uns poucos ψ e $\psi^\dagger$, as funções de Green, que são médias no estado fundamental de tais produtos, contêm muitas informações sobre o sistema de N partículas.

Consideremos, por exemplo, a função de Green de uma partícula:

$$\begin{aligned} G_1(1;1') &= -i \langle^N_0 | T[\psi(1)\psi^\dagger(1')] |^N_0 \rangle \\ &= -i\{\theta(t_1-t'_1) \langle^N_0 | \psi(1)\psi^\dagger(1') |^N_0 \rangle - \\ &\quad - \theta(t'_1-t_1) \langle^N_0 | \psi^\dagger(1')\psi(1) |^N_0 \rangle\} \end{aligned} \quad (8)$$

onde $\theta(\tau_1)$ é a função degrau de Heaviside.

Explicitando a dependência temporal dos operadores de campo, eq. (5), obtemos a seguinte fórmula para G_1 :

$$\begin{aligned} G_1(1;1') &= (-i)\{\theta(t_1-t'_1) e^{iE_0(t_1-t'_1)} \langle^N_0 | \psi(r_1) e^{-iH(t_1-t'_1)} \psi^\dagger(r'_1) |^N_0 \rangle - \\ &\quad - \theta(t'_1-t_1) e^{iE_0(t_1-t'_1)} \langle^N_0 | \psi^\dagger(r'_1) e^{-iH(t'_1-t_1)} \psi(r_1) |^N_0 \rangle\} \end{aligned} \quad (9)$$

Dela emerge uma interpretação simples para G_1 . Quando $t'_1 < t_1$, $G_1(1;1')$ é a amplitude de probabilidade de que uma partícula extra, criada no instante t'_1 , com

coordenadas r_1' seja encontrada no instante t_1 com coordenadas r_1 , ou seja, $G_1(1;1')$ descreve a propagação de uma partícula extra no campo do estado fundamental de um sistema de N partículas; portanto, $G_1(1;1')$ é chamada também de propagador real ou renormalizado de uma partícula. Quando $t_1 < t_1'$, $G_1(1;1')$ representa, equivalentemente, a propagação de um buraco.

A função de Green de uma partícula se relaciona com a matriz densidade $\rho(r_1 r_1')$ pela fórmula:

$$\rho(r_1 r_1') = -i \lim_{t_1' \rightarrow t_1^+} G_1(1;1') = -i G_1(1,1'^+)$$

e, à densidade $\rho(r)$, por:

$$\begin{aligned} \rho(r_1) &= -i \lim_{t_1' \rightarrow t_1^+} G_1(r_1 t_1, r_1 t_1') \\ &= -i G_1(1;1'^+) \end{aligned} \quad (10)$$

A matriz densidade pode ser usada para o cálculo da energia do estado fundamental e do valor médio de qualquer operador de uma partícula no estado fundamental².

Usando a relação de completeza e tomando a transformada de Fourier no tempo relativo (pois G_1 depende de $r_1 = t_1 - t_1'$ apenas):

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau G(\tau) e^{i\omega\tau}$$

obtemos uma representação espectral para G_1 :

$$G_1(r, r'; \omega) =$$

(11)

$$= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\sum_n \frac{f_n(r) f_n^*(r')}{\omega - (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta} + \sum_m \frac{g_m(r) g_m^*(r')}{\omega - (E_0^N - E_m^{N-1}) - i\eta} \right]$$

onde $f_n(1)$ e $g_m(1)$ são os orbitais ou amplitudes de Feynman-Dyson²:

$$f_n(1) = \langle {}^N_0 | \psi(1) | {}^{N+1}_n \rangle$$

$$f_n(1) = \langle {}^N_0 | \psi(r_1) | {}^{N+1}_n \rangle \exp[-i(E_n^{N+1} - E_0^N) t_1]$$

$$f_n(1) = f_n(r_1) \exp[-i(E_n^{N+1} - E_0^N) t_1] \quad (12)$$

$$g_m(1) = \langle {}^{N-1}_m | \psi(1) | {}^N_0 \rangle$$

$$g_m(1) = \langle {}^{N-1}_m | \psi(r_1) | {}^N_0 \rangle \exp[i(E_m^{N-1} - E_0^N) t_1]$$

$$g_m(1) = g_m(r_1) \exp[i(E_m^{N-1} - E_0^N) t_1]$$

e $|_{n}^{N+1}\rangle$ refere-se a um estado arbitrário do sistema de $N+1$ partículas. A eq. (11) mostra claramente que as energias de ligação e ionização do elétron aos vários estados do sistema de $N+1$ e $N-1$ elétrons são os polos, e os orbitais de Dyson são os resíduos de $G_1(r, r'; \omega)$.

A função de Green de uma partícula fornece, além dessas, outras informações: orbitais naturais, energia de correlação do alvo², e a matriz S para o espalhamento elástico, como veremos adiante (A-4). G_1 não fornece, entretanto, informação para o espalhamento inelástico, nem tampouco sobre correlação de pares.

Voltaremos, porém, a atenção para G_2 , a função de Green de duas partículas:

$$G_2(1, 2; 1', 2') = \quad (13)$$

$$= (-i)^2 \langle_0^N | T(\psi(1)\psi(2)\psi^\dagger(2')\psi^\dagger(1')) |_0^N \rangle$$

Nela aparecem quatro coordenadas temporais, e cada específica ordenação cronológica contém diferente informação. Considerando as possíveis combinações dessas coordenadas tomadas duas a duas, vemos facilmente que podemos agrupar os operadores de campo em pares do tipo: $\psi^\dagger\psi$, $\psi\psi^\dagger$, $\psi\psi$ e $\psi^\dagger\psi^\dagger$, isto é, G_2 pode ser separado da seguinte forma:

$$G_2 = G_2^{pb} + G_2^{pp} + G_2^{bb} \quad \text{onde } G_2^{pb} \text{ vale:}$$

$$G_2^{pb}(1,2;1',2') = (i)^2 \langle_0^N | T[\psi(1)\psi^\dagger(1')] T[\psi(2)\psi^\dagger(2')] |_0^N \rangle$$

se $t_1', t_1 > t_2', t_2$ caso I, e vale:

$$= (i)^2 \langle_0^N | T[\psi(2)\psi^\dagger(2')] T[\psi(1)\psi^\dagger(1')] |_0^N \rangle$$

se $t_2', t_2 > t_1', t_1$ caso II.

$$G_2^{bb}(1,2;1',2') =$$

$$= (i)^2 \langle_0^N | T[\psi^\dagger(2')\psi^\dagger(1')] T[\psi(1)\psi(2)] |_0^N \rangle$$

se $t_1', t_2' > t_1, t_2$ caso III.

$$G_2^{pp}(1,2;1',2') =$$

$$= (i)^2 \langle_0^N | T[\psi(1)\psi(2)] T[\psi^\dagger(2')\psi^\dagger(1')] |_0^N \rangle$$

se $t_1, t_2 > t_1', t_2'$ caso IV.

Aqui os índices p e b referem-se a partícula e buraco, respectivamente. Cada parte de G_2 pode, então, com o uso da relação de completeza, ser escrito em termos de amplitudes x_{11} de duas partículas, como segue.

Casos I e II: apenas estados intermediários de N partículas devem ser introduzidos:

$$G_2^{pb}(1,2;1',2') = -\theta(\tau - \frac{1}{2}|\tau_1| - \frac{1}{2}|\tau_2|) \sum_n \tilde{\chi}_n^{pb}(1,1') \chi_n^{pb}(2,2') - \\ - \theta(-\tau - \frac{1}{2}|\tau_1| - \frac{1}{2}|\tau_2|) \sum_n \tilde{\chi}_n^{pb}(2,2') \chi_n^{pb}(1,1')$$

onde $\tau = (1/2)(t_1 + t_1') - (1/2)(t_2 + t_2')$; $\tau_i = t_i - t_i'$; $i = 1, 2$ e onde χ_n^{pb} são as amplitudes de par buraco-partícula, ou amplitudes de Bethe-Salpeter, definidas por:

$$\chi_n^{pb}(1,1') = \langle N_0 | T[\psi(1)\psi^\dagger(1')] | N_n \rangle \quad (14)$$

$$\tilde{\chi}_n^{pb}(1,1') = \langle N_n | T[\psi(1)\psi^\dagger(1')] | N_0 \rangle = \chi_n^{pb*}(1',1)$$

Casos III e IV: estados intermediários de N-2 e N+2, respectivamente, devem ser introduzidos, donde:

$$G_2^{bb}(1,2;1',2') = -\sum_n \chi_n^{bb*}(1',2') \chi_n^{bb}(1,2)$$

$$G_2^{pp}(1,2;1',2') = -\sum_n \chi_n^{pp*}(1,2) \chi_n^{pp}(1',2')$$

As amplitudes de par pp e bb são definidas como:

$$x_n^{pp}(1,2) = \langle n^{N+2} | T[\psi^\dagger(2')\psi^\dagger(1')] | 0^N \rangle \quad (15)$$

$$x_n^{bb}(1,2) = \langle n^{N-2} | T[\psi(1)\psi(2)] | 0^N \rangle$$

As amplitudes de par pp e bb serão objeto de atenção na parte C deste trabalho, onde uma aproximação analítica é proposta para a solução da equação de Bethe-Goldstone para G_2^{bb} . G_1 e G_2^{pb} (ou equivalentemente $G_1 e x_n^{pb}$) fornecem todas as informações concernentes ao espalhamento elástico e inelástico de elétrons por átomos, como veremos logo mais (secções A-3 e A-4).

Precisamos, portanto, buscar as equações para as funções de Green G_1 e G_2 .

Para obter uma equação de movimento para a função de Green de uma partícula, precisamos derivar $G_1(1,1')$ em relação a t_1 ; para tanto, lembramos que $\psi(i)$ é um operador de Heisenberg e satisfaz a eq.(2).

$$i \frac{\partial \psi}{\partial t}(r,t) = [\psi(r,t), H]$$

Escrevendo H em segunda quantização na representação de Heisenberg (eq.(4)), obtém-se, com a ajuda das relações de comutação (eq.(1)), a equação de movimento para os operadores de campo $\psi(i)$:

$$(i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1) \psi(1) = \int d^2V(1-2) \psi^\dagger(2) \psi(1)$$

onde $h_1 = (p_1^2/2m) - (Z/r_1)$

e $V(1-2) = V(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \delta(t_1 - t_2)$

Derivando, então, $G_1(1,1')$ em relação a t_1 ,
obtem-se, após alguma manipulação:

$$(i \frac{\partial}{\partial t_1} - h_1) G_1(1,1') + i \int d2 V(1-2) G_2(1,2;1',2^+) = \delta(1-1') \quad (16)$$

onde 2^+ significa que $t_2^+ = t_2 + \delta$, sendo δ um infinitesimal positivo.

A equação para G_1 é, então, dada em termos de G_2 . De modo análogo, derivando-se G_2 em relação a t_1 , obtém-se a equação de movimento para G_2 , que depende de G_1 e G_3 .

A equação para G_1 é então a primeira de uma série de equações acopladas relacionando G_N com G_{N-1} e G_{N+1} (as demais equações são obtidas de modo análogo, derivando G_N com relação a t_1). Esta hierarquia de equações acopladas é a "versão" da equação de Schroedinger na teoria de função de Green. Nesta forma, estas equações têm a mesma estrutura matemática que a equação de Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon, para mecânica estatística. A solução exata equivale a resolver exatamente a equação de Schroedinger para um sistema de N partículas.

Na prática, é necessário cortar a hierarquia em algum ponto, o que exige que se tenha alguma compreensão

ou ao menos intuição sobre o efeito de tal corte. MARTIN e SCHWINGER¹ recolocaram o problema de forma igualmente exata porém muito mais conveniente para a compreensão física de aproximações que venham a ser feitas, usando a técnica da diferenciação funcional com respeito a um pequeno e arbitrário potencial externo dependente do tempo. Não há necessidade de especificar a forma do potencial porque depois que todas as derivadas são feitas, o potencial é colocado igual a zero.

A equação fundamental derivada por MARTIN e SCHWINGER^{1,2} é:

$$\left. \frac{\delta G_1(1,1';U)}{\delta U(2',2)} \right|_{U=0} = -G_2(1,2;1',2') + G_1(1,1')G_1(2,2')$$

e para o caso de um potencial local:

$$\left. \frac{\delta G_1(1,1';U)}{\delta U(2^+,2)} \right|_{U=0} = -G_2(1,2;1',2^+) + G_1(1,1')G_1(2,2^+) \quad (17)$$

onde U é o potencial externo, $U(2,2') = U(r_2^1 t_2^1, r_2^2 t_2^2) \theta(t_2^1 - t_2^2)$ e $G_1(1,1';U)$ é a função de Green de uma partícula na presença do potencial externo U .

Usando esta equação para eliminar G_2 em favor de G_1 e sua derivada em relação ao potencial externo U , a equação de movimento para G_1 (eq. (16)), torna-se:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) \right] G_1(1, 1') + i \int d^2 V(1-2) \left[G_1(2, 2^+) - \frac{\partial}{\partial U(2)} \right] G_1(1, 1') =$$

$$= \delta(1 - 1') \quad (18)$$

Esta equação é formalmente idêntica à conhecida equação de Dyson em sua forma diferencial:

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1) \right] G_1(1, 1') - \int d^2 \Sigma(1, 2) G_1(2, 1') =$$

$$= \delta(1 - 1') \quad (19)$$

onde $\Sigma(1, 1')$ depende de G_1 autoconsistentemente e é chamada auto-energia irreduzível. BELL e SQUIRES⁷ em conhecido artigo publicado em 1959, mostraram, matematicamente, a identidade entre o operador auto-energia Σ e o potencial óptico efetivo da teoria de espalhamento. A comparação da eq.(19) com a eq.(18) fornece uma relação exata entre Σ e $\left. \frac{\delta \Sigma}{\delta U} \right|_{U=0}$ como segue^{2, 8}:

$$\Sigma(1, 1') = -i \delta(1-1') \int d^2 V(1-2) G_1(2, 2^+) +$$

$$+ i V(1-1') G_1(1, 1'^+) + i \int d^2 d^3 V(1-2) G_1(1, 3) \frac{\delta \Sigma(3, 1')}{\delta U(2)} \quad (20)$$

Assim, $\frac{\delta \Sigma}{\delta U}$ precisa ser conhecido para se ter Σ e G_1 . Naturalmente, então, a equação acima pode ser usada para gerar uma série infinita para Σ , como mostrou

BAYM e KADANOFF³. Ela constitui a primeira equação de uma hierarquia de equações² que, para uma dada G_1 , relacionam Σ a $\frac{\delta \Sigma}{\delta U}$, $\frac{\delta \Sigma}{\delta U}$ a segundas derivadas de Σ , etc. Esta é a hierarquia de equações acopladas proposta por MARTIN e SCHWINGER¹.

Outra forma da teoria pode ser conseguida com a introdução da função resposta linear generalizada, ou exata, definida por:

$$R(12, 1'2') = \left. \frac{\delta G_1(1, 1'; U)}{\delta U(2', 2)} \right|_{U=0} \quad (21)$$

A função resposta linear usual é um caso particular de (21):

$$R(12, 1'^+ 2'^+) = \left. \frac{\delta G_1(1, 1'^+; U)}{\delta U(2'^+, 2)} \right|_{U=0} = i \frac{\delta \rho(1, 1'^+)}{\delta U(2)} \quad (22)$$

que é o termo linear da expansão da matriz densidade num potencial local.

Recordando a relação de Schwinger (eq. (17)), verificamos que:

$$R(12, 1'2') = -G_2(1, 2; 1', 2') + G_1(1, 1') G_1(2, 2') \quad (23)$$

Uma equação para a função resposta linear (ou equivalente para G_2) que ressalta o potencial óptico, foi dada por BAYM e KADANOFF^{15,16,17} em 1961, e é conhecida por equação de Bethe-Salpeter:

$$R(12,1'2') = G_1(1,2')G_1(2,1') + \quad (24)$$

$$+ \int d3d3', d4d4', G_1(1,3)G_1(3',1')E(34,3'4')R(4'2,42')$$

onde

$$E(12,34) = \frac{\delta \Sigma(1,3)}{\delta G_1(4,2)} \quad (25)$$

é o potencial óptico efetivo de buraco-partícula. O conhecimento de $\delta \Sigma / \delta G_1$ requer o conhecimento de G_3 ou de derivadas de ordem mais alta de Σ . Assim como a equação de Dyson para G_1 requer o conhecimento de um potencial óptico efetivo Σ , a equação de Bethe-Salpeter para G_2 ou R requer o conhecimento do potencial efetivo E , e outra hierarquia de equações pode ser construída.

Como veremos na secção A-4, para fins de estudo de problemas de espalhamento inelástico elétron-átomo (molécula), apenas a parte G_2^{pb} de G_2 precisa ser considerada, e convém lembrar aqui que as amplitudes de buraco e partículas χ_n^{pb} e $\tilde{\chi}_n^{pb}$ se relacionam a $R(12,1'2')$ da mesma forma que se relacionam a $G_2(1,2;1',2')$ como é óbvio da eq. (23).

Uma equação para χ_n^{pb} segue da equação de Bethe-Salpeter (eq. (24)) para a resposta linear, que será usada adiante na obtenção da fórmula para a matriz S para o espalhamento inelástico em termos de potencial óptico Ξ .

APROXIMAÇÃO AO POTENCIAL ÓPTICO

SCHNEIDER et al⁸ propuseram, como primeira aproximação ao potencial óptico, colocar no lado direito da fórmula (20) um potencial Σ da forma de um potencial Har-tree-Fock:

$$\begin{aligned} \Sigma_{HF}(1,1';U) = & -i\delta(1-1')\int d2V(1-2)G_{HF}(2,2^+;U) + \\ & + iV(1-1')G_{HF}(1,1';U) \end{aligned} \quad (26)$$

O potencial óptico fica, então, dado pela forma aproximada Σ_A :

$$\begin{aligned} \Sigma_A(1,1') = & -i\delta(1-1')\int d2V(1-2)G_A(2,2^+) + \\ & + iV(1-1')G_A(1,1'^+) - \\ & - i\int d2d3V(1-2)R^{RPA}(32,3^+2^+)V(3-1')G_A(1,1') + \\ & + i\int d2d3V(1-2)R^{RPA}(32,1'^+2^+)V(3-1')G_A(1,3) = \end{aligned}$$

$$\Sigma_A(1,1') = \Sigma_{HF}(1,1') + \Sigma^{\text{dir. pol}}(1,1') + \Sigma^{\text{exch. pol}}(1,1') \quad (27)$$

onde a função resposta linear R^{RPA} é introduzida pela definição:

$$R^{\text{RPA}}(12,1'^+2^+) = i \left. \frac{\delta G_{HF}(1,1'^+;U)}{\delta U(2)} \right|_{U=0} \quad (28)$$

Esta é uma aproximação à função resposta linear correspondente exata, definida como (eq. (22)):

$$R(12,1'^+2^+) = i \left. \frac{\delta G_1(1,1'^+)}{\delta U(2)} \right|_{U=0} \quad (29)$$

Para o cálculo da resposta linear na RPA, busca-se a equação de Bethe-Salpeter com o potencial óptico $\bar{E}$ substituído por $\bar{E}^{\text{RPA}} = \delta \Sigma_{HF} / \delta G_1$ e G_{HF} em lugar de G_1 . Chega-se à equação⁸:

$$\begin{aligned} R^{\text{RPA}}(12,1'^+2^+) &= G_{HF}(1,2)G_{HF}(2,1'^+) + \\ &+ i/d3d4G_{HF}(1,3)G_{HF}(3,1'^+)V(3-4)R^{\text{RPA}}(42,4^+2^+) + \\ &+ i/d3d4G_{HF}(1,3)G_{HF}(4,1'^+)V(3-4)R^{\text{RPA}}(32,4^+2^+) \quad (30) \end{aligned}$$

que é equivalente^{8,10,19} às equações Hartree-Fock dependentes do tempo (RPA). Sabe-se que a RPA dá excelentes resultados para propriedades de resposta linear do sistema^{10,11}.

A equação de Dyson para G_1 junto com as eqs. (27) e (30) formam um conjunto suficiente de equações para montar um esquema de cálculo de Σ , R e G_1 .

FÓRMULA RPA PARA O ESPALHAMENTO INELÁSTICOELÉTRON-ÁTOMO

O espalhamento no formalismo da função de Green, foi primeiramente abordado por BELL e SQUIRES⁷ em 1959 e NAMIKI¹⁸ em 1960. Para o caso elástico os cálculos ficam formalmente mais simples usando o método no qual o de desacoplamento adiabático é aplicado aos operadores².

Seja $\psi(r,t)$ o operador de campo para o elétron e $|\psi_0^N\rangle$ o estado fundamental do alvo atômico. Pode ser mostrado que, quando $t \rightarrow \pm\infty$ com desacoplamento adiabático si multâneo da interação elétron-átomo, o operador de campo do elétron converge para uma forma assintótica que obedece a equação de movimento de uma partícula livre (ROMAN⁶², 1965). Portanto:

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} \psi(r,t) = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} \psi^{\text{in}}(r,t) = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} \psi^{\text{livre}}(r,t) \quad (31)$$

onde $\psi^{\text{in}}(r,t)$ e $\psi^{\text{out}}(r,t)$ é a forma assintótica do operador de campo no passado e futuro distantes. É preciso ressaltar que o desacoplamento adiabático se refere apenas à interação elétron-átomo. $\psi^{\text{in}}(r,t)$ e $\psi^{\text{out}}(r,t)$, podem ser expandidos em termos de ondas planas $\phi_{\vec{k}}(r,t)$ que se propagam com momento $\vec{k}$:

$$\psi_{out}^{in}(rt) = \sum_k a_k^{out} \phi_k(rt) \quad (32)$$

onde k representa o momento e o spin do elétron.

Isto define a_k^{out} . A função de onda do espalhamento correspondente a um elétron incidente (espalhado) de momento $\vec{k}$ pode ser escrita como

$$|\psi_{0k}^{\pm}\rangle = a_k^{\dagger out} |\psi_0^N\rangle \quad (33)$$

e então, das eqs. (31) e (32), temos que:

$$a_k^{\dagger out} = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} a_k^{\dagger}(t) \quad (34)$$

onde $a_k(t)$ é o coeficiente da expansão do operador de campo de um conjunto de funções de um elétron, eq. (6).

As funções do espalhamento $|\psi_{0k}^{\pm}\rangle$ são, portanto, aquelas funções que, frente a um acoplamento (desacoplamento) adiabático, são associadas ao estado em que um elétron livre aproximando-se (afastando-se) do alvo é criado no campo do estado fundamental do referido alvo. Estas funções $|\psi_{0k}^{\pm}\rangle$ satisfazem a equação de Lipman-Schwinger para o espalhamento elétron-átomo^{7,18}.

Consideremos agora o espalhamento inelástico com o alvo no estado inicial ψ_0 e estado final ψ_n , momento $\vec{p}$ do elétron incidente e $\vec{q}$ do elétron espalhado.

Estendendo, de forma análoga, o conceito de $|\psi_{0k}^{\pm}\rangle$ eq. (33) para:

$$|\psi_{nk}^{\pm}\rangle = a_k^{\dagger \text{out}} |\psi_n^N\rangle \quad (35)$$

onde $|\psi_n^N\rangle$ é o n-ésimo estado excitado do alvo, e usando $\underline{p}$ e $\underline{q}$ para representar abreviadamente, o momento e o spin de elétrons incidente e espalhado, respectivamente, podemos escrever o elemento de matriz S para o processo de espalhamento inelástico:

$$S_{nq,op} = \langle \psi_{nq}^{(-)N+1} | \psi_{op}^{(+)N+1} \rangle \quad (36)$$

$$S_{nq,op} = \langle \psi_n^N | a_q^{\text{out}} a_p^{\dagger \text{in}} | \psi_{op}^{N+1} \rangle$$

$$S_{nq,op} = \lim_{\substack{t' \rightarrow +\infty \\ t \rightarrow -\infty}} \langle \psi_n^N | a_q(t') a_p^{\dagger}(t) | \psi_0^N \rangle$$

mas, da eq. (6), tiramos que:

$$a_q(t) = \int dr \phi_q^*(rt) \psi(rt)$$

Então, a matriz S pode ser colocada na forma:

$$S_{nq,op} = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t' \rightarrow -\infty}} \int dr dr' \langle \psi_n^N | T[\psi(rt) \psi^\dagger(r't')] | \psi_0^N \rangle \phi_p(r't') \phi_q^*(rt)$$

$$S_{nq,op} = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t' \rightarrow -\infty}} \int dr dr' \tilde{\chi}_n^{pb}(rt, r't') \phi_p(r't') \phi_q^*(rt) \quad (37)$$

A amplitude de Bethe-Salpeter $\tilde{\chi}_n^{pb}(1,1')$ é, então, necessária ao cálculo do espalhamento inelástico. A expressão da matriz S para o espalhamento inelástico é semelhante àquela para o espalhamento elástico:

$$S_{q,p} = \langle \psi_q^{(-)} | \psi_p^{(+)} \rangle = \langle \psi_0 | a_q^{out} a_p^{\dagger in} | \psi_0 \rangle$$

$$S_{q,p} = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t' \rightarrow -\infty}} \int dr dr' \phi_q^*(r't') G_1(r't', rt) \phi_p(rt) \quad (38)$$

exceto, como se observa, no primeiro caso aparece a amplitude de $\tilde{\chi}_n$, uma "função de Green não diagonal". (Deixo de escrever os índices pb, ficando eles subentendidos sempre que se tratar do problema de espalhamento elétron-átomo). Para calcular os limites na eq. (37), usamos a equação de Bethe-Salpeter para a amplitude de partícula-buraco, que segue da eq. (25)¹⁶ de Bethe-Salpeter:

$$\tilde{\chi}_n(1,1') = \int d2 d2' d3 d3' G_1(1,2') G_1(2,1') E(2'3',23) \tilde{\chi}_n(3,3') \quad (39)$$

onde E é o potencial efetivo de duas partículas:

$$E(12,1'2') = \frac{\delta \Sigma(1,1')}{\delta G(2',2)} \quad (40)$$

Obtemos, para a matriz S , a seguinte fórmula:

$$S_{nq,op} = (1/i)^2 \int d1 d2 d3 d4 f_q^{(-)}(1) f_p^{(+)}(2) E(14,23) \tilde{\chi}_n(3,4) \quad (41)$$

onde se usou a identidade:

$$(1/i) f_p^{(+)}(1) = \lim_{t \rightarrow -\infty} \int G(r_1 t_1, rt) \phi_p(rt) dr$$

$f_p^{(+)}(1)$ é uma amplitude de Feymann-Dyon dependente do tempo, com condição de contorno de onda espalhada.

Em termos de um potencial de transição definido por:

$$V_n(1,2) = (1/i) \int d3 d4 E(14,23) \tilde{\chi}_n(3,4) \quad (42)$$

a matriz S pode ser reescrita como:

$$S_{nq,op} = (1/i) \int d1 d2 f_q^{(-)} * (1) f_p^{(+)} (2) V_n(1,2) \quad (43)$$

Esta fórmula enfatiza a estrutura da matriz S.

Seu cálculo envolve duas partes distintas: primeiro, o cálculo das amplitudes de Feymann-Dyson, o que equivale essencialmente à solução do espalhamento elástico correspondente; segundo, o cálculo do potencial de transição, que envolve apenas o estado fundamental e o estado excitado n do alvo.

Na aproximação citada no item anterior, (RPA), $\delta\Sigma$ é substituído por $\delta\Sigma_{HP}$, e usando (26) e (40), obtém-se:

$$\begin{aligned} \Xi^{RPA}(34,3'4') &= i\delta(3-4')\delta(3'-4)V(3-3') - \\ &- i\delta(3-3')\delta(4-4')V(3-4) \end{aligned} \quad (44)$$

$$\begin{aligned} V_n^{RPA}(1,1') &= -\delta(1-1') \int d3 V(1-3) \tilde{\chi}_n^{RPA}(3,3^+) + \\ &+ V(1-1') \tilde{\chi}_n^{RPA}(1,1'^+) \end{aligned} \quad (45)$$

Este potencial de transição é análogo ao potencial $\Sigma_{\text{HF}}|_{U=0}$ (ver eq.(26)), portanto, a RPA introduz nas fórmulas para o espalhamento inelástico, os efeitos de um potencial estático e de um potencial de troca, mas nenhuma polarização.

Pode ser mostrado que Ξ^{RPA} é o termo de primeira ordem na expansão de Ξ como função de G_1 na teoria de perturbação²; por isso esta teoria é usualmente conhecida como teoria de muitos corpos em primeira ordem (FOMBT: First Order Many Body Theory).

Para fins práticos, a dependência temporal da matriz S (eq.(43)) com o potencial de transição V_n^{RPA} substituído da eq. (45) deve ser explicitada, e através de uma transformação de Fourier, convertida numa dependência em energia:

$$S_{nq,op}^{\text{RPA}} = -2\pi i \delta(\epsilon_{\vec{p}} - \epsilon_{\vec{q}} - \epsilon_n) \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_q^{(-)*\text{HF}}(\vec{r}_1) V_n^{\text{RPA}}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_2) \quad (46-a)$$

onde:

$$V_n^{\text{RPA}}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) \int dy \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{y}|} \tilde{\chi}_n^{\text{RPA}}(y, y) - \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_n^{\text{RPA}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (46-b)$$

Esta fórmula foi empregada por THOMAS et al¹³ para obtenção das secções de choque diferencial e integral, para as excitações por impacto de elétrons do átomo de Hélio aos estados 2^1S , 2^1P , 2^3S , 2^3P , com bons resultados.

Ele resolveu o sistema de equações RPA para obter a matriz densidade de transição $\chi_n^{RPA}(r_1 r_2)$ e usou os orbitais HF no contínuo, com condições de contorno de onda incidente e espalhada para $f_{\vec{p}}^{(+)}$ e $f_{\vec{q}}^{(-)}$.

Seus resultados para a transição 2^1P (opticamente permitida) foram excelentes; para a transição 2^1S o resultado foi ainda muito bom; porém, para as excitações dos tripletes 2^3P e 2^3S a teoria reproduz razoavelmente apenas o aspecto qualitativo das curvas de secção de choque, sendo, em geral, maior por um fator de ~ 2 que os resultados experimentais. Um esquema de aproximação em 2^a ordem para o espalhamento inelástico, foi proposto por CSANAK et al¹⁴ que introduz efeitos de polarização no potencial de transição, não tendo sido ainda publicado nenhum cálculo nele baseado.

B-1

INTRODUÇÃO

ASPECTOS GERAIS DA EXCITAÇÃO DE ÁTOMOS DE HÉLIO

POR IMPACTO ELETRÔNICO

JUSTIFICAÇÃO E OBJETIVOS DO TRABALHO

B-1.1. Importância dos processos de colisão elétron-átomo

A excitação de átomos por impacto eletrônico é um processo de espalhamento mecânico quântico fundamental, de grande interesse na compreensão de processos atômicos em vários ramos da Física. A excitação por impacto de elétrons é apenas uma pequena fração da totalidade dos fenômenos que ocorrem, por exemplo, em gases ionizados e que governam a física de plasma e de muitos processos astrofísicos. Porém, no estado de equilíbrio de tais processos, colisões atômicas têm papel decisivo. Somente uma completa investigação dos processos de excitação eletrônico será, no fim, de utilidade em outros ramos da física.

De fato, a importância dos processos de colisão com elétrons em astrofísica e física solar é que deu a motivação para o trabalho teórico inicial no espalhamento de elétrons por átomos.

O espalhamento é, usualmente, caracterizado por uma grandeza chamada "secção de choque diferencial" (DCS: differential cross section), que é definida como o

número de partículas espalhadas na direção (θ, ϕ) por unidade de ângulo sólido e por unidade de fluxo incidente relativa a um alvo*.

Um esquema dos elementos básicos de uma experiência de espalhamento é mostrada na Figura 1. O papel do colimador é estreitar a feixe incidente de partículas, de modo que o detector receba apenas as partículas espalhadas. O detector está colocado ao longo de um raio especificado pelos ângulos (θ, ϕ) e subtende um ângulo sólido $d\Omega = dA/r^2$, onde dA é a área da abertura do detector normal ao raio e r é a distância do detector ao alvo, conforme mostra a Figura 2.

Seja dN número de partículas contadas por unidade de tempo no ângulo sólido $d\Omega$ centrado na direção (θ, ϕ) , dN será dado por:

$$dN = J_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega$$

onde J_i é a densidade de fluxo de partículas incidentes, $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$, e $\sigma(\theta, \phi)$ é a secção de choque diferencial para o processo de espalhamento que está sendo estudado*.

* A DCS é representada por $\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega}$ por alguns autores (DAVIDOV²⁰, BRAUSDEN⁵⁴) e por $\sigma(\theta, \phi)$ por outros (RODBERG e THALER⁵⁵). JOACHAIN⁶³ usa indiferentemente ambas as notações. Ângulos polares (θ, ϕ) são comumente usados, embora outras coordenadas possam ser usadas.

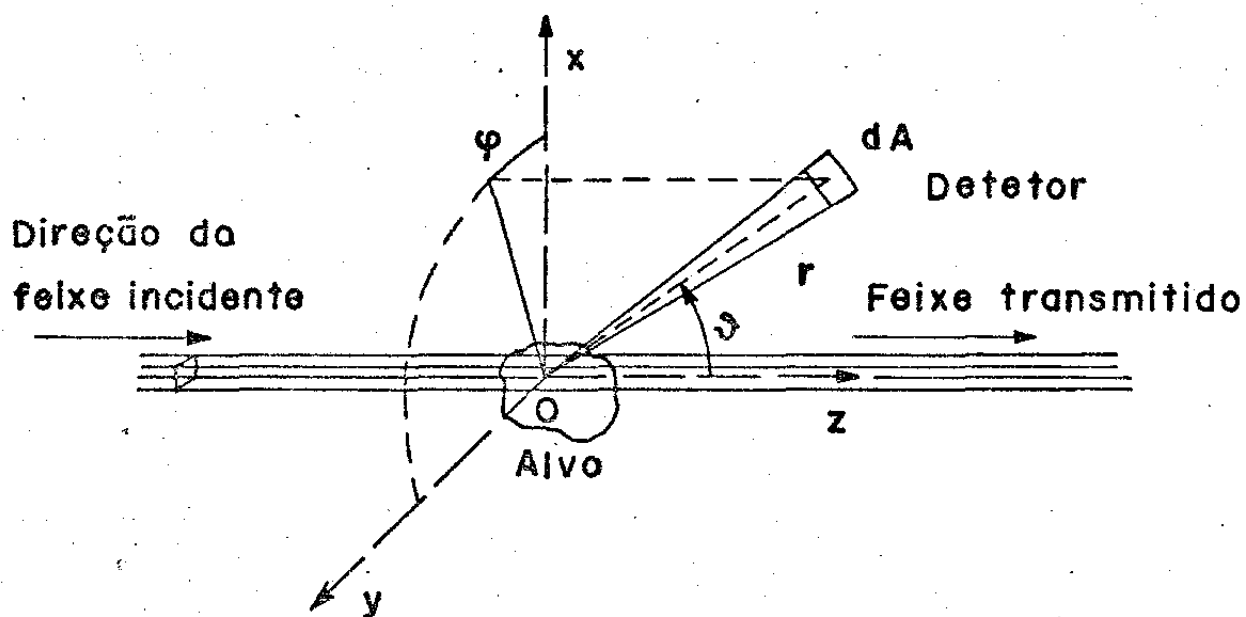


FIGURA 1.

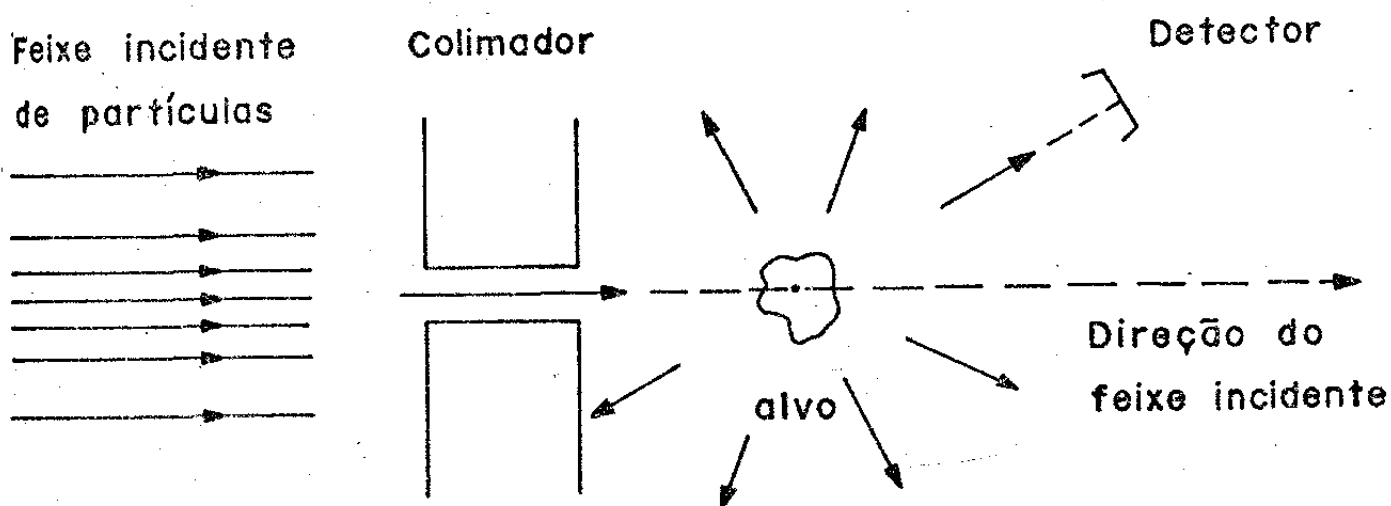


FIGURA 2.

Por segundo, $J_r r^2 d\Omega$ partículas passam pelo elemento de área $dA = r^2 d\Omega$, onde J_r é a densidade de fluxo radial de partículas espalhadas. Então:

$$dN = J_r r^2 d\Omega$$

e a secção de choque diferencial fica definida por:

$$\sigma(\theta, \phi) = J_r r^2 / J_i \quad (47)$$

A secção de choque total, ou secção de choque integral Q , é obtida integrando a DCS sobre todos os ângulos de espalhamento:

$$Q = \iint \sigma(\theta, \phi) d\Omega \quad (48)$$

A secção de choque integral Q tem unidade de área, e em física atômica, onde os centros espalhadores têm dimensão linear da ordem de $1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$, usualmente o "raio da primeira órbita de Bohr" do átomo de hidrogênio a_0 é usado como unidade de comprimento ($a_0 = 5,29 \times 10^{-9}\text{cm}$). Usando esta unidade atômica de comprimento, as secções de choque são expressas em unidades de $a_0^2 = 2,80 \times 10^{-17}\text{cm}^2$ (as DCS, em unidades de $a_0^2 \text{sr}^{-1}$).

Convém notar que em muitas aplicações, interessam as secções de choque diferenciais, e não integrais.

Isto ocorre, por exemplo, quando o movimento e a distribuição de elétrons num gás é que é importante, e a anisotropia dos processos de espalhamento têm um efeito considerável na distribuição dos elétrons. Assim, para que uma teoria de espalhamento de elétrons seja útil, ela deve ser capaz de produzir secções de choque integrais e diferenciais confiáveis.

Por outro lado, as técnicas experimentais para investigação dos processos de colisão elétron-átomo desenvolveram-se muito na última década, permitindo o estudo detalhado, em profundidade, de tais processos. Assim, por exemplo, os observáveis nas experiências de coincidência elétron-fóton, se relacionam com os parâmetros de colisão-amplitudes de espalhamento e suas fases relativas - ou parâmetros de alinhamento e orientação do alvo (ver secção B-1.4).

B-1.2. Aspectos teóricos

Em 1971, o artigo de MACEK e JAECKS³³ chamou a atenção para o fato de que os teóricos normalmente calculavam estas quantidades, baseados em determinados modelos teóricos, e então "escondiam" toda a detalhada informação contida nas amplitudes de transição complexas, publicando apenas as secções de choques diferenciais e integrais. Desde então, diversos resultados dos métodos teóricos mais relevantes se juntaram aos resultados experimentais. As com-

parações feitas entre eles, mostraram que apenas as teorias que estão no nível de teorias de ondas distorcidas ou mais sofisticadas, são capazes de produzir resultados aceitáveis na faixa de energias intermediárias. Por energias intermediárias entendemos a região que vai desde energias acima do limiar inelástico até as energias onde os métodos com ondas planas podem ser considerados bons para ângulos pequenos. Mesmo na região de altas energias, porém, teorias como a de Born em primeira ordem, e a de Ochkur-Rudge, falham no caso de secções de choque diferenciais inelásticas para ângulos grandes, e no caso de secções de choque diferenciais elásticas para ângulos pequenos. As aproximações eikonais, que são generalizações da aproximação de GLAUBER⁴⁰ são um pouco melhor, pois podem ser estendidas com confiança para elétron com baixa energia. No entanto, para a excitação do hélio, os métodos eikonais não produzem os profundos mínimos observados⁴¹ na secção de choque diferencial para a excitação 2^1S à 40eV, e nem produzem o aumento observado para ângulos grandes. Além disso, é incapaz de tratar as trocas de elétrons. Consequentemente, embora as aproximações eikonais sejam um avanço em relação às teorias de primeira ordem, elas não servem para produzir as secções de choque de espalhamento de elétrons na região de energias médias.

Dentre as teorias consideradas válidas, vamos citar:

Modelo de ondas distorcidas pela polarização do alvo (DWPO): como o nome diz, este modelo leva em consideração a distorção do alvo pela presença do elétron incidente. Esta distorção a grandes distâncias toma a forma (aproximada) de uma polarização que teria, presumivelmente, um efeito dominante quando o elétron incide com energias baixas. Assim, o elétron incidente nesta aproximação é tratado como uma onda distorcida, interagindo com o potencial estático e o potencial de polarização adiabático⁴³. A maioria dos cálculos para espalhamento inelástico foi feita numa aproximação chamada de troca-adiabática (adiabatic exchange - DWPOI). Para energias altas, este método é bem melhor que os métodos de primeira ordem (ondas planas). Dá, porém, piores resultados que os modelos de onda distorcida que incluem distorção em ambos os canais, inicial e final. Para energias médias, as secções de choque diferenciais, calculadas neste modelo⁴⁴ são comparáveis às aquelas calculadas por outros modelos DW, apenas para ângulos menores que $\sim 40^\circ$.

Modelo do acoplamento forte (CC - close coupling). Neste modelo, a função de onda do sistema elétron incidente e alvo, é expandida num conjunto completo de funções de onda do alvo atômico, que constituem a base mais natural para a expressão das condições de contorno do problema. Este modelo foi aplicado com sucesso na descrição das estruturas ressonantes presentes nas vizinhanças dos limiares inelásticos mais baixos⁴⁴. Porém, acima do limiar de ionização, a aproximação do acoplamento forte, em

virtude do número infinito de canais abertos, ou converge lentamente ou representa de forma inadequada termos fisicamente importantes, como por exemplo a polarização. A inclusão de pseudo-estados pode corrigir estes defeitos, mas provoca o aparecimento de falsas ressonâncias perto dos limites dos pseudo-estados. Estes problemas podem, em princípio, ser resolvidos, e o método ser bom também para energias médias, mas ele torna-se inconveniente por ser extremamente oneroso do ponto-de-vista computacional.

Método das ondas distorcidas (DW). Embora esta aproximação seja conhecida desde 1933, quando MASSEY e MOHR⁴⁵ trataram do problema de espalhamento de elétrons, apenas recentemente ela foi aplicada apropriadamente²⁶ ao espalhamento elétron-átomo. Como a teoria de muitos corpos em primeira ordem FOMBT, este método inclui efeitos de distorção, acoplando apenas os estados inicial e final do alvo; as ondas distorcidas do espalhamento são calculadas sob um potencial que inclui a interação com o núcleo, a interação direta e, às vezes, a interação de troca com os elétrons atômicos. Basicamente, a aproximação DW é equivalente à teoria de muitos corpos em primeira ordem para o espalhamento inelástico; esta última, porém, remove a ambiguidade nas condições de ortogonalidade, que existe na teoria das ondas distorcidas, e que foi enfrentada de forma empírica por MADISON e SHELTON²⁶.

B-1.3. Aspectos experimentais

Do ponto-de-vista experimental, o tipo mais tradicional de experiência de excitação atômica por impacto de elétrons, segue os moldes das primeiras medidas, feitas por volta de 1930. Nestas experiências, um feixe colimado de elétrons monoenergéticos intersepta um alvo tal como um feixe de átomos ou um vapor atômico (Fig.1). Secções de choque totais e diferenciais são então obtidas, usando-se elétrons e átomos inicialmente não polarizados. Nestas condições, todas as quantidades características do processo de excitação que são medidas, tais como intensidade de elétrons ou de fótons espalhados, são cilíndricamente simétricas em torno da direção do feixe incidente de elétrons. Esta situação é ilustrada pela conhecida fórmula que relaciona a secção de choque diferencial DCS $\sigma(E, \theta, \phi)$ com a secção de choque total $Q(E)$ (eq. (48)):

$$Q(E) = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sigma(E, \theta, \phi) \sin\theta d\theta d\phi = 2\pi \int_0^\pi \sigma(E, \theta) \sin\theta d\theta$$

Devido a essa simetria axial, apenas uma média sobre a dependência no ângulo azimutal é obtida, e informação mais detalhada sobre o processo de excitação, como, por exemplo, a probabilidade de excitação e a fase relativa das amplitudes de excitação de cada subnível magnético, é perdida.

A recente técnica de coincidência elétron-fóton, desenvolvida principalmente por KLEINPOPPEN^{31,32} na Universidade de Stirling, tornou possível a medida destes dados. Um arranjo esquemático para uma medida de coincidência elétron-fóton, é mostrada na Figura 3. Neste tipo de experiência os elétrons inelasticamente espalhados, tendo excitado os átomos, são detectados em coincidência retardada com os fótons emitidos no processo de-excitação. O plano de espalhamento selecionado, contém as direções dos elétrons incidente e espalhado, e com respeito a este plano é que é especificada a direção do fóton detectado em coincidência retardada com o elétron espalhado.

Numa experiência de coincidência, para obter a função correlação angular^{31,33} elétron-fóton, o detetor de elétrons é mantido fixo (θ_e fixo), enquanto o ângulo θ_γ de observação do fóton é variado no plano de espalhamento. Já para se estudar a polarização da radiação emitida, os fótons são observados na direção perpendicular ao plano de espalhamento^{32,39}.

Os aspectos teóricos destas experiências já foram suficientemente tratados na literatura³³⁻³⁸. Eles mostram como estudar a coerência do processo de excitação, através da medida da polarização da radiação emitida no processo de de-excitação dos átomos; também, pelo estudo da função correlação angular, fornecem um conjunto de parâmetros que, como veremos adiante, caracterizam completamente o processo de colisão, para cada energia e ângulo de espalhamento.

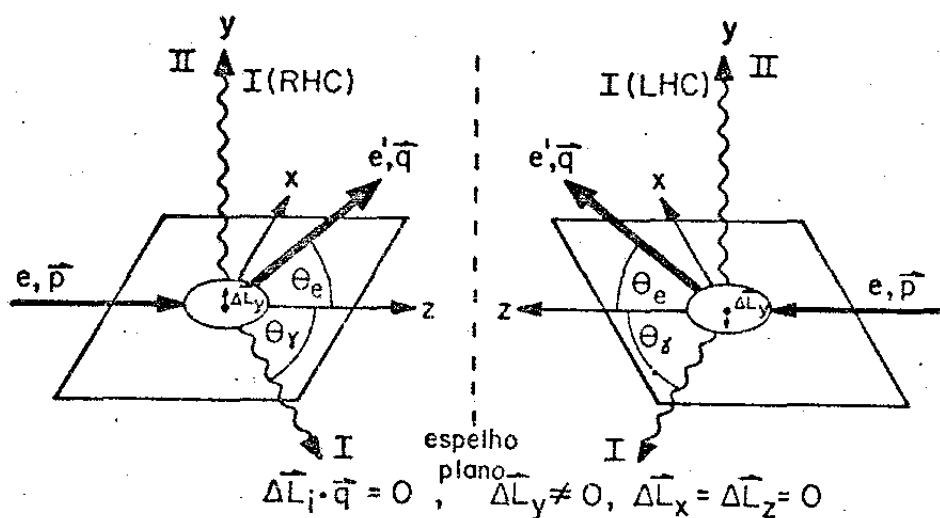


FIGURA 3. Esquema da experiência de elétron-fôton coincidência, incluindo a operação de simetria especular. Posições I e II indicam, respectivamente, detecção do fôton no plano, ou perpendicular ao plano de espalhamento definido pelos vetores $\vec{p}$ e $\vec{q}$. Luz circularmente polarizada direita muda para luz circularmente polarizada esquerda, sob reflexão especular. Invariância da paridade requer que o pseudo-escalar $\Delta \vec{L}_i \cdot \vec{q}$ seja nulo (ΔL_i é a componente do momento angular orbital do átomo no estado excitado).

B-1.4. Os parâmetros de colisão

As transições 1P do átomo de hélio, vem sendo intensamente estudadas experimental^{31,32,39} e teoricamente^{13,44,46,47} nos últimos anos por sua conveniente simplicidade (spin e efeitos spin-orbital são negligenciáveis).

O vetor de estado que representa o estado excitado no processo da colisão $^1S \rightarrow ^1P \rightarrow ^1S$ no átomo de hélio pode ser descrito como a superposição coerente dos três subníveis magnéticos:

$$|\psi(^1P)\rangle = a_0|10\rangle + a_1|11\rangle + a_{-1}|1-1\rangle \quad (49)$$

com a_0 , a_1 e a_{-1} sendo as amplitudes de excitação para os particulares subníveis magnéticos $|LM\rangle$ do estado 1P com $L=1$, $M=0, \pm 1$. Estas amplitudes a_M são função da energia do elétron incidente E_i e do ângulo θ_e do elétron espalhado, medido em relação ao feixe incidente. Simetria especular no processo de espalhamento implica que $a_1 = -a_{-1}$ (ver Fig.3). O vetor de estado ψ pode ser normalizado de modo que as amplitudes podem ser relacionadas às secções de choque diferencial, como segue:

$$|a_1|^2 = \sigma_1 \quad (50)$$

$$|a_0|^2 = \sigma_0$$

$$2|a_1|^2 + |a_0|^2 = \sigma$$

aqui σ é a secção de choque diferencial para a excitação do estado 1P e σ_M é a secção de choque diferencial para a excitação do subnível magnético M. As amplitudes a_0 e a_1 são, em geral, números complexos definidos a menos de uma fase. a_0 é, então, escolhido real e positivo, e a fase relativa entre a_1 e a_0 é definida por $a_1 = |a_1|e^{i\chi}$, com $-\pi < \chi < \pi$.

Os parâmetros $\lambda = \sigma_0/\sigma$ ($0 < \lambda < 1$), χ e σ determinam, portanto, completamente o espalhamento em questão: σ é a medida da probabilidade do elétron ser espalhado nas diferentes direções, e os parâmetros sem dimensão λ e χ descrevem o estado do alvo após a colisão.

Convém ressaltar aqui que a superposição linear eq. (49), só é válida sob a hipótese de o processo de excitação do átomo ser completamente coerente, o que, em verdade, foi demonstrado experimentalmente por STANDAGE e KLEINPOPPEN³² para a excitação do estado 3^1P do átomo de hélio por impacto eletrônico. É sob essa hipótese também, que a expressão analítica da função correlação angular N entre fótons emitidos e elétrons espalhados, é obtida³¹ em função de λ e $\cos \chi$.

$$N = \lambda \sin^2 \theta_Y + (1-\lambda) \cos^2 \theta_Y - 2\{\lambda(1-\lambda)\}^{1/2} \cos \chi \sin \theta_Y \cos \theta_Y$$

(51)

Das recentes medidas de STANDAGE e KLEINPOP-PEN³² o sinal da diferença de fase χ pode ser extraído dos parâmetros de polarização P_1 , P_2 e P_3 , parâmetros de Stokes, que são medidos diretamente. No caso de excitação coerente dos subníveis magnéticos degenerados dos estudos n^1P do He, estes parâmetros são relacionados, de acordo com BLUM e KLEINPOPPEN³⁸ a λ e χ pelas seguintes fórmulas.

$$P_1 = 2\lambda - 1$$

$$P_2 = -[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos \chi \quad (52)$$

$$P_3 = 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \sin \chi$$

Estas quantidades caracterizam completamente o estado mecânico quântico da luz emitida.

B-1.5. Motivação e proposição de trabalho

Nesta parte do presente trabalho, estudamos a excitação do átomo de hélio aos estados 2^1P e 3^1P por impacto de elétrons com energias intermediárias (40-80eV).

Transição 2^1P do He

A teoria de muitos corpos em primeira ordem (FOMBT) para espalhamento inelástico de elétrons por átomos⁹ que resumimos na parte A deste trabalho, já foi aplicada ao cálculo de secções de choque diferenciais e integrais para os níveis $n = 2$ do átomo de hélio²⁷, para energias de 30-80eV, e também para os níveis $n = 3$, para as energias 30 e 40eV⁴⁸. Um cálculo muito semelhante, no modelo de ondas distorcidas (DW) foi feito para os níveis $n = 2$ por MADISON e SHELTON²⁶. Em ambos os cálculos, junto com as secções de choque diferenciais e totais, para algumas energias, foi também obtido o parâmetro λ referente à excitação dos subníveis magnéticos do estado $2^1P_{0,\pm 1}$. Este parâmetro λ , bem como o módulo da fase relativa $|\chi|$ foram obtidos experimentalmente por EMYNIAN et al³¹ em 1974. Um fato intrigante surgiu então: na energia de impacto de 80 eV, o resultado DW de MADISON e SHELTON²⁶ para o parâmetro λ difere bastante dos resultados da FOMBT de THOMAS et al²⁷ e concordam com os resultados experimentais. A única diferença essencial entre os cálculos DW e FOMBT foi que a troca como um efeito de distorção não foi incluída no primeiro. Desde então, outros grupos experimentais realizaram estudos de coincidência para esta transição^{49,50,51} confirmando os resultados de EMYNIAN para ângulos de espalhamento $\theta_e < 40^\circ$; SUTCLIFFE et al⁵¹ inclusive, em 1977, estendendo os resultados para λ de 5° até 155° .

Por outro lado, a fase relativa χ não foi ainda obtida na FOMBT para transição alguma.

Em consequência, neste trabalho nos propomos a reexaminar a FOMBT numericamente em sua aplicação à excitação do estado 2^1P ; para a análise dos méritos de cada modelo, deveremos nos basear no conjunto de parâmetros DCS, λ e χ . Pretendemos, portanto, confirmar e estender os resultados da FOMBT para a excitação 2^1P do átomo de He por impacto com elétrons de 80eV de energia, recalculando a DCS e λ , e calculando a fase relativa χ pela primeira vez.

O cálculo será estendido a outras energias, nas quais os resultados experimentais e de outros modelos teóricos são disponíveis.

Transição 3^1P do He

Resultados experimentais são também disponíveis, a várias energias, para o caso da transição 3^1P . Em particular, para a energia de 80eV, STANDAGE e KLEINPOPPEN³² mediram diretamente os parâmetros de polarização P_1 , P_2 e P_3 e puderam extrair deles o sinal da fase relativa χ . Até então, pelo ajuste da função correlação angular nas experiências de coincidência elétron-fóton, apenas o módulo de χ era obtido para comparação com os resultados teóricos. Por outro lado, nas experiências tradicionais de espalhamento de elétrons, mesmo com o espectro de perda de energia detectado com resolução da ordem de 0,038-0,055eV, como relatado por A. CHUTJIAN e THOMAS⁴⁸ é impossível separar as

transições 1^1S+3^1P , 1^1S+3^1D e 1^1S+3^3D , as duas últimas estão a 0,013 e 0,014eV, respectivamente, da primeira. Então, a DCS $\sigma(3^1P)$ só é conseguida experimentalmente à custa de uma série de procedimentos e artifícios para eliminar a contribuição dos estados $1,^3D$. Isto vem realçar a importância do parâmetro λ na comparação de dados teóricos e experimentais para a transição 3^1P . Pelo lado teórico, foram publicados os parâmetros de colisão λ e $|\chi|$ apenas pelos modelos DWPO⁴⁴ e MET⁴⁷ (multichannel eikonal theory). Estes modelos dão resultados inferiores aos da FOMBT para as DCS, em todos os estados até agora publicados, na região de energias médias. Por tudo isso, julgamos interessante o cálculo na FOMBT dos parâmetros λ , χ e DCS para a transição 3^1P do He, 50-80eV, que fizemos e passamos a relatar.

Descrição das transições $2,3^1P$ do He

Neste trabalho, portanto, nós estudamos a excitação do átomo de hélio aos estados $2,3^1P$ por impacto de elétrons com energias intermediárias (40-80eV). Nesse processo de colisão inelástica, o átomo de hélio está inicialmente em seu estado fundamental $(1S)^2:1S$, com um único subnível magnético; após a excitação, o átomo está em um estado 1P com três subníveis magnéticos. O elétron incidente tem energia $E_i = p^2/2$ em unidades atômicas (1 a.u. = 27.2eV); após a colisão o elétron sai com energia $E_f = q^2/2$ onde $E_i - E_f = \omega_n^{1P}$ é a energia de excitação do átomo, ou seja, a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental do átomo de hélio.

Os estados 2^1P assim produzidos decaem para o estado fundamental com um tempo de vida de $0.58 \pm 0.04 \text{ ns}$ ³¹ emitindo fótons UV de 58.4nm; uma pequena parte deles decae para o estado 2^1S , com emissão de fótons IR de 2058.1nm.

Da mesma forma, os estados 3^1P decaem³⁹ por emissão de fótons de 501.6nm para o estado 2^1S e de fótons de 53.7nm para o estado fundamental.

APLICAÇÃO DA TEORIA DE MUITOS CORPOS EM PRIMEIRA ORDEM,
AO ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS DE HÉLIO,
A ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS

Na parte A deste trabalho, revisamos um conjunto de publicações recentes onde a teoria de muitos corpos de MARTIN e SCHWINGER¹ foi usada para derivar uma teoria adequada ao cálculo de espalhamento inelástico elétron-átomo. Esta teoria em primeira ordem foi chamada RPA (de Randon Phase Approximation) e produziu a seguinte fórmula² para a matriz S:

$$S_{nq,op}^{RPA} = -2\pi i \delta(\epsilon_{\vec{p}} - \epsilon_{\vec{q}} - \omega_n) \times$$

$$\int dx dy f_q^{(-)*HF}(x) V_n^{RPA}(x,y) f_p^{(+)*HF}(y) \quad (46-a)$$

com o potencial de transição dado por:

$$V_n^{RPA}(x,y) = \delta(x-y) \int dy \frac{\tilde{V}_n^{RPA}(y',y')}{|\vec{x} - \vec{y}'|} -$$

$$- \frac{1}{|\vec{x} - \vec{y}|} \tilde{V}_n^{RPA}(x,y) \quad (46-b)$$

onde p e q referem-se aos números quânticos dos elétrons incidente e espalhado, respectivamente com energias ϵ_p^+ e ϵ_q^+ ; r_1, r_2 referem-se às coordenadas de posição $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ e de spin σ_1, σ_2 dos elétrons; os estados fundamental e excitado do alvo, representados pelos índices 0 e n , têm energias ϵ_0 e ϵ_n e $\omega_n = \epsilon_n - \epsilon_0$ é a energia de excitação, absorvida no processo de espalhamento inelástico.

A matriz T é associada à matriz S , pela fórmula:

$$S_{nq,op} = -2\pi i \delta(\epsilon_p^+ - \epsilon_q^+ - \omega_n) T_{nq,op}$$

Então, a matriz T para o espalhamento inelástico em primeira ordem na teoria de muitos corpos, é:

$$\begin{aligned} T_{nq,op}^{RPA} = & \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_1) f_p^{(+)*HF}(r_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_n^{RPA}(r_2 r_2) - \\ & - \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_1) f_p^{(+)*HF}(r_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \chi_n^{RPA}(r_2 r_1) \quad (53) \end{aligned}$$

onde as integrais incluem soma sobre os spins, e $\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$ é a interação coulombiana.

Os elétrons incidente e espalhado são descritos pelas funções $f_p^{(+)}$ e $f_q^{(-)}$, respectivamente.

$f_k^{(\pm)HF}(r)$ são os orbitais contínuos Hartree-Fock do átomo neutro de Hélio em seu estado fundamental, com condições de contorno de onda incidente (+) e espalhada (-). Ainda, na eq. (53), temos $\chi_n^{RPA}(r_2, r_1)$, que é a matriz densidade de transição na aproximação da fase aleatória (RPA).

B-2.1. Forma simplificada da matriz densidade de transição

A matriz densidade de transição pode ser expandida em uma base de amplitudes de uma partícula que na RPA serão orbitais Hartree-Fock:

$$\chi_n^{RPA}(r_1 r_3) = \sum_{\alpha k} \left[\chi_{\alpha k}^n g_{\alpha}^{*HF}(r_1) f_k^{HF}(r_3) + \chi_{k\alpha}^n f_k^{*HF}(r_1) g_{\alpha}^{HF}(r_3) \right] \quad (54)$$

onde k refere-se a orbitais no contínuo, e α a orbitais ocupados no estado fundamental.

Os elementos de matriz de transição $\chi_{\alpha k}^n$ e $\chi_{k\alpha}^n$ são algumas vezes referidos por Y e X na literatura (veja-se THOULESS¹⁷) e satisfazem ao sistema acoplado de equações RPA⁸:

$$\sum_{\beta m} \{ [\langle k\beta | v | \alpha m \rangle - \langle k\beta | v | m\alpha \rangle] \chi_{\beta m}^n + \\ + [\langle km | v | \alpha \beta \rangle - \langle km | v | \beta \alpha \rangle] \chi_{m\beta}^n \} = (\epsilon_{\alpha} - \epsilon_k + \omega_n) \chi_{\alpha k}^n \quad (55-a)$$

$$\sum_{\beta m} \{ [\langle \alpha \beta | v | k m \rangle - \langle \alpha \beta | v | m k \rangle] \tilde{\chi}_{\beta m}^n +$$

(55-b)

$$+ [\langle \alpha m | v | k \beta \rangle - \langle \alpha m | v | \beta k \rangle] \tilde{\chi}_{m \beta}^n \} = (\epsilon_k - \epsilon_\alpha - \omega_n) \tilde{\chi}_{k \alpha}^n$$

onde:

$$\langle k \beta | v | \alpha m \rangle = \int dr_1 dr_2 f_k^{*HF}(r_1) g_\beta^{*HF}(r_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_\alpha^{HF}(r_1) f_m^{HF}(r_2)$$

e índices latinos e gregos referem-se a orbitais desocupados e ocupados, respectivamente.

Para o átomo de Hélio (configuração $(1s)^2$), esta expansão da matriz densidade de transição do estado fundamental ao estado excitado n se reduz a:

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_n^{RPA}(r_1 r_2) = & \sum_k \left(\tilde{\chi}_{1s, k}^n f_k^{HF}(r_2) g_{1s}^{*HF}(r_1) + \right. \\ & \left. + \tilde{\chi}_{k, 1s}^n f_k^{*HF}(r_1) g_{1s}^{HF}(r_2) \right) \end{aligned} \quad (56)$$

A experiência tem mostrado que, para He, $\tilde{\chi}_{1s, k}^n$ é bem menor que $\tilde{\chi}_{k, 1s}^n$ (ou $Y \ll X$); então desprezamos a sua contribuição e resulta que:

$$\chi_n^{\text{RPA}}(r_1 r_2) = \sum_k \chi_{k,1s}^n f_k^{*\text{HF}}(r_1) g_{1s}^{\text{HF}}(r_2) \approx \phi_n^*(r_1) g_{1s}^{\text{HF}}(r_2) \quad (57)$$

Nós vamos mostrar que o mesmo tipo de expressão pode ser obtida se $\phi_n(x)$ é um orbital HF calculado com o potencial V^{N-1} . De fato, (veja-se DALGARNO e VICTOR²⁰), escrevendo a eq. RPA na forma diferencial para o átomo de Hélio e tirando o termo acima mencionado, obtemos a equação Hartree-Fock sem fator 2 do termo direto do potencial (correspondente aos 2 elétrons do orbital ocupado g_{1s}); isto é, exatamente o caso do potencial V^{N-1} , onde um elétron de um átomo de N elétrons "vê" o potencial de N-1 elétrons, ou seja, considera-se apenas a interação de um elétron com um buraco (no caso do hélio não há o problema de interação intercamadas).

Esta aproximação é também chamada de IVO (Improved Virtual Orbitals). Em nosso cálculo, usamos esta forma modificada da matriz densidade de transição.

B-2.2. Análise do spin da matriz T e Secção de Choque Diferencial

Numa experiência de espalhamento de elétron-átomo, é razoável desprezar a interação spin-órbita entre o alvo e o elétron incidente, e entre o alvo e o elétron espalhado. Então, na eq. (53), para a matriz T, podemos

explicitar a dependência nas coordenadas de posição e de spin do seguinte modo. Colocamos

$$f_k^{(\pm)HF}(r) = f_{\vec{k}}^{(\pm)HF}(\vec{r}) \eta_{m_s}(\sigma) \quad (58)$$

onde:

$$\eta_{m_s}(\sigma) = \begin{cases} \alpha(\sigma) & \text{para } m_s = 1/2 \\ \beta(\sigma) & \text{para } m_s = -1/2 \end{cases}$$

para os elétrons incidente e espalhado. Quanto ao alvo, seu estado quântico é caracterizado pelos números $nLM_L SM_S$, e, conforme mostramos no apêndice AB-1, a amplitude de buraco e partícula pode ser separada em uma parte espacial e uma parte de spin:

$$\chi_{nLM_L SM_S}^{IVO}(r_1 r_2) = \chi_{nLM_L}^{IVO}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \zeta_{SM_S}(\sigma_1 \sigma_2) \quad (59)$$

Em nosso cálculo, os estados excitados considerados, são os estados p , ou seja, de momento angular $\ell=1$ e projeção ao longo do eixo z $m_\ell = 1, 0, -1$. Usamos para os elétrons do alvo o esquema de acoplamento LS, e é fácil ver que na configuração $(1s)^1(np)^1$ podem resultar dois multipletes (tabela A6-1):

a) Singleto P (n^1P) com $L=1$, $S=0$

b) Triplete P (n^3P) com $L=1$, $S=1$

A parte de spin da amplitude de partícula-buraco $\zeta_{SM_S}(\sigma_1\sigma_2)$ é simétrica para o caso de configuração singleto,

$$\zeta_{00}(\sigma_1\sigma_2) = (1/\sqrt{2})\{\alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2) + \beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2)\} \quad (60-a)$$

Para o caso de configuração triplete, ela é dada por:

$$\zeta_{11}(\sigma_1\sigma_2) = \alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) \quad (60-b)$$

$$\zeta_{10}(\sigma_1\sigma_2) = (1/\sqrt{2})\{\beta(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)\}$$

$$\zeta_{1-1}(\sigma_1\sigma_2) = -\beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)$$

Estas expressões são deduzidas no apêndice AB-1. Colocando então as eq.(58), eq.(59) e eq.(60) na eq.(53), obtemos a fórmula para a matriz T, específica para os casos de transição singleto-singleto e singleto-triplete.

Usando a notação:

$$T_{nq,op} \equiv T_{nLM_L S M_S \vec{q} m_{s_2}, op m_{s_1}}$$

temos os seguintes resultados, obtidos no apêndice AB-2:

$$T_{nq,op}^{\text{SINGLETE}} = (1/\sqrt{2}) \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} \left[2 T_{nLM_L}^D - T_{nLM_L}^E \right]$$

$$T_{nq,op}^{\text{TRIPLETE}} (M_S=1) = \delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} T_{nLM_L}^E$$

(61)

$$T_{nq,op}^{\text{TRIPLETE}} (M_S=0) = (1/\sqrt{2}) \left[\delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} - \delta_{m_{s_1}, 1/2} \delta_{m_{s_2}, -1/2} \right] T_{nLM_L}^E$$

$$T_{nq,op}^{\text{TRIPLETE}} (M_S=-1) = - \delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} T_{nLM_L}^E$$

onde:

$$T_{nLM_L}^D = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) f_q^{(-)\text{HF}}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_{nLM_L}^{\text{IVO}}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) \quad (62-a)$$

$$T_{nLM_L}^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_p^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_1) f_q^{(-)\text{HF}}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_{nLM_L}^{\text{IVO}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (62-b)$$

são as contribuições dos termos direto e de troca do potencial, respectivamente, à matriz T.

A secção de choque diferencial é obtida para cada caso por:

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{4\pi^2} |T|^2$$

Não estamos, entretanto, interessados na polarização de spin dos feixes de elétrons incidentes e espalhados. Fazemos, então, a média sobre os estados iniciais $(\frac{1}{2} \sum_{m_{s1}})$ e somamos sobre os estados finais de spin $(\sum_{m_{s2}})$, isto é:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{s1} m_{s2}} |T_{nq,op}|^2 \quad (63)$$

Obtemos, no apêndice AB-2, para o caso de ex citação de $^1S \rightarrow ^1P$, que:

$$\sigma^{\text{SINGLETE}} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} |2 T_{nLM_L}^D - T_{nLM_L}^E|^2 \quad (64)$$

e, para o caso de excitação $^1S \rightarrow ^3P$, que:

$$\sigma^{\text{TRIPLETE}} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{3}{4} |T_{nLM_L}^E|^2 \quad (65)$$

B-2.3. Análise dos elementos de Matriz T^D e T^E em ondas parciais

Os elementos de matriz T^D e T^E , eqs. (62-a,b) envolvem dupla integração, nas coordenadas espaciais (esféricas) $\vec{r}_1 \equiv (r_1, \hat{r}_1)$ e $\vec{r}_2 \equiv (r_2, \hat{r}_2)$. Para o cálculo dessas integrais, é conveniente analisar o integrando em ondas parciais, separando então cada termo em uma parte radial e uma parte angular que pode ser imediatamente integrada com o uso de teoria do momento angular^{22,23}. Os detalhes desta decomposição, estão no apêndice AB-3.

Escolhemos um sistema de coordenadas cartesianas direito de tal modo que o eixo z coincide com a direção dos elétrons incidentes, e o momento do elétron espalhado fica no plano xz (na fig.2, $\phi=0$).

Nestas condições, para as ondas incidente e espalhada $f_p^{(+)}(\vec{r})$ e $f_q^{(-)}(\vec{r})$ podemos usar a conhecida decomposição em ondas parciais²³ - método dos deslocamentos de fase - (veja-se apêndice AB-3). Resulta que:

$$f_p^{(+)}(\vec{r}) \stackrel{\text{HF}}{=} \frac{1}{pr} \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(p)} \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(pr) \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell 0}(\hat{r}) \quad (66-a)$$

$$f_q^{(-)}(\vec{r}) \stackrel{\text{HF}}{=} \frac{4\pi}{qr} \sum_{\ell \pm 0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(q)} \cos \delta_{\ell}(q) \mu_{\ell}(qr) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{q}) \quad (66-b)$$

onde $\vec{q} = (q, \hat{q})$, sendo $\hat{q} = (\theta, \phi)$ a direção do elétron espalhado; $\delta_{\ell}(k)$ é o deslocamento de fase para a onda parcial de momento angular ℓ e energia $k^2/2$; $Y_{\ell m}(\hat{r})$ é uma função do tipo harmônico esférico²², e onde a parte radial $\mu_{\ell}(kr)$ tem o comportamento assintótico²³ (apêndice AB-3).

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mu_{\ell}(kr) = \sin(kr - \ell\pi/2) + \operatorname{tg} \delta_{\ell}(k) \cos(kr - \ell\pi/2) \quad (67)$$

Para a interação coulombiana, usamos a expansão multipolar:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell m}(\hat{r}_2) \quad (68)$$

onde $r_{<}$ ($r_{>}$) representa o menor (maior) dentre r_1 e r_2 .

A matriz densidade de transição, fatora-se (conforme apêndice AB-1), em:

$$\tilde{\chi}_{nLM_L}^{IVO}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi_{n\ell}(r_1) \phi_{1s}(r_2) Y_{LM_L}^*(\hat{r}_1) Y_{00}(\hat{r}_2) \quad (69)$$

onde $\phi_{n\ell}(r) = \frac{P_{n\ell}(r)}{r}$ é normalizada a 1.

Substituindo as expansões (66) a (69) nas expressões para os elementos de matriz T^D e T^E , eqs. (62-a,b) obtemos o seguinte resultado (apêndice AB-3):

$$T_{nLM_L}^D(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{pq} \frac{(-i)^L \exp(-iM_L \phi)}{\sqrt{2L+1}} \sum_{\ell' > |M_L|}^{\infty} \sum_{\ell = |\ell' - L|, 2}^{\ell' + L} (-)^{1/2(L+\ell-\ell')} \quad (70-a)$$

$$\times \exp\{i[\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)]\} (2\ell+1)(2\ell'+1) \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & -M_L & M_L \end{pmatrix} \times$$

$$\times \left| \frac{(\ell' - M_L)!}{(\ell' + M_L)!} \right|^{1/2} \mathcal{J}_{\ell' \ell}^D P_{\ell'}^M(\cos \theta) \quad (70-a)$$

$$\equiv \sum_{\ell' > |M_L|}^{\infty} \text{distorcida } T_{\ell'}$$

$$T_{nLM_L}^E(\theta, \phi) = \frac{4\pi}{pq} (-i)^L \exp(-iM_L\phi) \sqrt{2L+1} \sum_{\ell' > |M_L|}^{\infty} \sum_{\ell' = |\ell' - L|, 2}^{\ell' + L}$$

$$(-1)^{1/2(L+\ell-\ell')} \exp\{i|\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)|\} (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & M_L & -M_L \end{pmatrix}$$

$$\left| \frac{(\ell' - M_L)!}{(\ell' + M_L)!} \right|^{1/2} \mathcal{J}_{\ell', \ell}^E P_{\ell'}^M(\cos \theta) \quad (70-b)$$

onde:

$$\mathcal{J}_{\ell', \ell}^D = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dx dy \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(px) \cos \delta_{\ell'}(q) \mu_{\ell'}(qx) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} \times$$

$$\times P_{n\ell}(y) P_{1s}(y) \quad (71-a)$$

$$\mathcal{J}_{\ell', \ell}^E = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} dx dy \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(px) \cos \delta_{\ell'}(q) \mu_{\ell'}(qy) \frac{r_{<}^{\ell'}}{r_{>}^{\ell'+1}} \times$$

$$\times P_{n\ell}(x) P_{1s}(y) \quad (71-b)$$

Com estas expressões para T^D e T^E podemos então calcular as secções de choque diferenciais, dadas pelas eqs. (64) e (65). Observa-se que, com a geometria escolhida para a experiência de espalhamento, $\phi=0$, e a matriz $T^{D,E}$ depende apenas do ângulo θ que caracteriza então a direção do elétron espalhado. Note-se ainda que no caso específico de transições s+p, obtemos $L=1$ e $M_L = 0, \pm 1$.

B-2.4. O problema do número infinito de ondas parciais

Nas expressões para os elementos de matriz T direto e de troca, eqs. (70-a,b), devemos somar infinitas ondas parciais. Na prática, observamos que os deslocamentos de fase $\delta_l(k)$ para dado momento k (ou energia $E=k^2/2$), tornam-se cada vez menores à medida que o momento angular l aumenta. Então, apenas um número limitado l_d de ondas parciais distorcidas precisam ser considerados. Isto não significa entretanto que a convergência já tenha sido alcançada. As demais ondas parciais, com $l > l_d$, se aproximam a funções esféricas de Bessel, e, para elas, a aproximação de Born, em primeira ordem (FBA) é então usada.

A FBA é a mais simples de todas as aproximações. Ela se baseia na hipótese de que a interação entre o elétron incidente e o alvo atômico é muito fraca, de modo que a função de onda do elétron incidente (espalhado) pode para efeitos práticos ser considerada uma onda plana $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, que seria a função correta na ausência total de interação. A fórmula (eq. (70-a)) para a matriz T^D na FOMBT se reduz à expressão para a matriz T^D na FBA desde que se coloque $\delta_l(k) \equiv 0$ e se substitua $\mu_l(kr)$ pela função esférica de Bessel $j_l(kr)$, pois nesse caso as eqs. (66-a,b) para $f^{(\pm)}(\vec{r})$ se reduzem à conhecida expansão de uma onda plana em ondas parciais (ver apêndice AB-5 para detalhes).

Já tínhamos conhecimento do fato que um número muito grande de ondas parciais deveria ser incluído para

obter a convergência da matriz T . MADISON e SHELTON²⁶ citam que usaram de 17 a 200 ondas parciais para energias incidentes entre 30eV e 300eV. THOMAS²⁷ et al, por outro lado, usaram um esquema empírico para extrapolar o comportamento dos termos das somas envolvidas. Nós calculamos e estudamos a contribuição à amplitude direta de transição de aproximadamente 65 ondas parciais para energia de impacto de 80eV. O gráfico (4a) não nos deu qualquer esperança de convergência. Por outro lado, limitações características do computador da UNICAMP, tornavam cada vez mais difícil a adição de novas ondas parciais.

Usamos, então, um recurso já empregado por SAWADA²⁸ et al, que explora o fato de que a secção de choque na FBA pode ser calculada sem ser necessária a expansão em ondas parciais (Apêndice AB-5).

Separamos, então, a soma nas ondas parciais nas eqs. (70-a,b), da seguinte forma:

$$T = \sum_{\ell > |M|}^{\infty} T_{\ell} = \sum_{\ell > |M|}^{\ell_d} T_{\ell}^{\text{distorcida}} + \sum_{\ell_d+1}^{\infty} T_{\ell}^{\text{FBA}} \quad (72)$$

onde ℓ_d é o maior valor de ℓ para o qual o deslocamento de fase δ_{ℓ} é considerado não nulo ($>10^{-5}$). O valor de ℓ_d é maior para maior energia do elétron incidente (espalhado).

Por outro lado, compreende-se que este valor deve depender também do alvo considerado. Pensando classicamente no espalhamento de uma partícula no momento $\vec{k}$ por

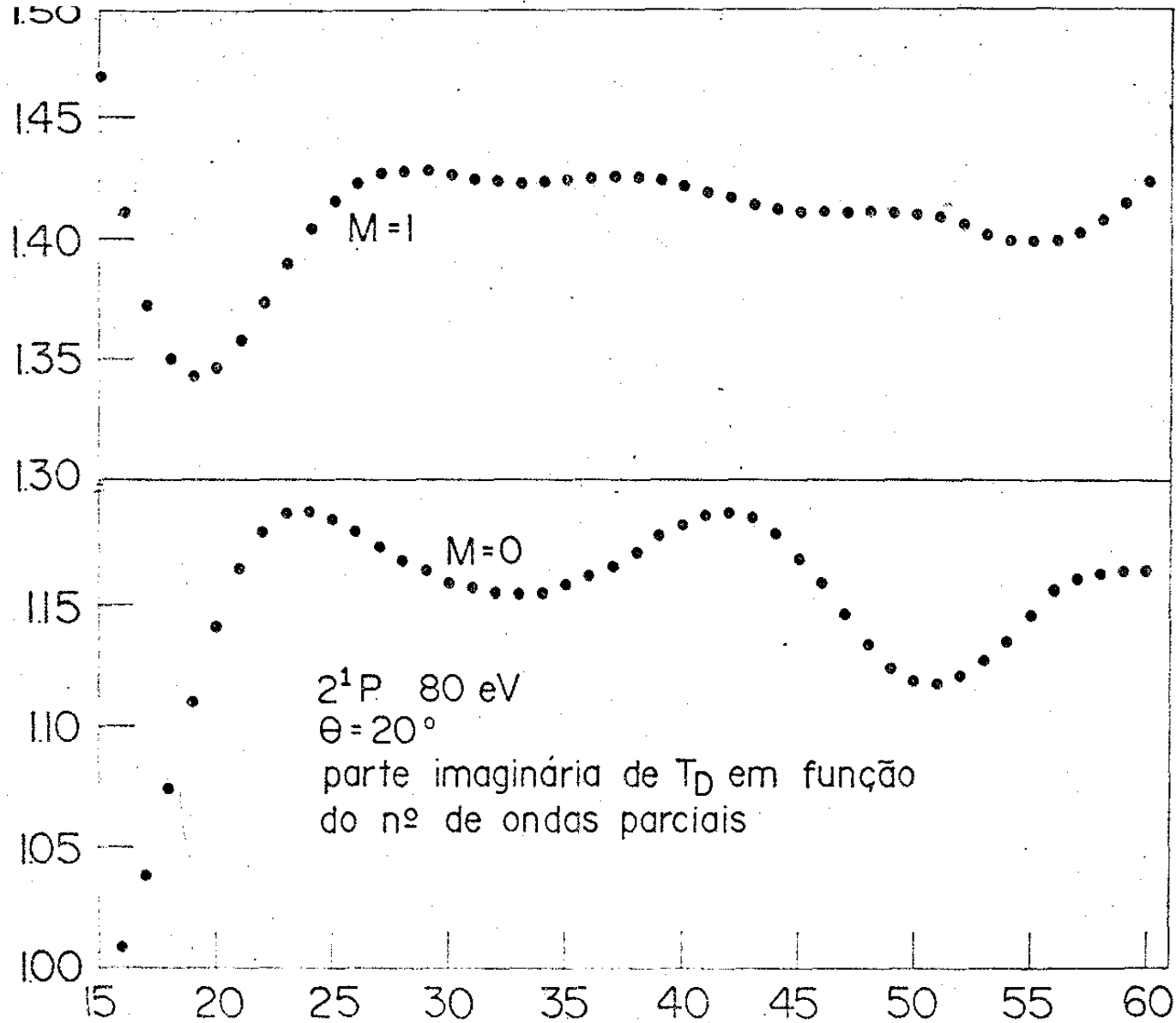


FIGURA 4-a.

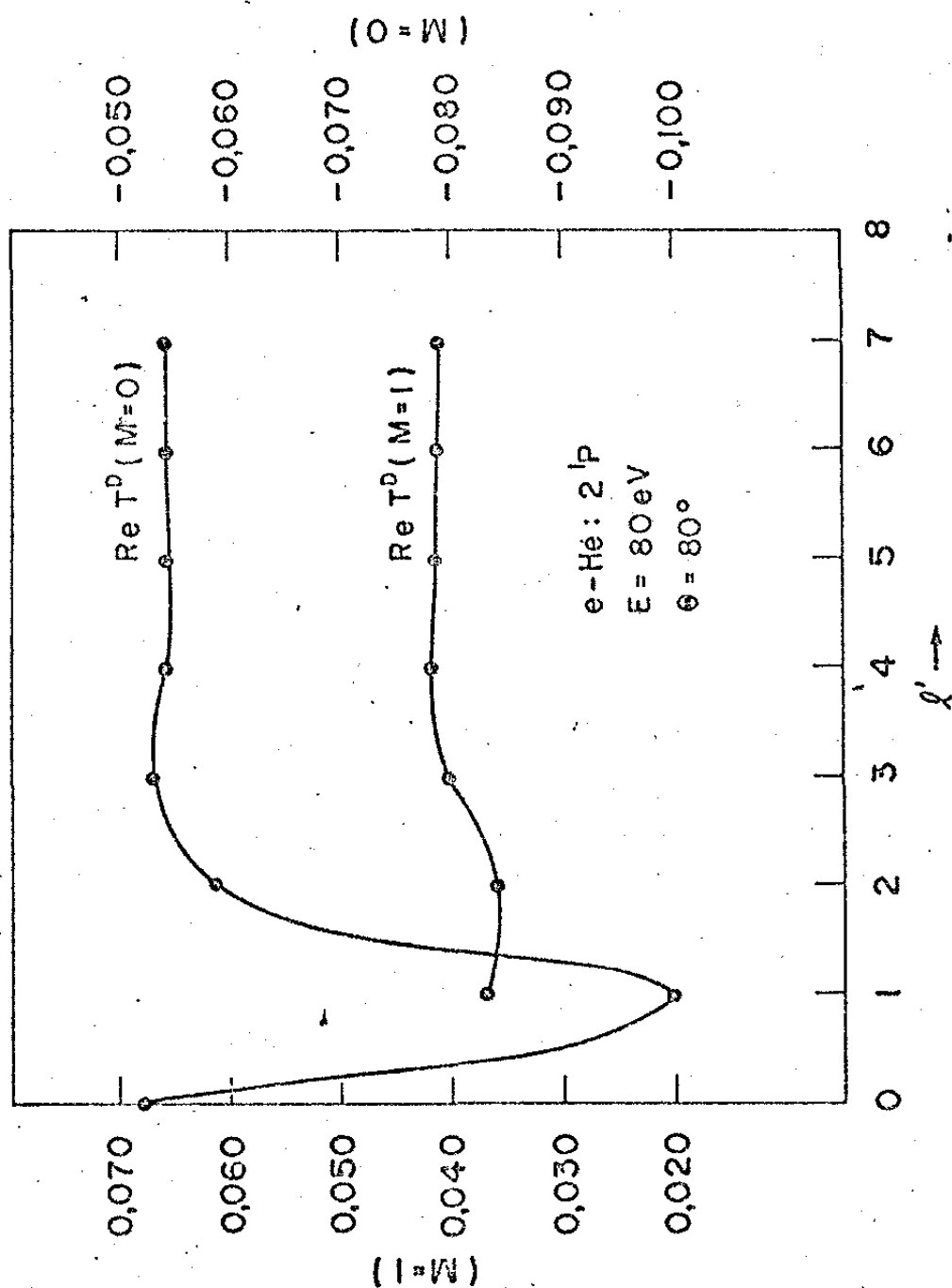


FIGURA 4-b.

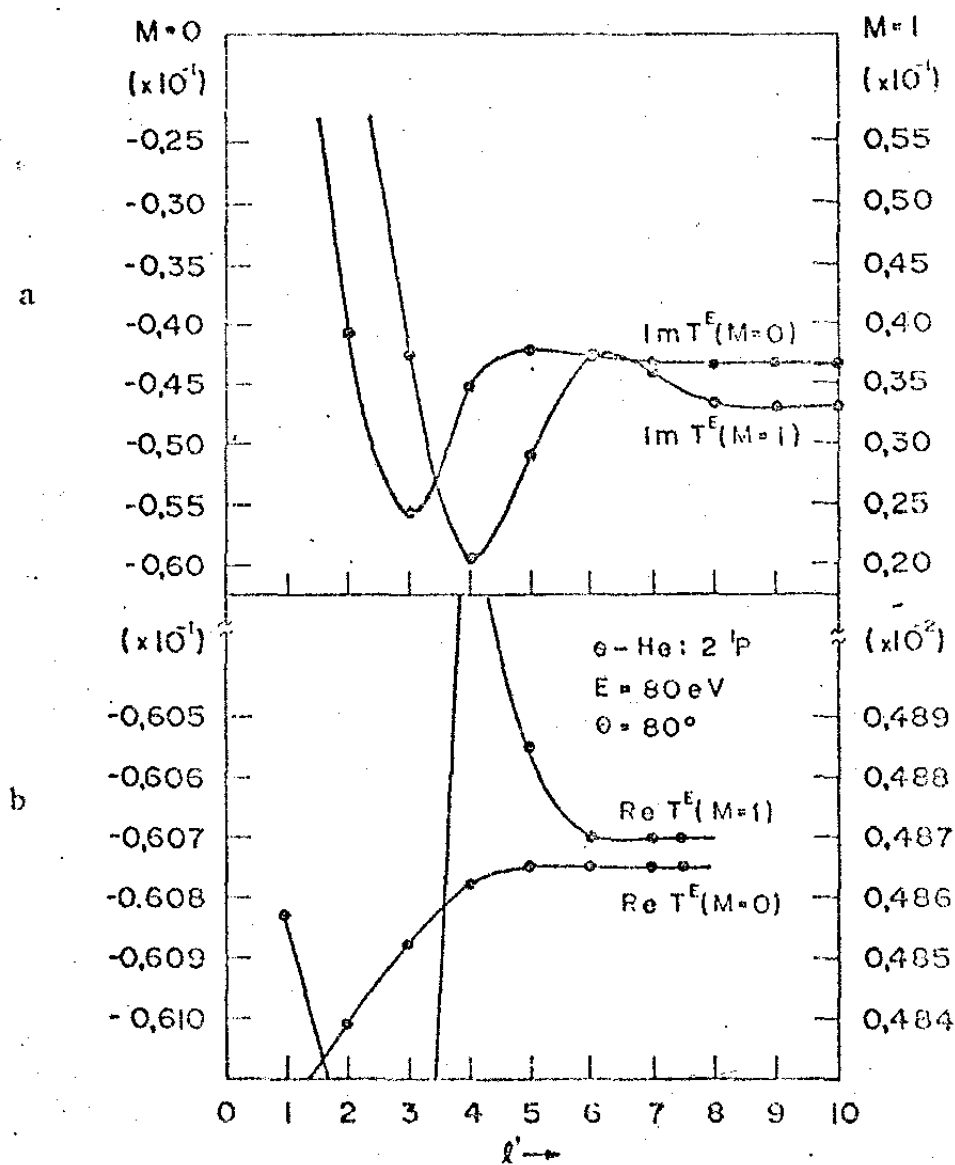


FIGURA 5-a, b.

colisão com uma esfera dura de raio efetivo r_e , temos que $\ell > \ell_d$ significa parâmetro de impacto b é maior que r_e , isto é, para átomos maiores, esperamos ter que acrescentar mais ondas distorcidas. Com efeito, para o átomo de Hélio, entre 40 e 80eV, tivemos que usar $\ell_d = 7$ (veja-se tabela 7). Cálculo similar feito para o argônio⁴⁶ mostrou que $\ell_d = 12$.

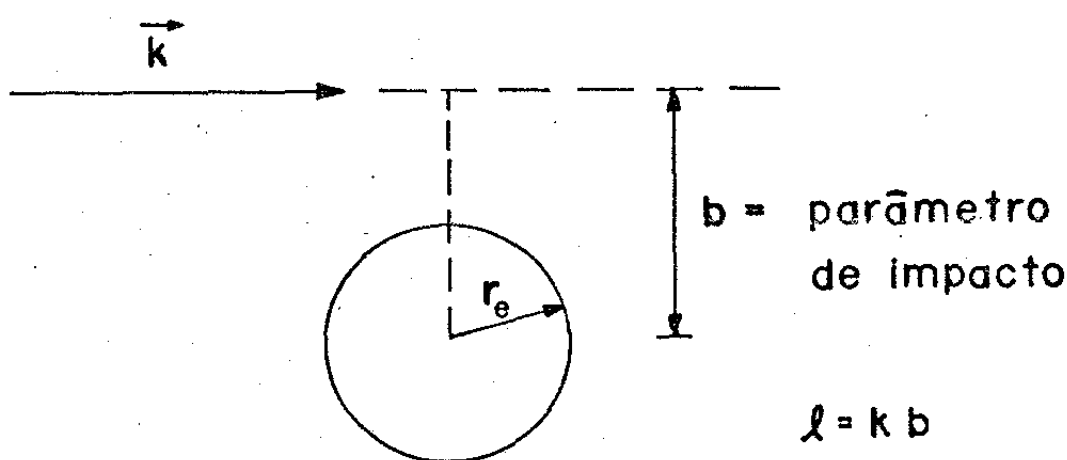


FIGURA 6. Esquema de uma colisão "clássica" com uma esfera dura.

As figs. (4a,b) e (5a,b) mostram o comportamento típico do termo direto T^D e do termo de troca T^E com o número de ondas parciais incluídas. Este último converge rapidamente, bastando somar ~10 ondas parciais, enquanto que a parte imaginária do primeiro permanece oscilando, de modo imprevisível, mesmo com 60 ondas parciais. Para o termo direto, usamos então a facilidade oferecida pela primeira aproximação de Born: ela pode ser calculada com e sem análise em ondas parciais, e na eq. (72) colocamos:

$$TDB = \sum_{\ell=d+1}^{\infty} T_{\ell}^{FBA} = \sum_{\ell=0}^{\infty} T_{\ell}^{FBA} - \sum_{\ell=0}^d T_{\ell}^{FBA} = T^{FBA} - \sum_{\ell=0}^d T_{\ell}^{FBA} \quad (73)$$

Deixamos para o apêndice AB-5 o cálculo detalhado da matriz T na primeira aproximação de Born, e damos aqui apenas o resultado para o espalhamento inelástico de elétrons pelo átomo de Hélio:

$$T_{nLM_L}^{FBA}(\theta) = -2\sqrt{8\pi} i Y_{LM_L}^*(R) \frac{I_{nL}(k)}{k^2} \quad (74)$$

onde:

$$I_{nL}(k) = \int_0^{\infty} \phi_{nL}(r) \phi_{1s}(r) j_L(kr) dr \quad (75)$$

onde $\vec{k} = \vec{p} - \vec{q}$, conforme esquema anexo (Fig. 7).

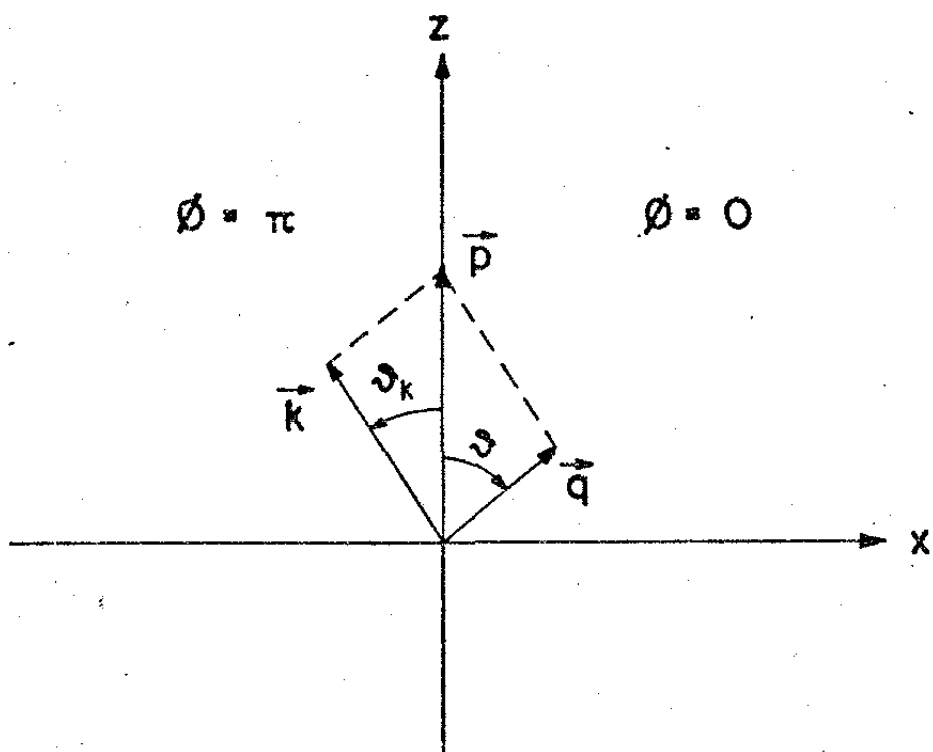


FIGURA 7. Ilustração do vetor momento transferido $\vec{k}$ usado no cálculo de T^{FBA} .

O momento transferido $\vec{k}$, tem coordenadas (k, θ_k, ϕ_k) , sendo:

$$k = [p^2 + q^2 - 2pq \cos \theta]^{1/2}$$

$$\sin \theta_k = (q/p) \sin \theta \quad (76)$$

$$\phi_k = \pi$$

No caso de transição s-p, $L=1$, $M_L=0, \pm 1$ e

$$Y_{1,\pm 1}(\theta_k \phi_k) = \pm \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta_k e^{\pm i\phi_k}; \quad Y_{1,0}(\theta_k \phi_k) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta_k$$

e a matriz T na aproximação Born $\tilde{e}$:

$$T(\theta) = 4\sqrt{3} \pi i \left| 1 - \frac{q^2}{p^2} \sin^2 \theta \right|^{1/2} \frac{I_{np}(K)}{K^2}, \quad M_L = 0 \quad (77)$$

$$T(\theta) = 2\sqrt{6} \pi i \frac{q}{p} \sin \theta \frac{I_{np}(K)}{K^2}, \quad M_L$$

Analisada em ondas parciais, esta mesma matriz T tem a forma (ver apêndice AB-5):

$$T(\theta, L=1, M_L) = \sum_{\ell' > |M_L|}^{\infty} T_{\ell'}^{FBA}$$

$$T_{\ell'}^{FBA} = (-i) \frac{4\pi}{\sqrt{3}} \sum_{\ell=|\ell'-1|, 2}^{\ell'+1} (-)^{1/2(1+\ell-\ell')} (2\ell+1) \times$$

$$(2\ell'+1) \left[\frac{(\ell' - M_L)!}{(\ell' + M_L)!} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & 1 \\ 0 & M_L - M_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times$$

$$I_{\ell\ell'}^{FBA} P_{\ell'}^{M_L}(\cos \theta) \quad (78)$$

onde

$$I_{\ell\ell'}^{FBA} = \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy x^2 j_\ell(px) j_{\ell'}(qx) \frac{r_{<}}{r_{>}} \phi_{1s}(y) \phi_{np}(y) \quad (79)$$

e $j_\ell(\rho)$ é a função esférica de Bessel.

B-2.5. As integrais de dois elétrons - aproximação analítica do rabicho

Nas integrais de dois elétrons, eqs. (71-a,b) e eq. (79), temos que considerar o problema do limite superior de integração infinito.

Na dupla integral de troca, $\mathcal{J}_{\ell,\ell}^E$, a onda distorcida incidente é integrada com a função do estado ligado excitado, e a onda distorcida espalhada é integrada com a função do estado fundamental; então, a integração radial pode ser terminada no valor de r onde a função de onda do estado ligado cai efetivamente a zero. Isto ocorre, como pode ser visto, nas listagens de funções apresentadas no apêndice P, aproximadamente a 12 u.a. para o estado fundamental P_{1s} e aproximadamente a 40 u.a. para o estado excitado 2^1P . Então, as integrais de troca $\mathcal{J}_{\ell,\ell}^E$ não ofereceram problemas quanto ao alcance da grade radial de integração.

Nas integrais diretas $\mathcal{J}_{\ell,\ell}^D$, porém, as ondas distorcidas são integradas com um potencial de transição

$V_{1s+np}(r)$:

$$\mathcal{J}_{\ell,\ell}^D = \int_0^\infty \mu_\ell(pr) \mu_{\ell'}(qr) V_{1s+np}(r) dr \quad (80)$$

onde

$$V_{1s+np}(r) = \int_0^\infty dr' \frac{r}{r'} P_{np}(r') P_{1s}(r')$$

Vamos mostrar que, para valores grandes de r , digamos $r > R_0$, o potencial $V_{1s+np}(r)$ é, aproximadamente, igual a K/r^2 , onde K é uma constante proporcional ao elemento de matriz de dipolo elétrico tomado entre as funções dos estados ligados, inicial e final.

$$V_{1s+np}(r) = \frac{1}{r^2} \int_0^r dr' r' P_{np}(r') P_{1s}(r') + \\ + r \int_r^\infty dr' \frac{1}{r'^2} P_{np}(r') P_{1s}(r')$$

Quando $r > R_0$ ($R_0 = 40u.a.$ é suficiente para $n=$

2) o termo

$$\int_r^\infty dr' \frac{1}{r'^2} P_{np}(r') P_{1s}(r')$$

pode ser desprezado, enquanto que o termo

$$\frac{1}{r^2} \int_0^r dr' r' P_{np}(r') P_{1s}(r')$$

é substituído por:

$$K = \int_0^\infty dr' r' P_{np}(r') P_{1s}(r') \quad (81)$$

Então, para $r > R_0$, podemos usar:

$$V_{1s+np}(r) \approx K/r^2 \quad (82)$$

O fato de que o potencial $V_{1s+np}(r)$ decai tão lentamente, requer que cada $\mathcal{J}_{\ell',\ell}^D$ seja integrada até grandes valores de r ; de fato, dever-se-ia proceder a integração até o ponto onde $V_{1s+np}(r)$ fosse considerado efetivamente nulo. Na prática, separamos a integral direta, eq. (71-a), do seguinte modo:

$$\begin{aligned}\mathcal{J}_{\ell',\ell}^D &= \int_0^{R_0} \cos \delta_{\ell'}(p) u_{\ell'}(pr) \cos \delta_{\ell}(q) u_{\ell}(qr) V_{1s+np}(r) dr + \\ &+ \int_{R_0}^{\infty} \cos \delta_{\ell'}(p) u_{\ell'}(pr) \cos \delta_{\ell}(q) u_{\ell}(qr) V_{1s+np}(r) dr = \\ &= \mathcal{J}_{\ell',\ell}^{D(\text{numérica})} + \mathcal{J}_{\ell',\ell}^{D(\text{analítica})} \quad (83)\end{aligned}$$

O primeiro termo $\left(\int_0^{R_0}\right)$ foi integrado numericamente (conforme secção B-3.4); o segundo termo $\left(\int_{R_0}^{\infty}\right)$, que chamamos "rabicho" da integral direta $\mathcal{J}_{\ell',\ell}^{D(\text{analítico})}$, foi calculado analiticamente e aproximadamente.

A aproximação consistiu em considerar, como já mostramos, $V_{1s+np}(r) = K/r^2$, e em tomar a forma assintótica das ondas distorcidas $u_{\ell}(kr)$. Os detalhes do cálculo estão no apêndice AB-6. Damos aqui apenas a expressão final para o "rabicho":

$$\begin{aligned}
 \mathcal{J}_{\ell, \ell}^{D(\text{analítico})} &= (K/pq) \left\{ \frac{\cos \left[(p-q)R_0 + (a-b) \right]}{R_0} - \frac{\cos \left[(p+q)R_0 + (a+b) \right]}{R_0} \right\} + \\
 &+ \frac{1}{2} (p-q) \cos(a-b) \text{si} \left[(p-q)R_0 \right] - \frac{1}{2} (p+q) \cos(a+b) \text{si} \left[(p+q)R_0 \right] + \\
 &+ \frac{1}{2} (p-q) \text{sen}(a-b) \text{Ci} \left[(p-q)R_0 \right] - \frac{1}{2} (p+q) \text{sen}(a+b) \text{Ci} \left[(p+q)R_0 \right]
 \end{aligned}
 \tag{84}$$

onde $a = \delta_{\ell}(p) - (1/2)\ell\pi$

$b = \delta_{\ell'}(q) - (1/2)\ell'\pi$

e onde

$$\text{si}(x) = - \int_x^{\infty} \frac{\text{sen } t}{t} dt$$

$$\text{Ci}(x) = - \int_x^{\infty} \frac{\cos t}{t} dt$$

PROCEDIMENTO NUMÉRICO E RESULTADOS PARCIAIS

B-3.1. Introdução

O cálculo dos elementos de matriz T complexos, eqs. (70a,b), direto e de troca respectivamente para o espalhamento de elétrons por átomos de Hélio, foi feito em cinco passos básicos:

1) O primeiro passo foi no sentido de obter os estados fundamental (HF) e excitado ligado (FCHF) do tipo np, para o átomo de Hélio.

2) O segundo passo foi obter os orbitais virtuais do átomo de Hélio em seu estado fundamental, representando o elétron espalhado, e os correspondentes deslocamentos de fase para tantas ondas parciais quantas fossem necessárias.

3) De posse das funções de onda, o terceiro passo foi calcular as integrais de dois elétrons diretas e de troca, eqs. (71a,b) e eq. (79).

4) O quarto passo foi obter as secções de choque diferencial na FBA com e sem análise em ondas parciais.

5) O quinto e último passo consistiu em coletar todos os resultados anteriores e calcular a matriz T complexa conforme as fórmulas (70a,b) com eqs. (72) e (73).

Todos os cálculos deste trabalho foram feitos no computador da UNICAMP - um sistema PDP-10. Adaptamos o programa "FIXED CORE HARTREE-FOCK" de G.N. BATES²⁹ para o cálculo dos orbitais atômicos ao PDP-10. Os demais programas, incluindo um programa numérico para as integrais de dois elétrons, foram feitos e testados por nós. Os detalhes de cada um deles, bem como a bateria de testes a que foram submetidos, serão dados nas próximas secções, onde descreveremos o procedimento numérico que usamos a cada passo citado, necessário à obtenção da amplitude complexa de transição, matriz T.

B-3.2. Estado fundamental do átomo de hélio

O átomo de hélio em seu estado fundamental, na aproximação de Hartree-Fock, tem a configuração $(1s)^2:1S$. A função de onda correspondente que escolhemos foi aquela calculada autoconsistentemente na aproximação de Hartree-Fock e publicada por Roothan et al²⁴ em 1960. Roothan fornece a função de onda analiticamente, com a parte radial expandida num conjunto de base finito de funções de Slater do tipo:

$$R_{p\lambda}(r) = [(2n_{p\lambda})!]^{-1/2} (2\zeta_{p\lambda})^{n_{p\lambda}+1/2} r^{n_{p\lambda}-1} e^{-\zeta_{p\lambda}r} \quad (85)$$

Os parâmetros otimizados $n_{p\lambda}$ e $\zeta_{p\lambda}$, bem como os coeficientes da expansão de Roothan et al²⁴ são reproduzidos na tabela (1). Para obter a função $P_{1s}(r)$ numericamente, isto é, ponto a ponto, fizemos um programa chamado

TABELA 1. Coeficientes e parâmetros para a expansão da função de onda P_{1s} (SCHF) em base de funções de SLATER²⁴.

$Z=2$		Configuração $1s^2:1s$
ζ	n	Orbital $1s$
3,00	0	0,457418
	1	0,244272
	2	0,136571
	3	0,094513
	4	0,008192
	5	0,027670
1,40	0	0,000000
	1	0,129851
	2	0,113403
	3	-0,086860
	4	0,025460
	5	-0,002674
- ϵ (a.u.)		0,917956
I (a.u.)		0,917956
Cusp		2,0019
-E (a.u.)		2,861680

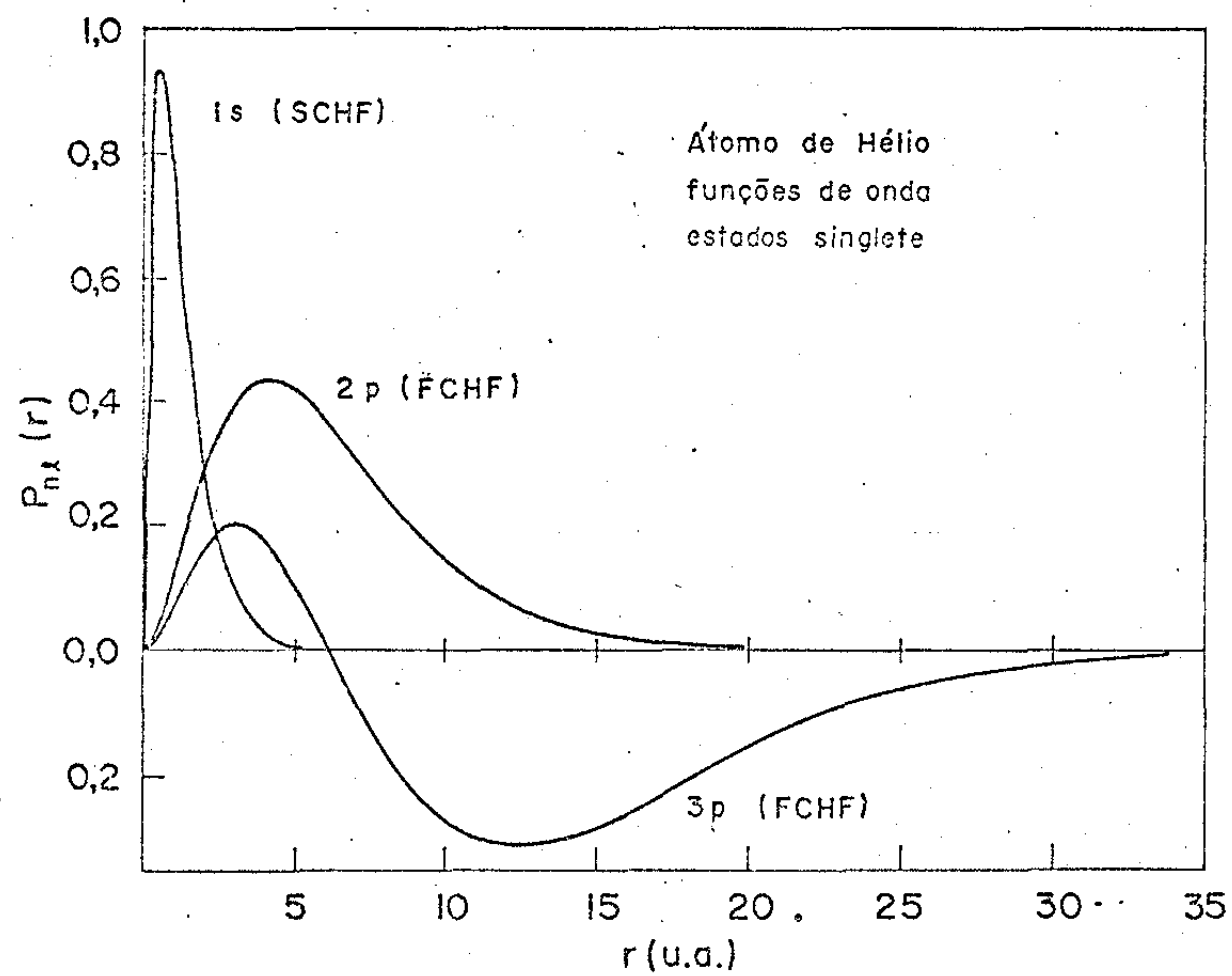


FIGURA 8.

ROOTH (apêndice P). A função que obtivemos está representada na figura (8). É normalizada, tem seu máximo valor em $r_{\text{máx}} = 0,44444$ u.a., onde vale 0,9307005, decaindo a $1,223952 \times 10^{-6}$ para $r = 12,84028$ u.a. A representação de Rootham foi cortada neste ponto, pois a partir daí a função de onda torna-se cada vez menor, adquirindo inclusive, valores negativos para $r > 21$ u.a. A energia calculada do orbital P_{1s} é 0,9179460 u.a., em excelente concordância com os outros cálculos HF.

B-3.3. Estados excitados do átomo de He

Para o cálculo dos estados excitados, usamos a aproximação Hartree-Fock. Esta aproximação assume que as funções de onda atômicas podem ser construídas a partir de orbitais de um elétron, cuja forma geral é:

$$\phi(\vec{r}, s) = \frac{P_{n\ell}(r)}{r} Y_{\ell m_{\ell}}(\theta, \phi) \chi_{(1/2, m_s)} \quad (86)$$

onde χ é uma função do spin apenas e $Y_{\ell m_{\ell}}(\vec{r})$ é um esférico-harmônico. A parte radial da função $P_{n\ell}(r)$ é calculada na aproximação do caroço congelado, isto é, a função $P_{n\ell}(r)$ corresponde a um elétron fora de um caroço fixo de camadas com elétrons cujos orbitais são conhecidos a priori, e permanecem inalterados pela presença do elétron externo ao caroço.

Tanto para o cálculo dos estados excitados, do átomo de He do tipo np (ligados) como para os estados

no contínuo k usamos um programa já publicado por G.N. BATES²⁹: "FIXED CORE HARTREE FOCK PROGRAM". Este programa, que chamamos de FCHF por brevidade, fora originalmente escrito para o computador IBM 360/65, na linguagem FORTRAN IV. Nós o adaptamos ao computador PDP-10, da UNICAMP, e o submetemos a uma série de testes para verificar a confiabilidade das funções por ele calculadas.

B-3.3-a. Rápida descrição do programa FCHF

O programa FCHF usa um procedimento numérico para obter os orbitais de um átomo: a equação diferencial Hartree-Fock para um dado orbital é convertida numa equação integral; esta é integrada numericamente, ponto por ponto, pelo uso de uma combinação de regras de integração de Simpson e Cotes. Para as integrais de troca que têm o limite superior infinito, o FCHF usa o método de integração de MARRIOT⁶⁵. No sentido de incluir uma maior densidade de pontos perto da origem, a grade radial para a integração é construída com uma mudança de variável: $r = \mu x^2$, $0 < x < 1$, sendo μ o alcance efetivo do orbital.

O programa FCHF normaliza a 1 os orbitais ligados; as soluções no contínuo são normalizadas em energia. Se o caroço é um íon, emprega o método de BATES e SEATON⁶⁴ para normalização a funções de onda coulombianas. Se o átomo é neutro, isto é feito através de um ajuste à solução da equação de BESSEL:

$$P_{n\ell}(r) = \sqrt{2/\pi k} \quad kr [\cos \delta_{\ell}(k) j_{\ell}(kr) - \sin \delta_{\ell}(k) n_{\ell}(kr)] \quad (86)$$

Este ajuste, além de normalizar a onda $P_{nl}(r)$, fornece o deslocamento de fase $\delta_l(k)$, devendo ser executado além do alcance do potencial de troca.

O programa FCHF oferece várias opções de cálculo, das quais duas merecem ser citadas mesmo nesta rápida descrição:

a) O orbital sendo calculado pode ser feito ortogonal a outros ou não. Parâmetros de Lagrange necessários são discriminados nos dados de entrada;

b) Para uma dada configuração, podemos especificar o multiplete desejado nos dados de entrada (por exemplo o orbital $2p$ para o estado 2^1P é diferente de o de 2^3P), ou então deixar que o programa calcule automaticamente o orbital com a energia média dos multipletes⁶⁵.

A principal limitação deste programa é, naturalmente, a aproximação do caroço congelado, que não permite as funções de onda do caroço se ajustarem à presença do elétron externo ao caroço, cuja função de onda está sendo calculada. Isto não constituiu um problema para nós, uma vez que os orbitais excitados que precisamos, conforme a teoria já exposta no início deste capítulo, devem realmente ser calculados com o potencial V^{N-1} , ou seja, na aproximação do caroço congelado.

Outra limitação refere-se à energia das soluções no contínuo. O aumento da energia (ou do alcance μ da grade) aumenta o número de nodos da função de onda, e é ne-

cessário cuidar que um número suficiente de pontos exista entre dois nodos consecutivos para representar acuradamente o orbital. Pode-se sempre aumentar o número de pontos da grade NO; isso, porém, aumenta muito a memória e o tempo de computação requeridos.

B-3.3-b. Estados ligados 2¹P e 3¹P do He

A descrição dos dados de entrada para calcular os orbitais excitados 2p(¹P) e 3p(¹P) com o FCHF está no apêndice AB-6.

Calculamos estes orbitais inúmeras vezes, testando a estabilidade da solução frente a mudanças da grade numérica (alcance μ e número de pontos NO) e da estimativa inicial da energia do estado, bem como das variáveis associadas à obtenção de convergência: percentagem na mudança de energia de uma iteração à outra e critério de convergência, que foi da ordem de 10^{-6} . Um conjunto de dados de entrada para o FCHF e a correspondente saída são mostrados no apêndice P. A Fig.8 mostra os orbitais 1s, 2p e 3p dos estados 1¹S, 2¹P e 3¹P, respectivamente. Observamos que para o orbital 2p, é suficiente tomar $\mu = 35$ u.a. e NO = 1500 embora até $\mu \sim 100$ u.a. e NO = 2000 a energia, os zeros, os máximos e os mínimos permaneçam inalterados até o 5º algarismo significativo. Para o orbital 3p, consideramos boa a grade radial com $\mu = 55$ u.a. e NO = 2000. A variação da energia calculada dos orbitais 2p e 3p com μ e NO está mostrada na tabela 2.

TABELA 2. Energia dos orbitais 2p e 3p, e fator de forma dos estados 2^1P e 3^1P em função da grade radial

μ	N	-E(2p)	K(2^1P)	-E(3p)	K(3^1P)
35	1500	0,1207493	0,4948458	0,05426265	
	2000	-	0,4948389		
40	1500		0,4948449		
	2000	-		0,05427269	
50	1500		0,4948442		
	2000	0,1207470		0,05427386	0,2520877
60	2000	0,1207470		-	
70	1500		0,4948433		
	2000	0,1207471	0,4948393	0,05427385	
90	1500		0,4948422		
	2000	0,1207472	0,4948393	0,05427388	
100	2000	0,1207471	0,4948390	-	
120	2000	0,1207472			

Observação: Na configuração média dos multipletes,

$$E_{av}(2p) = -0,131956$$

$$E_{av}(3p) = -0,0576979$$

TABELA 3. Energia de Excitação dos primeiros estados excitados do átomo de Hélio em unidades atômicas.

Excitação	Exato ^{a,b}	Presente Cálculo	Yarlaggada ¹²
$1^1S \rightarrow 2^3S$	0,72841	0,727994	0,7236
$1^1S \rightarrow 2^1S$	0,7577	0,776442	0,7756
$1^1S \rightarrow 2^3P$	0,7703	-	-
$1^1S \rightarrow 2^1P$	0,77988	0,797198	0,7970
$1^1S \rightarrow 3^3S$	0,83498	-	0,8541
$1^1S \rightarrow 3^1S$	0,842	-	0,8754
$1^1S \rightarrow 3^3P$	-	-	0,8632
$1^1S \rightarrow 3^3D$	0,8647	-	0,8647
$1^1S \rightarrow 3^1D$	-	-	0,8647
$1^1S \rightarrow 3^1P$	0,84858	0,86378	0,87498
$1^1S \rightarrow 4^3S$	-	0,880548	-
$1^1S \rightarrow 4^1S$	-	0,884769	-
$1^1S \rightarrow 5^1S$	-	0,89697	-

^a: MOORE C., Natl. Bur. Std. (EUA) Circ. 467 V.1 (1949).

^b: MARTIN W.C., J. Res. NBSA 64, 19 (1960).

Nota: As energias de excitação de Yarlagada foram obtidas de um cálculo RPA analítico; as do presente cálculo são definidas como a diferença de energia dos orbitais excitado (FCHF) e fundamental (SCHF)²⁴.

Para verificar a qualidade dos orbitais $2p$ e $3p$ fornecidos pelo FCHF, comparamos na tabela 3 as energias de excitação obtidas por YARLAGADDA¹² com as que nós calculamos e com os valores exatos.

Ainda, comparamos o fator de forma K que calculamos numericamente com as nossas funções $P_{1s}(r)$ e $P_{2p}(r)$, com o valor de $f(2^1P)=0,27616$ publicado por INOKUTI⁵², sendo $f(2^1P)$ proporcional ao momento de dipolo e

$$K = \int_0^\infty P_{1s}(r) P_{2p}(r) r dr \quad (87)$$

Para fazer a comparação, relacionamos $f(2^1P)$ e K ; em unidades atômicas, o momento de dipolo M é definido por :

$$M = \int_0^\infty \int_0^\infty \psi_{2^1P}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \sum_{i=1}^2 (r_i \cos \theta_i) \psi_{1^1S}(r_1, r_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (88)$$

onde $r_i \cos \theta_i$ é a componente z_i de $\vec{r}_i$,

$$\begin{aligned} \psi_{2^1P}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= (1/\sqrt{2}) (P_{1s}(\vec{r}_1)P_{2p}(\vec{r}_2) + P_{1s}(\vec{r}_2)P_{2p}(\vec{r}_1)) \text{ e} \\ \psi_{1^1S}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) &= P_{1s}(\vec{r}_1) P_{2p}(\vec{r}_2) \end{aligned} \quad (89)$$

Substituindo (88) em (89), obtemos, usando a orto-normalidade dos orbitais P_{1s} e P_{2p} :

$$M = 2/\sqrt{2} \int_0^\infty d\vec{r} P_{2p}(\vec{r}) z P_{1s}(\vec{r})$$

mas, pondo $\ell=0$ (e $m=0$) na fórmula (11.28) de Bethe-Jackiw²¹

$$\int d\vec{r} \phi_{2\ell+1}(\vec{r}) \cdot \nabla \phi_{1\ell}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{(\ell+1)^2 - m^2}{(2\ell+3)(2\ell+1)}} \int_0^\infty r \phi_{2\ell+1}(r) \phi_{1\ell}(r) dr$$

resulta que:

$$M = 2K/\sqrt{6} \quad (90)$$

Inokuti⁵² publicou o valor por ele calculado de

$$f(2^1P) = (\omega_{2^1P}/R) M^2 = 0,27616 \quad (91)$$

sendo ω_{2^1P} a energia do estado excitado 2^1P medida a partir do estado fundamental, $\omega_{2^1P} = 0,7971978$ u.a. e $R = me^4/2\hbar^2 = 13,606\text{eV} = 1/2$ u.a., o fator de forma de INOKUTI⁵² é $K = 0,5097$.

Nosso cálculo produziu os valores de K em função do alcance μ e do número de pontos NO mostrados na Tabela 3; isto é, o fator de forma por nós calculado é de 0,49484.

Pelos resultados mostrados, consideramos boas as nossas funções de ondas $P_{2p}(r)$ e $P_{3p}(r)$.

B-3.3-c. Estados no contínuo. Grade Radial e deslocamento de fase

A versão original do FCHF permitia o cálculo de ondas com momento angular $\ell < 3$ (ondas f, no máximo).

Em vista da expansão em ondas parciais feita no item B-2.3, tivemos necessidade de modificar o programa para incluir ondas com $\ell > 3$. Esta modificação foi feita por N. WINTER, do Lawrence Livermore Laboratory (EUA), que nos retornou o FCHF com capacidade de calcular ondas de momento angular qualquer; a única limitação nesse aspecto, passou a ser de ordem numérica, inerente ao PDP-10 da UNICAMP, que não trabalha com números fora do intervalo $(10^{-38}, 10^{+38})$.

Obtivemos o comportamento qualitativo esperado para as soluções no contínuo, isto é, ondas que na região assintótica se comportam como senóides do tipo $A \sin(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell(k))$, onde $\delta_\ell(k)$ é o deslocamento de fase para a onda com energia $k^2/2$ e momento angular ℓ .

No apêndice P mostramos para ilustração uma saída típica de onda $P_{k\ell}(r)$ no contínuo. A grade foi escolhida suficientemente fina para que a função $P_{k\ell}(r)$ ficasse definida num número grande de pontos (≥ 40) entre dois nodos consecutivos. A Tabela 4 mostra os deslocamentos de fase para o átomo de He para ondas com momento angular $\ell=0-8$, na região de energias que vai de 18,4eV a 80eV. Estes foram os valores que usamos em nosso cálculo. Eles se mostraram estáveis frente a variações da grade radial, testada exaustivamente, porque encontramos publicados para comparação apenas os deslocamentos de fase das ondas s, p e d. A Tabela 5 mostra a estabilidade de $\delta_\ell(k)$ para a grade radial, e na Tabela 6 comparamos nossos $\delta_\ell(k)$ com os de YARLAGADDA¹² e consideramos satisfatórios nossos resultados.

TABELA 4. Deslocamentos de fase HF para o átomo de Hélio para ondas com momento angular $\ell=0-8$.

E	eV	18,416	26,506	38,316	40,000	50,000	56,463	58,316	60,000	80,000
	u.a.	0,677067	0,9745043	1,408683	1,474264	1,838235	2,075856	2,143978	2,205882	2,941176
	0	1,75479	1,58635	1,42380	1,40544	1,31273	1,26390	1,25160	1,24059	1,13140
	1	0,22377	0,26921	0,30425	0,30757	0,32221	0,32850	0,32998	0,33123	0,34080
	2	0,02158	0,03537	0,05338	0,05572	0,06843	0,07570	0,07765	0,07939	0,09714
	3	0,00262	0,00558	0,01078	0,01158	0,01627	0,01931	0,02018	0,02096	0,02987
ℓ	4	0,00035	0,000935	0,00231	0,00255	0,00408	0,00519	0,00551	0,00582	0,00960
	5	0,00005	0,00016	0,00051	0,00058	0,00104	0,00140	0,00154	0,00165	0,00315
	6	0,00000	0,00003	0,00012	0,00014	0,00027	0,00039	0,00043	0,00048	0,00104
	7		0,00001	0,00003	0,00003	0,00007	0,00010	0,00012	0,00014	0,00034
	8		0,00000	0,00001	0,00000	0,00002	0,00000	0,00000	0,00004	0,00010

TABELA 5. Variação de $\delta_\ell(k)$ com a grade radial, para energia de 40eV.

ℓ	δ_ℓ : RA = 35 u.a. NO = 1500	δ_ℓ : RA = 70 u.a. NO = 2000
0	1,40544	1,40544
1	0,30757	0,30757
2	0,05572	0,05572
3	0,01158	0,01157
4	0,00255	0,00254
5	0,00058	0,00058
6	0,00014	0,00014
7	0,00003	0,00003

TABELA 6. Deslocamentos de fase para as ondas s - p - d comparadas a outros resultados teóricos HF.

Energia (eV)	Presente Cálculo			Yarlaggada ¹²			Pu e Chang ¹²		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
2,0	2,5896	0,02104	0,00028	2,5945	0,02358	0,00118	-	-	-
3,40	2,4358	0,04256	0,00093	2,4380	0,04261	0,00125	2,4356	0,0422	-
13,60	1,890	0,1831	0,01367	1,8944	0,1835	0,0142	1,890	0,1831	-

B-3.4. As integrais de dois elétrons - Testes

Para o cálculo numérico das integrais de 2 elétrons diretas e de troca, eqs. (71a,b) e eq. (79) montamos um programa chamado NNINT, descrito com mais detalhes no apêndice P. Ele aceita como dados de entrada as quatro funções de onda a serem integradas, e uma variável lógica que informa se a integral desejada é direta ou de troca. Usa a regra de integração de Simpson, no mesmo tipo de grade radial que o FCHF, isto é, $r = \mu x^2$, fazendo, então:

$$\int_0^\mu dr \rightarrow 2\mu \int_0^1 dx$$

Lembramos que, como já foi explicado no item B-2.5, cada integral direta de dois elétrons foi separada na forma:

$$\int_0^\infty \rightarrow \int_0^{R_0} + \int_{R_0}^\infty$$

Com o programa NNINT fizemos a integração numérica $\int_0^{R_0}$, onde R_0 é o valor de r a partir do qual a integral K

$$K(np) = \int_0^\mu r P_{np}(r) P_{1s}(r) dr \quad \text{eq. (81)}$$

pode ser considerada constante, ou seja, R_0 é o valor de r a partir do qual o potencial de transição $V_{1s \rightarrow np}(r)$ assume o comportamento aproximado de K/r^2 , K constante. Montamos então uma rotina de integração (regra de Simpson) chamada AN, que recebe como dados de entrada as funções $P_{1s}(r)$,

$P_{np}(r)$ e o alcance μ , e calcula a integral $K(np)$. A Tabela 3 mostra que desde $\mu = 35$ u.a. até $\mu = 100$ u.a., $K(2^1P)$ apresenta-se estável até a 4ª casa decimal, de modo que tomamos $R_0 > 35$ u.a. no cálculo da DCS para a excitação do estado 2^1P . A mesma tabela 3 mostra $K(3^1P)$ em função da grade radial e observamos que $K(3^1P)$ é constante até a 4ª casa decimal para $50 < \mu < 100$. A Tabela 7 especifica a grade radial de integração numérica usada para cada caso calculado.

A integração de R_0 até infinito (rabicho) foi feita segundo a fórmula analítica aproximada eq. (84). A fórmula é banal, exceto pelas funções seno-integral $si(x)$, coseno-integral $Ci(x)$. O valor destas funções foi obtido por interpolação dos valores publicados nas tabelas YAHNKE e EMDE⁵⁶ e ABRAMOWITCH⁵⁷ para os argumentos $x = (p-q)R_0$; e foi obtido pelas fórmulas assintóticas⁵⁶:

$$\begin{aligned} si(x) &= -(\cos x)/x \\ Ci(x) &= (\sin x)/x \end{aligned} \quad x \gg 1$$

quando o argumento $x = (p+q)R_0$.

Fizemos um pequeno programa chamado TAIL para calcular o rabicho das integrais $\mathcal{J}_{\ell,\ell}^D$ (eq. (71-a) com on das distorcidas, e também o rabicho das integrais diretas $I_{\ell,\ell}^{FBA}$, eq. (79). Neste último caso basta colocar na eq. (84) todos os deslocamentos de fase nulos. A contribuição do rabicho ao valor das integrais revelou-se completamente desprezível; afetando a integral numérica em valores da ordem de 0,1%, tipicamente.

TABELA 7. Grade radial da integração numérica para as integrais de dois elétrons usadas nos vários cálculos de DCS.

Estado Excitado	Energia de Impacto (eV)	R_0 (u.a.)	NO
2^1p	80	35	1500
	60	50	2000
	40	35	1500
3^1p	80	50	2000
	50	55	2000

B-3.4-a. Testes do programa de integração NNINT

O programa NNINT foi submetido a uma série de testes para verificar a confiabilidade dos valores calculados para as integrais de dois elétrons. Entre outros, vamos citar os testes que foram feitos no átomo de hidrogênio, na primeira aproximação de Born.

Integrais diretas

Com o objetivo de testar as integrais diretas, reproduzimos as secções de choque total, analisadas em ondas parciais, para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de H, publicadas por MOISEWITSCH⁵⁸ e por OMIDVAR⁵⁹, na primeira aproximação de Born (Apêndice AB-5).

Na Figura 9-a, mostramos o gráfico que obtivemos com os nossos cálculos, e para efeito de comparação, na Figura 9-b reproduzimos o gráfico apresentado por MOISEWITSCH⁵⁸. A secção de choque integral $Q_{2^1S}^l$ é mostrada em unidades de πa_0^2 , para o estado 2^1S , sendo:

$$Q = \sum_{l=0}^{\infty} Q_{2^1S}^l$$

$$\Sigma = \sum_{l=0}^4 Q_{2^1S}^l$$

$$Q_{2^1S}^l = 16 (q/p) (2l+1) (I_{ll})^2$$

onde

$$I_{ll} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} r_2^2 dr_1 dr_2 P_{1s}(r_1) P_{2s}(r_1) \frac{1}{r_2} j_l(pr_2) j_l(q'r_2)$$

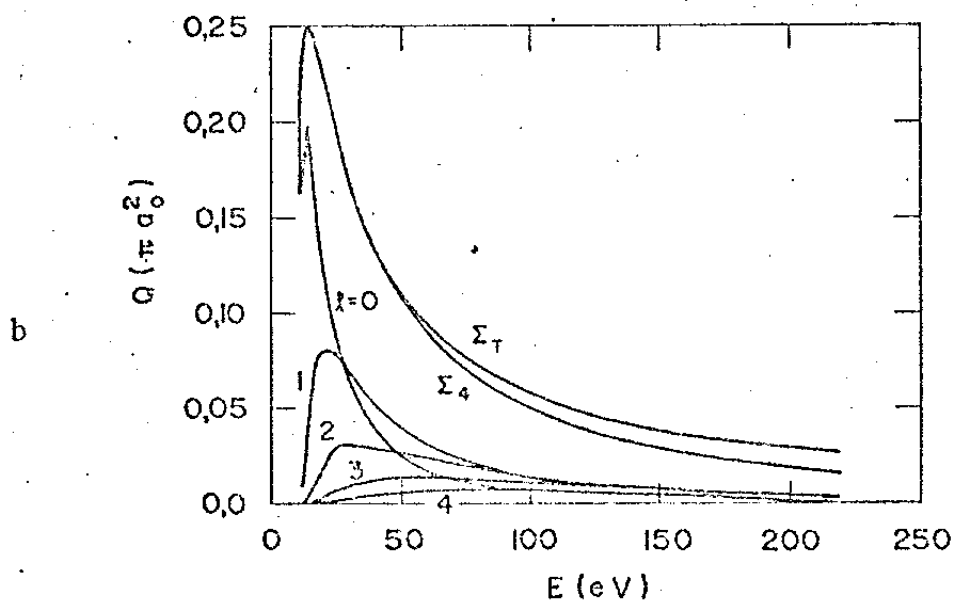
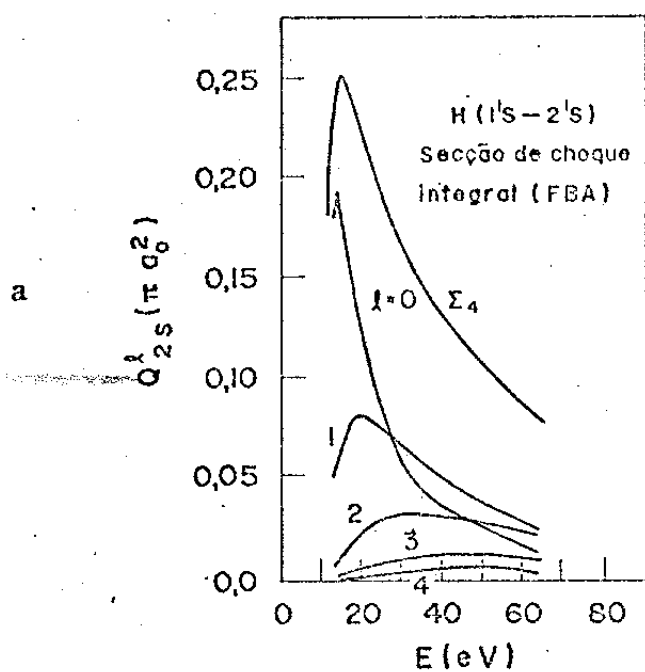


FIGURA 9-a,b.

TABELA 8. Secção de Choque Q_L para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ do átomo de Hidrogênio na FBA. Comparação de resultados.

p	L						
	0	1	2	3	4	5	6
0,9	G 0,16376	0,00981	0,00021	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	O 0,16376	0,00981	0,00021	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
1,0	G 0,19578	0,04795	0,00428	0,00026	0,00001	0,00000	0,00000
	O 0,19578	0,04795	0,00428	0,00026	0,00000	0,00000	0,00000
1,1	G 0,16271	0,07073	0,01141	0,00125	0,00011	0,00001	0,00000
	O 0,16272	0,07073	0,01141	0,00125	0,00011	0,00001	0,00000
1,2	G 0,12704	0,07896	0,01858	0,00299	0,00039	0,00004	0,00000
	O 0,12704	0,07896	0,01858	0,00299	0,00039	0,00004	0,00000
3,0	G 0,00388	0,00909	0,01019	0,00865	0,00627	0,00408	0,00246
	O 0,00388	0,00909	0,01019	0,00866	0,00628	0,00394	0,00226
4,0	G 0,00123	0,00320	0,00420	0,00431	0,00384	0,00305	0,00247
	O 0,00123	0,00320	0,00420	0,00431	0,00385	0,00304	0,00246

G - Nosso cálculo.

O - Resultado de Kazem Omidvar, NASA (1964) "Theory of the 2s and 2p excitation of the Hydrogen atom induced by electron impact".

Na Tabela 8 comparamos nossos resultados com os de OMIDVAR⁵⁹. As pequenas diferenças que se notam no canto esquerdo inferior da Tabela devem-se ao fato de que a subrotina que usamos para o cálculo das funções de Bessel perdia em precisão quando se aumentava o valor do momento angular l . Posteriormente, esta subrotina foi substituída por outra melhor, gentilmente cedida pelo Dr. D. Cartwright (Los Alamos Scientific Lab., EUA).

Integrais de troca

Consideramos aqui o caso simples: o efeito de troca no espalhamento elétron-átomo de hidrogênio. Este processo é observável porque ele muda o valor do spin total do sistema de duas partículas ligadas próton-elétron. O processo de troca de spin pode causar a transição hiperfina (21 cm), importante em radioastronomia⁶⁶. A separação de energia dos níveis hiperfinos do H são um milhão de vezes menor que a energia cinética dos elétrons de modo que a colisão envolvendo apenas uma troca de spin é considerada elástica.

Na aproximação de Born-Oppenheimer Menos o Carvão (BOMC) a amplitude de espalhamento para este processo é dada por⁴⁵:

$$G_{1s,1s}^{BOMC}(\theta) = (me^2/2\pi\hbar^2) I^T(\theta)$$

onde:

$$I^T(\theta) = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 P_{1s}(\vec{r}_1) P_{1s}(\vec{r}_2) V_e^{BOMC} i(\vec{p} \cdot \vec{r}_2 - \vec{q} \cdot \vec{r}_1)$$

TABELA 9. Amplitude de espalhamento de troca 1s-1s do átmo de Hidrogênio na aproximação BOMC.

E (eV)	θ (grau)	$g(\text{BOMC})^a$	$g(\text{BOMC})^b$
500	15	0,021	0,021
300	15	0,052	0,050
11	18	2,754	2,754

^a nosso cálculo.

^b TRUHLAR, D.G.; CARTWRIGHT, D.C., KUPPERMANN, A.
Phys.Rev. 175, 113 (1968).

onde $V^{\text{BOMC}} = 1/r_{12}$. $P_{1s}(r)$ é a função de onda para o elétron no estado fundamental (exato) do átomo de H, θ é o ângulo de espalhamento, isto é, $\theta = \arccos(\vec{p} \cdot \vec{q})$ e os outros símbolos tem o significado usual. Usando as expansões em termos de funções de Bessel e esférico-harmônicos para as ondas planas, e a eq. (68) para V^{BOMC} , e colocando $P_{1s}(\vec{r}) = P_{1s}(\vec{r})(1/\sqrt{4\pi})$ obtemos, por cálculo direto

$$I^T(\theta) = \sum_{\ell} (4\pi) P_{\ell}(\cos \theta) \mathcal{J}_{\ell}^T$$

onde

$$\mathcal{J}_{\ell}^T = \int dr_1 dr_2 P_{1s}(r_1) P_{1s}(r_2) \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} j_{\ell}(pr_2) j_{\ell}(qr_1)$$

A amplitude do espalhamento elástico com troca, é, pois:

$$G_{1s,1s}^{\text{BOMC}}(\theta) = 2(me^2/\hbar^2) \sum_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \mathcal{J}_{\ell}^T$$

Com o programa NNINT calculamos as integrais $\mathcal{J}_{\ell}^T (\ell < 10)$. As amplitudes de troca G_{1s-1s}^{BOMC} que obtivemos estão comparadas àquelas publicadas por TRUHLAR DG et al⁶⁶, na Tabela 9.

B-3.5. O cálculo da matriz T complexa direta e de troca - Testes

Para o cálculo dos elementos de matriz T^D e T^E , eqs. (70a,b), fizemos um programa chamado FINALE, que recebe como dados de entrada os momentos dos elétrons incidente e espalhado, os deslocamentos de fase, as integrais diretas e de troca fornecidas por NNINT, o número de ondas distorcidas ℓ_d , e a quantidade que chamamos de TDB(M), $M = 0,1$, definida pelas eqs. (73), (77) e (78) e que para transições s-p é imaginário puro.

A saída do programa FINALE (Listagem L5, apêndice P), traz, para cada ângulo de espalhamento que se deseje, primeiro para $M=0$ e depois para $M=1$, os elementos de matriz T diretos e de troca, e então a matriz $T=2T^D - T^E$, seguida da secção de choque diferencial correspondente, em unidades de $a_0^2 \text{sr}^{-1}$.

Para verificar o bom funcionamento do programa, calculamos com ele a secção de choque diferencial para o espalhamento elétron-átomo de Hélio analisado em ondas parciais, eq. (79), pondo nos dados de entrada de FINALE todos os TDB's nulos, junto com ℓ_d negativo (significando nenhuma onda distorcida) e as integrais $I_{\ell'\ell}^{\text{FBA}}$ calculadas com NNINT; usamos 60 ondas parciais (121 integrais $I_{\ell'\ell}^{\text{FBA}}$).

Comparamos a matriz T assim obtida com aquela que calculamos pelas fórmulas (77), com os resultados mostrados parcialmente na Tabela 10. Verificamos que para ângulos $\theta \leq 50^\circ$, obtemos o mesmo valor para $\text{int} T^D$ com dois algarismos significativos. Este resultado nos garante que FINALE está correto do ponto-de-vista de programação. Para

TABELA 10. Comparações dos resultados obtidos com 60 ondas parciais (Parcial) e sem análise em ondas parciais (Total) para a matriz T na FBA.

Ângulo (graus)	imT^D (M=0)		imT^D (M=1)	
	Parcial	Total	Parcial	Total
20	1,3752	1,3719	1,4397	1,4329
50	0,1372	0,1381	0,1349	0,1416
80	0,02570	0,02896	0,02203	0,02022

ângulos $\theta > 50^\circ$, 60 ondas parciais são insuficientes para a obtenção de secção de choque diferencial total FBA.

Testes de convergência para a DCS

Calculamos as DCS com o programa FINALE para diversas energias de impacto para excitação dos estados 2^1P e 3^1P do átomo de He. Para cada cálculo testamos a convergência das DCS obtidas em função do aumento do número de ondas parciais distorcidas incluídas (ℓ_d).

No apêndice P mostramos uma saída típica do programa FINALE (listagem L5). Nesta listagem, pode-se verificar a rápida convergência de $\text{Re}T^D(M=0)$ $\text{Re}T^D(M=1)$ e das partes real e imaginárias de T^E para $M=0$ e para $M=1$. A parte $\text{Im}T^D(M=0,1)$ não converge com as ℓ_d ondas parciais distorcidas incluídas e, como já explicamos na secção B-2.4, as ondas parciais de (ℓ_d+1) até ∞ são acrescentadas na FBA (ondas planas). Diremos que o cálculo convergiu quando o aumento do número de ondas distorcidas incluídas não afeta o resultado (DCS) em pelo menos dois algarismos significativos.

A priori, podemos ter uma idéia de quantas ondas parciais distorcidas são necessárias analisando a Tabela 4 dos deslocamentos de fase $\delta_\ell(E)$ em função do momento angular ℓ . Vimos que $\delta_\ell(E)$ decresce com o aumento de ℓ o que significa que para ℓ suficientemente grande ($\ell = \ell_d$), dentro da limitada precisão que se tem na prática, a distorção nas ondas parciais (com $\ell > \ell_d$) dos elétrons inciden-

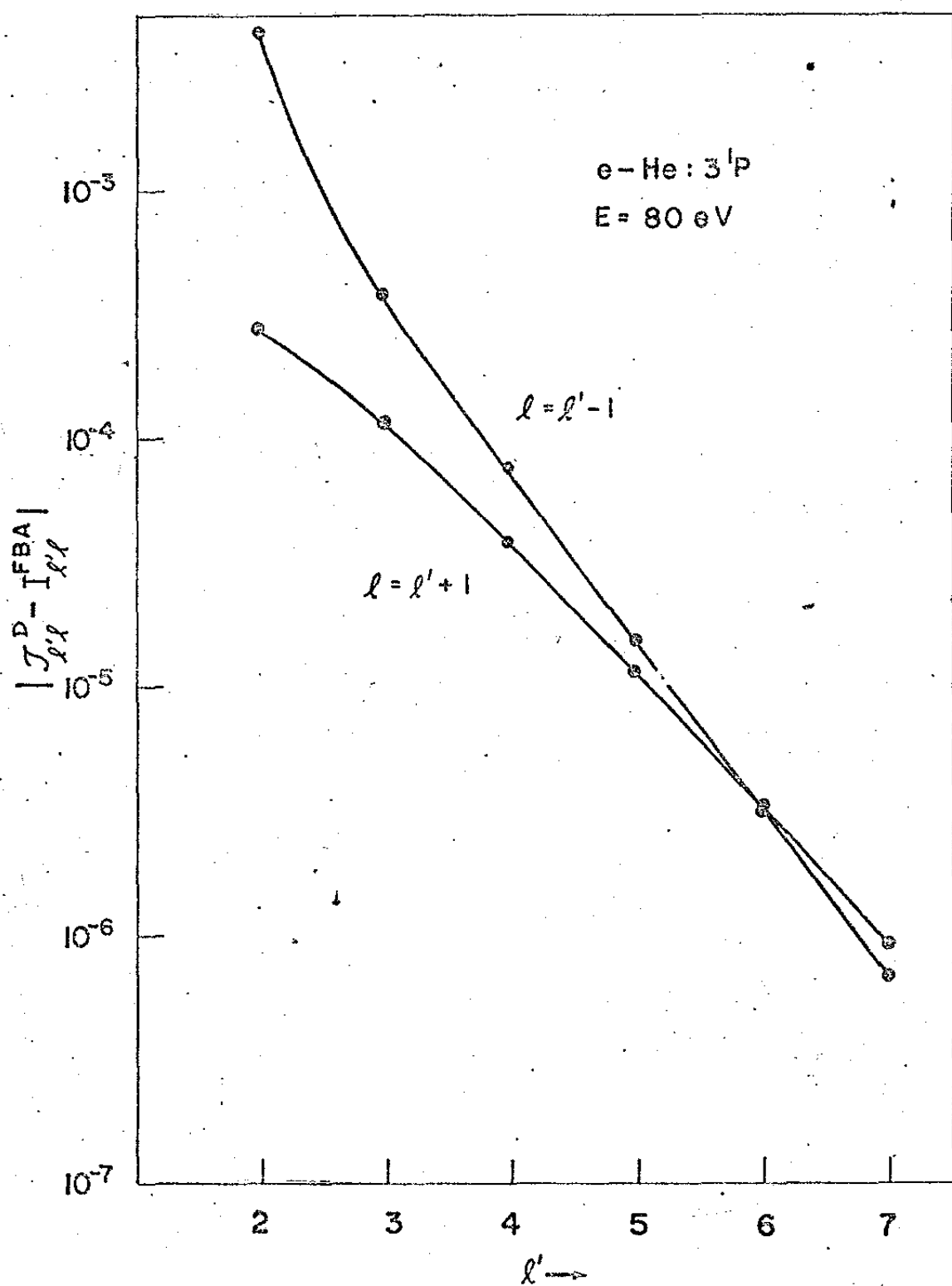


FIGURA 10.

dente e espalhado é desprezível. A veracidade desta afirmação é comprovada na Fig.10, que mostra o módulo da diferença entre as integrais de dois elétrons $\mathcal{J}_{\ell',\ell}^D$ (eq. (71a)) e $I_{\ell',\ell}^{FBA}$ (eq. (79)), usadas no cálculo das DCS para a excitação do estado 3^1P por impacto com elétrons de 80eV de energia. Este é o cálculo em que esperamos ter a pior convergência (maior número quântico principal n , e maior energia considerada; para energias menores, $\delta_{\ell}(E)$ decresce mais rapidamente com o aumento de ℓ). Neste caso, as integrais diretas para a oitava onda parcial ($\ell'=7$) são da ordem de 10^{-3} , e como vemos na Fig.10, a diferença entre as integrais calculadas com ondas distorcidas $\mathcal{J}_{\ell',\ell}^D$ e as integrais calculadas com ondas planas é da ordem de 10^{-7} . Isto é, para a oitava onda parcial, a distorção está afetando o valor da integral de dois elétrons no seu quarto algarismo significativo (0,01%)*.

Quanto às secções de choque propriamente ditas, as Tabelas 11 a 13 mostram a variação das DCS com o número de ondas parciais distorcidas incluídas ϕ_{ℓ} , para diversos ângulos. De um modo geral, a convergência piora para ângulos grandes, porém podemos considerar que as nossas DCS apresentam dois algarismos significativos confiáveis, o

*Observa-se ainda na Fig.10 que o efeito da distorção nas integrais de dois elétrons tende a diminuir com o aumento de ℓ' ; de fato, nota-se um comportamento linear decrescente desde $\ell'=3$ até $\ell'=7$. Este comportamento possivelmente é a origem do esquema de extrapolação usado por THOMAS et al¹³ no cálculo das secções de choque totais $Q(E)$.

que é suficiente, pois a precisão dos demais cálculos, bem como dos resultados experimentais publicados, não vai além disso.

TABELA 11. Estudo da convergência das DCS, para os ângulos 15° , 60° e 120° , com o aumento do número (ℓ_d) de ondas parciais distorcidas incluídas, para o estado 2^1P do He. Energia de impacto: 80eV.

	ℓ_d					
	2	3	4	5	6	7
$\sigma_0(15^\circ)$	0,1533	0,1566	0,1574	0,1577	0,1577	0,1578
$\sigma_1(15^\circ)$	0,1635	0,1628	0,1626	0,1626	0,1626	0,1628
$\sigma_0(60^\circ)$	$0,201^{-2}$	$0,205^{-2}$	$0,207^{-2}$	$0,207^{-2}$	$0,206^{-2}$	$0,205^{-2}$
$\sigma_1(60^\circ)$	$0,83^{-4}$	$0,77^{-4}$	$0,83^{-4}$	$0,85^{-4}$	$0,85^{-4}$	$0,86^{-4}$
$\sigma_0(120^\circ)$	$0,83^{-3}$	$0,67^{-3}$	$0,70^{-3}$	$0,70^{-3}$	$0,70^{-3}$	$0,70^{-3}$
$\sigma_1(120^\circ)$	$0,71^{-4}$	$0,66^{-4}$	$0,61^{-4}$	$0,62^{-4}$	$0,62^{-4}$	$0,63^{-4}$

$^{-n}$: indica a potência de 10 pela qual os dados devem ser multiplicados.

TABELA 12. Estudo da convergência das DCS (2^1P) para os ângulos 10° , 40° , 80° e 160° , com o aumento do número ℓ_d de ondas parciais distorcidas incluídas. Energia de impacto de 60eV.

ℓ_d	$\sigma_0(10^\circ)$	$\sigma_1(10^\circ)$	$\sigma_0(40^\circ)$	$\sigma_1(40^\circ)$	$\sigma_0(80^\circ)$	$\sigma_1(80^\circ)$	$\sigma_0(160^\circ)$	$\sigma_1(160^\circ)$
2	0,640	0,171	-	-	-	-	-	-
3	0,633	0,168	$0,2931^{-2}$	$0,519^{-2}$	$0,1983^{-2}$	$0,123^{-3}$	$0,1324^{-2}$	$0,44^{-5}$
4	0,628	0,166	$0,2923^{-2}$	$0,488^{-2}$	$0,2054^{-2}$	$0,158^{-3}$	$0,1310^{-2}$	$0,34^{-4}$
5	0,627	0,164	$0,2925^{-2}$	$0,487^{-2}$	$0,2083^{-2}$	$0,142^{-3}$	$0,1311^{-2}$	$0,12^{-4}$
6	0,627	0,164	$0,2924^{-2}$	$0,495^{-2}$	$0,2081^{-2}$	$0,132^{-3}$	$0,1311^{-2}$	$0,21^{-4}$
7	0,627	0,163	$0,2924^{-2}$	$0,501^{-2}$	$0,2089^{-2}$	$0,133^{-3}$	$0,1311^{-2}$	$0,17^{-4}$
$7\ 1/2$	0,628	0,163	$0,2925^{-2}$	$0,503^{-2}$	$0,2088^{-2}$	$0,136^{-3}$	$0,1311^{-2}$	$0,18^{-4}$

⁻ⁿ: Indica a potência de 10 pela qual os dados devem ser multiplicados.

TABELA 13. Estudo da convergência das DCS, para os ângulos 20° , 50° , 95° e 140° , com o aumento do número ℓ_d de ondas parciais distorcidas incluídas, para excitação do estado 3^1P do He, sob energia de impacto de 50eV.

ℓ_d	$\sigma_0(20^\circ)$	$\sigma_1(20^\circ)$	$\sigma_0(50^\circ)$	$\sigma_1(50^\circ)$	$\sigma_0(95^\circ)$	$\sigma_1(95^\circ)$	$\sigma_0(140^\circ)$	$\sigma_1(140^\circ)$
2	0,315	$0,639^{-2}$	$0,44^{-3}$	0,74	$0,52^{-3}$	$0,28^{-4}$	$0,55^{-3}$	$0,50^{-4}$
3	$0,307^{-1}$	$0,166^{-1}$	$0,42^{-3}$	$0,62^{-3}$	$0,54^{-3}$	$0,56^{-4}$	$0,55^{-3}$	$0,14^{-4}$
4	$0,304^{-1}$	$0,161^{-1}$	$0,40^{-3}$	$0,63^{-3}$	$0,57^{-3}$	$0,50^{-4}$	$0,54^{-3}$	$0,21^{-4}$
5	$0,303^{-1}$	$0,159^{-1}$	$0,40^{-3}$	$0,65^{-3}$	$0,56^{-3}$	$0,45^{-4}$	$0,55^{-3}$	$0,21^{-4}$
6	$0,303^{-1}$	$0,158^{-1}$	$0,40^{-3}$	$0,66^{-3}$	$0,55^{-3}$	$0,46^{-4}$	$0,55^{-3}$	$0,20^{-4}$
7	$0,303^{-1}$	$0,158^{-1}$	$0,40^{-3}$	$0,66^{-3}$	$0,56^{-3}$	$0,46^{-4}$	$0,55^{-3}$	$0,21^{-4}$
8	$0,301^{-1}$	$0,160^{-1}$	$0,39^{-3}$	$0,68^{-3}$	$0,53^{-3}$	$0,51^{-4}$	$0,55^{-3}$	$0,27^{-4}$
8 1/2	$0,302^{-1}$	$0,160^{-1}$	$0,39^{-3}$	$0,69^{-3}$	$0,53^{-3}$	$0,52^{-4}$	$0,54^{-3}$	$0,26^{-4}$
8 1/2*	$0,302^{-1}$	$0,160^{-1}$	$0,39^{-3}$	$0,69^{-3}$	$0,53^{-3}$	$0,52^{-4}$	$0,54^{-4}$	$0,26^{-4}$

⁻ⁿ: Indica a potência de 10 pela qual os dados devem ser multiplicados.

* Com 10 ondas parciais incluídas e termo de troca, ** duas últimas não distorcidas.

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

B-4.1. Resultados

Os resultados são mostrados a seguir, em tabelas e em gráficos. Quando possível colocamos os resultados de trabalhos anteriores, porém de modo algum pretendemos fazer uma revisão completa do assunto(*).

B-4.1.a. Excitação do estado 2^1p

DCS: As tabelas 14, 15 e 16 e as figuras 11, 12 e 13 mostram as secções de choque diferenciais para as energias incidentes de 80eV, 60eV e 40eV, respectivamente. A Tab. 14 e a Fig. 11 mostram, além do nosso resultado, os de THOMAS et al²⁷, os de MADISON e SHELTON²⁶ (esquema FG), e os valores medidos por CHUTJIAN e SRIVASTAVA⁶⁹.

Na Tab. 15 e Fig. 12 comparamos a DCS experimental de CHUTJIAN e SRIVASTAVA⁶⁹ com o cálculo FOMBT de THOMAS et al²⁷, com o cálculo DW de MADISON e SHELTON²⁶, com o cálculo NET de FLANNERY e McCANN⁴⁷ e com o presente cálculo a 60eV.

(*) Para revisões mais completas, veja-se MOISEWITCH⁵⁸ (1968), TRAJMAR⁴¹ (1973), HALL et al⁸⁸ (1973), TRULHAR et al⁸⁷ (1973), MADISON e SHELTON²⁶ (1973).

A Tabela 16 compara nossos resultados para energia de impacto de 40eV com as medidas de TRULHAR et al⁸⁷ e a Figura 13 mostra em adição o resultado de THOMAS et al²⁷ o que nos permite, através da Fig. 2 de THOMAS et al²⁷ estender a comparação aos resultados de MADISON e SHELTON²⁶ e outros, todos para 40,1eV.

Parâmetros λ e $|\chi|$: Os parâmetros λ e $|\chi|$ são mostrados nas tabelas 17, 18 e 19, bem como nas Figs. 14 a 19.

Os resultados experimentais de EMYNIAN et al³¹ (1974) para λ e $|\chi|$ são comparados aos nossos resultados nas tabelas 17, 18 e 19-a,b, para energias de 40eV, 60eV e 80eV, respectivamente. A Tabela 18 apresenta também o resultado do cálculo MET⁴⁷ para λ , e a Tabela 19-a para este parâmetro contém ainda os resultados FOMBT de THOMAS et al²⁷ DW de MADISON e SHELTON²⁶ e MET de FLANNERY e McCANN⁴⁷.

Os dados para λ contidos nas tabelas 17, 18 e 19-a, estão graficados nas figs. 14 (80eV), 15 (60eV) e 16 (40eV) onde colocamos também o resultado de THOMAS et al²⁷, e na fig. 14 os recentes resultados experimentais de SUTCLIFFE et al⁵¹.

A diferença de fase $|\chi|$, que calculamos pela primeira vez com a teoria de muitos corpos em primeira ordem, vem nas figs. 17, 18 e 19 para 80eV, 60eV e 40eV, respectivamente, junto com os dados de EMYNIAN et al³¹ (1974) e, para o caso de 80eV, também com os recentes resultados experimentais de HOLLIWOOD et al⁷⁰ (1978).

B-4.1.b. Excitação $1^1S \rightarrow 3^1P$

DCS: A tabela 20 e a fig. 20 contêm as DCS para energia de impacto de 80eV comparadas aos cálculos MET⁴⁷ DWPO de SCOTT e McDOWELL⁴⁴ e os dados experimentais de CHUTJIAN e THOMAS⁴⁸.

A Figura 21 mostra os resultados de SCOTT e McDOWELL⁴⁴ e os do presente cálculo para energia de impacto de 50eV; nossos resultados estão tabelados na Tab. 21. Ainda, para ilustração, colocamos nas figs. 29 e 30, as seções de choque, parte direta e de troca, respectivamente, para os subníveis magnéticos do estado 3^1P , σ_0 , σ_1 e $\sigma = \sigma_0 + 2\sigma_1$ para o caso de energia de impacto de 80eV.

Parâmetros λ e $|\chi|$: As tabelas 22 e 23 mostram os resultados de λ e $|\chi|$ para energias de impacto de 50eV e 80eV respectivamente. Elas contêm para comparação com os nossos resultados e com os resultados experimentais de EMYNIAN et al⁶⁸, os de SCOTT e McDOWELL⁴⁴, e ainda os resultados para λ de FLANNERY e McCANN⁴⁷ a 80eV.

As figs. 22 e 23 mostram λ , enquanto as figs. 23 e 24 mostram $|\chi|$ para 80eV e 50eV, respectivamente. Note-se que as curvas para $|\chi|$ de FLANNERY e McCANN⁴⁷ foram desenhadas na falta das tabelas, a partir de leitura feita nos gráficos do trabalho original.

A partir de nossos resultados para λ e $|\chi|$, construímos a tabela 24 com os parâmetros de STOKES P_1, P_2 e

P₃. Estes estão graficados nas figs. 26, 27 e 28, junto com os resultados experimentais de STANDAGE e KLEINPOPPEN³² e os valores calculados MET⁴⁷.

B-4.2. Discussão

B-4.2.a. Excitação do estado 2^1p

Os presentes resultados para DCS e λ com energia de impacto de 80eV, 60eV e 40eV concordam a menos de pequenas diferenças com os resultados de THOMAS et al²⁷, o que mostra a validade de ambos os cálculos (o desvio de 15-20% entre os resultados de THOMAS et al²⁷ e os nossos, pode ser atribuído principalmente aos métodos numéricos distintos empregados), e mostra também que a aproximação feita para a matriz densidade de transição é boa quando comparada com o valor fornecido pela RPA, fato que já foi mencionado por BRANSDEN e McDOWELL⁴³.

Este resultado é essencial para mostrar que a FOMBT não concorda com os resultados experimentais para λ em ângulos pequenos ($\theta < 60^\circ$), ao contrário do resultado de MADISON e SHELTON, cujo modelo deve ser considerado teoricamente inferior a FOMBT. Isto se reflete claramente nos resultados para DCS onde os resultados da FOMBT (atuais e de THOMAS et al²⁷) concordam melhor com a experiência que os de MADISON e SHELTON²⁶. Os novos resultados experimentais de SUTCLIFFE et al⁵¹ para λ com energia de impacto de 80eV concordam muito bem com os resultados aqui apresentados para ângulos grandes.

O presente cálculo para $|x|$, para ângulos pe quenos concorda razoavelmente bem com os resultados experimentais com energias de impacto de 40-60-80eV. Os recentes resultados experimentais para ângulos grandes (energia de impacto de 80eV) concordam extremamente bem com o presente cálculo. Esta concordância pode ser considerada o maior sucesso da FOMBT.

B-4.2.b. Excitação do estado 3^1P

Para a excitação do estado 3^1P a 80eV e 50eV, não há outros cálculos teóricos feitos que não os DWPO de SCOTT e McDOWELL⁴⁴ e MET de FLANNERY e McCANN⁴⁷. Este último é uma aproximação semiclássica com canais acoplados, e o primeiro introduz alguns tipos de distorção para o elétron incidente, mas nenhuma para o elétron espalhado.

Como pôde ser visto nas figs. 20 e 21, o resultado FOMBT para a DCS concorda muito bem com a experiência para 80eV de energia incidente, ao contrário dos modelos DWPO e MET que são bons somente para ângulos $\theta < 40^\circ$.

Os resultados da FOMBT para $|x|$ são ligeiramente melhores, e para λ são ligeiramente piores que os do modelo DWPO para as energias e ângulos considerados, isto é, para $E = 50\text{eV}$ e 80eV e $\theta < 40^\circ$. Os resultados do MET são praticamente de igual qualidade que os da FOMBT para λ e $|x|$ sendo que ambos fornecem o sinal correto de $|x|$.

B-4.3. Conclusão

Neste trabalho nós reexaminamos a aplicação da FOMBT à excitação do estado 2^1P do átomo de He por impacto eletrônico a 40eV e 80eV. Estendemos o cálculo para a energia de 60eV, e extraímos pela primeira vez por esse método o parâmetro χ . Nós ainda aplicamos o método ao cálculo dos parâmetros de colisão para a excitação do estado 3^1P do He. Da discussão do item anterior, concluimos que os modelos DW e FOMBT são superiores aos modelos DWPO e MET para o cálculo das DCS em todos os casos considerados. Dentre os modelos DW e FOMBT, o primeiro fornece melhores valores para λ ($\theta < 60^\circ$), porém o segundo fornece melhores DCS, principalmente nas energias mais baixas, e ambos são de igual qualidade para em ângulos pequenos, de modo que nenhum deles explica todos os resultados experimentais perfeitamente.

Entretanto, a concordância de χ com as recentes medidas para ângulos grandes é o grande sucesso da FOMBT, no momento. Seria interessante, porém, verificar os resultados do modelo DW para este parâmetro, que MADISON e SHELTON não publicaram além de 40° .

TABELA 14. DCS medidas e calculadas para o espalhamento e-He com excitação do estado 2^1P do átomo de Hélio, para energia de impacto de 80eV.

θ (graus)	$\sigma(2^1P) \text{ (cm}^2/\text{sr)} \times 10^{18}$			
	exp. ^a	calc. (Presente)	calc. (FOMBT) ^b	calc. (DW) ^c
0	(64)	92	90	89
5	53	66	68	64
8	37	-	47	43
10	27	32	33	32
15	11	13	14	14
20	4,3	5,6	5,9	6,5
25	1,9	2,2	2,4	3,0
30	$8,4^{-1}$	$9,1^{-1}$	$9,7^{-1}$	1,5
35	$4,6^{-1}$	$3,9^{-1}$	$4,2^{-1}$	$8,0^{-1}$
40	$2,8^{-1}$	$1,9^{-1}$	$2,0^{-1}$	$4,7^{-1}$
45	-	$1,1^{-1}$	-	-
50	$1,4^{-1}$	$8,3^{-2}$	$8,2^{-2}$	$2,0^{-1}$
60	$9,5^{-2}$	$6,2^{-2}$	$6,0^{-2}$	$1,1^{-1}$
70	-	$5,1^{-2}$	-	-
75	$6,4^{-2}$	-	$4,4^{-2}$	$5,7^{-2}$
80	$5,1^{-2}$	$4,1^{-2}$	$3,9^{-2}$	$4,7^{-2}$
90	$3,4^{-2}$	$3,3^{-2}$	$3,2^{-2}$	$3,6^{-2}$
100	-	$2,8^{-2}$	-	-
105	$2,5^{-2}$	-	$2,6^{-2}$	$2,6^{-2}$
120	$2,0^{-2}$	$2,3^{-2}$	$2,2^{-2}$	$2,2^{-2}$

Continua...

TABELA 14. Continuação.

130	-	$2,2^{-2}$	-	-
136	$1,9^{-2}$	-	$2,1^{-2}$	$2,0^{-2}$
140	-	$2,2^{-2}$	-	-
150	$(1,8^{-2})$	$2,2^{-2}$	$2,1^{-2}$	$1,9^{-2}$
160	$(1,8^{-2})$	$2,2^{-2}$	$2,1^{-2}$	$1,8^{-2}$
180	$(1,8^{-2})$	$2,2^{-2}$	$2,1^{-2}$	$1,8^{-2}$

⁻ⁿ: indica multiplicação por 10^{-n} .

^a: Medidas de Chutjian e Srivastava⁶⁹ (1975).

^b: Cálculos na FOMBT de Thomas et al²⁷ (1974).

^c: Cálculo na DWT, de Madison e Shelton²⁶ (1973).

TABELA 15. DCS para espalhamento e-He com excitação do estado 2^1P do átomo de Hélio, para energia de impacto de 60eV.

θ (graus)	DCS(2^1P) ($\text{cm}^2\text{sr}^{-1} \times 10^{18}$)				
	EXP ^a	calc.			
		Presente	FOMBT ^b	DWT ^c	MET ^d
0	(37)	47	60	51	48
5	(33)	43	47	42	-
6	-	-	-	-	47
8	-	-	35	32	-
10	20	26	28	26	40
15	10	14	15	15	25
20	5,0	7,0	7,5	8,0	16
25	-	3,3	3,6	4,3	8,7
30	1,5	1,5	1,7	2,4	4,6
35	-	$7,3^{-1}$	$7,9^{-1}$	1,4	2,3
40	$4,7^{-1}$	$3,6^{-1}$	$3,9^{-1}$	8,7	1,1
45	-	$2,0^{-1}$	-	-	$5,2^{-1}$
50	$2,6^{-1}$	$1,4^{-1}$	$1,4^{-1}$	$4,0^{-1}$	$2,7^{-1}$
55	-	$1,1^{-1}$	-	-	-
60	$1,9^{-1}$	$9,3^{-2}$	$9,2^{-2}$	$2,2^{-1}$	$7,7^{-2}$
70	-	$7,7^{-2}$	-	-	$3,4^{-2}$
75	$1,3^{-1}$	$7,1^{-2}$	$7,0^{-2}$	$1,1^{-1}$	-
80	$1,0^{-1}$	$6,6^{-2}$	$6,4^{-2}$	$9,4^{-2}$	$1,9^{-2}$
85	-	$6,1^{-2}$	-	-	-
90	$7,5^{-2}$	$5,6^{-2}$	$5,4^{-2}$	$6,9^{-2}$	$1,3^{-2}$
105	$6,0^{-2}$	$4,6^{-2}$	$4,5^{-2}$	$5,0^{-2}$	-

Continua...

TABELA 15. Continuação.

120	$4,9^{-2}$	$4,1^{-2}$	$4,0^{-2}$	$4,2^{-2}$	$6,3^{-3}$
136	$3,9^{-2}$	$3,9^{-2}$	$3,9^{-2}$	$3,9^{-2}$	-
150	$(3,8^{-2})$	$3,9^{-2}$	$3,8^{-2}$	$3,8^{-2}$	$4,1^{-3}$
160	$(3,8^{-2})$	$3,9^{-2}$	$3,9^{-2}$	$3,8^{-2}$	$3,6^{-3}$
180	$(3,8^{-2})$	$4,0^{-2}$	$3,9^{-2}$	$3,9^{-2}$	$3,2^{-3}$

⁻ⁿ: indica multiplicação por 10^{-n} .

^a: CHUTJIAN e SRIVASTAVA⁶⁹ (1975).

^b: THOMAS et al²⁷ (1974).

^c: MADISON e SHELTON (1973).

^d: FLANNERY e McCANN⁴⁷ (Comunicação pessoal).

TABELA 16. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 2^1P do átomo de Hélio e energia de impacto de 40 eV.

(graus)	Exp. ^a	Presente calc.	FOMBT ^b
0	-	$5,88^{-1}$	$5,8^{-1}$
3	$7,92^{-1}$	-	-
5	$7,07^{-1}$	$5,42^{-1}$	-
10	$5,25^{-1}$	$4,32^{-1}$	$4,32^{-1}$
15	-	$3,06^{-1}$	-
20	$1,57^{-1}$	$2,00^{-1}$	$2,03^{-1}$
25	-	$1,23^{-1}$	-
30	$5,46^{-2}$	$7,23^{-2}$	$7,4^{-2}$
35	-	$4,15^{-2}$	-
40	$1,95^{-2}$	$2,36^{-2}$	$2,47^{-2}$
45	-	$1,37^{-2}$	-
50	$9,1^{-3}$	$8,50^{-3}$	$8,48^{-3}$
55	-	$5,79^{-3}$	-
60	$5,5^{-3}$	$4,44^{-3}$	$4,4^{-3}$
70	$4,0^{-3}$	$3,44^{-3}$	$3,3^{-3}$
80	$3,1^{-3}$	$3,13^{-3}$	$2,96^{-3}$
90	$2,7^{-3}$	$2,92^{-3}$	$2,73^{-3}$
100	$2,4^{-3}$	$2,73^{-3}$	$2,55^{-3}$
110	$2,2^{-3}$	$2,55^{-3}$	$2,35^{-3}$
120	$2,1^{-3}$	$2,37^{-3}$	$2,2^{-3}$

Continua...

TABELA 16. Continuação.

130	$2,1^{-3}$	$2,20^{-3}$	$2,11^{-3}$
138	$2,2^{-3}$	-	-
140	-	$2,05^{-3}$	$2,04^{-3}$
150	-	$1,92^{-3}$	$2,04^{-3}$
160	-	$1,82^{-3}$	$2,07^{-3}$
170	-	$1,75^{-3}$	$2,01^{-3}$
180	-	$1,73^{-3}$	$2,00^{-3}$

$^{-n}$: Significa multiplicação por 10^{-n} .

a: TRUHLAR et al⁸⁷, para 40,1eV.

b: THOMAS et al²⁷, para 40,1eV (1974).

TABELA 17. λ e $|\chi|$ para excitação do estado 2^1P do Hélio para energia de impacto de 40eV.

θ (graus)	λ^a (Exp)	λ (Pres.calc.)	$ \chi $ (rad)	
			Exp ^a	Pres. calc.
0	-	1,000	-	-
5	-	0,956	-	0,099
10	-	0,846	-	0,116
15	-	0,709	-	0,147
16	0,70 ± 0,02	-	0,53 ± 0,03	-
20	-	0,575	-	0,196
25	0,56 ± 0,01	0,456	0,63 ± 0,02	0,269
30	0,50 ± 0,01	0,351	0,75 ± 0,02	0,381
35	0,48 ± 0,01	0,260	0,89 ± 0,01	0,555
40	0,49 ± 0,01	0,187	1,14 ± 0,01	0,838
45	-	0,148	-	1,29
50	-	0,166	-	1,85
60	-	0,403	-	2,67
70	-	0,666	-	3,14
80	-	0,795	-	2,87
90	-	0,843	-	2,64
100	-	0,858	-	2,35
110	-	0,859	-	2,23
120	-	0,856	-	2,13
130	-	0,858	-	2,03
140	-	0,874	-	1,93
150	-	0,906	-	1,83
160	-	0,948	-	1,74
170	-	0,985	-	1,68

^a: EMYNIAN et al³¹ (1974).

TABELA 18. Parâmetros de orientação e alinhamento para a excitação do estado 2^1P do He sob energia de impacto de 60eV.

θ (graus)	λ^a (exp)	λ calculado		$ \chi ^a$ (exp) (rad)	$ \chi $ calc. presente
		presente	MET ^d		
0	-	1,000	1,000	-	-
5	-	0,881	-	-	0,071
6	-	-	0,706	-	-
10	-	0,657	0,445	-	0,103
15	-	0,473	-	-	0,162
16	0,50 $\pm$ 0,01	-	0,235	0,46 $\pm$ 0,01	-
20	0,44 $\pm$ 0,01	0,369	0,157	0,51 $\pm$ 0,01	0,260
25	0,37 $\pm$ 0,01	0,262	0,139	0,72 $\pm$ 0,02	0,417
30	0,42 $\pm$ 0,01	0,207	0,135	0,99 $\pm$ 0,02	0,671
35	0,49 $\pm$ 0,01	0,186	0,141	1,17 $\pm$ 0,02	1,06
40	0,63 $\pm$ 0,02	0,225	0,162	1,44 $\pm$ 0,02	1,55
45	-	0,348	0,198	-	2,00
50	-	0,530	0,260	-	2,37
55	-	0,696	-	-	2,68
60	-	0,802	0,410	-	2,97
70	-	0,880	0,567	-	2,78
75	-	0,888	-	-	2,57
80	-	0,884	0,714	-	2,42
85	-	0,878	-	-	2,30
90	-	0,870	0,800	-	2,20
95	-	0,862	-	-	2,10

Continua...

TABELA 13 . Continuação.

105	-	0,852	-	-	1,94
120	-	-	0,928	-	-
136	-	0,899	-	-	1,52
150	-	0,947	0,986	-	1,40
160	-	-	0,994	-	-
180	-	1,000	1,000	-	-

^a: Medidas de EMYNIAN et al ³¹(1974).

^d: Cálculo de FLANNERY e McCANN⁴⁷(Comunicação Pessoal).

TABELA 19-a. Resultados teóricos e experimentais para λ , na excitação do estado 2^1P do He sob energia de impacto de 80eV.

θ (graus)	λ (exp) ^a	λ (calc)			
		presente	DW ^b	FOMBT ^c	MET ^d
10	-	0,497	-	-	0,437
16	0,36 $\pm$ 0,01	-	0,333	0,277	0,238
20	0,31 $\pm$ 0,01	0,235	0,311	0,204	0,183
25	0,32 $\pm$ 0,01	0,187	0,337	0,158	0,176
30	0,44 $\pm$ 0,01	0,178	0,410	0,149	0,186
35	0,53 $\pm$ 0,01	0,233	0,519	0,196	0,236
40	-	0,386	-	-	0,324
50	-	0,790	-	-	0,541
60	-	0,922	-	-	0,727
70	-	0,924	-	-	0,824
80	-	0,899	-	-	0,890
90	-	0,870	-	-	0,923
100	-	0,844	-	-	0,950
110	-	0,834	-	-	-
120	-	0,848	-	-	0,973
130	-	0,876	-	-	-
140	-	0,912	-	-	0,986
150	-	0,945	-	-	-
160	-	0,972	-	-	-
170	-	0,991	-	-	0,999

^a: EMYNIAN et al³¹ (1974)

^b: MADISON e SHELTON²⁶ (1973).

^c: THOMAS et al²⁷ (1974).

^d: FLANNERY e McCANN⁴⁷ (comunicação pessoal).

TABELA 19-b. Resultados teóricos e experimentais para $|\chi|$ na excitação do estado 2^1P do He sob energia de impacto de 80eV.

θ (graus)	$ \chi $ (rad)		
	Exp ^a	Calc. (Pres.)	calc. (DW) ^b
10	-	0,103	-
16	0,47 $\pm$ 0,02	-	0,700
20	0,61 $\pm$ 0,02	0,337	0,899
25	0,86 $\pm$ 0,01	0,578	1,12
30	1,12 $\pm$ 0,01	0,950	1,299
32	-	1,130	-
35	1,30 $\pm$ 0,02	1,411	1,436
37	-	1,592	-
38,5	-	1,719	-
40	-	1,834	-
45	-	2,195	-
50	-	2,533	-
55	-	2,908	-
58	-	3,135	-
59	-	3,055	-
60	-	2,977	-
70	-	2,382	-
80	-	2,063	-
90	-	1,879	-
100	-	1,743	-
110	-	1,610	-
120	-	1,473	-
130	-	1,343	-
140	-	1,230	-
150	-	1,1541	-
160	-	1,1545	-

Nota: Obtivemos $\chi < 0$ para $\theta < 58^\circ$; $\chi > 0$ para $\theta > 59^\circ$.

^a: EMYNIAN et al³¹ (1974).

^b: MADISON e SHELTON²⁶ (1973).

TABELA 20. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 3^1P e energia de impacto de 80eV.

θ (graus)	DCS(3^1P)($\text{cm}^2\text{sr}^{-1}$) $\times 10^{18}$			
	EXP ^a	Presente	MET ^d	DWPO ^f
0	(16^{+1})	20^{+1}	20^{+1}	22^{+1}
5	(12^{+1})	15^{+1}	18^{+1}	16^{+1}
10	62	78	10^{+1}	84
15	28	36	36	39
20	11	16	11	17
25	4,7	6,9	4,4	7,5
30	2,4	2,9	1,7	3,1
35	-	1,3	$7,1^{-1}$	-
40	$9,0^{-1}$	$6,1^{-1}$	$3,5^{-1}$	$5,4^{-1}$
45	-	$3,6^{-1}$	$1,9^{-1}$	-
50	$5,6^{-1}$	$2,5^{-1}$	$1,2^{-1}$	$1,3^{-1}$
60	$3,8^{-1}$	$1,6^{-1}$	$5,6^{-2}$	$7,3^{-2}$
70	-	$1,5^{-1}$	$3,7^{-2}$	-
80	-	$1,2^{-1}$	$2,7^{-2}$	-
90	$1,3^{-1}$	$9,8^{-2}$	$1,9^{-2}$	$3,7^{-2}$
100	-	$8,3^{-2}$	$1,4^{-2}$	-
110	$8,1^{-2}$	$7,4^{-2}$	$1,1^{-2}$	$2,3^{-2}$
120	-	$6,8^{-2}$	$9,2^{-3}$	-
130	-	$6,5^{-2}$	$7,8^{-3}$	-

Continua...

TABELA 20. Continuação.

135	$7,1^{-2}$	-	-	$1,4^{-2}$
140	-	$6,4^{-2}$	$6,9^{-3}$	-
150	$(6,3^{-2})$	$6,4^{-2}$	$6,2^{-3}$	$1,1^{-2}$
160	$(6,1^{-2})$	$6,4^{-2}$	$5,7^{-3}$	$9,9^{-3}$
170	-	$6,4^{-2}$	-	-
180	$(5,9^{-2})$	$6,4^{-2}$	$5,6^{-3}$	$9,4^{-3}$

⁻ⁿ: Indica multiplicação por 10^{-n} .

^a: Medida de CHUTJIAN e THOMAS⁴⁸ (1975).

^d: Cálculo de FLANERY e McCANN⁴⁷ (comunicação pessoal)

^f: Cálculo de SCOTT e McDOWELL⁴⁴.

TABELA 21. DCS para o espalhamento e-He com excitação do estado 3^1P do átomo de Helio e energia de impacto de 50eV.

θ (graus)	DCS (a_0^2/sr)	θ (graus)	DCS (a_0^2/sr)
0	$2,4^{-1}$	75	$7,7^{-4}$
5	$2,1^{-1}$	80	$7,1^{-4}$
10	$1,6^{-1}$	85	$6,7^{-4}$
15	$1,0^{-1}$	90	$6,4^{-4}$
20	$6,2^{-2}$	95	$6,3^{-4}$
25	$3,5^{-2}$	100	$6,4^{-4}$
30	$1,9^{-2}$	105	$6,4^{-4}$
35	$9,8^{-3}$	110	$6,3^{-4}$
40	$5,1^{-3}$	120	$5,8^{-4}$
45	$2,9^{-3}$	130	$5,6^{-4}$
50	$1,8^{-3}$	140	$5,9^{-4}$
55	$1,3^{-3}$	150	$6,2^{-4}$
60	$1,0^{-3}$	160	$6,2^{-4}$
65	$9,0^{-4}$	170	$6,0^{-4}$
70	$8,3^{-4}$	180	$6,0^{-4}$

TABELA 22. Resultados teóricos e experimentais para λ e $|\chi|$ para a excitação do estado 3^1P do He sob impacto de elétrons de 50eV.

θ (gr.)	λ^a (exp)	λ (calc)		$ \chi ^a$ (exp) (rad)	$ \chi $ (calc.)	
		pres.	DWPO ^b		pres.	DWPO ^b
0	-	1,000	1,000	-	-	-
5	-	0,935	0,939	-	$8,50^{-2}$	$7,71^{-2}$
10	-	0,784	0,800	-	$1,06^{-1}$	$9,57^{-2}$
15	$0,57 \pm 0,03$	0,622	-	$0,62 \pm 0,03$	$1,43^{-1}$	-
20	$0,50 \pm 0,02$	0,486	0,532	$0,68 \pm 0,02$	$2,02^{-1}$	$1,78^{-1}$
25	$0,57 \pm 0,01$	0,378	-	$0,66 \pm 0,02$	$2,92^{-1}$	-
30	$0,58 \pm 0,03$	0,291	0,368	$0,90 \pm 0,04$	$4,29^{-1}$	$3,56^{-1}$
35	-	0,225	-	-	$6,46^{-1}$	-
40	-	0,175	0,263	-	$9,96^{-1}$	$7,44^{-1}$
45	-	0,163	-	-	1,51	-
50	-	0,223	0,229	-	2,08	1,58
55	-	0,361	-	-	2,52	-
60	-	0,533	0,376	-	2,84	2,66
65	-	0,683	-	-	3,11	-
70	-	0,782	0,532	-	2,84	3,41
75	-	0,835	-	-	2,70	-
80	-	0,854	0,563	-	2,52	3,82
85	-	0,852	-	-	2,39	-
90	-	0,843	0,528	-	2,30	4,04
95	-	0,835	-	-	2,26	-
100	-	0,839	0,458	-	2,15	2,10

Continua...

TABELA 22. Continuação.

105	-	0,854	-	-	2,06	-
110	-	0,873	0,370	-	1,95	1,94
120	-	0,902	0,296	-	1,74	1,67
130	-	0,904	0,284	-	1,62	1,29
140	-	0,911	0,381	-	1,61	8,98 ⁻¹
150	-	0,951	0,573	-	1,59	6,42 ⁻¹
160	-	0,990	0,784	-	1,34	5,02 ⁻¹
170	-	0,999	0,941	-	4,11 ⁻¹	4,32 ⁻¹
180	-	1,000	1,000	-	-	-

⁻ⁿ: Significa multiplicação por 10⁻ⁿ.

^a: EMINYAN et al⁶⁸.

^b: T. SCOTT and M.R.C. McDOWELL⁴⁴.

TABELA 23. Resultados teóricos e experimentais para λ e $|\chi|$, para a excitação do estado 3^1P do He sob impacto de elétrons com energia de 80eV.

θ (gr.)	$\lambda(\text{exp})^{a,c}$	λ (calc)			$ \chi $ (exp) ^{a,c} (rad)	$ \chi $ (calc)	
		MET ^d	pres.	DWPO ^b		pres.	DWPO ^b
0	-	1,000	1,000	1,000	-	-	-
5	-	-	0,816	0,822	-	$6,42^{-2}$	$5,22^{-2}$
10	$0,51 \pm 0,01$	0,463	0,540	0,564	$0,54 \pm 0,02$	$1,07^{-1}$	$8,50^{-2}$
15	$0,38 \pm 0,01$	-	0,363	-	$0,55 \pm 0,02$	$1,85^{-1}$	-
20	$0,36 \pm 0,02$	0,173	0,263	0,328	$0,64 \pm 0,05$	$3,17^{-1}$	$2,26^{-1}$
25	$0,31 \pm 0,02$	0,167	0,207	-	$0,75 \pm 0,05$	$5,29^{-1}$	-
30	$0,44 \pm 0,02$	0,163	0,187	0,283	$1,11 \pm 0,02$	$8,57^{-1}$	$5,24^{-1}$
35	-	0,241	0,220	-	-	1,29	-
40	-	0,398	0,339	0,349	-	1,73	1,12
45	-	0,579	0,541	-	-	2,11	-
50	-	0,712	0,737	0,542	-	2,44	2,13
60	-	0,841	0,912	0,599	-	3,14	3,18
70	-	0,896	0,928	0,520	-	2,50	3,74
80	-	0,936	0,908	0,430	-	2,16	4,01
90	-	0,958	0,881	0,347	-	1,96	4,20
100	-	0,965	0,852	0,278	-	1,83	1,87
110	-	0,972	0,850	0,239	-	1,65	1,58
120	-	0,982	0,860	0,248	-	1,50	1,26

Continua...

TABELA 23. Continuação.

130	-	0,989	0,885	0,320	-	1,38	$9,64^{-1}$
140	-	0,993	0,916	0,457	-	1,28	$7,46^{-1}$
150	-	0,996	0,949	0,624	-	1,21	$6,09^{-1}$
160	-	0,998	0,976	0,807	-	1,15	$5,31^{-1}$
170	-	0,999	0,994	0,953	-	1,12	$4,98^{-1}$
180	-	1,000	1,000	1,000	-	-	-

ⁿ: Significa multiplicação por 10^{-n} .

a,b: Como na Tabela 22.

c: Dados experimentais de polarização³², não mostrados aqui, concordam com os dados de correlação angular⁶⁸.

d: Cálculos de FLANNERY e McCANN⁴⁷.

TABELA 24. Parâmetros de STOKES para a excitação do estado 3^1P do He por impacto com elétrons de 80eV.

Presente cálc.			
θ (gr.)	P_1	P_2	P_3
0	1,000	0	0
5	0,632	-0,773	-0,050
10	0,080	-0,991	-0,106
15	0,274	-0,945	-0,177
20	0,475	-0,836	-0,274
25	0,586	-0,699	-0,409
30	0,626	-0,511	-0,589
35	0,561	-0,228	-0,796

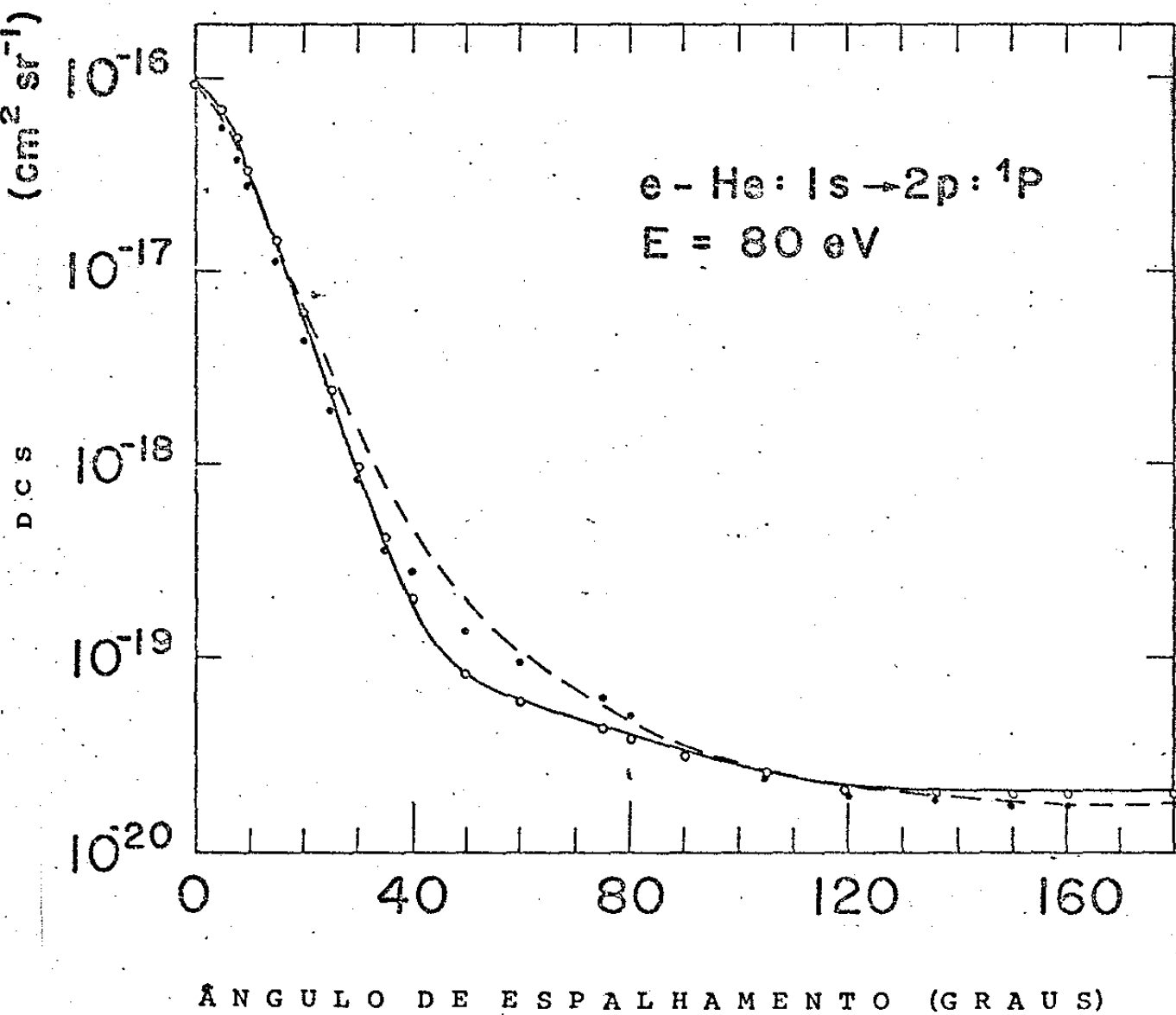


FIGURA 11.

- DW de MADISON e SHELTON²⁶;
- nosso cálculo FOMBT;
- o calc. FOMBT de THOMAS et al²⁷;
- exp. de CHUTJIAN e SRIVASTAVA⁶⁹.

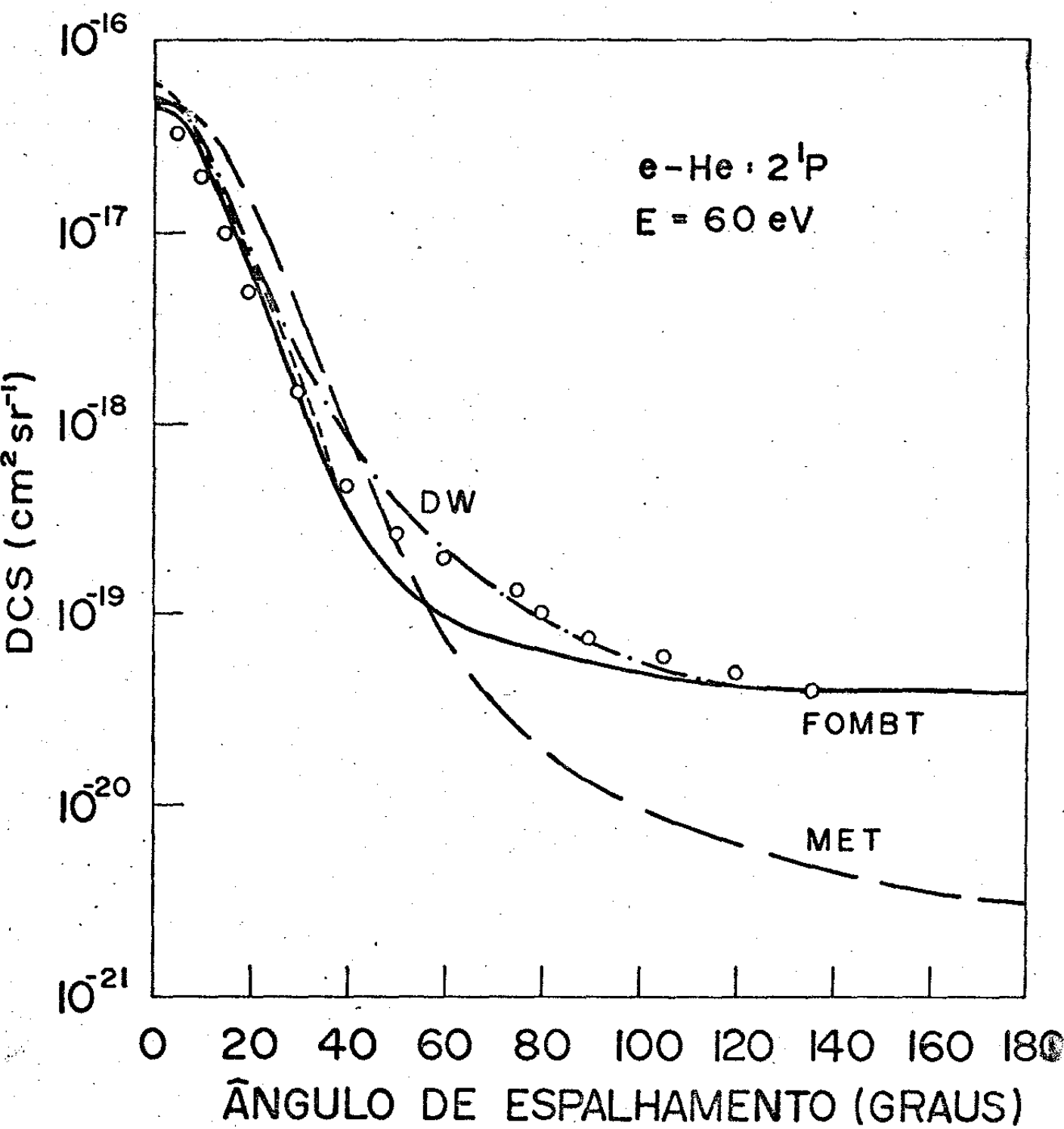


FIGURA 12.

- .-.- DW de MADISON e SHELTON²⁶;
- nosso cálculo FOMBT;
- MET de FLANNERY e MCCANN⁴⁷;
- o exp. de CHUTJIAN e SRIVASTAVA⁶⁹.

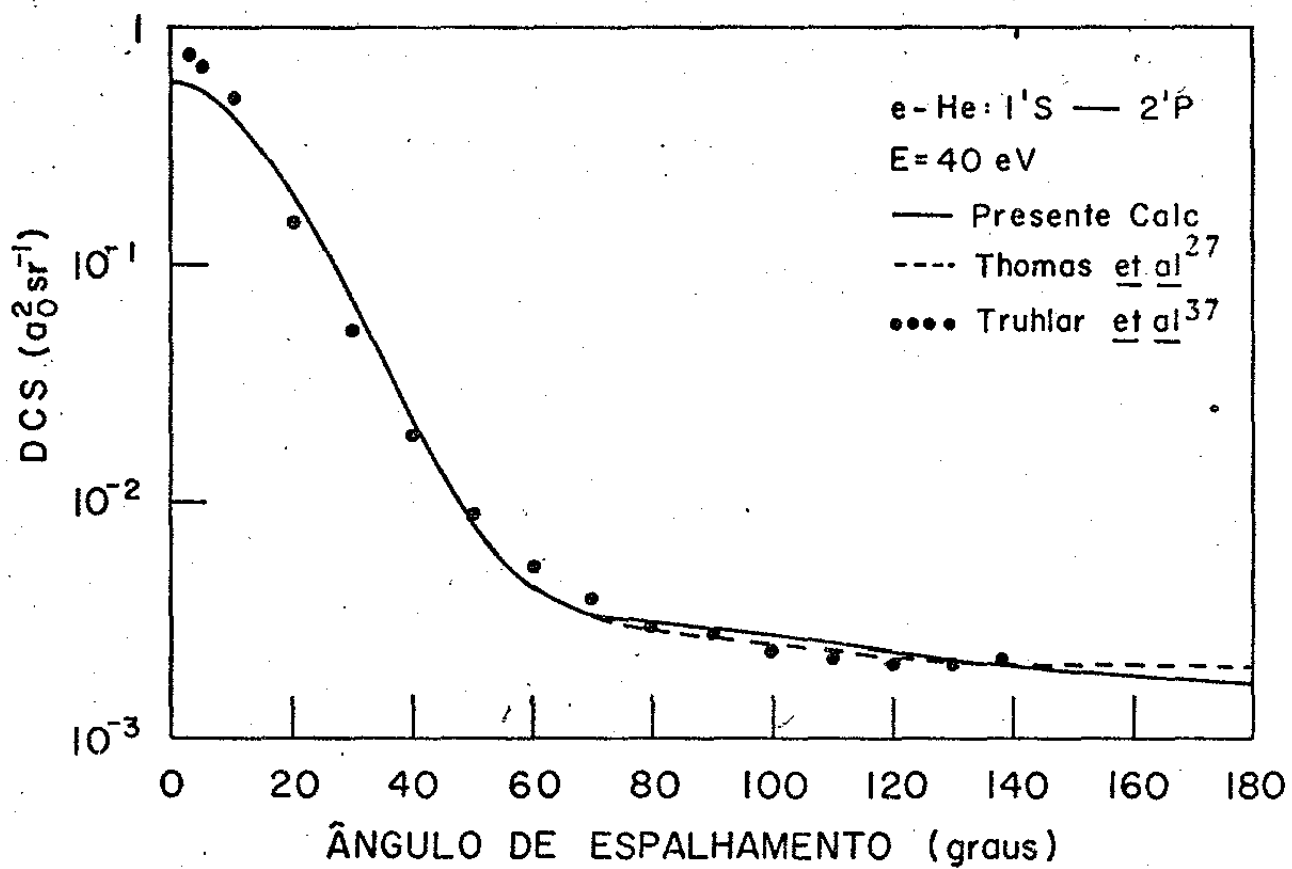


FIGURA 13.

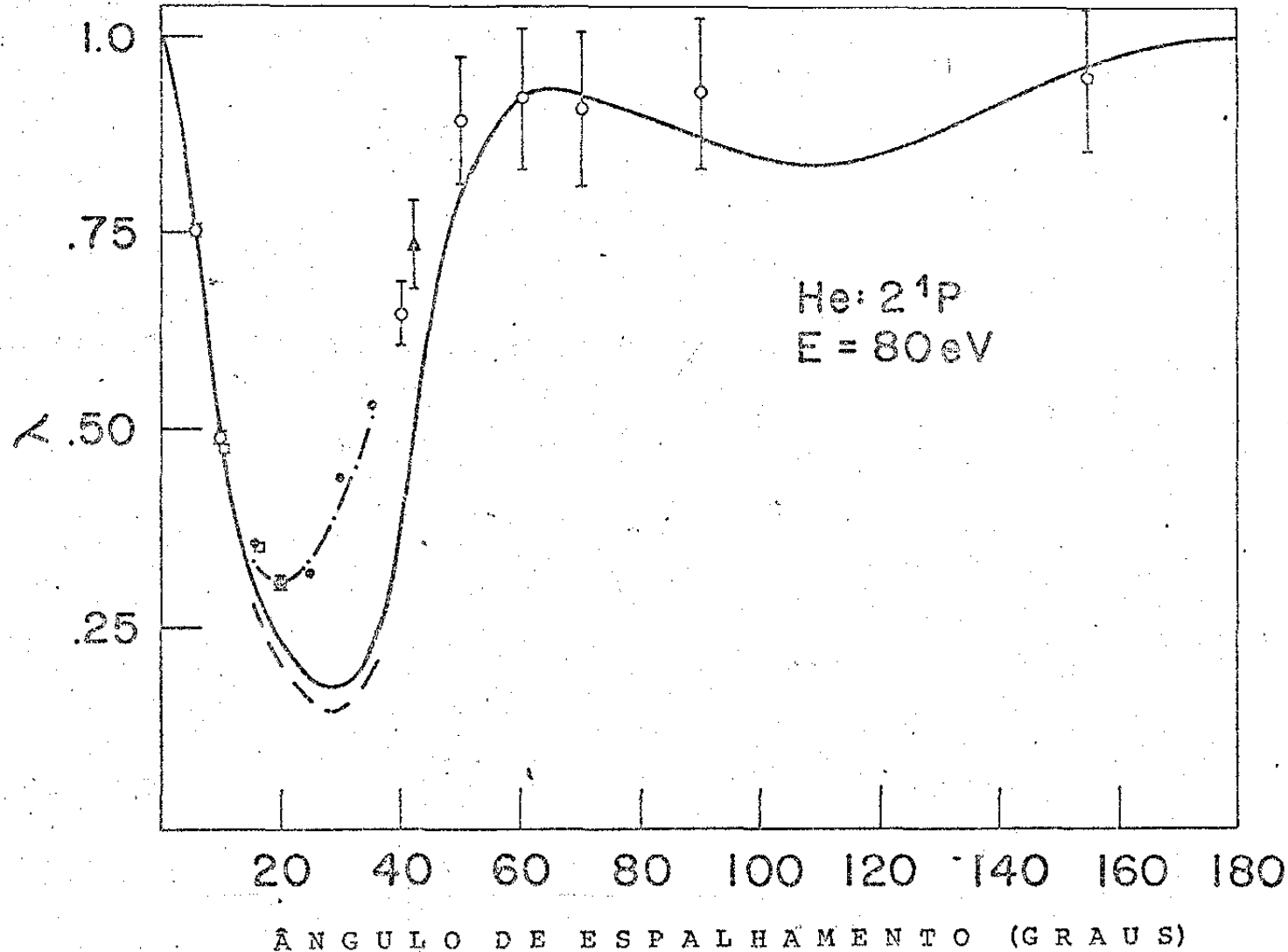


FIGURA 14.

——— pres. cálculo;
 ----- THOMAS et al²⁷;
 -.-.- MADISON e SHELTON²⁶;
 • exp. EMYNIAN et al³¹;

□ exp. UGBABE et al⁴⁹;
 ▲ TAN et al⁵⁰;
 ○ SUTCLIFFE et al⁵¹.

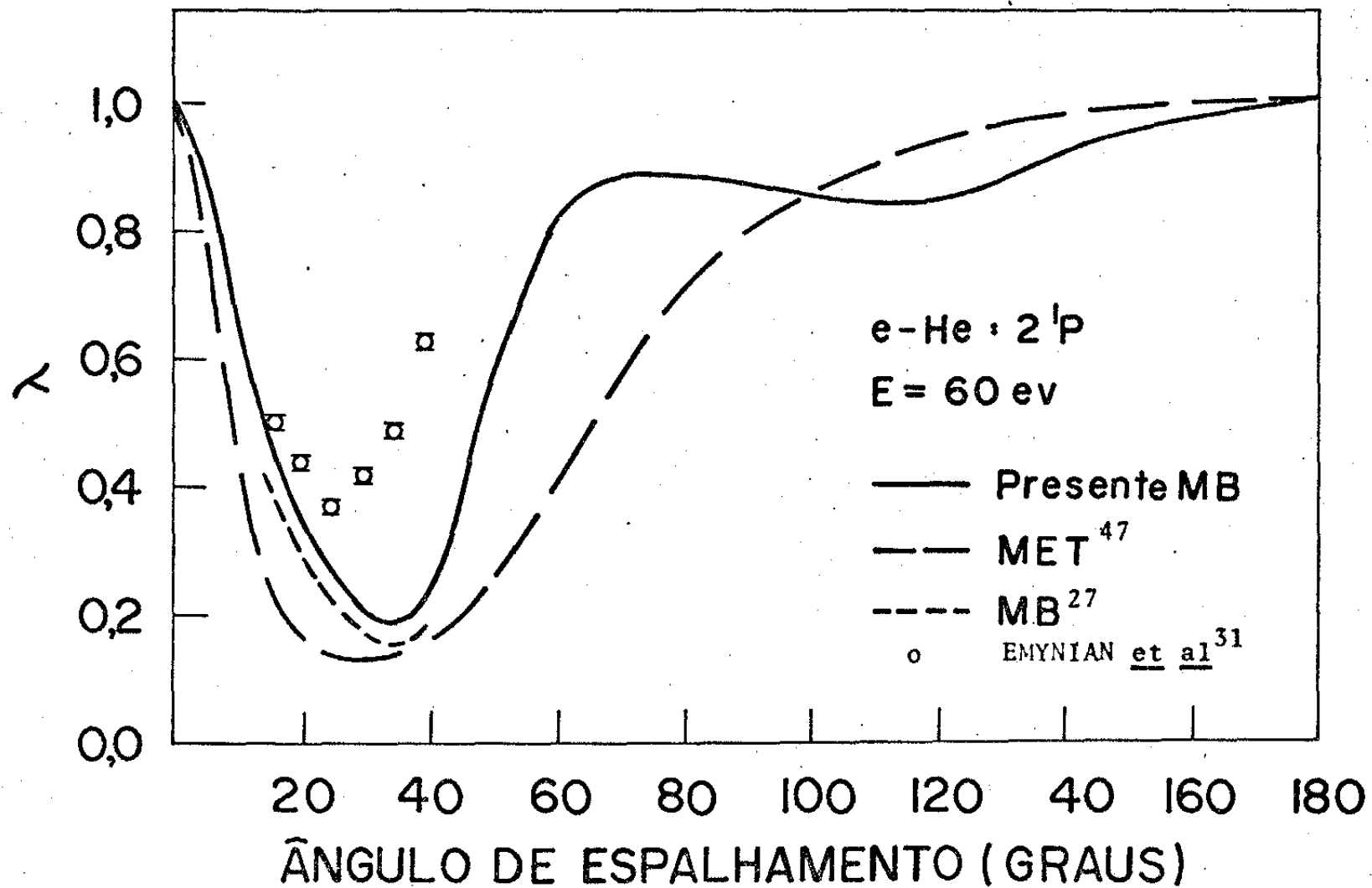


FIGURA 15.

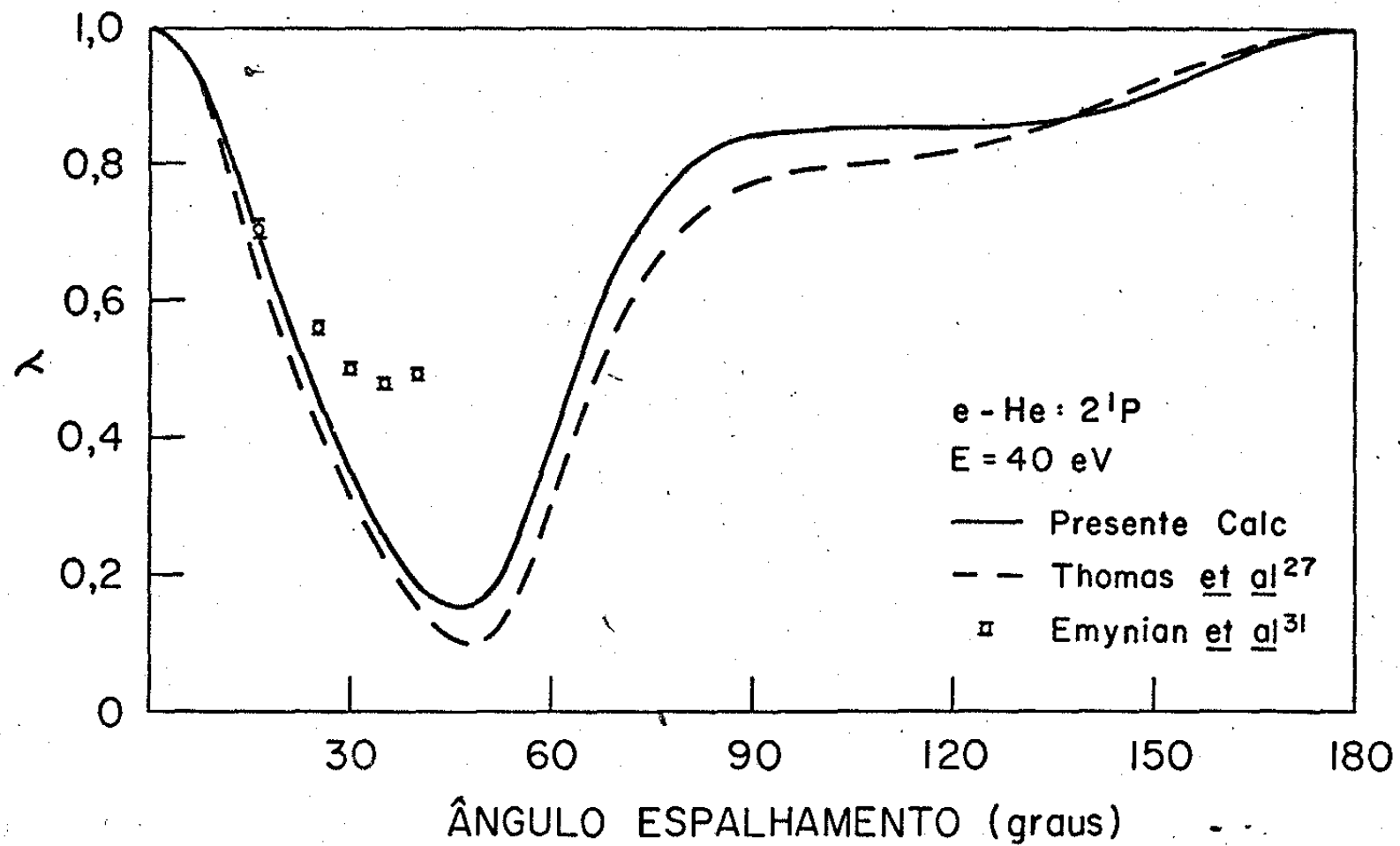


FIGURA 16.

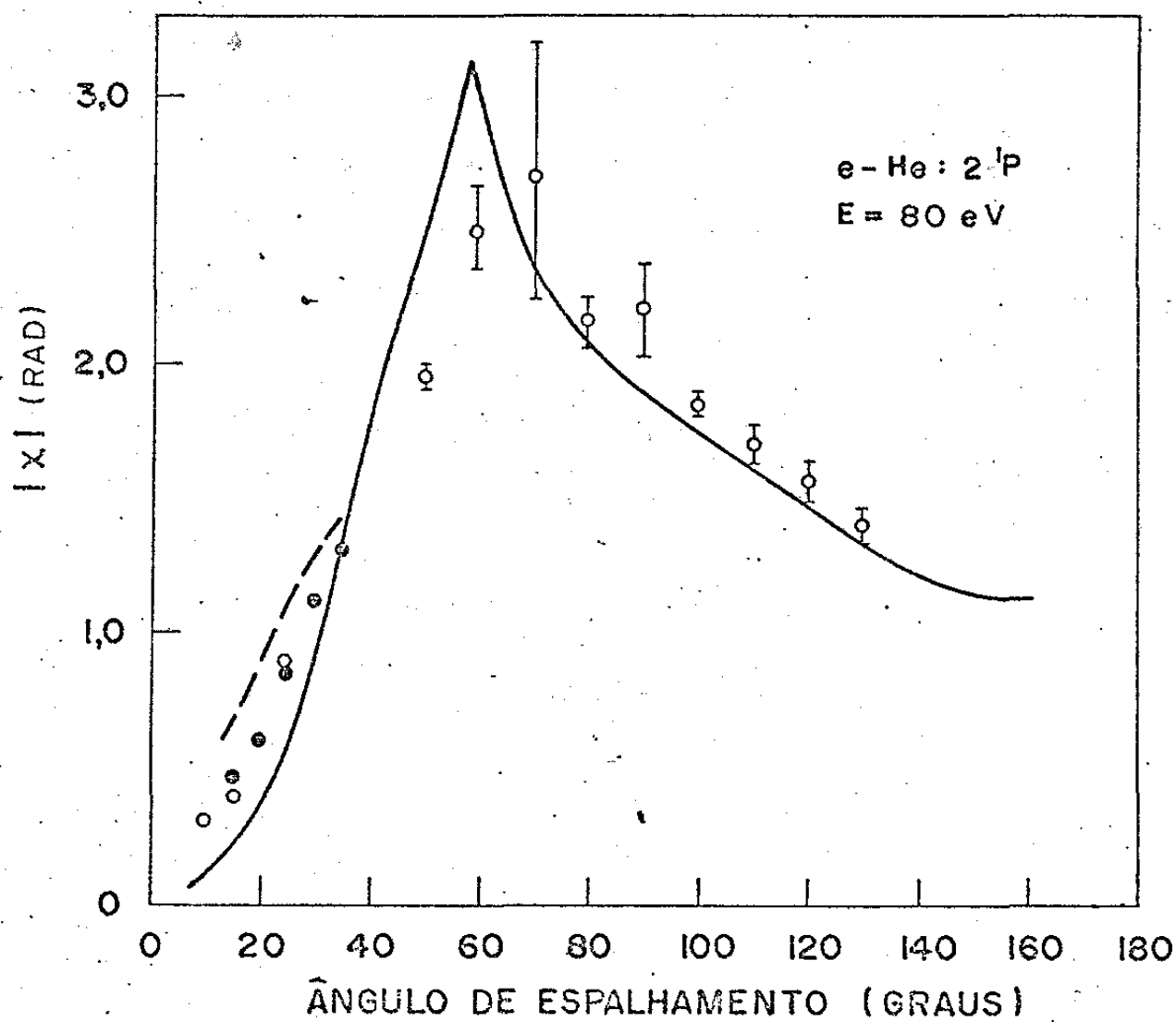


FIGURA 17.

- pres. calc.;
- MADISON e SHELTON²⁶;
- EMYNIAN et al³¹ (1974);
- HOLLIWOOD et al⁷⁰ (1978).

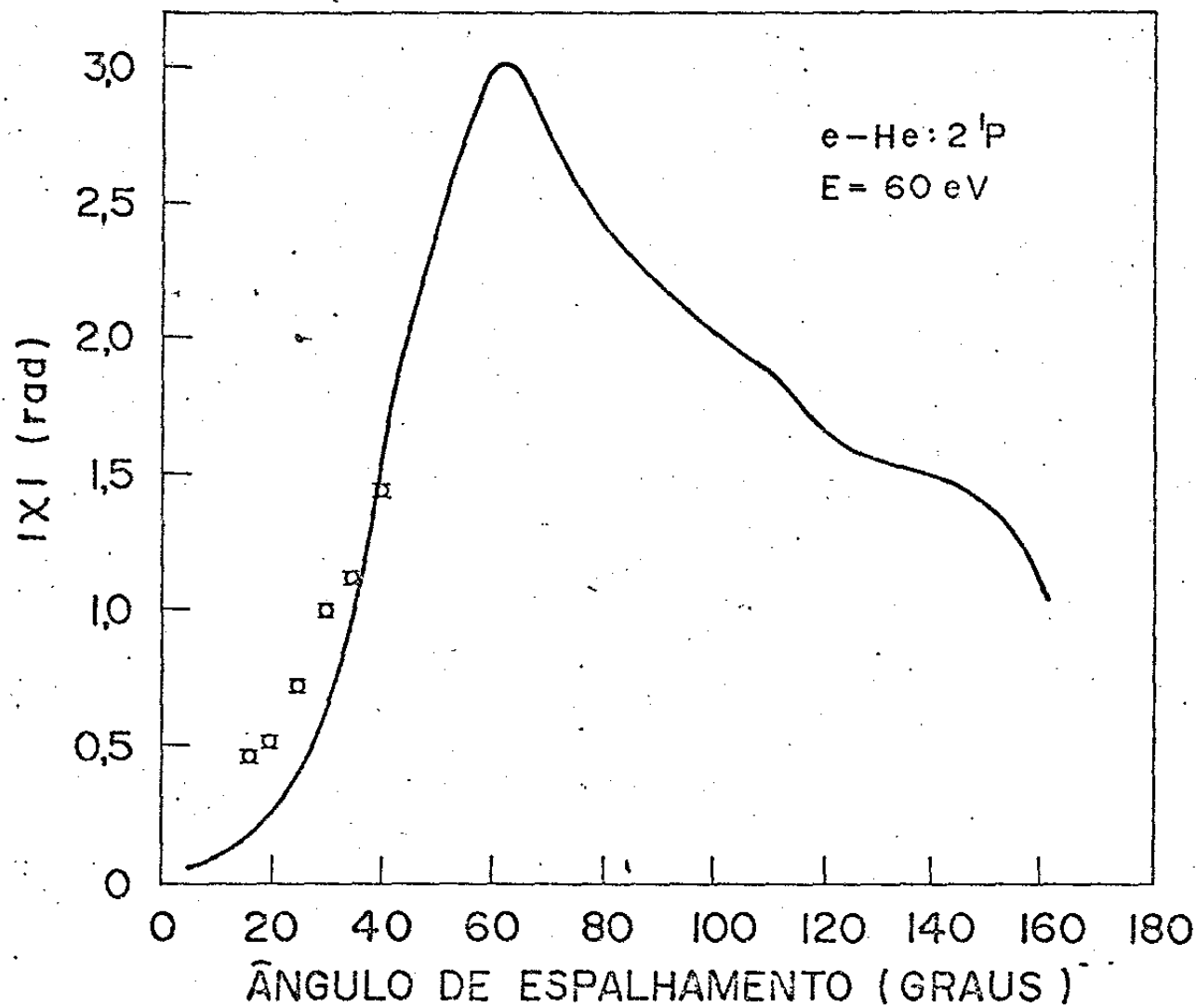


FIGURA 18.

— Pres. Calc.;
 o EMYNIAN et al³¹.

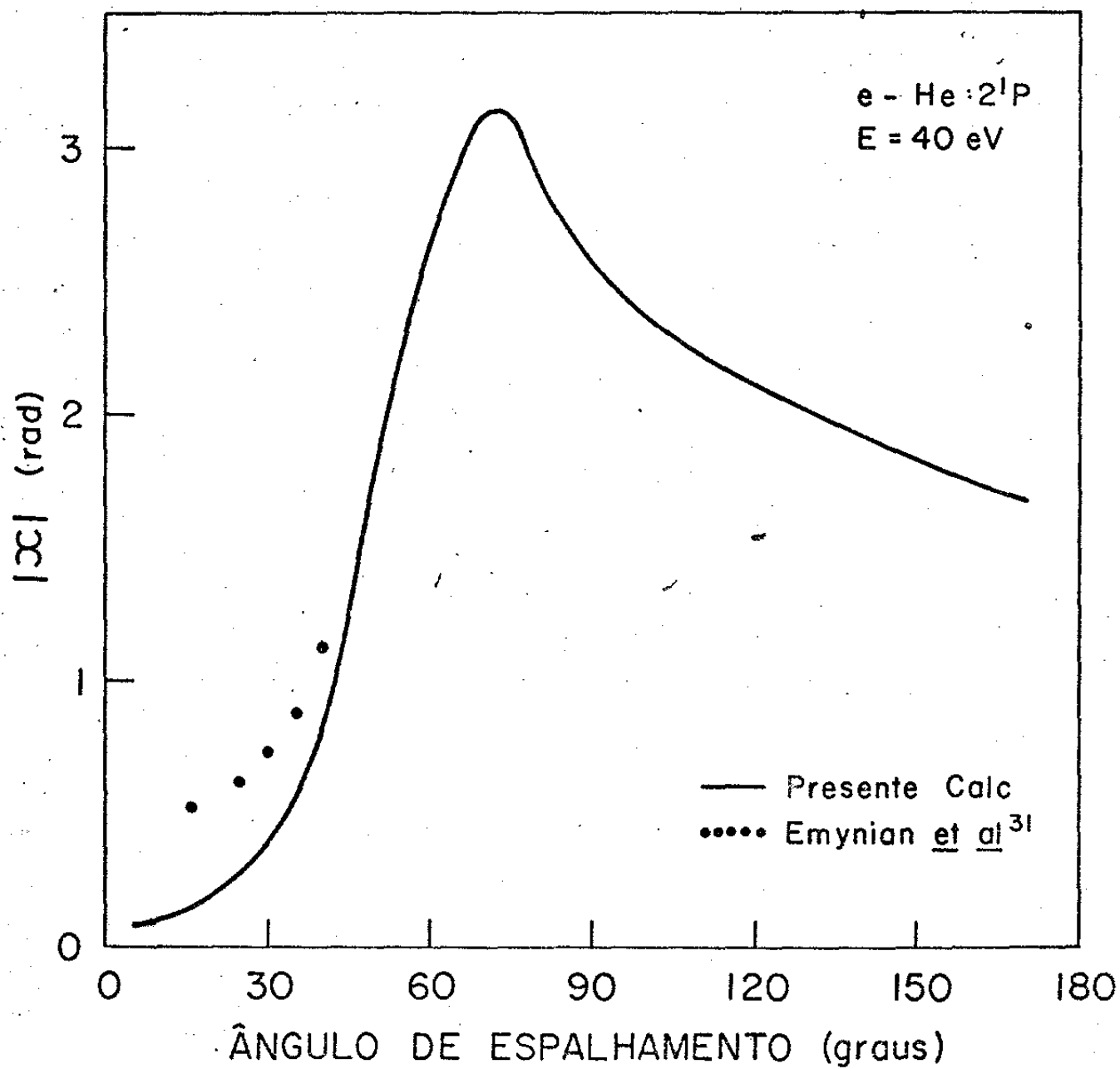


FIGURA 19.

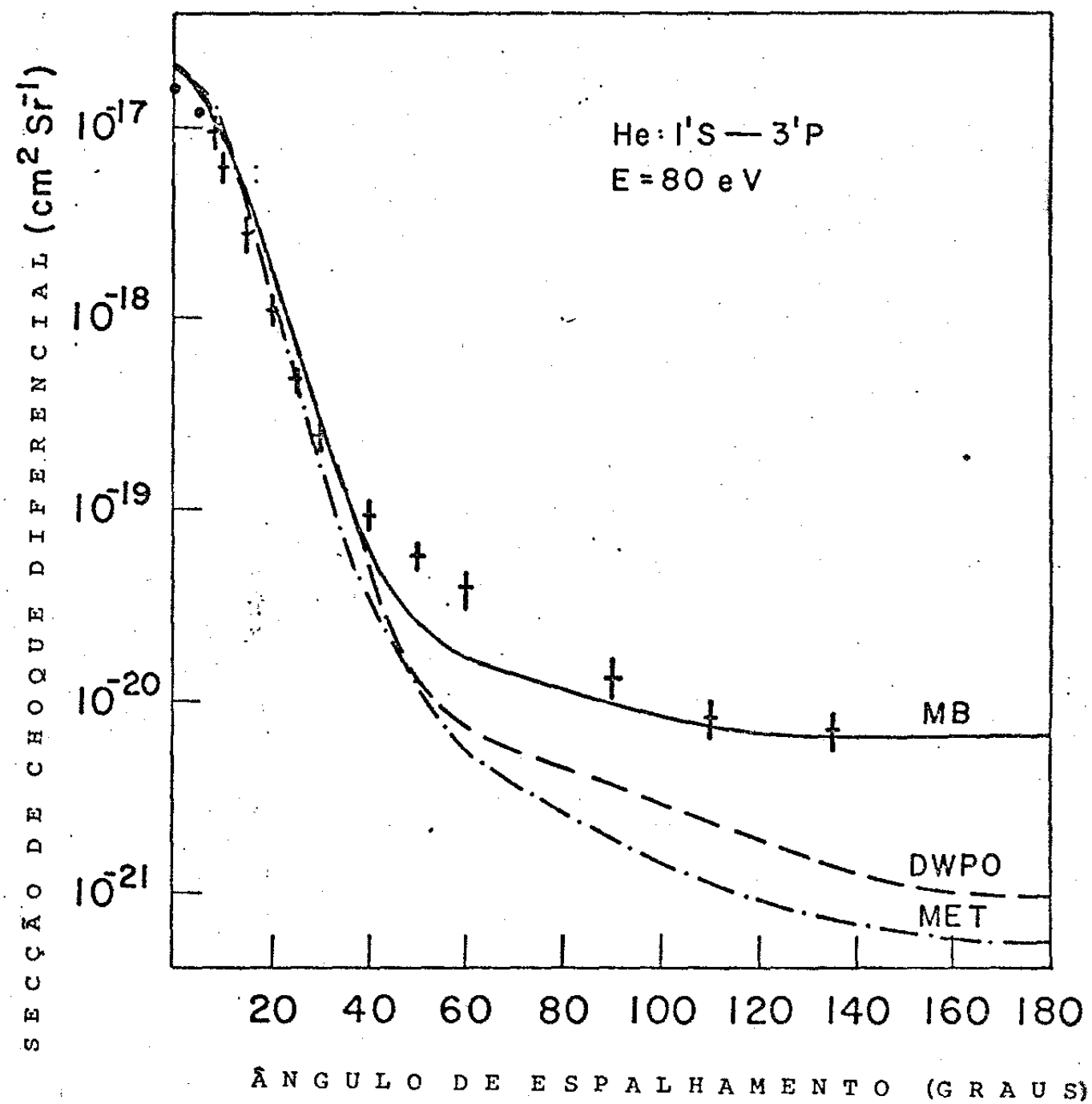


FIGURA 20.

- pres. calc.;
 --- SCOTT e McDOWELL⁴⁴;
 -.-.- FLANNERY e McCANN⁴⁷;
 † Exp. de CHUTJIAN e THOMAS⁴⁸.

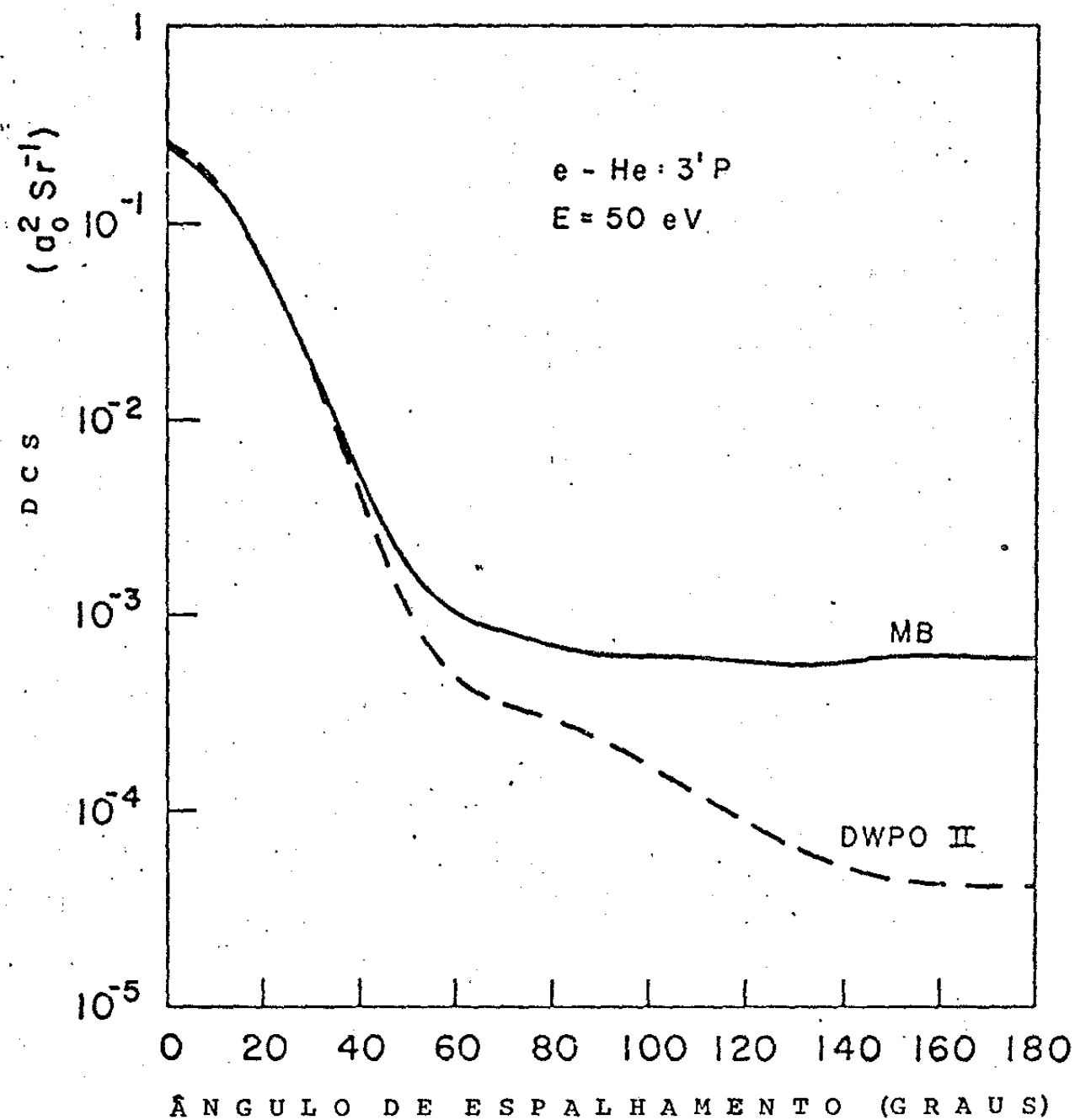


FIGURA 21.

— Pres. calc.;
 - - - SCOTT e McDOWELL⁴⁴.

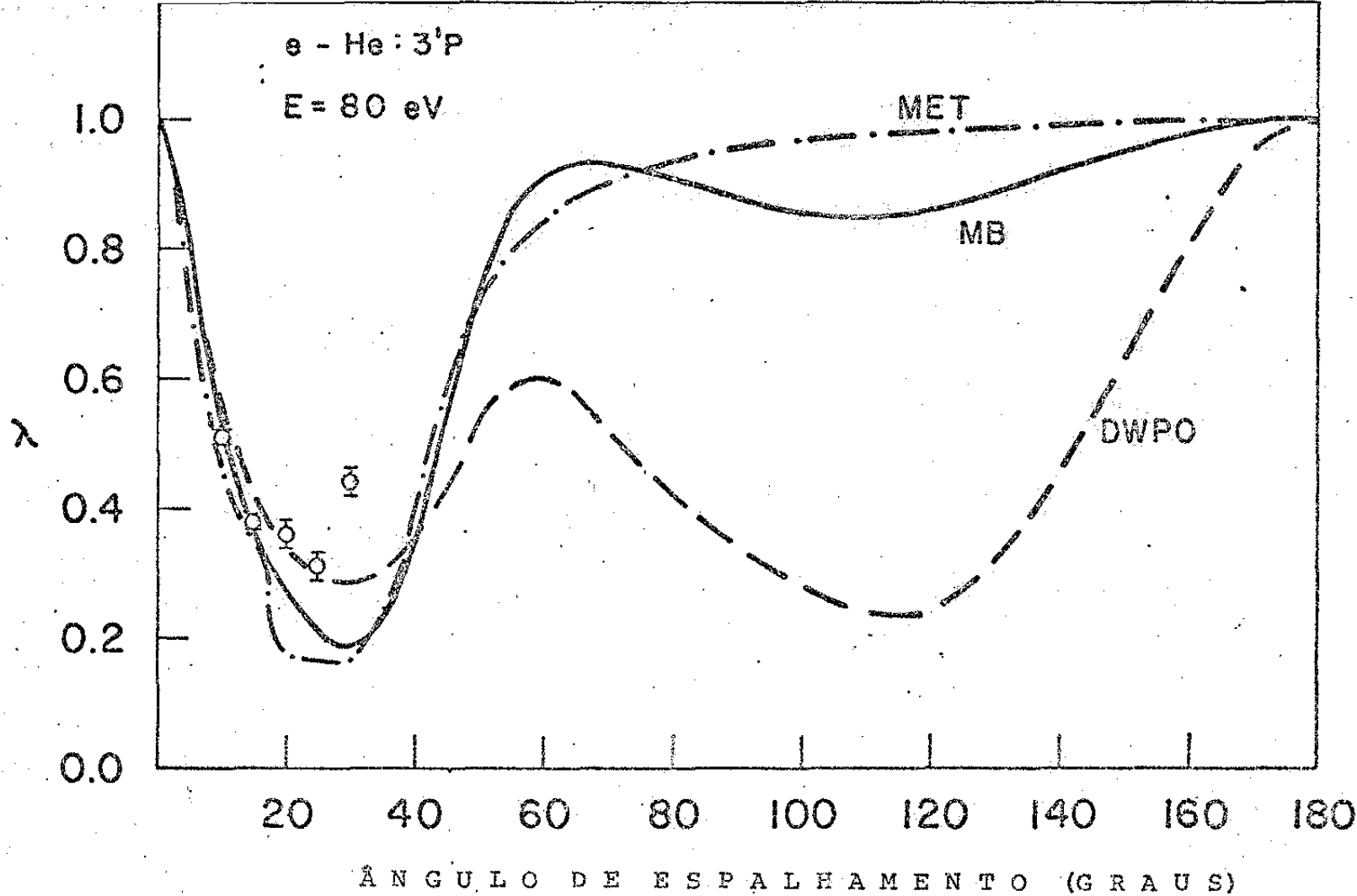


FIGURA 22.

— Pres.calc.; — — SCOTT e McDOWELL⁴⁴; -.-.- MET⁴⁷
o exp. EMYNIAN et al⁶⁸.

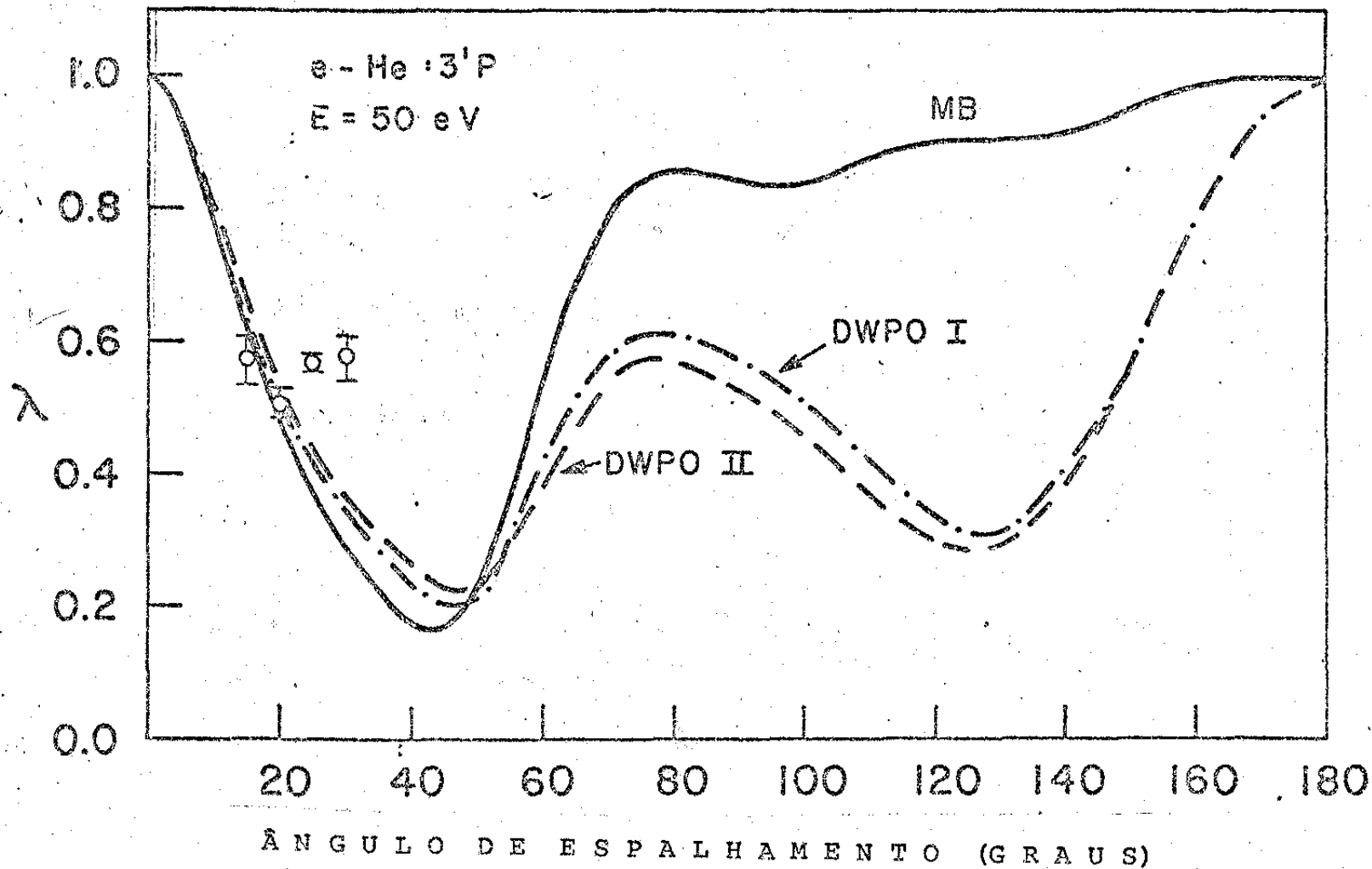


FIGURA 23.

— Pres.calc.; — — e -.-.- SCOTT e McDOWELL⁴⁴; o EMYNIAN et al⁶⁸

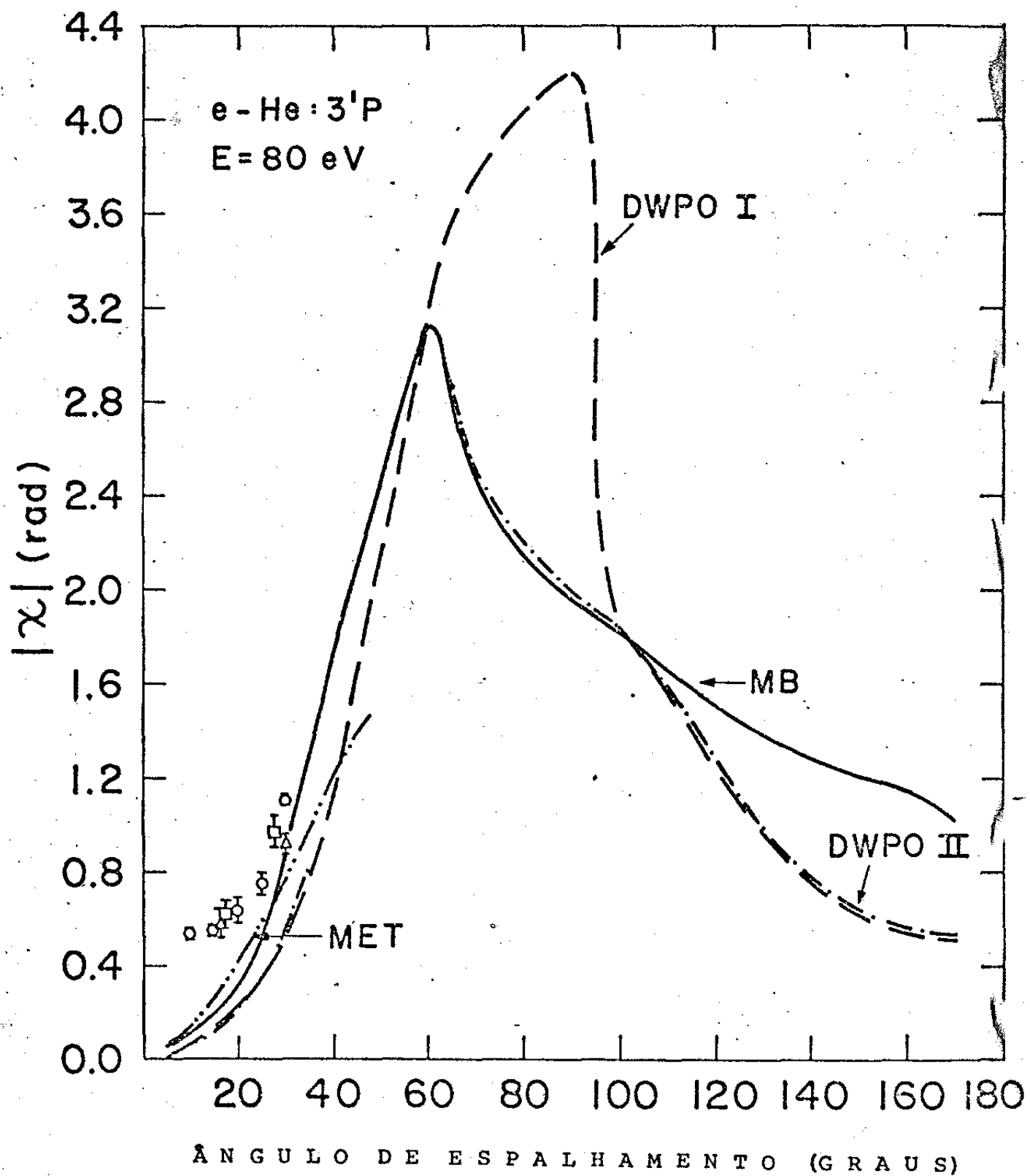


FIGURA 24.

— Pres. calc.;
 - - e - - SCOTT e McDOWELL⁴⁴;
 -...- FANNERY e McCANN⁴⁷;
 $\Delta, \square, o$ EMYNIAN et al⁶⁸.

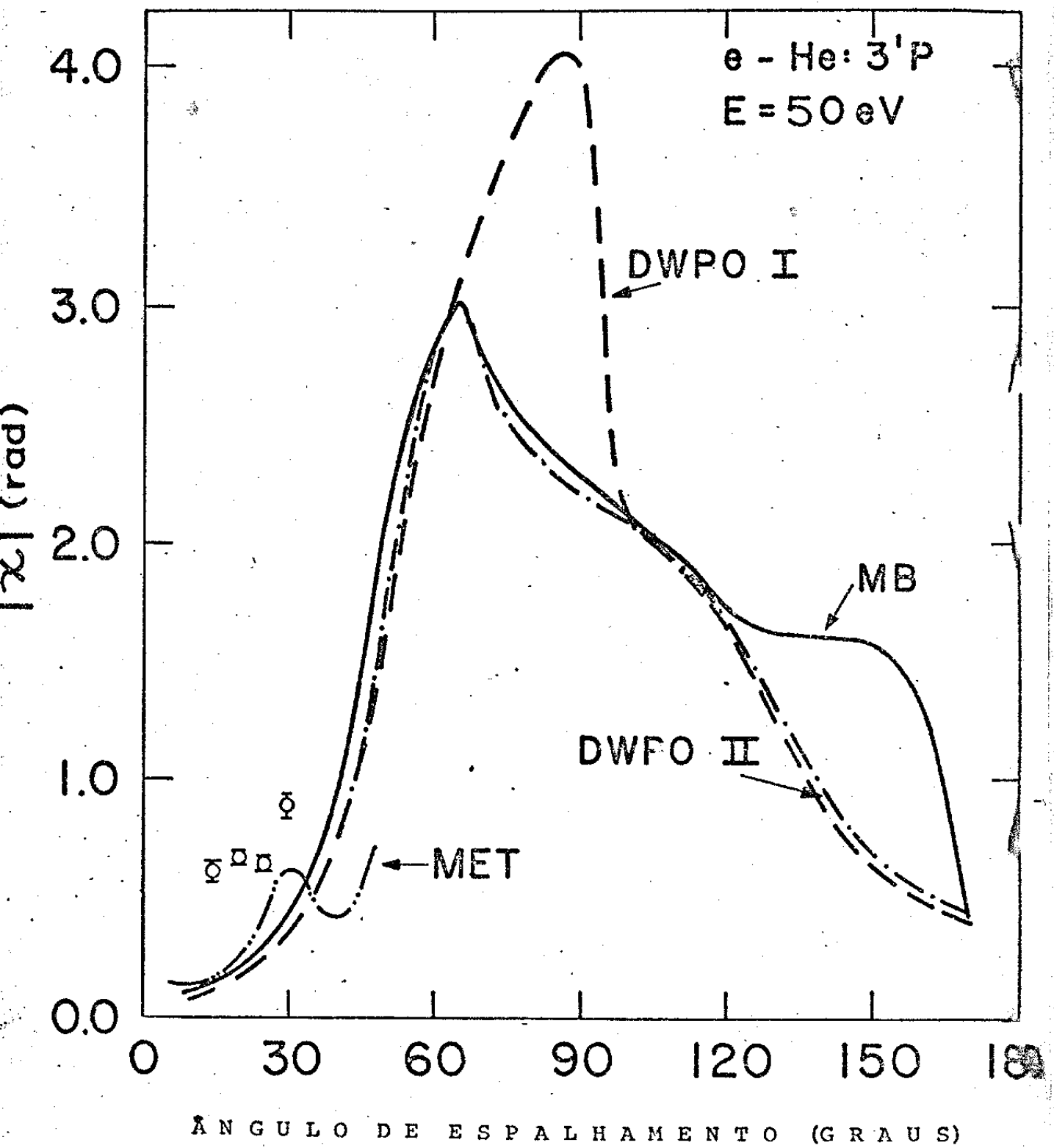


FIGURA 25.

— Pres. calc.;
 - - - SCOTT e McDOWELL⁴⁴;
 - . . - FLANNERY e McCANN⁴⁷;
 o EMYNIAN et al⁶⁸.

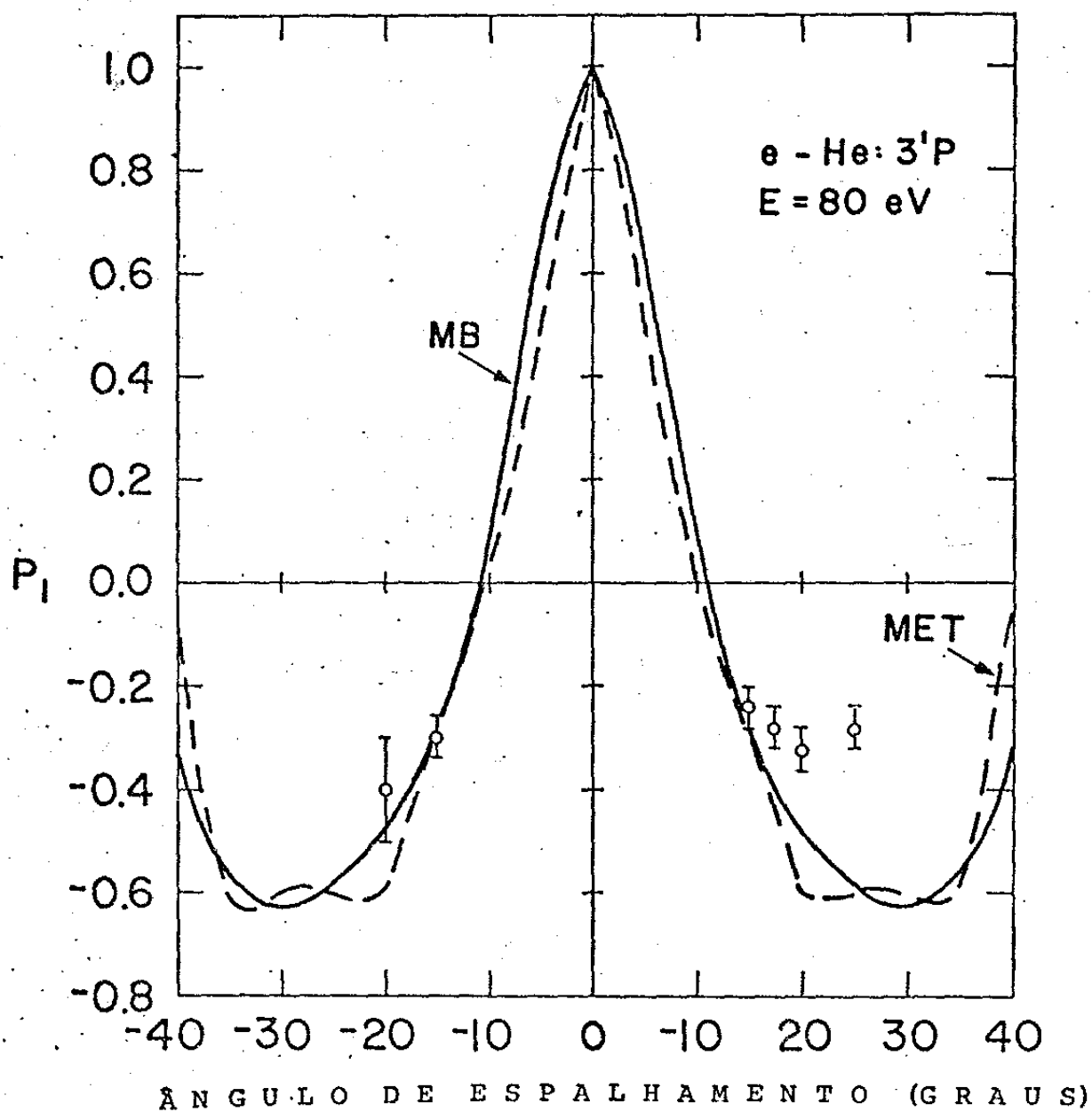


FIGURA 26.

— Pres.calc.;
 --- FLANNERY e McCANN⁴⁴;
 o STANDAGE e KLEINPOPPEN³².

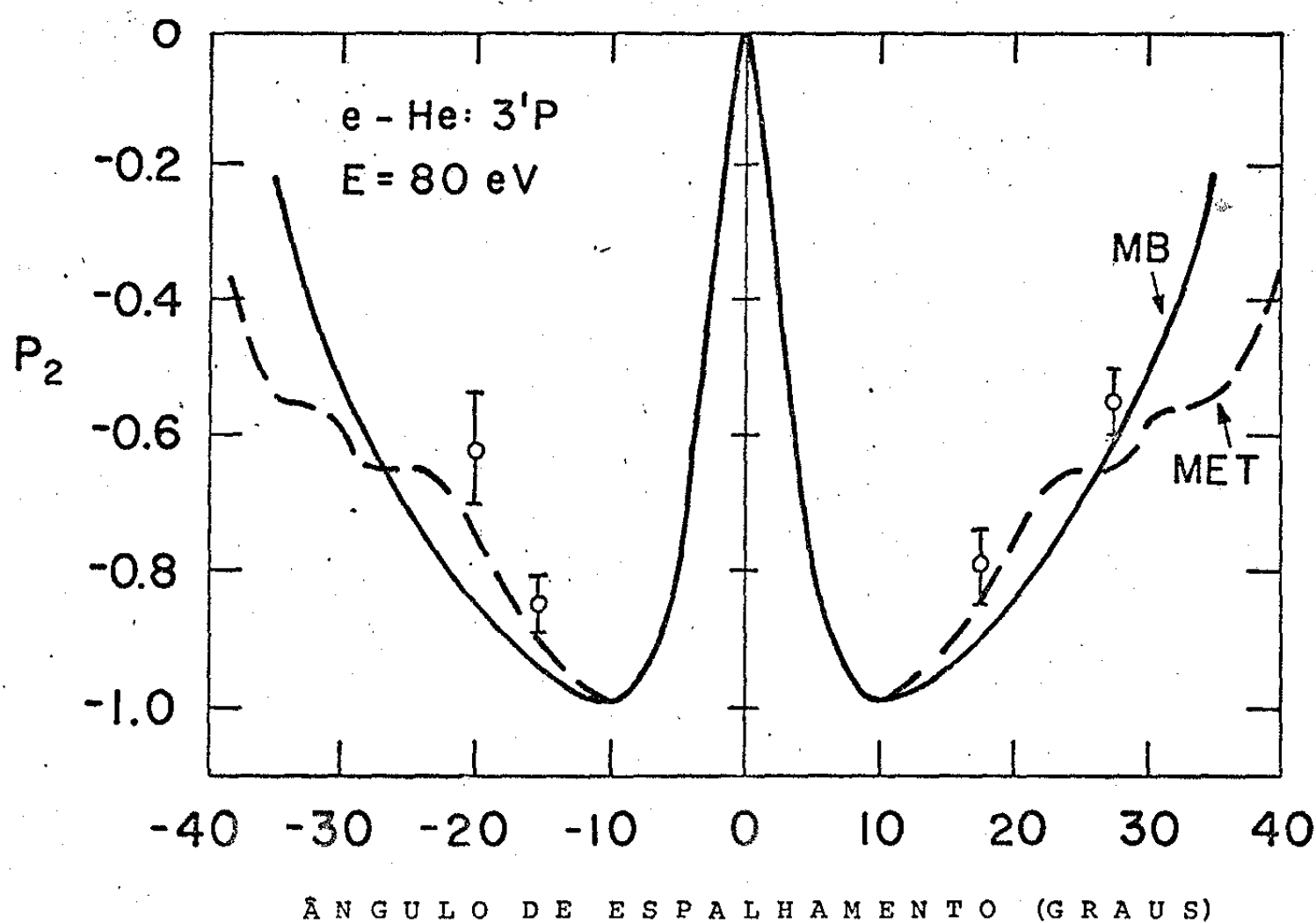


FIGURA 27.

— Pres.calc.;
 --- FLANNERY e McCANN⁴⁴;
 o STANDAGE e KLEINPOPPEN³².

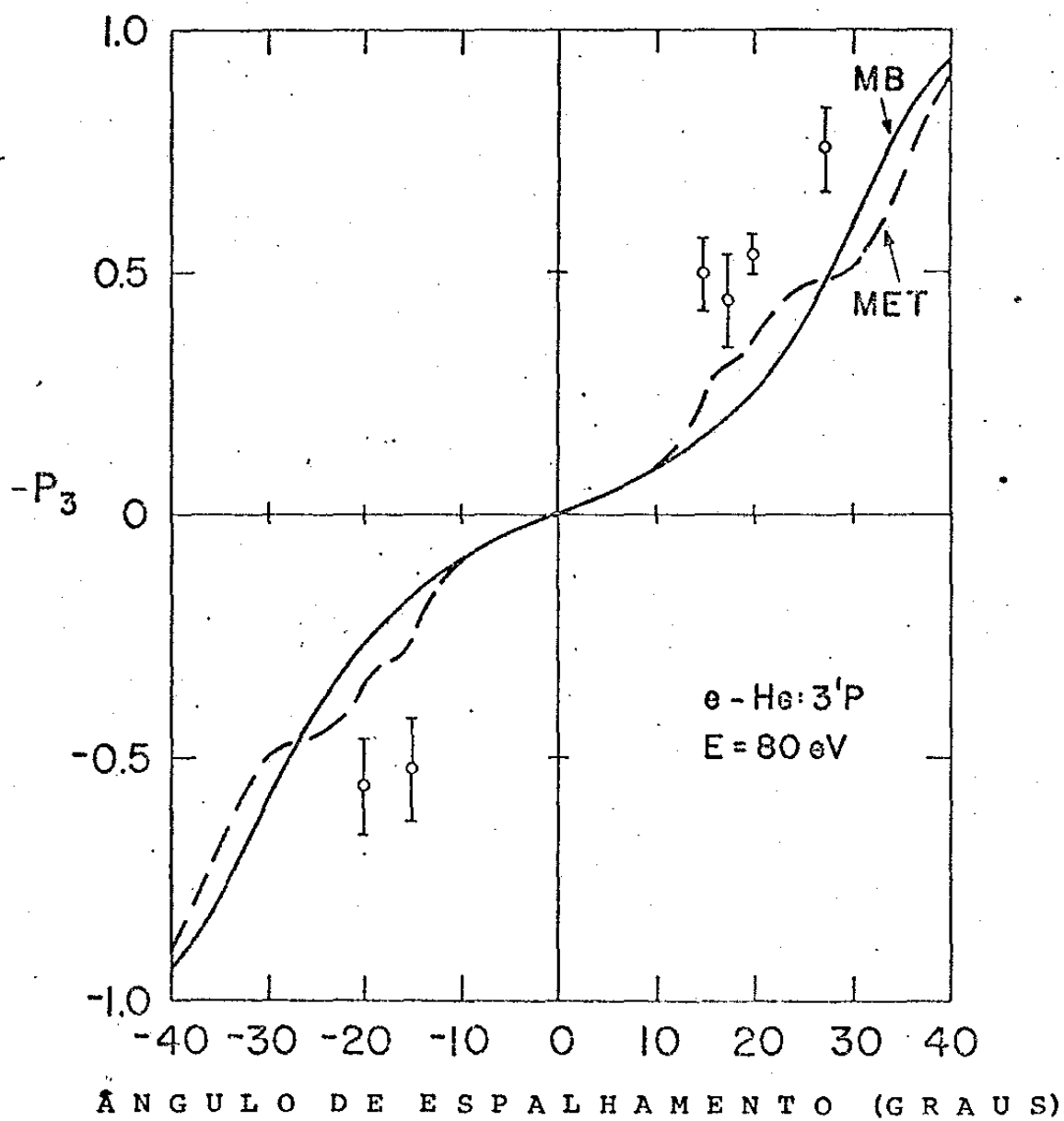


FIGURA 28.

— Pres. calc.;
 --- FLANNERY e McCANN⁴⁴;
 o STANDAGE e KLEINPOPEN³².

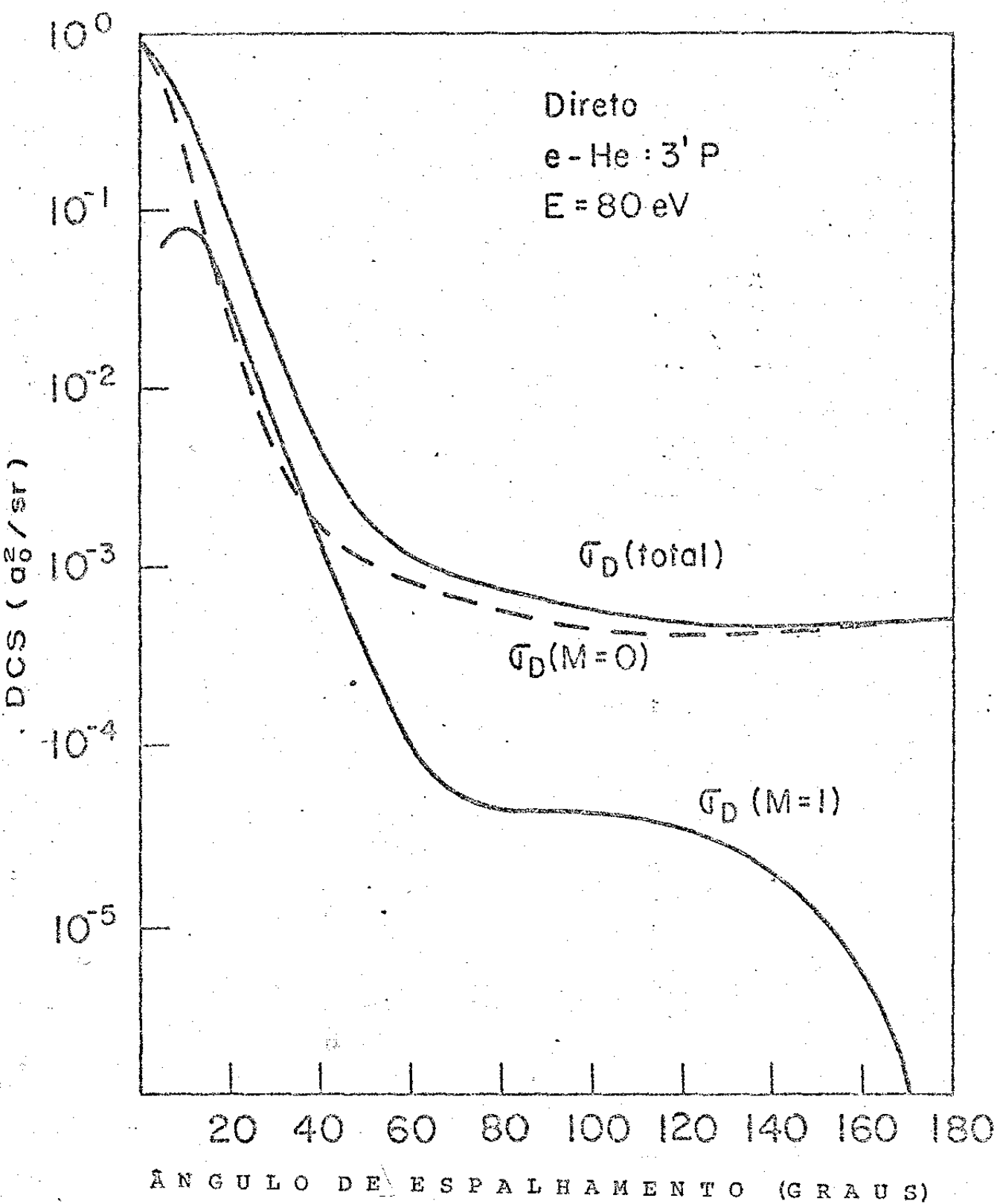


FIGURA 29.

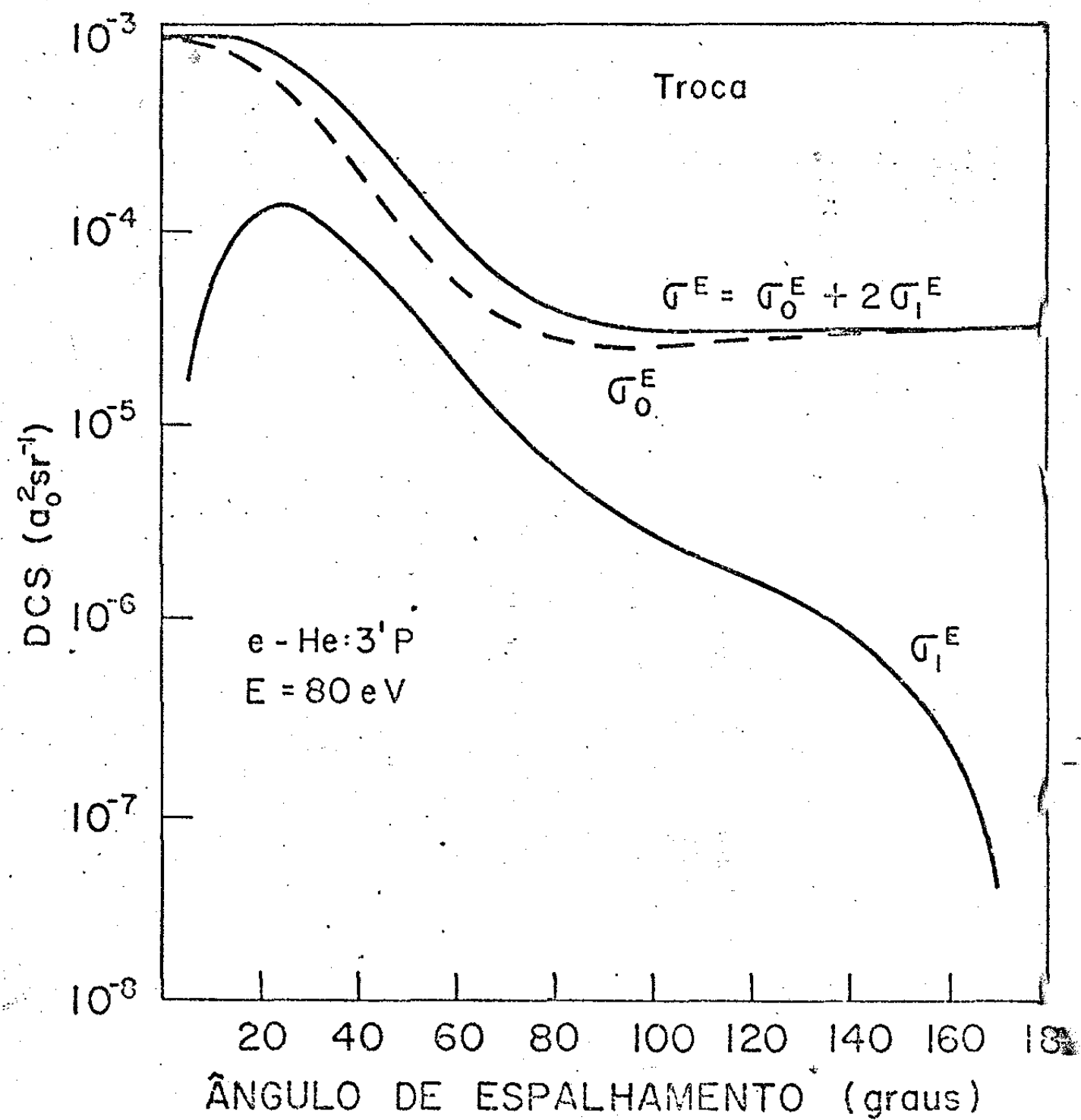


FIGURA 30.

APÊNDICE

AB-1

CÁLCULO DA MATRIZ DENSIDADE DE TRANSIÇÃO PARA (EXCITAÇÃO DE) UMA CONFIGURAÇÃO EXCITADA

Seja: $|\phi_0\rangle$: estado fundamental de camada fechada

$|\phi_{nLM_LSM_S}\rangle$: configuração excitada.

Usando a convenção de ALTICK e GLASSGOLD⁶⁷,

$$\begin{aligned} |\phi_{nLM_LSM_S}\rangle &\equiv C^\dagger(LM_LSM_S\{i\alpha\})|\phi_0\rangle \equiv \\ &\equiv e^{i\pi/2} \sum_{m_\alpha, \mu_\alpha} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | \ell_\alpha \ell_i L M_L) \times \\ &\times (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | s_\alpha s_i S M_S) a_i^\dagger a_\alpha |\phi_0\rangle \end{aligned} \quad (A1-1)$$

onde o operador $C^\dagger(C)$ cria (destrói) um par de partícula-buraco.

Interessa-nos o caso $C^\dagger(i\alpha) = a_i^\dagger a_\alpha$ que destrói um elétron no estado α e cria um elétron no estado i , pois vamos calcular a quantidade:

$$\chi_{on}(r'r) = \langle \phi_0 | \psi^\dagger(r) \psi(r') | \phi_{nLM_LSM_S} \rangle \quad (A1-2)$$

que é a matriz densidade de transição.

$$\begin{aligned}
 \chi_{\text{on}}(r'r) &= \langle \Phi_0 | \psi^\dagger(r) \psi(r') C^\dagger(LM_L SM_S(i\alpha) | \Phi_0 \rangle = \\
 &= e^{i\pi/2} \sum_{m_\alpha \mu_\alpha} (-1)^{m_\alpha + \mu_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | LM_L) \times \\
 &\times (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | SM_S) \langle \Phi_0 | \psi^\dagger(r) \psi(r') a_i^\dagger a_\alpha | \Phi_0 \rangle \quad (\text{A1-3})
 \end{aligned}$$

onde i e α se referem a partícula e buraco, respectivamente; o elétron i com números quânticos $(n_i \ell_i s_i \mu_i)$ e o buraco α com números quânticos $(n_\alpha \ell_\alpha m_\alpha s_\alpha \mu_\alpha)$, sendo $s_i = s_\alpha = 1/2$, e $(\ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell_3 m_3)$ é o conhecido coeficiente Clebsch-Gordan para composição de momento angular.

Para os operadores de campo ψ e $\psi^\dagger$, temos a expansão:

$$\psi(r') = \sum_{n\ell m_\ell s m_s} a_{n\ell m_\ell s m_s} \phi(r')$$

eq. (6)

$$\psi^\dagger(r) = \sum_{n'\ell' m'_\ell s' m'_s} a_{n'\ell' m'_\ell s' m'_s} \phi^*(r)$$

Consideremos então um termo qualquer do lado direito da eq. (A1-3), após a substituição de (r') e (r) pelas expansões (eq. (6)), onde (r) são spin-orbitais de um elétron:

$$\sum_{\substack{n\ell m_\ell s m_s \\ n'\ell' m'_\ell s' m'_s}} \langle \Phi_0 | a_{n'\ell' m'_\ell s' m'_s}^\dagger a_{n\ell m_\ell s m_s} a_i^\dagger a_\alpha | \Phi_0 \rangle \phi_i^\dagger(r) \phi_\alpha(r')$$

O elemento de matriz neste termo é zero, exceto quando $a_{n\ell m_s} = a_i$ e $a_{n'\ell'm'_s}^\dagger = a_\alpha$, e, neste caso

$$\langle \phi_0 | a_\alpha^\dagger a_i a_i^\dagger a_\alpha | \phi_0 \rangle = 1$$

Então, no lado direito da eq. (A1-3):

$$\langle \phi_0 | \psi^\dagger(r) \psi(r') a_i^\dagger a_\alpha | \phi_0 \rangle = \phi_\alpha^*(r) \phi_i(r'),$$

e a equação toda se reduz a:

$$\chi_{on}(r'r) = e^{i\pi/2 \sum_{\alpha} m_\alpha + \mu_\alpha} (-1)^{\sum_{\alpha} m_\alpha} (\ell_\alpha - m_\alpha \ell_i m_i | L M_L) \times$$

$$\times (s_\alpha - \mu_\alpha s_i \mu_i | S M_S) \phi_\alpha^*(r) \phi_i(r') \quad (A1-4)$$

onde: $\phi_i(r) = \phi_{n_i \ell_i m_i}(\vec{r}) \eta_{s_i \mu_i}(\sigma)$

$$\phi_\alpha^*(r) = \phi_{n_\alpha \ell_\alpha m_\alpha}^*(\vec{r}) \eta_{s_\alpha \mu_\alpha}^*(\sigma)$$

(A1-5)

$$\phi_{n\ell m}(\vec{r}) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m_\ell}(\hat{r})$$

Separando na eq. (A1-4) a dependência nos momentos angulares orbital e de spin, temos:

$$\langle \phi_0 | \psi^\dagger(r) \psi(r') | \phi_{nLM_L SM_S} \rangle = e^{i\pi/2} R_{n_\alpha \ell_\alpha}^*(r) R_{n_i \ell_i}(r') \times$$

$$\left[\sum_{m_\alpha} (-1)^{m_\alpha} (\ell_\alpha -m_\alpha \ell_i m_i | L M_L) Y_{\ell_\alpha m_\alpha}^*(\hat{r}) Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}') \right] \times$$

$$\left[\sum_{\mu_\alpha} (-1)^{\mu_\alpha} (s_\alpha -\mu_\alpha s_i \mu_i | S M_S) \eta_{s_\alpha \mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{s_i \mu_i}(\sigma') \right]$$

ou seja,

$$\langle \phi_0 | \psi^\dagger(r) \psi(r') | \phi_{nLM_L SM_S} \rangle =$$

$$= e^{i\pi/2} R_{n_\alpha \ell_\alpha}^*(r) R_{n_i \ell_i}(r') (\ell_\alpha \hat{r} | \omega^{LM_L} | \ell_i \hat{r}') (s_\alpha \sigma | \omega^{SM_S} | s_i \sigma')$$

(A1-6)

onde

$$(\ell_\alpha \hat{r} | \omega^{LM_L} | \ell_i \hat{r}') = \sum_{m_\alpha} (-1)^{m_\alpha} (\ell_\alpha -m_\alpha \ell_i m_i | LM_L) Y_{\ell_\alpha m_\alpha}^*(\hat{r}) Y_{\ell_i m_i}(\hat{r}')$$

(A1-7)

$$(s_\alpha \sigma | \omega^{SM_S} | s_i \sigma') = \sum_{\mu_\alpha} (-1)^{\mu_\alpha} (s_\alpha -\mu_\alpha s_i \mu_i | SM_S) \eta_{s_\alpha \mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{s_i \mu_i}(\sigma')$$

A eq. (A1-6) mostra que a matriz densidade de transição é separável nas coordenadas radiais, angulares e de spin:

$$\chi_{on}(r'r) = e^{i\pi/2} R_{n_\alpha \ell_\alpha}^*(r) R_{n_i \ell_i}(r') Y_{\ell_\alpha \ell_i}^{LM}(\hat{r}\hat{r}') \zeta_{s_\alpha s_i}^{SM_S}(\sigma\sigma') \quad (A1-8)$$

Particularizando para o caso do Hélio:

a) Configuração singlete P:

Estado fundamental: $|\phi_0\rangle = |(1s)^2: ^1S\rangle$

Estado excitado: $|\phi_{nLM_L SM_S}\rangle = |(1s)^1(np)^1: ^1P_{M_L}\rangle$

Então:

$$\begin{aligned} \ell_\alpha &= 0 \\ \ell_i &= 1 \end{aligned} \quad L = 1, M_L = 0, \pm 1.$$

$$\begin{aligned} s_\alpha &= 1/2 \\ s_i &= 1/2 \end{aligned} \quad S = 0 \quad M_S = 0$$

$$\langle (1s)^2: {}^1S | \psi^\dagger(r) \psi(r') | (1s)^1(np)^1: {}^1P_{M_L} \rangle = e^{i\pi/2} R_{1s}^*(r) R_{np}(r') \times$$

$$\times \left| \sum_{\substack{m_\alpha \\ m_\alpha=0 \text{ somente}}} (-1)^{m_\alpha} (0 -m_\alpha \ 1 \ m_i | 1 \ M_L) Y_{00}^*(\hat{r}) Y_{1m_i}(\hat{r}') \right| \times$$

$$\times \left| \sum_{\mu_\alpha=1/2, -1/2} (-1)^{\mu_\alpha} (1/2 -\mu_\alpha \ 1/2 \ \mu_i | 0 \ 0) \eta_{1/2 \ \mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{1/2 \ \mu_i}(\sigma') \right|$$

Desenvolvendo as somas sobre m_α e μ_α , teremos os seguintes coeficientes Clebsch-Gordon:

$$(0 \ 0 \ 1 \ m_i | 1 \ M_L) = \delta_{m_i M_L}$$

$$(1/2 \ -1/2 \ 1/2 \ \mu_i | 0 \ 0) = -(1/\sqrt{2}) \delta_{\mu_i, 1/2}$$

$$(1/2 \ 1/2 \ 1/2 \ \mu_i | 0 \ 0) = (1/\sqrt{2}) \delta_{\mu_i, -1/2}$$

e então, a matriz densidade de transição para a configuração singlete P do átomo de He fica:

$$\langle (1s)^2: {}^1S | \psi^\dagger(r) \psi(r') | (1s)^1(np)^1: {}^1P_{M_L} \rangle =$$

$$= R_{1s}^*(r) R_{2p}(r') Y_{00}(r) Y_{1M_L}(\hat{r}') \times$$

$$\times \{ (1/\sqrt{2}) (\alpha^*(\sigma) \alpha(\sigma') + \beta^*(\sigma) \beta(\sigma')) \} \quad (A1-9)$$

onde usamos, como é usual,

$$\eta_{1/2 \ 1/2}(\sigma) = \alpha(\sigma) \quad \eta_{1/2 \ -1/2}(\sigma) = \beta(\sigma)$$

Comparando eq. (A1-9) com eq. (A1-8), obtemos que:

$$\zeta_{1/2 \ 1/2}^{00}(\sigma\sigma') = 1/\sqrt{2} [\alpha^*(\sigma)\alpha(\sigma') + \beta^*(\sigma)\beta(\sigma')] \quad (A1-10)$$

b) Configuração triplete P:

Agora temos o estado inicial $(1s)^2:1S$ e o estado final $(1s)^1(np)^1:3P$, isto é, $S=1$ e $M_S=0, \pm 1$, e os demais números quânticos envolvidos são iguais aos do caso singlete, já tratado.

$$\langle (1s)^2:1S | \psi^\dagger(r)\psi(r') | (1s)^1(np)^1:3P_{M_L} \rangle =$$

$$= e^{i\pi/2} R_{1s}^*(r) R_{np}(r') \times$$

$$\times \left[\sum_{m_\alpha=0}^{m_\alpha} (-1)^{m_\alpha} (0 \ -m_\alpha \ 1 \ m_i | 1 \ M_L) Y_{0m}^*(\hat{r}) Y_{1m_i}(\hat{r}') \right] \times$$

somente

$$\times \left[\sum_{\mu_\alpha = 1/2}^{-1/2} (-1)^{\mu_\alpha} \left(\frac{1}{2} \ -\mu_\alpha \ \frac{1}{2} \ \mu_i | 1 \ M_S \right) \eta_{1/2 \ \mu_\alpha}^*(\sigma) \eta_{1/2 \ \mu_i}(\sigma') \right]$$

Explicitando os três possíveis valores de M_S obtemos, por cálculo direto:

$$\begin{aligned} & \langle (1s)^2 : ^1S | \psi^\dagger(r) \psi(r') | (1s)^1 (np)^1 : ^3P \ M_L \rangle = \\ & = R_{1s}^*(r) R_{np}(r') Y_{00}^*(\hat{r}) Y_{np}(\hat{r}') \zeta_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{SM_S}(\sigma\sigma') \end{aligned} \quad (A1-11)$$

com:

$$\zeta_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \ 1}(\sigma\sigma') = \beta^*(\sigma) \alpha(\sigma')$$

$$\zeta_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \ -1}(\sigma\sigma') = -\alpha^*(\sigma) \beta(\sigma') \quad (A1-12)$$

$$\zeta_{\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \ 0}(\sigma\sigma') = 1/\sqrt{2} \ | \beta^*(\sigma) \beta(\sigma') - \alpha(\sigma) \alpha(\sigma') |$$

APÊNDICE AB-2

ANÁLISE DO SPIN NA MATRIZ T E SECCÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL

A matriz T^{RPA} para o espalhamento inelástico onde o alvo é excitado de um estado fundamental 0 para um estado excitado n por impacto de elétron, é dada pela eq. (53):

$$T_{nq,op}^{RPA} = \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_1) f_p^{(+)*HF}(r_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_n^{RPA}(r_2 r_2) -$$
$$- \int dr_1 dr_2 f_q^{(-)*HF}(r_1) f_p^{(+)*HF}(r_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_n^{RPA}(r_2 r_1) \quad (53)$$

onde, por brevidade, no lado esquerdo da equação, 0 e n representam todos os números quânticos necessários à especificação do estado do alvo antes e depois do choque, respectivamente, e da mesma forma, p e q caracterizam o elétron incidente e espalhado, respectivamente.

Vamos deixar de escrever, por agora, os sinais RPA e HF, e vamos especificar os índices que caracterizam os estados quânticos das partículas envolvidas:

- elétron incidente: momento linear $\vec{p}$ e projeção de spin m_{s_1}
- elétron espalhado: momento linear $\vec{q}$ e projeção de spin m_{s_2}
- estado inicial do alvo: é o estado fundamental do átomo de Hélio $(1s)^2: ^1S$, isto é, $0 \equiv nLM_L, SM_S = 100,00$.

d) estado final do alvo: é o estado excitado $(1s)^1(np)^1$.

Esta configuração resulta num estado que pode ser um singlete P ($L=1, S=0$) ou um triplete P ($L=1, S=1$), conforme mostrado na tabela (A6-1).

Explicitaremos a dependência de spin da matriz T, colocando:

$$f_k^{(\pm)}(\vec{r}_1) = f_{\vec{k}}^{(\pm)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1)$$

$$e \quad \tilde{\chi}_{nLM_L S M_S}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) = \tilde{\chi}_{nLM_L}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \zeta_{S M_S}(\sigma_1 \sigma_2)$$

Lembramos que integral em r significa integração nas coordenadas espaciais e soma nas coordenadas de spin. Então:

$$T_{nLM_L S M_S \vec{q} m_{s_2}, o \vec{p} m_{s_1}} = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{p}}^{(+)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \times$$

$$\times f_{\vec{q}}^{(-)*}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_{nLM_L}(\vec{r}_2 \vec{r}_2) \zeta_{S M_S}(\sigma_2 \sigma_2) -$$

$$- \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{p}}^{(+)}(\vec{r}_1) \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) f_{\vec{q}}^{(-)*}(\vec{r}_2) \eta_{m_{s_2}}^*(\sigma_2) \times$$

$$\times \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_{nLM_L}(\vec{r}_1 \vec{r}_2) \zeta_{S M_S}(\sigma_1 \sigma_2)$$

ou:

$$T_{nLM_L SM_S \vec{q} m_{s_2}, op m_{s_1}} = T_D \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \zeta_{SM_S}(\sigma_2 \sigma_2) -$$

$$- T_E \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \zeta_{SM_S}(\sigma_1 \sigma_2) = a T^D - b T^E$$

onde:

$$T^D = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{p}}^{(+)}(\vec{r}_1) f_{\vec{q}}^{(-)*}(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_{nLM_L}(\vec{r}_2 \vec{r}_2)$$
(44)

$$T^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{p}}^{(+)}(\vec{r}_1) f_{\vec{q}}^{(-)*}(\vec{r}_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \tilde{\chi}_{nLM_L}(\vec{r}_1 \vec{r}_2)$$

$$a = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_1) \zeta_{SM_S}(\sigma_2 \sigma_2)$$

$$b = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \zeta_{SM_S}(\sigma_1 \sigma_2)$$

e onde, do apêndice AB-1:

$$\zeta_{00}(\sigma_1 \sigma_2) = (1/\sqrt{2}) \{ \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \} \quad \text{eq. (A1-10)}$$

$$\zeta_{11}(\sigma_1 \sigma_2) = \beta(\sigma_1) \alpha^*(\sigma_2)$$

$$\zeta_{10}(\sigma_1 \sigma_2) = (1/\sqrt{2}) \{ \beta(\sigma_1) \beta^*(\sigma_2) - \alpha(\sigma_1) \alpha^*(\sigma_2) \} \quad \text{eq. (A1-12)}$$

$$\zeta_{1-1}(\sigma_1 \sigma_2) = - \alpha(\sigma_1) \beta^*(\sigma_2)$$

$$\eta_{m_s}(\sigma) = \begin{matrix} \alpha(\sigma) & \text{se } m_s = 1/2 \\ \beta(\sigma) & \text{se } m_s = -1/2 \end{matrix}$$

Usando as relações²¹:

$$\sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i) \alpha(\sigma_i) = \sum_{\sigma_i} \beta(\sigma_i) \beta(\sigma_i) = 1$$

$$\text{e } \sum_{\sigma_i} \alpha(\sigma_i) \beta(\sigma_i) = 0$$

obtemos os seguintes resultados:

Caso Singlete: $S=0$, $M_S=0$.

$$\begin{aligned} a &= \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_2) \alpha(\sigma_2) + \beta(\sigma_2) \beta(\sigma_2) \} = \\ &= \frac{2}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_1} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_1) \end{aligned}$$

$$a = \frac{2}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s_1} m_{s_2}}$$

$$\begin{aligned} b &= \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_1} \left[\eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \alpha(\sigma_1) \delta_{m_{s_2}, 1/2} + \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \beta(\sigma_1) \delta_{m_{s_2}, -1/2} \right] = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\delta_{m_{s_1}, 1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} + \delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, -1/2} \right] \end{aligned}$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}}$$

Então:

$$\begin{array}{c} \text{SINGLETE} \\ T_{nLM_L \vec{q} m_{s_2}, \vec{o} p m_{s_1}} = 1/\sqrt{2} \delta_{m_{s_1}, m_{s_2}} [2T_D - T_E] \end{array}$$

Caso Triplete: $S=1$, $M_S=1, 0, -1$.

Observa-se que, neste caso, o termo direto aT_D desaparece, pois a se anula sempre em virtude de que $\sum_{\sigma_i} \zeta_{1M_S}(\sigma_i \sigma_i) = 0$. Teremos então que considerar apenas o termo de troca $-bT_E$.

a) $M_S = 1$

$$\begin{aligned} b &= \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \zeta_{11}(\sigma_1 \sigma_2) = \\ &= \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) = \\ b &= \delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} \end{aligned}$$

Então:

$$\begin{array}{c} \text{TRIPLETE} \\ T_{n\vec{q} m_{s_2}, \vec{o} p m_{s_1}} (M_S=1) = -\delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} T_E \end{array}$$

b) $M_S = 0$

$$b = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \zeta_{10}(\sigma_1 \sigma_2) =$$

$$= 1/\sqrt{2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \{ \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \} = 0$$

$$= 1/\sqrt{2} \left[\delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} - \delta_{m_{s_1}, 1/2} \delta_{m_{s_2}, -1/2} \right]$$

e

$$\begin{aligned} \text{TRIPLETE} \\ T_{n\vec{q}m_{s_2}, o\vec{p}m_{s_1}}^{(M_S=0)} &= -T_E/\sqrt{2} \left[\delta_{m_{s_1}, -1/2} \delta_{m_{s_2}, 1/2} - \right. \\ &\quad \left. - \delta_{m_{s_1}, 1/2} \delta_{m_{s_2}, -1/2} \right] \end{aligned}$$

c) $M_S = -1$

$$b = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \zeta_{1-1}(\sigma_1 \sigma_2) =$$

$$= + \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \eta_{m_{s_1}}(\sigma_1) \eta_{m_{s_2}}(\sigma_2) \alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) =$$

$$= + \delta_{m_{s_1}, 1/2} \delta_{m_{s_2}, -1/2}$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \text{TRIPLETE} \\ T_{n\vec{q}m_{s_2}, o\vec{p}m_{s_1}}^{(M_S=-1)} &= \delta_{m_{s_1}, 1/2} \delta_{m_{s_2}, -1/2} T_E \end{aligned}$$

Cálculo da Secção de Choque:

A secção de choque diferencial é definida para cada caso por²³:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} |T_{nq,op}|^2$$

Consideramos o feixe de elétrons incidentes não polarizado, e não olhamos o spin do elétron espalhado. Devemos então fazer uma média sobre os possíveis valores de spin do elétron incidente, e somar sobre os possíveis valores de spin do elétron espalhado. Sabemos que o elétron sendo uma fermion, tem projeção do spin $m_s = 1/2$ ou $m_s = -1/2$.

Então vamos fazer:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} |T_{nq,op}|^2$$

a) Caso Singlete:

$$\frac{1}{2} \sum_{m_{s1}} \sum_{m_{s2}} \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_{s1}, m_{s2}} \right|^2 =$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{m_{s1}, m_{s2}} \delta_{m_{s1}, m_{s2}} = \frac{1}{4} (1+1) = \frac{1}{2}$$

e

SINGLETE

$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \left| 2 T_{nLM_L}^D - T_{nLM_L}^E \right|^2$$

b) Caso Triplete:

$$|T_{nq,op}^{TRIPLETE}|^2 = |T_{nq,op}^{triplete}(M_S=1)|^2 + |T_{nq,op}^{triplete}(M_S=0)|^2 + \\ + |T_{nq,op}^{triplete}(M_S=1)|^2$$

e

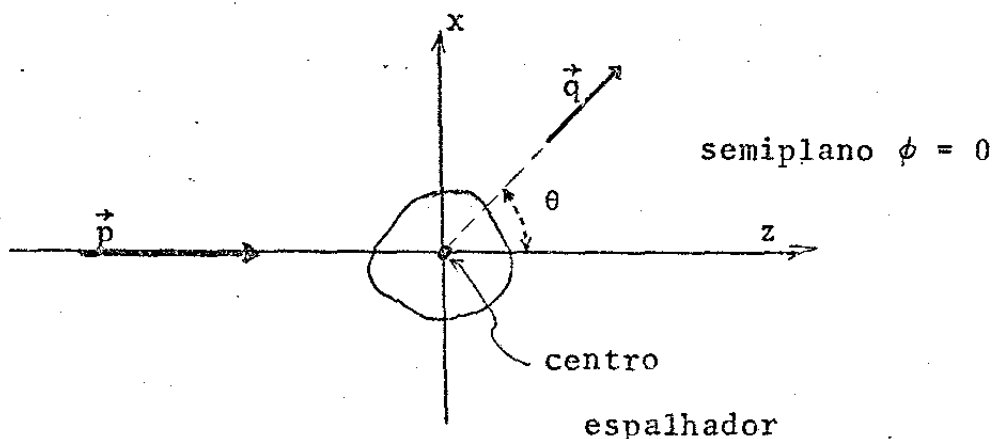
$$\sigma = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} |T_{nLM_L}^E|^2 \frac{1}{2} \sum_{m_{s_1}} \sum_{m_{s_2}} \left\{ \delta_{m_{s_1}, -1/2}^2 \delta_{m_{s_2}, 1/2}^2 + \right. \\ + \frac{1}{2} \left[\delta_{m_{s_1}, -1/2}^2 \delta_{m_{s_2}, 1/2}^2 + \delta_{m_{s_1}, 1/2}^2 \delta_{m_{s_2}, -1/2}^2 \right] + \\ \left. + \delta_{m_{s_1}, -1/2}^2 \delta_{m_{s_2}, 1/2}^2 \right\}$$

Cada um dos termos da dupla soma dá 1, e resulta que a secção de choque diferencial total, no caso de excitação do estado triplete, é:

$$\boxed{\sigma^{TRIPLETE} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} (3/4) |T_{nLM_L}^E|^2}$$

ANÁLISE DO MOMENTO ANGULAR
NOS ELEMENTOS DE MATRIZ T^D E T^E

Para fins de cálculo, é conveniente expandir o integrando nos elementos de matriz T^D e T^E em esférico-harmônicos. Escolhemos um sistema de coordenadas cartesianas com o eixo polar coincidindo em direção e sentido com o momento $\vec{p}$ do elétron incidente, com o alvo na origem. Fazemos, ainda, o plano em que se processa o espalhamento ser o plano xz (na verdade, apenas o semiplano $\phi = 0$).



Assim, a função de onda que representa o elétron espalhado independe do ângulo ϕ , e a direção do elétron espalhado fica caracterizada apenas pelo ângulo θ .

Nestas condições, as funções HF no contínuo são expandidas como²³: (ver detalhes no apêndice AB-4)

$$f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{r}) = \frac{1}{pr} \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(p)} \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(pr) (2\ell+1) \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell 0}(\hat{r}) \quad (48-a)$$

$$f_{\vec{q}}^{(-)\text{HF}^*}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{qr} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^{-\ell} e^{i\delta_{\ell}(q)} \cos \delta_{\ell}(q) \mu_{\ell}(qr) Y_{\ell m}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{q}) \quad (48-b)$$

onde $\delta_{\ell}(k)$ é o deslocamento de fase elástico HF e $\mu_{\ell}(kr)$ tem comportamento assintótico.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mu_{\ell}(kr) = \sin(kr - \ell\pi/2) + \operatorname{tg} \delta_{\ell}(k) \cos(kr - \ell\pi/2) \quad (49)$$

e $\hat{q} \equiv (\theta, \phi=0)$ dá a direção do elétron espalhado em relação ao eixo polar z (direção do elétron incidente).

A matriz densidade de transição fatora em:

(apêndice AB-1)

$$\chi_{nLM_L}^{\text{IVO}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{P_{n\ell}(r_1)}{r_1} \frac{P_{1s}(r_2)}{r_2} Y_{LM_L}^*(\hat{r}_1) Y_{00}(\hat{r}_2) \quad (51)$$

e, para o potencial de interação coulombiana, temos a expansão multipolar:

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{(2\ell+1)} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell m}(\hat{r}_2) \quad (50)$$

Substituímos estas expansões na fórmula para o elemento de matriz T^D (termo direto) e para T^E (termo de troca) eqs. (44a,b).

a) Cálculo de T^D

$$T_{nLM_L}^D = \int d\vec{x} d\vec{y} f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{x}) f_{\vec{q}}^{(-)\text{HF}}(\vec{x}) \frac{1}{|\vec{x}-\vec{y}|} \tilde{\chi}_n^{\text{IVQ}}(\vec{y}, \vec{y}) \quad \text{eq. (44-a)}$$

$$T_{nLM_L}^D = \int d\vec{x} d\vec{y} \frac{1}{px} \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(p)} \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(px) (2\ell+1) \times$$

$$\times \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} Y_{\ell 0}(\hat{x}) \frac{4\pi}{qx} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m_{\ell}'=-\ell'}^{+\ell'} i^{-\ell'} e^{i\delta_{\ell'}(q)} \times$$

$$\times \cos \delta_{\ell'}(q) \mu_{\ell'}(qx) Y_{\ell', m'}^*(\hat{x}) Y_{\ell', m'}(\hat{q}) \times$$

$$\times \sum_{\ell''=0}^{\infty} \sum_{m_{\ell}''=-\ell''}^{+\ell''} \left(\frac{4\pi}{2\ell''+1} \right) \frac{r_{<}^{\ell''}}{r_{>}^{\ell''+1}} Y_{\ell'', m''}^*(\hat{x}) Y_{\ell'', m''}(\hat{y}) \times$$

$$\times P_{nL}(y) P_{1s}(y) Y_{LM_L}^*(\hat{y}) \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Reagrupando os fatores temos:

$$T_{nLM_L}^D = \frac{4\pi^2}{pq} \sum_{\ell} \sum_{\ell', m'} \sum_{\ell'', m''} i^{(\ell-\ell')} \exp[\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)] \times$$

$$\times \cos \delta_{\ell}(p) \cos \delta_{\ell'}(q) \frac{\sqrt{2\ell+1}}{2\ell''+1} \int d\hat{x} Y_{\ell 0}(\hat{x}) Y_{\ell', m'}(\hat{x}) Y_{\ell'', m''}^*(\hat{x}) \times$$

$$\times \int d\hat{y} Y_{\ell'', m''}(\hat{y}) Y_{LM_L}^*(\hat{y}) \int x^2 dx y^2 dy \frac{\mu_{\ell}(px)}{x} \frac{\mu_{\ell'}(qx)}{x} \times$$

$$\times \frac{r_{<}^{\ell''}}{r_{>}^{\ell''+1}} \frac{P_{nL}(y)}{y} \frac{P_{1s}(y)}{y} Y_{\ell', m'}(\hat{q}) \quad (\text{A3-2})$$

Os esférico-harmônicos são funções ortogonais:

$$\int d\hat{y} Y_{\ell''m''}(\hat{y}) Y_{LM_L}^*(\hat{y}) = \delta_{L\ell''} \delta_{M_L m''} \quad (\text{A3-3})$$

donde a soma $\sum_{\ell''m_{\ell''}}$ pode ser imediatamente efetuada.

A integral radial fica, então:

$$\mathcal{J}_{\ell',\ell}^D = \int dx dy \mu_{\ell'}(px) \mu_{\ell'}(qx) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} P_{nL}(y) P_{1s}(y) \quad (\text{A3-4})$$

Lembrando que:

$$Y_{\lambda\mu}^*(\hat{r}) = (-1)^{\mu} Y_{\lambda-\mu}(\hat{r}) \quad (\text{A3-5})$$

A integral do produto dos três esférico-harmônicos se resolve pela fórmula²²

$$\begin{aligned} \int d\hat{x} Y_{\ell 0}(\hat{x}) Y_{\ell' -m'}(\hat{x}) Y_{L -M_L}(\hat{x}) = \\ = \left| \frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2L+1)}{4\pi} \right|^{1/2} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & -m & -M_L \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A3-6})$$

onde os símbolos 3j devem satisfazer simultaneamente as condições:

$$1) |\ell' - L| < \ell < \ell' + L$$

$$2) M_L = -m'$$

$$3) \ell + \ell' + L = 2N \text{ (par)}$$

Caso contrário, a integral é nula. Da condição 3, temos que $\ell - \ell' = 2N - L - 2\ell'$, donde:

$$i^{\ell-\ell'} = (i)^{2(N-\ell')} i^{-L} = (-1)^{(N-\ell')} i^{-L}$$

mas

$$N-\ell' = \frac{\ell+\ell'+L}{2} - \ell' = \frac{\ell-\ell'+L}{2}$$

Então:

$$i^{(\ell-\ell')} = (-1)^{1/2(\ell-\ell'+L)} (i)^{-L} \quad (A3-7)$$

Lembramos ainda que o esférico-harmônico do ângulo $\hat{q}$ fica ²², pela condição 2:

$$Y_{\ell', m'}(\hat{q}) = Y_{\ell', -M_L}(\hat{q}) = \left| \frac{(2\ell'+1)(\ell'-M_L)!}{4\pi(\ell'+M_L)!} \right|^{1/2} P_{\ell'}^{M_L}(\cos \theta) e^{-iM_L \phi}, \quad (A3-8)$$

que a soma em ℓ' fica limitada por $\ell' > |M_L|$ e que, pelas condições 1 e 3, a soma em ℓ fica limitada aos valores $|\ell' - L|$ e $\ell' + L$. Colocando então na eq.(A3-2) as eqs.(A3-3) a (A3-8) junto com as condições 1, 2 e 3, obtemos:

$$T_{nLM_L}^D = \frac{4\pi}{pq} \frac{(-i)^L e^{-iM_L \phi}}{\sqrt{2L+1}} \sum_{\ell' > |M_L|}^{\infty} \sum_{\ell = |\ell' - L|, 2}^{\ell' + L} (-1)^{1/2(L+\ell-\ell')}$$

$$\cdot \exp \{i[\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)]\} (2\ell+1)(2\ell'+1) \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & -M_L & M_L \end{pmatrix}.$$

$$\cdot \left| \frac{(\ell'-M_L)!}{(\ell'+M_L)!} \right|^{1/2} \cos \delta_{\ell}(p) \cos \delta_{\ell'}(q) \int_{\ell, \ell}^D P_{\ell'}^{M_L}(\cos \theta) \quad (52-a)$$

b) Cálculo de T^E :

Procedemos da mesma forma para obter a fórmula para o elemento de matriz T^E de troca:

$$T^E = \int d\vec{x} d\vec{y} f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{y}) f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{x}) \frac{1}{|\vec{x}-\vec{y}|} \chi_{nLM_L}(\vec{x}, \vec{y}) \quad \text{eq. (44-b)}$$

com o seguinte resultado:

$$T_{nLM_L}^E = \frac{4\pi}{pq} e^{-iM_L\phi} (-i)^L \sqrt{2L+1} \sum_{\ell' > |M_L|}^{\infty} \sum_{\ell' = |L-\ell'|}^{L+\ell'} \frac{(-1)^{1/2(L+\ell+\ell')}}{2}$$

$$\cdot \exp\{i|\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)|\} (2\ell+1) \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & L \\ 0 & M_L & -M_L \end{pmatrix} \left| \frac{(\ell'-M_L)!}{(\ell+M_L)!} \right|^{1/2}$$

$$\cdot \cos \delta_{\ell}(p) \cos \delta_{\ell'}(q) \mathcal{J}_{\ell, \ell'}^E P_{\ell'}^{M_L}(\cos \theta) \quad \text{(A3-10)}$$

onde

$$\mathcal{J}_{\ell, \ell'}^E = \int dx dy u_{\ell}(px) u_{\ell'}(qx) \frac{r^{\ell'}}{r^{\ell+1}} P_{nL}(x) P_{ls}(y) \quad \text{(A3-11)}$$

MÉTODO DAS ONDAS PARCIAIS

Precisamos encontrar a forma das ondas incidente e espalhada com as corretas condições de contorno. Em se tratando de um problema de espalhamento por um potencial central, podemos resolver a equação de Schroedinger em coordenadas esféricas, com separação das variáveis radial e angulares. A direção da onda incidente é tomada como sendo a do eixo polar z. As soluções com energia positiva deverão ser regulares na origem e ter forma assintótica:

$$\psi(\vec{r}) \equiv \psi(r, \theta) = e^{i\vec{k}\vec{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{A4-1})$$

podendo ser expandidas em polinômios de Legendre:

$$\psi(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{y_{\ell}(r)}{r} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (\text{A4-2})$$

A parte radial y_{ℓ} da função, é solução da equação de onda (eq. de Schroedinger) radial para cada valor ℓ do momento angular:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + E - U(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] y_{\ell} = 0$$

y_{ℓ} tem comportamento assintótico

$$\lim_{r \rightarrow \infty} y_{\ell}(kr) = a_{\ell} \sin[kr - \ell\pi/2 - \delta_{\ell}(k)] \quad (\text{A4-3})$$

Todas as soluções regulares na origem dão o mesmo deslocamento de fase $\delta_\ell(k)$, diferindo apenas pela constante de normalização a_ℓ . Esta deve ser ajustada de modo que a eq. (1) seja satisfeita. Para tanto, expandimos em polinômios de Legendre também o lado direito da equação (1), colocando

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos \theta) \quad (\text{A4-4})$$

$$f(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} f_\ell P_\ell(\cos \theta)$$

onde $j_\ell(kr)$ é a função esférica de Bessel de ordem ℓ cujo comportamento assintótico é:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} j_\ell(kr) = \frac{\sin(kr - \ell\pi/2)}{kr}$$

Substituindo as expansões (A4-2) e (A4-4) na eq. (A4-1) e comparando a forma assintótica dos dois membros da equação resultante, verifica-se que:

$$a_\ell = i^\ell \frac{(2\ell+1)}{k} e^{i\delta_\ell(k)}$$

$$f_\ell = \frac{(2\ell+1)}{k} e^{i\delta_\ell(k)} \sin \delta_\ell(k)$$

Conclusão: A forma assintótica procurada da solução regular na origem $y_\ell(r)$ é:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} y_{\ell}(r) = i^{\ell} \frac{(2\ell+1)}{k} e^{i\delta_{\ell}} \sin |kr - \ell\pi/2 + \delta_{\ell}(k)|$$

ou seja

$$y_{\ell}(r) = i^{\ell} \frac{(2\ell+1)}{k} e^{i\delta_{\ell}(k)} \cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(kr)$$

com

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mu_{\ell}(kr) = \sin(kr - \ell\pi/2) + \operatorname{tg} \delta_{\ell}(k) \cos(kr - \ell\pi/2) \quad (\text{A4-5})$$

Lembrando a eq. (A4-2) e o teorema da adição

$$\frac{(2\ell+1)}{4\pi} P_{\ell}(\cos \theta) = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell m}^*(\Omega_1) Y_{\ell m}(\Omega_2) \quad \text{onde } \theta \text{ é o ângulo}$$

entre as direções Ω_1 e Ω_2 , temos:

$$\psi(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{J_{\ell}(kr)}{r} v_{\ell}(\cos \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \psi_{\ell}(\vec{r}) \quad (\text{A4-6})$$

onde a ℓ -ésima onda parcial $\psi_{\ell}(\vec{r})$ é dada por:

$$\psi_{\ell}(\vec{r}) = \frac{4\pi}{kr} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(k)} \cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(kr) Y_{\ell m}(\hat{k}) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (\text{A4-7})$$

e onde $\mu_{\ell}(kr)$ satisfaz a eq. (A4-5). No caso da onda incidente paralela ao eixo z,

$$\psi_{\ell}(\vec{r}) = \sum_{m=\ell}^{+\ell} (1/kr) i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(k)} \cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(kr) \quad (\text{A4-8})$$

APÊNDICE AB-5

CÁLCULO DA SECÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL INELÁSTICA

PARA O ESPALHAMENTO ELÉTRON-He

PRIMEIRA APROXIMAÇÃO DE BORN

Transição $(1s)^2: ^1S \rightarrow (1s)(n\ell): ^1L, \ell=0,1$

A amplitude de espalhamento inelástica em unidades atômicas para a colisão elétron-átomo de hélio na FBA, é dada por⁵⁸:

$$f_n(\theta) = (-1/2\pi) \int d\vec{r}_3 e^{i(\vec{p}_1 - \vec{q}) \cdot \vec{r}_3} V_{n\ell,1s}(r_3) \quad (\text{A5-1})$$

onde o potencial de transição é dado por:

$$V_{n\ell,1s}(r_3) = \int (1/r_{23} + 1/r_{13}) \phi_n^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \phi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{A5-1a})$$

a secção de choque diferencial correspondente é:

$$\sigma(\theta) = (q/p) |f_n(\theta)|^2 \quad (\text{A5-2})$$

Cálculo do potencial de transição

ϕ_0 e ϕ_n são as funções que representam os estados inicial e final dos átomos de He. Se estes estados

são singletes, ϕ_0 e ϕ_n simétricas, e em termos dos orbitais de um elétron, podem ser escritas como:

$$\phi_0(\vec{r}_1\vec{r}_2) = P_{1s}(\vec{r}_1) P_{1s}(\vec{r}_2)$$

$$\phi_n(\vec{r}_1\vec{r}_2) = (1/\sqrt{2}) \{P_{1s}(\vec{r}_1) P_{n\ell}^*(\vec{r}_2) + P_{1s}(\vec{r}_2) P_{n\ell}^*(\vec{r}_1)\}$$

Substituindo estas funções ϕ_0 e ϕ_n na expressão para o potencial de transição, temos:

$$\begin{aligned} V_{n\ell,1s}(\vec{r}_3) = & (1/\sqrt{2}) \int \left(\frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}} \right) P_{1s}(\vec{r}_1) P_{1s}(\vec{r}_2) P_{1s}(\vec{r}_1) \times \\ & \times P_{n\ell}^*(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + (1/\sqrt{2}) \int \left(\frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{13}} \right) \times \\ & \times P_{1s}(\vec{r}_1) P_{1s}(\vec{r}_2) P_{1s}(\vec{r}_2) P_{n\ell}^*(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned}$$

Assumindo os orbitais de um elétron ortonormalizados, duas das quatro integrais que compõem $V_{n\ell,1s}(\vec{r}_3)$ se anulam, e as outras duas, devido à simetria nas coordenadas $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$, são iguais. Resulta:

$$V_{n\ell,1s}(\vec{r}_3) = (2/\sqrt{2}) \int \frac{P_{1s}(\vec{r}_1) P_{n\ell}^*(\vec{r}_1)}{r_{13}} d\vec{r}_1 \quad (\text{A5-3})$$

Cálculo da amplitude de espalhamento

Colocando a expressão eq. (A5-3) na eq. (A5-1) obtemos a amplitude de espalhamento:

$$f_n(\theta) = - \frac{1}{2\pi} \frac{2}{\sqrt{2}} \int \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}}{r_{12}} P_{1s}(\vec{r}_1) P_{n\ell}^*(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{A5-4})$$

onde $\vec{k} = \vec{p} - \vec{q}$ é o vetor transferência de momento, sendo o momento $\vec{p}$ do elétron incidente paralelo ao eixo polar $\underline{z}$.

Usando a fórmula integral de Bethe⁵⁸:

$$\int d\vec{r}_2 \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_2}}{r_{12}} = (4\pi/k^2) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1}$$

obtemos:

$$f_n(\theta) = (-1/2\pi) (2/\sqrt{2}) (4\pi/k^2) \int d\vec{r}_1 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} P_{1s}(\vec{r}_1) P_{n\ell}^*(\vec{r}_1)$$

Explicitamos agora a dependência angular do integrando:

$$P_{1s}(\vec{r}_1) = (1/\sqrt{4\pi}) P_{1s}(r_1)$$

$$P_{n\ell}^*(\vec{r}_1) = Y_{\ell m}^*(\hat{r}_1) P_{n\ell}(r_1)$$

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(kr) Y_{\ell m}^*(\hat{k}) Y_{\ell m}(\hat{r}_1)$$

Resulta:

$$f_n(\theta) = -(i)^\ell \frac{2\sqrt{8\pi}}{k^2} \int dr_1 j_\ell(kr_1) P_{1s}(r_1) P_{n\ell}(r_1) \cdot$$

$$\cdot \int d\hat{r}_1 Y_{\ell' m'}(\hat{r}_1) Y_{\ell m}^*(\hat{r}_1) Y_{\ell' m'}^*(\hat{k})$$

A integral nos esférico-harmônicos, que são ortogonais, dá $\delta_{\ell\ell}$, δ_{mm} , e temos, finalmente:

$$f_n(\theta) = -(i)^\ell \frac{2\sqrt{8\pi}}{k^2} \int dr_1 j_\ell(kr_1) P_{1s}(r_1) P_{n\ell}(r_1) Y_{\ell m}^*(\vec{k}) \quad (\text{A5-5})$$

Em particular para a transição $1s \rightarrow 1p$, temos $\ell=1$, e segue, imediatamente:

$$f_{np}(\theta) = -i \frac{2\sqrt{8\pi}}{k^2} (-1)^m Y_{1 -m}(\vec{k}) I_{np}(k) \quad (\text{A5-6a})$$

onde

$$I_{np}(k) = \int dr P_{1s}(r) P_{np}(r) j_1(kr) dr \quad (\text{A5-6b})$$

Conforme a Fig. 6 mostra, $\vec{k} = (k, \theta_k, \phi_k = \pi)$. Então podemos explicitar as funções $Y_{1,\pm 1}(\theta_k, \phi_k)$ e $Y_{1,0}(\theta_k, \phi_k)$ e obtemos:

$$f_{np}(\theta) = -i 2\sqrt{6} \cos \theta_k I_{np}(k)/k^2, \quad m = 0$$

$$f_{np}(\theta) = \mp i 2\sqrt{3} \sin \theta_k I_{np}(k)/k^2, \quad m = \pm 1$$

(A5-7)

Para transição $1^1S \rightarrow n^1S$, $\ell=m=0$ e

$$f_{ns}(\theta) = -2\sqrt{2} \cdot I_{ns}(k)$$

com

$$I_{ns}(k) = \int dr P_{1s}(r) P_{ns}(r) j_0(kr) \quad (A5-8)$$

onde $P_{ns}(r)$ deve ser ortogonal a $P_{1s}(r)$.

Da comparação das expressões para a matriz T^D (eq. (62-a)) e da expressão (A5-4) para $f_n(\theta)$, podemos, por analogia, definir o elemento de matriz de T^{FBA} :

$$T_{n\ell m}^{FBA}(\theta) = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_1} P_{1s}(\vec{r}_2) P_{n\ell}(\vec{r}_2) (1/r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

e

$$T_{n\ell m}^{FBA}(\theta) = -\pi/\sqrt{2} f_{n\ell m}(\theta) \quad (A5-9)$$

Daqui seguem, imediatamente, as eq. (77). As equações para $f_n(\theta)$ e $T_n^{FBA}(\theta)$ específicas para o átomo de hidrogênio são obtidas de modo paralelo, a única diferença estando no potencial de transição; a fórmula (A5-3), para H fica simplesmente:

$$V_{n\ell, 1s}(\vec{r}_3) = \int \frac{P_{1s}(\vec{r}_1) P_{n\ell}^*(\vec{r}_1)}{r_{13}} d\vec{r}_1 \quad (A5-3a)$$

e decorre daí que as fórmulas obtidas para Hélio ficam válidas para o Hidrogênio desde que multiplicadas por $\sqrt{2}/2$. Para o cálculo da amplitude de espalhamento para a excitação dos estados 3S e 3P , o procedimento é paralelo; devemos apenas lembrar que neste caso $\phi_n(\vec{r}_1 \vec{r}_2)$ é assimétrica.

O elemento de matriz T^D na primeira aproximação de Born, analisado em ondas parciais

O elemento de matriz $T_{nLM_L}^D$ definido na eq. (62-a)

$$T_{nLM_L}^D = \int dx dy f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{x}) f_{\vec{q}}^{(-)\text{HF}*}(\vec{x}) \frac{1}{|\vec{x}-\vec{y}|} P_{2p}(\vec{y}) P_{1s}(\vec{y})$$

analisado em ondas parciais, resulta (conforme Apêndice AB-3) na eq. (70-a), que pode ser reescrita, resumidamente, como:

$$T_{nLM_L}^D(\theta, \phi) = 4\pi \frac{(-i)^L e^{-iM_L\phi}}{\sqrt{2L+1}} \sum_{\ell' > |M_L|} \frac{|\ell'+L|}{\sum_{\ell=|\ell'-L|}^{\ell'+L}} P_{\ell'}^{M_L}(\cos \theta) \cdot$$

$$\cdot a_{L\ell'\ell} \int x^2 dx dy \left[\frac{\cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(px)}{px} \right] \cdot$$

$$\cdot \left[\frac{\cos \delta_{\ell}(q) \mu_{\ell}(qx)}{qx} \right] \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} P_{nL}(y) P_{1s}(y)$$

(A5-10)

onde se usou, para representar o elétron incidente (com direção paralela ao eixo polar z), conforme eqs. (A4-6,8).

$$f_{\vec{p}}^{(+)}(\vec{x}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} e^{i\delta_{\ell}(p)} \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(px) (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta)/px$$

e, para o elétron espalhado, conforme eqs. (A4-6,7),

$$f_{\vec{q}}^{(-)*}(\vec{x}) = \frac{4\pi}{qX} \sum_{\ell', m'} i^{\ell'} e^{i\delta_{\ell'}(q)} \cos \delta_{\ell'}(q) \mu_{\ell'}(qx) Y_{\ell', m'}^*(\hat{x}) Y_{\ell', m'}(\hat{q})$$

Na fórmula (A5-9) temos ainda que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mu_{\ell}(kr) = kr [j_{\ell}(kr) - \operatorname{tg} \delta_{\ell}(k) n_{\ell}(kr)]$$

Na primeira aproximação de Born, as ondas que representam os elétrons incidente e espalhado $f_k^{(\pm)}(\vec{x})$ se reduzem simplesmente a ondas planas, isto é, os deslocamentos de fase são nulos, e $\mu_{\ell}(kr) = kr j_{\ell}(kr)$, isto é:

$$f_{\vec{p}}^{(+)\text{FBA}}(\vec{x}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} j_{\ell}(px) (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta) = e^{ipz}$$

$$f_{\vec{q}}^{(-)*\text{FBA}}(\vec{x}) = 4\pi \sum_{\ell'=0}^{\infty} i^{\ell'} j_{\ell'}(qx) Y_{\ell', m'}^*(\hat{x}) Y_{\ell', m'}(\hat{q}) = e^{i\vec{q} \cdot \vec{x}}$$

Assim sendo, a fórmula (A5-10), no caso da primeira aproximação de Born, se reduz a:

$$T_{nLM_L}^{\text{FBA}}(\theta, \phi) = 4\pi \frac{(-i)^L e^{-iM_L \phi}}{\sqrt{2L+1}} \sum_{\ell' > |M_L|} \sum_{\ell = |\ell' - L|}^{|\ell' + L|} P_{\ell'}^{M_L}(\cos \theta) \cdot a_{L\ell'\ell} \int dx dy x^2 j_{\ell}(px) j_{\ell'}(qx) \frac{r_{<}^L}{r_{>}^{L+1}} P_{nL}(y) P_{1s}(y)$$

(A5-11)

No caso particular de transição s→p, teremos $L=1$, e de (A5-11), seguem, imediatamente, as eqs. (78) e (79) que empregamos para o cálculo da matriz T^{FBA} analisada em ondas parciais (para as transições 1s→2p e 1s→3p do átomo de He).

OBTENÇÃO DOS DADOS DE ENTRADA PARA O PROGRAMA SCHF

Vamos ilustrar o procedimento para o cálculo de orbitais atômicos com o SCHF, comentando os dados de entrada para o átomo de He.

A equação Hartree-Fock em unidades atômicas de Hartree em sua forma diferencial para o orbital $P_{n\ell}(r)$, pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \right. \\ & + \sum_i \left(\text{todas as camadas} \right. \\ & \quad \left. \text{ocupadas, } n_i \ell_i \neq n\ell \right) \frac{N_i}{r} \left[Y_0(n_i \ell_i n_i \ell_i / r) + \right. \\ & \quad \left. + \sum(k, \text{par}) d_{ik} Y_k(n_i \ell_i n_i \ell_i / r) \right] \} P_{n\ell}(r) + \\ & + \frac{1}{r} \sum(n_i \ell_i \neq n\ell) \{ \sum(k) \left[f_{ik} - \frac{N_i}{4\ell_i + 2} \sqrt{\frac{2\ell_i + 1}{2\ell + 1}} c^k(\ell_0, \ell_i 0) \right] \times \\ & \times Y_k(n\ell n_i \ell_i / r) \} P_{n_i \ell_i}(r) = \end{aligned} \tag{A6-1}$$

$$= \epsilon_{n\ell} P_{n\ell}(r) - \sum \left(\begin{smallmatrix} n_j \ell_j \neq n\ell \\ \ell_j = \ell \end{smallmatrix} \right) N_j \lambda_{n\ell, n_j \ell_j} P_{n_j \ell_j}(r)$$

onde: N_i é o número de elétrons na camada i ;

d_{ik} e f_{ik} especificam um particular multiplete da configuração considerada;

ϵ_{nl} é o parâmetro de energia HF;

$\lambda_{nl, n_i l_i}$ são os parâmetros não diagonais que surgem do método dos multiplicadores de Lagrange indeterminados, que são usados para impor a ortogonalidade entre dois orbitais;

$c^k(l_o, l_i, o)$ são definidos pela eq. (13-17) de SLATER²⁵.

E, finalmente:

$$Y_k(n_j l_j, n_i l_i / r) = \frac{1}{r^k} \int_0^r P_{n_j l_j}(r) P_{n_i l_i}(r') r'^k dr' +$$

$$+ r^{k+1} \int_r^\infty P_{n_j l_j}(r') P_{n_i l_i}(r') \frac{1}{r'^{k+1}} dr' \quad (A6-2)$$

Se os coeficientes d_{ik} e f_{ik} são ambos zero, a eq. (A6-1) se reduz à eq. (17-57) de SLATER²⁵ para a energia média de uma configuração.

Note-se que $(1/r)Y_k(n_j l_j, n_i l_i / r)$ constitui a integral interna de uma integral radial de dois elétrons. Segundo a notação de SLATER, o k -ésimo termo da expansão multipolar do potencial coulombiano dá origem às integrais de dois elétrons, indicadas por $R^k(ab;cd)$:

$$R^k(ab;cd) = \int_0^\infty \int_0^\infty a(r_1)b(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} c(r_1)d(r_2) dr_1 dr_2$$

e, então:

$$R^k(ab;cd) = \int_0^\infty a(r_1)c(r_1) \frac{1}{r_1} Y_k(bd/r_1) dr_1 \quad (\text{A6-3})$$

Lembramos ainda que, em sua forma integral, a equação HF conterá as integrais:

$$R^k(ij;ij) \equiv F^k(ij) \rightarrow \text{integrais diretas} \quad (\text{A6-4})$$

$$R^k(ij;ji) \equiv G^k(ij) \rightarrow \text{integrais de troca}$$

Então, na eq. (A6-1), na primeira chave está a parte direta do potencial e na segunda chave está a parte de troca do potencial.

Para rodar o SCHF, é necessário montar um conjunto de dados de entrada, especificando todas as características do caroço, bem como o multiplete desejado e os parâmetros de Lagrange, se necessários.

Dados de entrada para a configuração $(1s)^1(np)^1: 1, 3p$

Para uma configuração excitada no átomo de He tipo P, o caroço é constituído apenas pela camada 1s habitada por um elétron. O orbital a ser calculado é o referente à camada np, isto é, $P_{n\ell} = P_{np}$, com $\ell=1$ e n o número quântico principal da camada.

Na eq. (A6-1), $Z=2$, $N_i=1$, $P_{n_i\ell_i}(r)=P_{1s}(r)$ apenas. Esta função é fornecida numericamente numa grade radial conveniente, como pode ser visto na folha de dados de entrada para o FCHF, reproduzida no apêndice P.

Para a determinação de d_{ik} e f_{ik} , seguimos o método de SLATER²⁵. Da composição dos spins dos dois elétrons da configuração, verificamos (Tabela A6-1), que dois multipletes são possíveis:

- a) Singlete, com $S=0$ e $M_S=0$.
- b) Triplete, com $S=1$ e $M_S=0, \pm 1$.

TABELA A6-1. Composição dos spins de dois elétrons.

m_{s_1}	m_{s_2}	M_S	S
1/2	1/2	1	1
1/2	-1/2	0	1
-1/2	-1/2	-1	1
-1/2	1/2	0	0

Usamos, então, as tabelas 14.1 e 11.3 de SLATER⁶⁵, e obtemos que:

a) A energia média dos multipletes é:

$$E_{av} = I(1s) + I(2p) + F^0(1s2p) - (1/6)G^1(1s2p) \quad (\underline{A6-5})$$

onde $I(n\ell)$ é a integral de um elétron, correspondente à parte de um elétron do hamiltoniano HF (os três primeiros termos da eq. (A6-1): energia cinética, interação com o núcleo e potencial centrífugo).

b) Se os dois elétrons tem a mesma projeção de spin, a configuração resultante é necessariamente triplete, então a energia do triplete é:

$$E_{\text{triplete}} = E_{av} - (1/6) G^1(1s,np) \quad (\underline{A6-6})$$

Se os dois elétrons tem diferentes projeção de spin, a combinação resultante pode ser triplete ou singlete, então:

$$E_{\text{triplete}} + E_{\text{singlete}} = 2E_{av} + 2 \cdot (1/6) G^1(1s,2p)$$

ou seja:

$$E_{\text{singlete}} = E_{av} + (1/2) G^1(1s,np) \quad (\underline{A6-7})$$

Em conclusão:

1) Para a configuração triplete $P(^3P)$, devemos acrescentar à energia média nenhuma integral do tipo $F^k(NF=0)$ e apenas uma integral do tipo $G^k(NG=1)$, com $k=1$ e coeficiente $T1=-1/6 (f_{ik})$.

2) Para a configuração singlete $P(^1P)$, devemos acrescentar à energia média nenhuma integral do tipo F^k , e apenas uma integral do tipo G^k , com $k=1$ e coeficiente $f_{ik}=1/2$. Nos dados de entrada (apêndice P) temos então no cartão 12: $NF=0$, $NG=1$; e no cartão 14: $T1=0,5$ e $k=1$.

3) Colocando $d_{ik}=f_{ik}=0$, o orbital P_{np} será calculado com a energia média dos multipletes ($NF=NG=0$).

Com estes dados podemos escrever a eq. (A6-1) para a configuração excitada do hélio $(1S)^1(np)^1:P$.

1) Com a energia média dos multipletes:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} + \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r} Y_0(1s1s/r) \right\} P_{np}(r) - \\ - \frac{1}{6} \frac{1}{r} Y_1(np1s/r) P_{1s}(r) = \epsilon_{np} P_{np}(r) \quad (\text{A6-8})$$

2) Para 1P e 3P :

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} + \frac{1}{r^2} + \frac{1}{r} Y_0(1s1s/r) P_{np}(r) + \\ + \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{r} Y_1(np1s/r) P_{1s}(r) = \epsilon_{np} P_{np}(r) \quad (\text{A6-9})$$

onde os sinais + e - referem-se ao singlete P e triplete P, respectivamente.

Lembramos que os orbitais P_{1s} e P_{2p} são automaticamente ortogonais, de modo que não é necessário entrar com os multiplicadores de Lagrange.

Quando se torna necessária a ortogonalização dos orbitais $P_{n\ell}$ e $P_{n'\ell}$, procedemos da seguinte maneira: multiplica-se a eq. (A6-1) para o orbital $P_{n\ell}(r)$ por $P_{n'\ell}(r)$; multiplica-se a eq. (A6-1) para o orbital $P_{n'\ell}(r)$ por $P_{n\ell}(r)$. Subtrai-se a segunda pela primeira e integra-se sobre r , obtendo-se então o multiplicador de Lagrange $\lambda_{n\ell, n'\ell}$ como uma combinação linear de integrais R^k . O valor de k e o coeficiente de cada dessas integrais devem constar nos dados de entrada para o FCHF.

Vejamos, como exemplo, a configuração $(1s)^1(ns)^1:1,3S$, onde os orbitais $P_{1s}(r)$ e $P_{ns}(r)$ devem ser ortogonalizados.

Para esta configuração, seguindo o método acima exposto, obtemos:

$$E_{av} = I(1s) + I(2s) + F^0(1s2s) - (1/2)G^0(1s2s)$$

$$E_{\text{triplete}} = E_{av} - (1/2)G^0(1s2s) \quad (\text{A6-10})$$

$$E_{\text{singlete}} = E_{av} + (3/2)G^0(1s2s)$$

Então, para ambos os multipletes:

$$NF=0; \quad NG=1; \quad k = 0$$

$$e \quad T1 = -1/2 \text{ para } 1S$$

$$T1 = 3/2 \text{ para } 3S$$

Podemos, então, escrever a eq. (A6-1) para os orbitais P_{1s} e P_{ns} :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \right] P_{1s}(r) = \epsilon_{1s} P_{1s}(r) \quad (\text{A6-11})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} + \frac{1}{r} Y_0(1s1s/r) \right] P_{ns}(r) +$$

$$+ \frac{1}{r} \left[-(1/2) - (3/2) \right] P_{1s}(r) = \epsilon_{ns} P_{ns}(r) -$$

$$- \lambda_{ns,1s} P_{1s}(r) \quad \text{SINGLETE} \quad (\text{A6-12})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} + \frac{1}{r} Y_0(1s1s/r) \right] P_{ns}(r) + \left[\frac{3}{2} - \frac{3}{2} \right] P_{1s}(r) =$$

$$= \epsilon_{ns} P_{ns} - \lambda_{ns,1s} P_{1s}(r) \quad \text{TRIPLETE} \quad (\text{A6-13})$$

Multiplicando (A6-11) por P_{ns} , $n \neq 1$, e integrando, obtêm-se:

$$\int P_{ns}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \right] P_{1s} dr = 0$$

Multiplicando (A6-12) e (A6-13) por $P_{1s}(r)$, e integrando, obtêm-se, respectivamente:

$$R^0(1s1s, 1sn s) - 2 R^0(1s1s, 1sn' s) = \lambda_{ns, 1s}$$

$$R^0(1s1s, 1sn s) = \lambda_{ns, 1s}$$

então:

$$\lambda_{ns, 1s} = \begin{cases} -1 & \text{para singlete S} \\ +1 & \text{para triplete S} \end{cases}$$

e $k = 0$ para ambos.

APÊNDICE AB-7

APROXIMAÇÃO ANALÍTICA DO RABICHO DAS INTEGRAIS DIRETAS DE DOIS ELÉTRONS

Desejamos calcular analiticamente as integrais

$$J_{\ell', \ell}^D = \int_{R_0}^{\infty} \cos \delta_{\ell}(p) \mu_{\ell}(pr) \cos \delta_{\ell'}(q) \mu_{\ell'}(qr) \frac{K}{r^2} dr \quad (\text{A7-1})$$

onde as funções radiais $\mu_{\ell}(pr)$ têm comportamento assintótico dado pela eq. (67)

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mu_{\ell}(kr) = \sin(kr - \ell\pi/2) + \operatorname{tg} \delta_{\ell}(k) \cos(kr - \ell\pi/2)$$

ou seja

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} \cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(kr) &= \cos \delta_{\ell}(k) \sin(kr - \ell\pi/2) + \\ &+ \sin \delta_{\ell}(k) \cos(kr - \ell\pi/2) \\ &= \sin(kr + \delta_{\ell}(k) - \ell\pi/2) \end{aligned} \quad (\text{A7-2})$$

Supondo então que R_0 seja grande o bastante para que se possa aproximar $\mu_{\ell}(pr)$ por sua forma assintótica, temos

$$J_{\ell', \ell}^D = K \int_{R_0}^{\infty} \frac{\sin(pr + \delta_{\ell}(p) - \ell\pi/2) \sin(qr + \delta_{\ell'}(q) - \ell'\pi/2)}{r^2} dr$$

$$= K \int_{R_0}^{\infty} dr \frac{\text{sen}(pr+a) \text{sen}(qr+b)}{r^2} = KZ$$

onde $a = \delta_{\ell}(p) - \ell\pi/2$

$$b = \delta_{\ell'}(q) - \ell'\pi/2 \quad (\text{A7-3})$$

Usando a relação trigonométrica

$$\text{sen } \alpha \cdot \text{sen } \beta = (1/2) [\cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta)]$$

obtemos

$$Z = (1/2) \int_{R_0}^{\infty} dr \frac{\cos[(p-q)r + (a-b)]}{r^2} - (1/2) \int_{R_0}^{\infty} dr \frac{\cos[(p+q)r + (a+b)]}{r^2}$$

(A7-4)

cada um destes termos pode ser integrado por partes como segue: colocamos $\cos(mr+n) = u$ e $1/r^2 = v'$, donde $v = -(1/r)$ e $u' = -m \text{sen}(mr+n)$

$$\begin{aligned} \int_{R_0}^{\infty} dr \frac{\cos(mr+n)}{r^2} &= \left[-\cos(mr+n) \cdot 1/r \right]_{R_0}^{\infty} - m \int_{R_0}^{\infty} \text{sen}(mr+n) \frac{1}{r} dr = \\ &= \frac{\cos(mR_0+n)}{R_0} - m \cos n \int_{R_0}^{\infty} \frac{\text{sen}(mr)}{r} dr - \\ &- m \text{sen } n \int_{R_0}^{\infty} \frac{\cos(mr)}{r} dr \end{aligned}$$

Fazendo a mudança de variável $mr=x$

$$dr/r = dx/x \quad \text{e} \quad R_0 < r < \infty \rightarrow mR_0 < x < \infty$$

Então:

$$\int_{R_0}^{\infty} \frac{\text{sen}(mr)}{r} dr = \int_{mR_0}^{\infty} \frac{\text{sen} x}{x} dx = -\text{si}(mR_0)$$

$$\int_{R_0}^{\infty} \frac{\cos(mr)}{r} dr = \int_{mR_0}^{\infty} \frac{\cos x}{x} dx = -\text{Ci}(mR_0) \quad \text{e}$$

$$\int_{R_0}^{\infty} dr \frac{\cos(mr+n)}{r^2} = \frac{\cos(mR_0+n)}{R_0} + m \cos n \text{si}(mR_0) + m \text{sen} n \text{Ci}(mR_0)$$

(A7-5)

Colocando o resultado (A7-5) na fórmula (A7-4)

obtemos, finalmente

$$\begin{aligned} Z = \frac{1}{2R_0} & \{ \cos[(p-q)R_0 + (a-b)] - \cos[(p+q)R_0 + (a+b)] \} + \\ & + (1/2)(p-q) \cos(a-b) \text{si}[(p-q)R_0] - \\ & - (1/2)(p+q) \cos(a+b) \text{si}[(p+q)R_0] + \\ & + (1/2)(p-q) \text{sen}(a-b) \text{Ci}[(p-q)R_0] - \\ & - (1/2)(p+q) \text{sen}(a+b) \text{Ci}[(p+q)R_0] \end{aligned}$$

(A7-6)

Observação: O programa FCHF calcula as ondas distorcidas $P_{k\ell}(r)$ para o elétron incidente (espalhado) normalizadas em energia²⁹; a forma assintótica de $P_{k\ell}(r)$ é:

$$P_{k\ell}(r) = \sqrt{2/(\pi k)} \quad kr \{ \cos \delta_{\ell}(k) j_{\ell}(kr) - \sin \delta_{\ell}(k) n_{\ell}(kr) \}$$

ou seja, no limite assintótico

$$P_{k\ell}(r) = \sqrt{2/(\pi k)} \quad \cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(k) \quad (\text{A7-7})$$

pois os limites assintóticos das funções de Bessel j_{ℓ} e de Neuman n_{ℓ} são

$$\lim_{r \rightarrow \infty} kr j_{\ell}(kr) = \sin(kr - \pi\ell/2) \quad (\text{A7-8})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} kr n_{\ell}(kr) = -\cos(kr - \pi\ell/2)$$

Ao calcular então o rabicho das integrais diretas, devemos ter o cuidado de multiplicá-lo pelo fator conveniente:

$$\int_0^{\infty} P_{p\ell}(r) P_{q\ell}(r) \frac{K}{r^2} dr = \sqrt{\pi p/2} \sqrt{\pi q/2} \mathcal{J}_{\ell,\ell}^D \quad (\text{A7-9})$$

Por outro lado, ao calcular o rabicho da integral FBA $I_{\ell,\ell}$, temos no integrando $\delta_{\ell}(k)=0$ e $\cos \delta_{\ell}(k) \mu_{\ell}(kr) = kr j_{\ell}(kr)$; então

$$I_{\ell,\ell}^{\text{FBA}} \equiv \mathcal{J}_{\ell,\ell}^D \quad (\text{A7-10})$$

INTRODUÇÃO

A equação de Bethe-Goldstone⁷¹ representa um esquema de cálculo autoconsistente para as funções de Green de uma e duas partículas, incorporando os efeitos de correlação de curto alcance entre duas partículas ou dois buracos, bem como efeitos de renormalização.

Originalmente, Bethe e Goldstone⁷¹ formularam sua equação para o problema de correlação entre dois fermions em um gás de fermions no caso de "matéria nuclear". Especificamente, eles definiram uma função de onda espacial para dois núcleons em um núcleo "infinito" (incluindo o princípio de exclusão de Pauli), e derivaram uma equação integro-diferencial para uma tal função. O potencial inclui, além da energia de interação $\lambda V(x_1-x_2)$ do par em questão, um termo $U_E(x_1)$, de uma partícula, efetivo, para representar a interação de um membro do par com todas as outras partículas.

Esta função desconhecida U_E deve, então, ser determinada autoconsistentemente do potencial interpartículas $V(x_1-x_2)$ e da função de onda do par. A equação de Bethe-Goldstone permite, portanto, incluir o efeito do potencial efetivo U_E na função de onda em todas as ordens (Na aproximação do par independente, coloca-se $U_E=0$, e obtém-se o desvio de energia do sistema de fermions interagentes em 2a. ordem no potencial).

Posteriormente, a equação de Bethe-Goldstone foi reapresentada no contexto da estatística quântica, dentro do formalismo de teoria de muitos corpos, com função de Green, por MARTIN e SCHWINGER¹ e por BAYM e KADANOFF⁷², e tratada com o que se chamou de aproximação T. Esta aproximação é usada como um meio de descrever colisões interpartículas, que não podem deixar de ser consideradas em certos processos de transporte ordinários como a condução de calor e de som.

Por outro lado, várias "teorias de pares" foram desenvolvidas para tratar de efeitos de correlação de curto alcance para sistema de elétrons em átomos e moléculas⁷³⁻⁷⁶, onde um número finito de fermions se move no campo de um núcleo. Este problema é naturalmente diferente do problema com um número infinito de férmions. Uma das maiores diferenças é que a base para o estudo do problema não é mais fornecida por ondas planas, mas são as soluções das equações Hartree-Fock (HF) para o átomo, e são auto-estados do momento angular orbital.

Correções às funções de onda HF e à energia ϵ^{HF} tornam-se necessárias, pois a aproximação HF não leva em conta apropriadamente a repulsão entre elétrons. Esta deficiência é corrigida pela adição da correlação na função de onda e na energia, sendo a energia de correlação negativa, uma vez que ela vem da repulsão entre elétrons. Esta repulsão é mais importante para elétrons com spins opostos, porque os elétrons com spins paralelos já não se aproximam

tanto um do outro devido ao princípio de exclusão de Pauli incorporado à aproximação HF.

SINANOGU⁷⁵ mostrou que a principal contribuição à energia de correlação do estado fundamental de um sistema de N-elétrons (camada fechada) vem da correlação de pares de partículas. Cada uma das diversas teorias de par desenvolvidas a partir de 1960 tem uma íntima relação com a equação de Bethe-Goldstone, que foi discutida por alguns autores: SZÁSZ⁷⁴, SINANOGU⁷⁵, SINANOGU e TUAN⁷⁵. SINANOGU⁷⁵ por exemplo, situa o nível de aproximação da equação de Bethe-Goldstone como estando entre a sua equação "exata" e a sua equação em primeira ordem para o par.

Objetivos

Equações para pares têm sido resolvidas principalmente com o uso do princípio variacional num conjunto finito de funções de base⁸⁰⁻⁸². Porém, como McKoy observou, tais equações podem também ser resolvidas numericamente para sistemas atômicos^{76,83,84}.

O objetivo desta parte C do presente trabalho é derivar um sistema acoplado de equações integro-diferenciais, tratável por métodos numéricos, para a amplitude de par de buracos (partículas) em sistemas atômicos. Fazemos uma aproximação à equação de Bethe-Goldstone antissimetrizada, e por processo puramente analítico chegamos a um sistema de duas equações com estrutura semelhante àquela das equações RPA em sua forma integro-diferencial. Estas equações

podem, portanto, ser resolvidas com as mesmas técnicas numéricas já empregadas para resolver as equações RPA^{85,86}. Em outras palavras, vamos por a equação de Bethe-Goldstone em forma tratável por métodos numéricos conhecidos e já aplicados a formas semelhantes.

Descrição deste Trabalho:

Nós vamos, como um primeiro passo, enquadrar formalmente a equação de Bethe-Goldstone com relação à equação de Bethe-Salpeter, que representa o esquema auto-consistente mais geral para o cálculo de funções de Green de uma e duas partículas. Na secção C-2.1 vamos mostrar que a equação de Bethe-Goldstone é a mais simples aproximação possível à equação de Bethe-Salpeter para as funções de Green de uma e duas partículas.

Propomo-nos considerar a equação de Bethe-Goldstone antissimetrizada como a aproximação de mais baixa ordem à equação de Bethe-Salpeter, que YOUNG⁷⁷ chama de primeira ordem, mas que ainda não é a primeira aproximação de KATO et al⁷⁸.

Na secção C-2.2 apresentamos uma equação de Bethe-Goldstone antissimetrizada e aproximada em primeira ordem (BG1), onde primeira ordem agora quer dizer realmente primeira iteração na autoconsistência cujo ponto de partida é a aproximação Hartree-Fock.

Nas secções C-3.1 a C-3.5 vamos reduzir a solução da equação de Bethe-Goldstone antissimetrizada, em primeira ordem, a solução de um sistema de equações integro-diferenciais que pode ser resolvida numericamente com métodos convencionais. O nosso procedimento é puramente analítico, consistindo basicamente em equacionar polos e resíduos da função amplitude de par exata, e aproximada em primeira ordem.

APROXIMAÇÕES À EQUAÇÃO DE BETHE-SALPETER
EQUAÇÃO DE BETHE-GOLDSTONE EM PRIMEIRA ORDEM

C-2.1. As equações de Bethe-Salpeter e Bethe-Goldstone:

Relações Formais

A equação de Bethe-Salpeter (BS) foi apresentada na parte A deste trabalho (eq. (24)) como uma equação para a função resposta linear $R(12, 1'2')$ em termos de um potencial óptico efetivo de partícula-buraco. De fato, esta não é a forma mais usual da equação de BS, porém é a mais conveniente para o estudo de processos de espalhamento elétron-átomo.

Podemos obter para G_2 , a função de Green de duas partículas, uma equação idêntica à de KATO, KOBAYASHI e NAMIKI⁷⁸, eliminando a função resposta linear R em favor de G_2 (relação de Schwinger, eq. (23)) no lado esquerdo da eq. (24); e introduzindo no seu lado direito um potencial óptico efetivo W de duas partículas através da definição:

$$\begin{aligned} \int d3' d4 d4' G(4, 1') &\equiv (34', 43') R(3'2, 4'2') = \\ &= \int d3' d4 d4' G(2, 4) W(34, 3'4') G_2(3'4', 1'2') \end{aligned} \quad (85)$$

A eq. (24) então se torna:

$$G_2(12,1'2') = G(1,1') G(2,2') - G(1,2') G(2,1') + \\ + \int G(1,3)G(2,4)W(34,3'4') G_2(3'4',1'2') d3d3'd4d4' \quad (86)$$

que é a forma mais usual da equação de BS. Esta é também a forma mais conveniente para o estudo de processos em que se considera a interação de partícula-partícula, ou buraco-buraco.

Vamos mostrar como se pode chegar à equação de Bethe-Goldstone (BG) partindo da eq.(86). Seguindo o método de KATO et al⁷⁸, o potencial W pode ser escrito explicitamente em termos de G_1 , G_2 , de W mesmo e de derivadas funcionais de G_2 e W, em relação a um pequeno potencial externo dependente do tempo.

O primeiro termo de $W(12,34)$, representado por $W^{(1)}(12,34)$ é^{78,79}:

$$W^{(1)}(12,34) = -i \int d5 V(3-5) \left\{ \delta(3-1) \frac{\delta G_1^{-1}(2,4)}{\delta U(5)} \right|_{U=0} - \\ - \delta(3-2) \frac{\delta G_1^{-1}(1,4)}{\delta U(5)} \right|_{U=0} \} \quad (87)$$

onde G_1^{-1} é o inverso da função de Green G_1 , no sentido usual, e $V(1-2)$ é a interação coulombiana definida por

$$V(1-2) = \delta(t_1 - t_2) / |\vec{r}_1 - \vec{r}_2| \quad (87-a)$$

Podemos eliminar $\delta G_1^{-1}/\delta U$ em $W^{(1)}$ em função da resposta linear R do sistema e do potencial óptico efetivo de partícula-buraco E já definidos na parte A deste trabalho (eq. (21) e eq. (25)). Isto é feito a partir da equação de Dyson⁷⁷ na presença de um potencial U :

$$G_1^{-1}(1,1';U) = [G_1^0(1,1')]^{-1} - U(1,1') - \Sigma(1,1';U) \quad (88)$$

onde G_1^0 é a função de Green não perturbada e Σ é a auto-energia exata da partícula (buraco). Fazendo a derivada funcional da eq. (88) em relação ao potencial $U(2) \equiv U(2^+,2)$ obtemos:

$$\frac{\delta G_1^{-1}(11';U)}{\delta U(2)} = -\delta(1-2) \delta(1'-2^+) - \frac{\delta \Sigma(11';U)}{\delta U(2)} \quad (89)$$

e colocamos, então, (das eqs. (21) e (25)):

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Sigma(11';U)}{\delta U(2)} &= \int \frac{\delta \Sigma(11';U)}{\delta G_1(33')} \frac{\delta G_1(33')}{\delta U(2)} d3 d3' \\ &= \int E(13',1'3) R(32,3'2^+) d3 d3' \end{aligned} \quad (90)$$

Combinando (90) e (89) em (87), resulta que:

$$\begin{aligned} W^{(1)}(12,34) &= i v(12,34) + i \int d5 d6 d7 V(3-5) R(65,75^+) \times \\ &\times [\delta(3-1) E(27,46) - (3-2) E(17,46)] \end{aligned} \quad (91)$$

onde

$$\begin{aligned}
 v(12,34) &= |V(3-2)\delta(1-3)\delta(2-4) - V(3-1)\delta(1-4)\delta(2-3)| \\
 &= V(1-2) [\delta(1-3)\delta(2-4) + \delta(1-4)\delta(2-3)]
 \end{aligned}
 \tag{92}$$

Nota-se que iv é exatamente $-\Xi^{\text{RPA}}$ (eq. (44)) isto é, é o potencial de interação coulombiano antissimetrizado.

Coloquemos na equação de Bethe-Salpeter, em lugar de W , a mais simples aproximação para $W^{(1)}$, que é jutamente v :

$$\begin{aligned}
 G_2(12,1'2') &= G(1,1')G(2,2') - G(1,2')G(2,1) + \\
 &+ i \int G(1,\bar{I})G(2,\bar{Z})V(\bar{I}-\bar{Z})G_2(\bar{I}\bar{Z},1'2')d\bar{I}d\bar{Z} - \\
 &- i \int G(1,\bar{Z})G(2,\bar{I})V(\bar{I}-\bar{Z})G_2(\bar{I}\bar{Z},1'2')d\bar{I}d\bar{Z}
 \end{aligned}
 \tag{93}$$

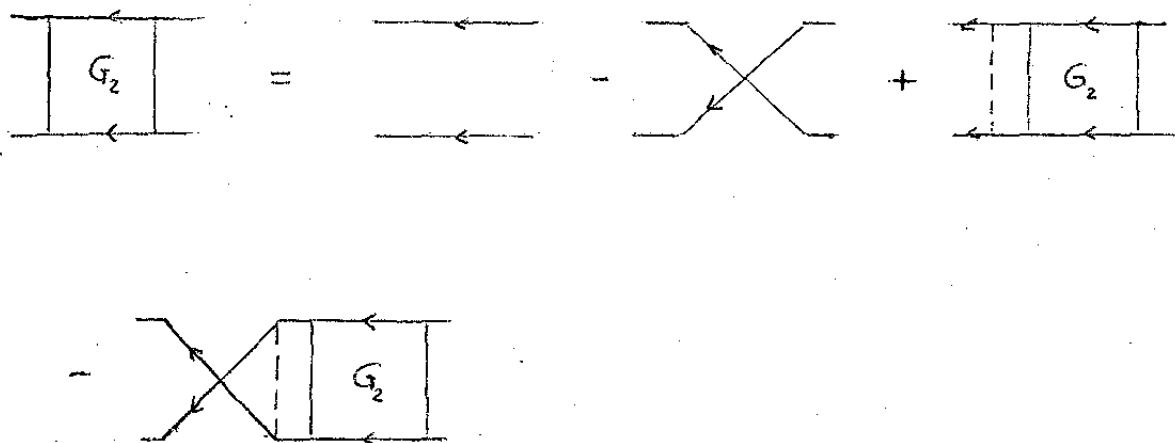
Comparemos, agora, esta equação com a equação de Bethe-Goldstone, tal como apresentada por BAYM e KADANOFF⁷²:

$$\begin{aligned}
 G_2(12,1'2') &= G(1,1')G(2,2') - G(1,2')G(2,1') + \\
 &+ i \int G(\bar{I},1')G(\bar{Z},2')V(\bar{I}-\bar{Z})G_2(12,\bar{I}\bar{Z})d\bar{I}d\bar{Z}
 \end{aligned}
 \tag{94}$$

Vemos que ambas diferem apenas pelo terceiro termo na direita da eq. (93) que está ausente na eq. (94). Ele representa o fato do potencial coulombiano ser antisimetrizado na eq. (93), mas não na eq. (94).

Assim, vemos que a eq. de BG representa o caso simples da eq. de BS onde o potencial efetivo de duas partículas é substituído pela interação coulombiana, o efeito de troca estando incluído apenas na parte de uma partícula.

Nós vamos considerar nesta parte C do presente trabalho a equação de BG antissimetrizada eq. (93) ao invés da eq. (94), e nos referiremos a ela como eq. de BG simplesmente. Diagramaticamente, ela pode ser expressa como mostra as figuras abaixo.



onde $t_1, t_2 > t'_1, t'_2: G_2^{pp}$

$t'_1, t'_2 > t_1, t_2: G_2^{bb}$

C-2.2. Aproximação à equação de Bethe-Goldstone em primeira ordem

A diferença mais importante a ser notada com relação à equação de BG quando aplicada à física nuclear e quando aplicada à física atômica, é que, para sistemas de elétrons em átomos, o requisito de autoconsistência entre as quantidades (funções de Green) de uma e de duas partículas pode ser dispensado, pois para estes sistemas a aproximação Hartree-Fock é um excelente ponto de partida.

Tomando pois a função de Green de uma partícula na aproximação HF ($G_1 = G^{HF}$), e dispensando a autoconsistência na equação de BG, espera-se obter resultados bem próximos aos das outras teorias de par^{74,75}.

Portanto, no que segue, a eq. de BG será discutida no sentido de se calcular a função de Green de duas partículas, e a função de Green de uma partícula será usada na aproximação HF. A teoria será chamada de Bethe-Goldstone em primeira ordem (BG1) e sua equação fundamental será então:

$$G_2^{BG1}(12,1'2') = G^{HF}(1,1')G^{HF}(2,2') - G^{HF}(1,2')G^{HF}(2,1') + \\ + i \int G^{HF}(1,\bar{1})G^{HF}(2,\bar{2})v(\bar{1}\bar{2},\bar{3}\bar{4})G_2^{BG1}(\bar{3}\bar{4},1'2')d\bar{1}d\bar{2}d\bar{3}d\bar{4} \quad (95)$$

onde os números se referem às coordenadas de espaço, spin e tempo, G^{HF} é a função de Green de uma partícula² na aproximação HF, e G_2^{BG1} é a função de Green na aproximação BG1;

v é o potencial coulombiano antissimetrizado definido na eq. (92).

A eq. (95) refere-se, naturalmente, à parte G_2^{pp} , ou à parte G_2^{bb} de G_2 , como definidas nas eq. (14) e eq. (15) da parte A. Ela será usada nas secções subsequentes para a derivação de um sistema tratável de equações para as amplitudes de par de partículas ou buracos que, uma vez resolvidas nos dão a função de Green de duas partículas G_2^{bb} ou G_2^{pp} via eqs. (15).

APROXIMAÇÃO ANALÍTICA À EQUAÇÃO DE
BETHE-GOLDSTONE EM PRIMEIRA ORDEM

C-3.1. Introdução

Para resolver a equação BG1 (eq. (95)) vamos proceder analiticamente; partimos do fato de que conhecer as amplitudes de par χ_n equivale a conhecer a função de Green de duas partículas, conforme eqs. (15). Nesta secção C-3 vamos portanto procurar equações para as amplitudes de par. Primeiramente colocamos a amplitude de par exata em forma espectral (C3-2) e deduzimos a partir da eq. de BS uma equação homogênea exata para χ_n (C-3.3). Esta equação é então colocada na aproximação BG1 e em forma espectral. Da comparação dos polos e resíduos de χ_n exata e de χ_n aproximada resulta um par de equações integrais acopladas (C-3.4), que são finalmente transformadas no desejado sistema de equações integro-diferenciais (C-3.5,6). Faremos os cálculos em detalhes para a amplitude de par de buracos. Para o par de partículas o procedimento é completamente análogo.

C-3.2. Forma espectral exata das amplitudes de par de buracos e de partículas

As amplitudes de par de buracos e par de partículas são definidas e relacionadas à função de Green G_2 pelas eqs. (15).

Consideremos a amplitude de par de buracos onde chamamos $\tau = t_1 - t_2$

$$\begin{aligned} \chi_n^{bb}(1,2) &= \langle {}^{N-2}_n | T[\psi(1)\psi(2)] | {}^N_0 \rangle \\ &= \theta(\tau) \langle {}^{N-2}_n | \psi(1)\psi(2) | {}^N_0 \rangle - \theta(-\tau) \langle {}^{N-2}_n | \psi(2)\psi(1) | {}^N_0 \rangle \quad (96) \end{aligned}$$

Explicitação da dependência temporal da amplitude de par

Explicitaremos a dependência temporal na eq. (96) com a ajuda da eq. (5), e lembramos que $|{}^N_0\rangle$ e $|{}^{N-2}_n\rangle$ são autofunções do hamiltoniano H (independente do tempo) do sistema. Obtemos:

$$\begin{aligned} \chi_n^{bb}(1,2) &= \theta(\tau) \exp[iE_n^{N-2}t_1 - iE_0^N t_2] \langle {}^{N-2}_n | \psi(r_1) e^{-iH\tau} \psi(r_2) | {}^N_0 \rangle - \\ &- \theta(-\tau) \exp[iE_n^{N-2}t_2 - iE_0^N t_1] \langle {}^{N-2}_n | \psi(r_2) e^{iH\tau} \psi(r_1) | {}^N_0 \rangle \quad (97) \end{aligned}$$

onde E_0^N e E_n^{N-2} são as energias dos estados $|{}^N_0\rangle$ e $|{}^{N-2}_n\rangle$ respectivamente.

Usando para as exponenciais em t_1 e t_2 da eq. (97) a identidade

$$ab - cd = \left[(a+b)(c-d) + (a-b)(c+d) \right] / 2$$

podemos por em evidência a parte da exponencial que depende de (t_1+t_2) e então:

$$\chi_n^{bb}(1,2) = \exp[i(E_n^{N-2} - E_0^N)(t_1 + t_2)/2] \cdot \chi_n^{bb}(r_1 r_2 \tau) \quad (97-a)$$

onde

$$\begin{aligned} \chi_n^{bb}(r_1 r_2 \tau) &= \theta(\tau) \exp[i(E_n^{N-2} + E_0^N)\tau/2] \langle N-2 | \psi(r_1) e^{-iH\tau} \psi(r_2) | 0^N \rangle - \\ &- \theta(-\tau) \exp[-i(E_n^{N-2} + E_0^N)\tau/2] \langle N-2 | \psi(r_2) e^{-iH\tau} \psi(r_1) | 0^N \rangle \quad (97-b) \end{aligned}$$

Do mesmo modo, podemos especificar e guardar para uso futuro, a dependência temporal de $\chi^{bb*}(1'2')$

$$\chi_n^{bb*}(1'2') = \langle 0^N | T[\psi^\dagger(2') \psi^\dagger(1')] | N-2 \rangle$$

resultando

$$\chi_n^{bb*}(1'2') = \exp[-i(E_n^{N-2} - E_0^N)(t'_1 + t'_2)/2] \chi_n^{bb*}(r'_1 r'_2 \tau') \quad (97-c)$$

$$\chi_n^{bb*}(r'_1 r'_2 \tau') = \theta(-\tau') \exp[-i(E_0^N + E_n^{N-2})\tau'/2] \cdot$$

$$\cdot \langle 0^N | \psi^\dagger(r'_2) e^{iH\tau'} \psi^\dagger(r'_1) | N-2 \rangle - \theta(\tau') \exp[i(E_0^N + E_n^{N-2})\tau'/2] \cdot$$

$$\cdot \langle 0^N | \psi^\dagger(r'_1) e^{-iH\tau'} \psi^\dagger(r'_2) | N-2 \rangle \quad (97-d)$$

$$\text{onde } \tau' = t'_1 - t'_2$$

Usamos, agora, na eq. (97-b) a relação de com
pleteza

$$1 = \sum_k |k^{N-1}\rangle \langle k^{N-1}|$$

$$\begin{aligned}
\chi_n^{bb}(r_1 r_2, \tau) &= \\
&= \theta(\tau) \exp\left[i(E_n^{N+2} + E_0^N) \tau / 2\right] \sum_k \langle n^{N-2} | \psi(r_1) | k^{N-1} \rangle \langle k^{N-1} | e^{-iH\tau} \psi(r_2) | 0^N \rangle - \\
&- \theta(-\tau) \exp\left[-i(E_n^{N-2} + E_0^N) \tau / 2\right] \sum_g \langle n^{N-2} | \psi(r_2) e^{iH\tau} | g^{N-1} \rangle \langle g^{N-1} | \psi(r_1) | 0^N \rangle
\end{aligned}
\tag{98}$$

e definimos

$$\begin{aligned}
\langle n^{N-2} | \psi(r_1) | k^{N-1} \rangle &\equiv h_k^n(r_1) \\
\langle g^{N-1} | \psi(r_1) | 0^N \rangle &\equiv g_g(r_1) \\
\langle k^{N-1} | e^{-iH\tau} \psi(r_2) | 0^N \rangle &= e^{-iE_k^{N-1} \tau} \langle k^{N-1} | \psi(r_2) | 0^N \rangle \equiv e^{-iE_k^{N-1} \tau} g_k(r_2) \\
\langle n^{N-2} | \psi(r_2) e^{iH\tau} | g^{N-1} \rangle &= e^{iE_g^{N-1} \tau} \langle n^{N-2} | \psi(r_2) | g^{N-1} \rangle \equiv e^{iE_g^{N-1} \tau} h_g^n(r_2)
\end{aligned}
\tag{99}$$

Recordamos que $g_k(r)$ é a amplitude de uma partícula, ou orbital de Dyson, já encontradas na parte A (eq. (12)).

Pondo as definições das eqs. (99) na eq. (98), obtemos:

$$\begin{aligned}
\chi_n^{bb}(r_1 r_2, \tau) &= \theta(\tau) \sum_k e^{i[(1/2)E_n^{(2)} - E_k^{(1)}] \tau} h_k^n(r_1) g_k(r_2) - \\
&- \theta(-\tau) \sum_g e^{i[(1/2)E_n^{(2)} - E_g^{(1)}] \tau} h_g^n(r_2) g_g(r_1)
\end{aligned}
\tag{100}$$

Forma espectral exata da amplitude de par

Estamos, agora, em condições de fazer a transformada de Fourier no tempo relativo τ :

$$\begin{aligned} \chi_n^{bb}(r_1 r_2, z) &= \int d\tau e^{iz\tau} \chi_n^{bb}(r_1 r_2, \tau) = \\ &= \sum_k h_k^n(r_1) g_k(r_2) \int d\tau e^{i(z+\Delta_{nk})\tau} \theta(\tau) - \sum_g h_g^n(r_2) g_g(r_1) \cdot \\ &\cdot \int d\tau e^{i(z-\Delta_{ng})\tau} \theta(-\tau) \end{aligned} \quad (101)$$

$$\text{onde } \Delta_{nk} = (1/2) E_n^{(2)} - E_k^{(1)} = (E_n^{N-2} - E_0^N)/2 - (E_k^{N-1} - E_0^N). \quad (101-a)$$

Mas

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt [\theta(\pm t) e^{-i\alpha t}] e^{i\omega t} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \pm i/(\omega - \alpha \pm i\eta) \quad (102)$$

e chegamos então à forma espectral para a amplitude de par

$\chi_n^{bb}(1,2)$:

$$\chi_n^{bb}(r_1 r_2, z) = i \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[\sum_k \frac{h_k^n(r_1) g_k(r_2)}{z + \Delta_{nk} + i\eta} + \sum_g \frac{h_g^n(r_2) g_g(r_1)}{z - \Delta_{ng} - i\eta} \right] \quad (103)$$

onde

$$h_k^n(r) = \langle N-2 | \psi(r) | N-1 \rangle_k$$

$$g_k(r) = \langle N-1 | \psi(r) | N \rangle_k$$

e

$$\Delta_{nk} = (1/2) E_n^{(2)} - E_k^{(1)} = (E_n^{N-2} - E_0^N)/2 - (E_k^{N-1} - E_0^N)$$

A eq. (103) é exata, e procedendo de forma idêntica chegamos a uma expressão semelhante para a amplitude de par de partículas $\chi_n^{pp}(1,2)$.

C-3.3. Dedução de uma equação homogênea para a amplitude de par de partículas ou de buracos

Com o objetivo de extrair uma equação para a amplitude de par χ_n^{bb} (ou χ_n^{pp}) vamos considerar a equação de BS (eq. (86)) para G_2 :

$$G_2(12,1'2') = G(1,1')G(2,2') - G(1,2')G(2,1') + \\ + \int d3d3'd4d4' G(1,3)G(2,4)W(34,3'4')G_2(3'4',1'2')$$

onde $G_2 = G_2^{pb} + G_2^{bb} + G_2^{pp}$, sendo que cada parte de G_2 contém uma função degrau de Heaviside para especificar a ordenação temporal conveniente das variáveis t_1, t_2, t'_1 e t'_2 , como definido na Secção A-2.

Da definição de G_2^{bb} (eq. (15)), junto com as eqs. (97-a) e (97-c) podemos escrever:

$$G_2^{bb}(12,1'2') = - \sum_n e^{iE_n^{(2)}(T_{12}-T'_{12})} \chi_n^{bb*}(r'_1 r'_2, \tau'_{12}) \cdot \\ \cdot \chi_n^{bb}(r_1 r_2, \tau_{12}) \theta(-T_{12} + T'_{12} - \frac{|\tau_{12}|}{2} - \frac{|\tau'_{12}|}{2}) \quad (105)$$

onde

$$\tau_{ij} = t_i - t_j$$

$$\tau'_{ij} = t'_i - t'_j$$

$$T_{ij} = (1/2)(t_i + t_j)$$

$$T'_{ij} = (1/2)(t'_i + t'_j)$$

Assim, G_2^{bb} (e da mesma forma G_2^{pp}) depende apenas parametricamente sobre as coordenadas temporais. Vamos buscar então a transformada de Fourier de G_2^{bb} na variável T'_{12} . (omitiremos os índices bb das amplitudes de par, ficando elas subentendidas, a menos que se diga em contrário).

$$\begin{aligned} G_2^{bb}(12, 1'2') &= G_2^{bb}(12, r'_1 r'_2 \tau'_{12} T'_{12}) = \\ &= \theta(-T_{12} + T'_{12} - \frac{|\tau_{12}|}{2} - \frac{|\tau'_{12}|}{2}) \sum_n e^{-iE_n^{(2)} T'_{12}} \chi_n(12) \chi^*(r'_1 r'_2 \tau'_{12}) \end{aligned}$$

Usando a representação integral

$$\theta(t) = - (1/2\pi i) \lim_{\eta \rightarrow 0} \int dw e^{-iwt} / (w + i\eta)$$

$$\begin{aligned} G_2^{bb}(12, r'_1 r'_2 \tau'_{12} T'_{12}) &= (1/2\pi i) \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \chi_n(12) \chi_n^*(r'_1 r'_2 \tau'_{12}) \times \\ &\times \int \frac{dw' e^{-iw'(T'_{12} - T)}}{w' - i\eta} e^{-iE_n^{(2)} T'_{12}} \end{aligned}$$

onde

$$T = T_{12} - |\tau_{12}|/2 - |\tau'_{12}|/2$$

Mudando $w = w' + E_n^{(2)}$:

$$G_2^{bb}(12, r_1' r_2' \tau_{12}' T_{12}') = (1/2\pi i) \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \chi_n(12) \chi_n^*(r_1' r_2' \tau_{12}') \times$$

$$\times \int dw e^{-i\omega T_{12}'} \frac{e^{i(\omega - E_n^{(2)})T}}{\omega - E_n^{(2)} + i\eta} \quad (106)$$

Comparando com

$$G(T_{12}') = (1/2\pi) \int dw e^{-i\omega T_{12}'} G(\omega)$$

concluimos que

$$G_2(12, r_1' r_2' \tau_{12}' \omega) = -i \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_n \frac{\chi_n(12) \chi_n^*(r_1' r_2' \tau_{12}')}{\omega - E_n^{(2)} + i\eta} e^{i(\omega - E_n^{(2)})T}$$

$$(107)$$

Substituindo a eq. (107) em ambos os membros da equação de BS para G_2^{bb} (eq. (104)), e comparando os resíduos de cada termo no polo $\omega = E_n^{(2)}$, obtemos:

$$\text{Res. 1º membro: } -i \chi_n(12) \chi_n^*(r_1' r_2', \tau_{12}') =$$

$$\text{Res. 2º membro: } -i \left[\int d3 d3' d4 d4' G(1,3) G(2,4) W(34, 3'4') \chi_n(3'4') \right] \times$$

$$\times \chi_n^*(r_1' r_2', \tau_{12}')$$

Aqui nós assumimos que $G(1,2')G(2,1')$ e $G(1,1')G(2,2')$ não têm polo em $\omega = E_n^{(2)}$. Portanto:

$$\chi_n(12) = \int d3 d3' d4 d4' G(1,3) G(2,4) W(34, 3'4') \chi_n(3'4') \quad (108)$$

Equação homogênea para χ_n^{BG1} em forma espectral

A eq. (108) é uma equação homogênea para a amplitude de par de buracos, e é exata. Na aproximação BG1 ela se torna

$$\chi_n^{BG1}(12) = i \int d3d3'd4d4' G^{HF}(1,3) G^{HF}(2,4) v(34,3'4') \chi_n^{BG1}(3'4') \quad (109)$$

ou

$$\begin{aligned} \chi_n^{BG1}(12) = & i \int d3d4 G^{HF}(1,3) G^{HF}(2,4) V(3-4) \chi_n^{BG1}(34) - \\ & - i \int d3d4 G^{HF}(1,4) G^{HF}(2,3) V(3-4) \chi_n^{BG1}(34) \end{aligned} \quad (109-a)$$

Vamos explicitar a dependência temporal no segundo membro da equação (109-a) para a amplitude de par. Lembramos que:

$$V(i-j) = V(r_i - r_j) \delta(t_i - t_j) \quad \text{eq. (87-a)}$$

$$\chi_n(ij) = \exp(iE_n^{(2)} T_{ij}) \chi_n(r_i r_j \tau_{ij}) \quad \text{eq. (97)}$$

$$G(i,j) = G(r_i r_j \tau_{ij}) \quad \text{eq. (9)}$$

e, deixando de escrever, por ora, os índices BG1 e HF, a eq. (109) se torna:

$$\begin{aligned} \chi_n(12) &= i \int dr_3 dr_4 dt_4 G(r_1 r_3 \tau_{13}) G(r_2 r_4 \tau_{24}) V(r_3 - r_4) \delta(t_3 - t_4) \times \\ &\times \chi_n(r_3 r_4 0^-) e^{iE_n^{(2)} t_4} - i \int dr_3 dr_4 dt_3 G(r_1 r_4 \tau_{13}) G(r_2 r_3 \tau_{23}) \times \\ &\times V(r_3 - r_4) \delta(t_3 - t_4) \chi_n(r_3 r_4 0^-) e^{iE_n^{(2)} t_3} \end{aligned}$$

onde

$$\chi_n(r_3 r_4 0^-) = \lim_{\tau_{34} \rightarrow 0^-} \chi_n(r_3 r_4 \tau_{34})$$

Usando

$$G(r_i r_j \tau_{ij}) = \int (d\epsilon/2\pi) G(r_i r_j, \epsilon) e^{-i\epsilon \tau_{ij}}$$

$$\begin{aligned} \chi_n(12) &= i/(2\pi)^2 \int dr_3 dr_4 d\epsilon d\epsilon' V(r_3 - r_4) \chi_n(r_3 r_4 0^-) \times \\ &\times \left[G(r_1 r_3, \epsilon) G(r_2 r_4, \epsilon') - G(r_1 r_4, \epsilon) G(r_2 r_3, \epsilon') \right] \times \\ &\times e^{-i(\epsilon t_1 - \epsilon' t_2)} \int dt e^{i(\epsilon + \epsilon' + E_n^{(2)})t} \end{aligned} \quad (110)$$

$$\text{mas} \quad \int dt e^{i(\epsilon + \epsilon' + E_n^{(2)})t} = 2\pi \delta(E + \epsilon' + E_n^{(2)})$$

então, na eq. (110), devemos ter $\epsilon' = -\epsilon - E_n^{(2)}$:

$$\begin{aligned} \chi_n(12) &= (i/2\pi) \int dr_3 dr_4 V(r_3 - r_4) \chi_n(r_3 r_4 0^-) \int d\epsilon e^{i(E_n^{(2)} t_2 - \epsilon \tau_{12})} \times \\ &\times \left[G(r_1 r_3, \epsilon) G(r_2 r_4, -E_n^{(2)} - \epsilon) - G(r_1 r_4, \epsilon) G(r_2 r_3, -E_n^{(2)} - \epsilon) \right] \end{aligned} \quad (111)$$

Colocamos agora $t_2 = T_{12} - \tau_{12}/2$ de modo que a exponencial na eq. (111) fica expressa apenas nas coordenadas paramétricas T_{12} e τ_{12} :

$$e^{i(E_n^{(2)}t_2 - \epsilon_n \tau_{12})} = e^{iE_n^{(2)}T_{12}} e^{-i(\epsilon + E_n^{(2)}/2)\tau_{12}}$$

e fazemos ainda uma mudança na variável de integração ϵ :

$$z = E_n^{(2)}/2 + \epsilon$$

de sorte que a eq. (111) torna-se

$$\chi_n(12) = e^{iE_n^{(2)}T_{12}} \chi_n(r_1 r_2 \tau_{12})$$

$$\chi_n(r_1 r_2 \tau_{12}) = (i/2\pi) \int dz e^{-iz\tau_{12}} \{ \int dr_3 dr_4 V(r_3 - r_4) \chi_n(r_3 r_4 0) \times$$

$$\times \left[G(r_1 r_3, z + \frac{E_n^{(2)}}{2}) G(r_2 r_4, -z - \frac{E_n^{(2)}}{2}) - G(r_1 r_4, z - \frac{E_n^{(2)}}{2}) \times$$

$$\times G(r_2 r_3, -z - \frac{E_n^{(2)}}{2}) \right] \}$$

Então, pela definição de transformada de Fourier,

$$\chi_n^{BG1}(r_1 r_2 z) = i \int dr_3 dr_4 V(r_3 - r_4) \chi_n^{BG1}(r_3 r_4 0) \times$$

$$\times \left[G^{HF}(r_1 r_3, z + \frac{E_n^{(2)}}{2}) G^{HF}(r_2 r_4, -z + \frac{E_n^{(2)}}{2}) - \right.$$

$$\left. - G^{HF}(r_1 r_4, z - \frac{E_n^{(2)}}{2}) G^{HF}(r_2 r_3, -z - \frac{E_n^{(2)}}{2}) \right] \quad (112-a)$$

Esta é a equação para a amplitude de par de buracos χ_n^{BG1} em forma espectral. $G^{HF}(r_1 r_2, w)$ é dado pela eq. (11) onde os orbitais de Dyson são substituídos por orbitais

HF e os polos de energia são os parâmetros HF de energia ϵ_g^{HF} e $\tilde{\epsilon}_g^{HF}$ de buraco e partículas, respectivamente:

$$G^{HF}(r_i r_j w) = \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_g \left| \frac{g_g^{HF}(r_i) g_g^{HF*}(r_j)}{w - \epsilon_g^{HF} - i\eta} + \frac{f_g^{HF}(r_i) f_g^{HF*}(r_j)}{w - \tilde{\epsilon}_g^{HF} + i\eta} \right|$$

onde, $\epsilon_g^{HF} = (E_0^N - E_g^{N-1})^{HF}$ é a energia de um buraco

e $\tilde{\epsilon}_g^{HF} = (E_0^N - E_g^{N+1})^{HF}$ é a energia de uma partícula

A eq. (112) pode ser reescrita de forma mais compacta como o uso do potencial coulombiano antissimetrizado v :

$$\begin{aligned} \chi_n^{BG1}(r_1 r_2 z) = & i \int dr_3 dr_4 dr'_3 dr'_4 G^{HF}(r_1 r_3, z - E_n^{(2)}/2) \times \\ & \times G^{HF}(r_2 r_4, -z - E_n^{(2)}/2) v(r_3 r_4, r'_3 r'_4) \chi_n^{BG1}(r'_3 r'_4 0) \end{aligned} \quad (112-b)$$

C-3.4. Comparação das formas espectrais da amplitude de par exata e aproximada (χ_n^{BG1})

Dispomos agora de duas equações espectrais para a amplitude de par $\chi_n(r_1 r_2 z)$: a eq. (103), oriunda exclusivamente da definição de χ_n , e portanto exata, e a eq. (112), derivada via eq. (108), dentro da aproximação BG1.

Assumindo então $\chi_n = \chi_n^{BG1}$, vamos comparar os polos e resíduos de ambas as equações para a amplitude de par.

Consideremos os polos e resíduos no semiplano complexo superior, isto é, levemos em conta apenas os termos

$$\chi_n^{EXATO}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, z) = i \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_g \frac{h_g^n(r_j) g_g(r_i)}{z - \Delta_{ng} - i\eta} \quad \text{da eq. (103).}$$

Igualando, portanto, a eq. (103) com a eq. (112)

$$i \lim_{\eta \rightarrow 0} \sum_g \frac{h_g^n(r_2) g_g(r_1)}{z - \Delta_{ng} - i} = i \lim_{\eta \rightarrow 0} \int G^{HF}(r_1 r_3, z - E_n^{(2)}/2) \times \quad (113)$$

$$\times G^{HF}(r_2 r_4, -z - E_n^{(2)}/2) v(r_3 r_4, r_3' r_4') n(r_3' r_4'^0) dr_3 dr_4 dr_3' dr_4'$$

e chamando de Δ_{ng}^I o primeiro tipo de polo resultante, temos:

$$\Delta_{ng}^I = E_n^{(2)}/2 + \epsilon_g^{HF} \quad (114-a)$$

O resíduo correspondente é $h_g^{nI}(r_2) g_g^I(r_1)$, e temos:

$$g_g^I(r_1) = g_g^{HF}(r_1) \quad (114-b)$$

$$h_g^{nI}(r_2) = h_g^{n(+)}(r_2) = \int g_g^{HF*}(r_3) G^{HF}(r_2 r_4, -E_n^{(2)BG1} - \epsilon_g^{HF}) \times \quad (114-c)$$

$$\times v(r_3 r_4, r_3' r_4') \chi_n(r_3' r_4'^0)$$

Um segundo tipo de polo Δ_{ng}^{II} resulta da eq.

(113):

$$\Delta_{ng}^{II} = -E_n^{(2)} / 2 - \varepsilon_g^{HF} \quad (115-a)$$

com resíduo $h_g^{nII}(r_2) g_g^{II}(r_1)$, onde

$$h_g^{nII}(r_2) = f_g^{HF}(r_2) \quad (115-b)$$

$$g_g^{II}(r_1) = h_g^{n(-)}(r_1) = - \int G^{HF}(r_1 r_3, -E_n^{(2)} - \varepsilon_g^{HF}) f_g^{HF*}(r_4) \times \\ \times v(r_3 r_4, r_3' r_4') \chi_n(r_3' r_4' 0) \quad (115-c)$$

As eqs. (114) e (115) determinam completamente a amplitude de par de buracos $\chi_n^{BG1}(r_1 r_2, z)$.

C-3.5. Amplitude de par contraída no tempo

Recordando as eqs. (97a,b), podemos escrever a amplitude de par contraída no tempo, isto é:

$$\chi_n(1,2) = e^{iE_n^{(2)} T_{12}} \chi_n(r_1 r_2) \quad \text{onde}$$

$$\chi_n(r_1 r_2) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \chi_n(r_1 r_2 \tau) = \langle n^{N-2} | \psi(r_1) \psi(r_2) | 0^N \rangle \quad (116)$$

Isto significa que, uma vez conhecida a amplitude de par $\chi_n(r_1 r_2, z)$, $\chi_n(r_1 r_2)$ fica determinada pela integral de linha de $\chi_n(r_1 r_2, z)$ sobre um caminho semicircular no plano complexo z , indo ao longo do eixo real de $-\infty$ a $+\infty$, e voltando pelo semiplano superior no sentido anti-horário.

$$\begin{aligned}\chi_n(r_1 r_2) &= \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{-iz\tau} \chi_n(r_1 r_2, z) = \\ &= (1/2\pi) \int dz \chi_n(r_1 r_2, z)\end{aligned}\quad (117)$$

O caminho é fechado no semiplano superior porque se τ é sempre negativo, $e^{-iz\tau}$ só se anula ao longo do semicírculo se $\text{Im}z$ é positivo. Após fixar o caminho de integração, podemos tomar o limite dentro da integral e a exponencial fica igual a 1.

Novamente usando da eq. (103) apenas a parte com polos no semiplano superior, obtemos, então:

$$\begin{aligned}\chi_n(r_1 r_2) &= (i/2\pi) \lim_{\eta \rightarrow 0} \int dz \sum_k \frac{h_k^n(r_2) g_k(r_1)}{z - \Delta_{nk} - i\eta} \\ \chi_n^{BG1}(r_1 r_2) &= - \sum_k h_k^{nI}(r_2) g_k^I(r_1) - \sum_k h_k^{nII}(r_2) g_k^{II}(r_1) = \\ &= - \sum_k g_k^{HF}(r_1) h_k^{n(+)}(r_2) - \sum_k f_k^{HF}(r_2) h_k^{n(-)}(r_1)\end{aligned}\quad (118)$$

onde $h_k^{n(+)}(r)$ e $h_k^{n(-)}(r)$ satisfazem as equações integrais (114-c) e (115-c).

C-3.6. Um sistema de equações integrodiferenciais acopladas para a amplitude de par na BG1

Para se obter um tipo de equação de autovalor que permita calcular numericamente χ_n na aproximação BG1, aplicamos o operador HF

$$[G^{HF}]^{-1} = [G^0]^{-1} + \Sigma^{HF}$$

à esquerda das eqs. (114-c e 115-c) para $h_k^{n(+)}(r)$ e $h_k^{n(-)}(r)$.

Aplicando

$$[G^{HF}(rr_2, E)]^{-1} = (E - h(r_2))\delta(r-r_2) + \Sigma(rr_2) \quad \text{em}$$

$$h_k^n(r_2) = \int g_k^{HF*}(r_3) G^{HF}(r_2 r_4, E) v(r_3 r_4 r'_3 r'_4) \chi_n^{BG1}(r'_3 r'_4) dr_3 dr_4 dr'_3 dr'_4$$

vem:

$$\int dr_2 [E - h(r_2)] h_k^n(r_2) \delta(r-r_2) + \int dr_2 \Sigma^{HF}(rr_2) h_k^n(r_2) =$$

$$= \int g_k^{HF*}(r_3) G^{HF-1}(rr_2, E) G^{HF}(r_2 r_4, E) v(r_3 r_4, r'_3 r'_4) \chi_n^{BG1}(r'_3 r'_4) \quad x$$

$$x dr_3 dr_4 dr'_3 dr'_4 dr_2$$

Integrando em r_2 e usando a eq. (118), obtemos:

mos:

$$\begin{aligned}
 & [E - h(r)] h_k^n(r) + \int dr_1 \Sigma^{HF}(rr_1) h_k^n(r_1) = \\
 & = - \sum_g \int g_k^{HF*}(r_3) v(r_3 r_1 r_3' r_4') \times \\
 & \times [h_g^n(r_4') g_g^{HF}(r_3') + f_g^{HF}(r_4') g_k^n(r_3')] dr_3 dr_3' dr_4'
 \end{aligned}
 \tag{119-a}$$

Da mesma forma, aplicando $[G^{HF}(rr_1, E)]^{-1}$ em:

$$\begin{aligned}
 h_k^{n(-)}(r_1) &= - \int G^{HF}(r_1 r_3 E) f_k^{HF*}(r_4) v(r_3 r_4, r_3' r_4') \chi_n^{BG1}(r_3' r_4') \times \\
 & \times dr_3 dr_4 dr_3' dr_4' \quad \text{obtemos}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & [\tilde{E} - h(r)] g_k^n(r) + \int dr_1 \Sigma^{HF}(rr_1) g_k^n(r_1) = \\
 & = \sum_g \int f_k^{HF*}(r_4) v(r r_4, r_3' r_4') \times \\
 & \times [h_g^{n(+)}(r_4') g_g^{HF}(r_3') + f_g^{HF}(r_4') h_g^{n(-)}(r_3')] dr_3' dr_4 dr_4'
 \end{aligned}
 \tag{119-b}$$

No sistema de equações (119), temos:

$$E_n^{(2)} = E_n^{N-2} - E_0^N$$

$$E = - \epsilon_k^{HF} - E_n^{(2)}$$

$$\tilde{E} = - \tilde{\epsilon}_k^{HF} - E_n^{(2)}$$

onde $\epsilon_g = E_0^N - E_g^{N-1}$ é a energia de um buraco

$\epsilon_g = \epsilon_g^{N+1} - E_0^N$ é a energia de uma partícula

$$h(r) = (-\nabla^2/2) + (z/|r|)$$

Σ^{HF} é o potencial HF já definido na eq. (20).

O sistema de eqs. (119) constitui, então, um par de equações acopladas para $h_k^n(r)$ e $g_k^n(r)$ que junto com os orbitais HF $f_k^{HF}(r)$ e $g_k^{HF}(r)$ determinam a amplitude de par de buracos na aproximação BG1, via eq. (118).

Como se pode observar, as eqs. (119) são semelhantes em estrutura às equações integrodiferenciais que determinam a amplitude de par de buraco e partícula na aproximação da fase aleatória $\chi_n^{pBRPA}(r_1 r_2)^{19}$. Assim sendo, as técnicas numéricas empregadas nos cálculos RPA podem ser imediatamente adaptadas ao cálculo das eqs. (119a,b)^{85, 6}. Estas equações podem também ser resolvidas através do método de diagonalização de matriz.

REFERÊNCIAS

1. Martin P.C. e Schwinger J.S., Phys. Rev. 115 1342 (1959).
2. Csanak Gy, Taylor H.S. e Yaris R. Adv. Atom. Mol. Phys. 7 287 (1971) e referências citadas.
3. Baym G. e Kadanoff L.P., "Quantum Statistical Mechanics", Benjamin, NY (1962).
4. Fetter A.L. e Walecka J.D., "Quantum Theory of Many-Body Particle Systems" - McGraw Hill Book Co. (1971).
5. Kelly H.P., Phys.Rev. 160, 44 (1967); 171, 54 (1968); Adv. Chem. Phys. 14, 129 (1969); "Atomic Physics 2", ed. P.G.H. Sanders (Plenum Press, NY, 1971) p.227.
6. Sinanoglu O. e Brueckner K.A., "Three Approaches to Electron Correlation in Atoms" Yale University Press (1970).
7. Bell J.S. e Squires E.J., Phys. Rev. Letters, 3, 96 (1959).
8. Schneider B., Taylor H.S. e Yaris R., Phys. Rev. A 1, nº 3 855-67 (1970).
9. Csanak Gy., Taylor H.S. e Yaris R., Phys. Rev. A 3, nº4 1322-28 (1971).
10. Victor G.A. e Dalgarno A., Proc. Roy. Soc. Ser A - Lon don - 291 291 (1966).

11. Jamieson M.J., Int. J. Quantum Chem. 4, 103 (1971).
12. Yarlagadda B.S., Tese de Doutorado (1973).
13. Thomas L.D., Yarlagadda B.S., Csanak Gy. e Taylor H.S.,
Comp. Phys. Comm. 6, 316-30 (1974).
14. Csanak Gy. e Taylor H.S., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.
6, 2055-71 (1973).
15. Baym G. e Kadanoff L.P., Phys. Rev. V.124, nº2, 287 (1961).
16. Galitski V.M. e Migdal A.B., Soviet Phys. JEPT 12, 96
(1958).
17. Touless D.J., Nucl. Phys. 22, 78 (1961); "The Quantum
Mechanics of Many-body Systems" NY, Academic Press
(1961).
18. Namiki M., Progr. Theor. Phys. 23, 629 (1960).
19. Csanak Gy., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 7, 1289-97
(1974).
20. Davydov A.S. "Quantum Mechanics" Pergamon Press (1965).
21. Bethe H.A. e Roman J., "Intermediate Quantum Mechanics"
W.A. Benjamin, Inc., Massachussets (1968).
22. Edmonds A.R., "Angular Momentum in Quantum Mechanics",
(1957) Princetown Press.
23. Messiah A., "Quantum Mechanics" Wiley (1968).

24. Rootham C.C.J., Sachs L.M. e Weiss A., Rev. Mod. Phys. 32, 186 (1960).
25. Slater J.C., "Quantum Theory of Atomic Structure" vol. I e II. McGraw Hill, NY (1960).
26. Madison D.H. e Shelton W.N., Phys. Rev. A, 7, 499 (1973).
27. Thomas L.D., Csanak Gy., Taylor H.S. e Yarlagadda B.S., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 7, 1719-33 (1974).
28. Sawada T., Purcell J.E. e Green A.E., Phys. Rev. A4, 193-203 (1971).
29. Bates G.N., Comput. Phys. Commun. 8, 220-9 (1974).
30. Kleinpoppen H. e McGregor I., "Physics of Ionized Gases" (1976) ed. B. Navinski, Yugoslávia, e ref. citadas.
31. Eminyan M., MacAdam K.B., Slevin J. e Kleinpoppen H., Phys. Rev. Lett. 31, 576 (1973) e J. Phys. B7, 1519 (1974).
32. Standage M. e Kleinpoppen H., Phys. Rev. Lett. 36, 577 (1976).
33. Macek J.H. e Jaecks D.H., Phys. Rev. A4, 2288 (1971).
34. Rubin K., Bederson, Goldstein M. e Collins R.E., Phys. Rev. 182, 201 (1969).
35. Wykes J., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys., 5, 1126 (1972).
36. Fano U. e Macek J.H., Rev. Mod. Phys. V.45, nº4, 553 (1973).

37. Macek J. e Hertel I.V., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 8, 922 (1975).
38. Blum K. e Kleinpoppen H., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 8, 922 (1975).
39. Kleinpoppen H., Blum K. e Standage M.C., IXth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions - Seattle (1975).
40. Glauber R.J., "Lectures in Theoretical Physics" ed. W. E. Britin et al, vol. 1 - Interscience, NY (1959), p. 315.
41. Trajmar S., Phys. Rev. A8, 191 (1973).
42. Kleinpoppen H., "Analysis of Electron Atom Collisions" - Artigo de revisão - Center of Theoretical Studies, University of Miami, Florida (1975).
43. Bransden B.H. e McDowell M.R.C., Physics Reports, Vol. 30C, nº3 (maio de 1977).
44. Scott T. e McDowell M.R.C., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 9, nº13, 2235-54 (1976).
45. Mott N.F. e Massey H.S.W., "The Theory of Atomic Collisions", Clarendon Press, Oxford (1965).
46. Padial N.T., Meneses G.D. e Csanak Gy., ainda não publicado.

47. Flannery M.R. e McCann K.J., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 8, 1716-33 (1975).
48. Chutjian A. e Thomas L.D., Phys. Rev. A11, 1583-96 (1975).
49. Ugbabe A., Teubner P.J.C., Weigold E. e Arriola H., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10, 71-9 (1977).
50. Tan K.H., Fryar J., Farago P.S. e McConkey J.W., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10, 1073-82 (1977).
51. Sutcliffe V.C., Haddad G.N., Steph N.C. e Golden D.E., Phys. Rev. A 17, 100 (1978).
52. Inokuti M., Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971).
53. Schiff B. e Pekeris C.L., Phys. Rev. 134, A638 (1964).
54. Bransden B.H., "Atomic Collisions Theory", ed. W.A. Benjamin, Inc. (1970).
55. Rodberg L.S. e Thaler R.M., "Introduction to Quantum Theory of Scattering" Vol.26 da série Pure and Applied Phys. - Academic Press, NY (1967).
56. Yahnke E. e Emde F., "Tables of Functions", Dover Publications, N.Y (1945).
57. Abramowitz M. e Stegun I., "Handbook of Mathematical Functions", Dover Publ., NY (1964).
58. Moiseiwitsch B.L. e Smith S.J., "Electron Impact Excitation of Atoms", Reviews of Modern Phys. 40, 238 (1968).

59. Omidvar K., NASA TND-2145 (1964), "Theory of the 2s and 2p Excitation of the Hydrogen Atom induced by Electron Impact".
60. Cederbaum L.S. e Pomcke W., Adv. Chem. Phys. Vol. XXXVI (1977) e ref. citadas.
61. Abrikosov A., Gorkov L. e Dzyaloshinskii, "Quantum Field Theory Methods in Statistical Physics", Oxford Pergamon Press (1965).
62. Roman P. "Advanced Quantum Theory", p.308, Addison Wesley, Massachussets (1965).
63. Joachain C.J., "Quantum Collision Theory", ed. N.H.P.C. Amsterdam (1975).
64. Bates D.R. e Seaton M.J., NMRAS, 109, 698 (1949), ref. citada por Bates G.N.²⁹.
65. Marriot R., Proc. Phys. Soc., 72, 121 (1958).
66. Truhlar D.G., Cartwright D.C. e Kuppermann A., Phys. Rev. 175, 113 (1968) e ref. citadas.
67. Altick P.L. e Glassgold A.E., Phys. Rev. 133, n° 3A, p. A632 (1964).
68. Eminyan M., McAdam K.B., Slevin J., Standage M.C. e Kleinpoppen H., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 8, 2058-66 (1975).
69. Chutjian A. e Srivastava S.K., J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 8, 2360-8 (1975).

70. Hollywood M.T., Crowe A. e Williams J.F. (1978) - comu
nicação pessoal.
71. Bethe H.A., Goldstone J., Proc. Roy. S. A238, 551 (1957).
72. Baym G. e Kadanoff L.P., Phys. Rev. 124, 287 (1961).
73. Fock V., Vesselov M. e Petrashen M., Sov. Phys. JEPT 10,
723 (1940).
74. Szász V.L., Naturf. 14a, 1014-20 (1959).
75. Sinanoglu O., Proc. R. Soc., A260, 379-92 (1961); J.
Chem. Phys. 36, 706-17 (1962); J. Chem. Phys. 36,
3198-208 (1962); e Tuan D.F., J. Chem. Phys. 38,
1740-8 (1963).
76. Musher J.I. e Shulman J.M., Phys. Rev. 173, 93-107
(1968).
77. Yung J.E., Nucl. Phys. 51, 1-26 (1964).
78. Kato T., Kobayashi T. e Namiki M., Supl. Progr. Theor.
Phys., n°15 (1960).
79. Wang S.W., Taylor H.S. e Yaris R., Chem. Phys. 14, 53-
-71 (1976).
80. Tuan, D.F. e Sinanoglu O., (1964).
81. Geller M., Taylor H.S. e Levine H.B., J. Chem. Phys.
43, 1727-36 (1965).
82. Byron F.W. e Joachin C.J., Phys. Rev. 157, 7-23 (1967).

83. McKoy V. e Winter N.W., J. Chem. Phys. 48, 5514-23
(1968).
84. Winter N.W., McKoy V. e Laferrière A., Chem Phys. Lett.
6, 175-9 (1970).
85. Jamieson M., Int. J. Quant. Chem. Simp. 4, 103-15 (1971).
86. Schneider B. e Krugler J.I., Phys.Rev. 4, 1008-16 (1971).
87. Truhlar D.G., Trajmar S., Williams W., Ormonde S. e
Torres B., Phys. Rev. A 8, 2475 (1973).
88. Hall R.I., Joyez G., Mazeau J., Reinhard J. e Schermann
C., J. de Phys. 34, 827 (1973).