

APROXIMAÇÕES UNITARIZADAS PARA O ESPALHAMENTO ELÉTRON-HÉLIO

Osmar S. Silva Jr. ¹

Orientador: Prof. Dr. Fernando J. da Paixão

*Esta tese corresponde a versão
final, aprovada pela banca
examinadora em 10/12/92*

Fernando Paixão

Dirigi

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas, como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas

¹Depto. de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49000-000, Aracaju, SE.
E-mail: OSMAR@BRUFSE.BITNET.

À Leila

Agradecimentos

Ao Fernando, pela orientação e amizade;

À Adriana, pelas oportunidades de discussão sobre o trabalho, sempre proveitosas;

Ao Marco Aurélio e Gilda, pelo estímulo recebido;

À Leila, pelo incentivo e auxílio, especialmente com o \LaTeX ;

A todos que contribuíram, ainda que indiretamente, para a realização deste trabalho. Particularmente, agradeço aos colegas do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, não apenas por assumirem nossa carga horária didática nestes quatro anos, mas principalmente por compartilharem comigo do sonho da construção de um novo departamento de Física, no Nordeste;

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Abstract

In this work we use unitarized procedures on weak coupling theories such as First Born and First Order Many Body Theory, to describe the collision processes. We evaluate these models studying differential cross sections and alignment and orientation parameters in the intermediate energy range for electron-helium collision. We study elastic and inelastic processes from the ground state to any level belonging to the $n = 2, 3$ manifold.

The unitarization procedure is more effective on the excitation of triplet states. We propose a physical explanation to understand how the unitarization procedure acts on the description of the scattering processes.

Resumo

Neste trabalho estudamos o efeito da unitarização sobre teorias de acoplamento fraco na descrição do processo de colisão, as aproximações de Born e da Teoria de Muitos Corpos em Primeira Ordem. Avaliamos três modelos unitarizados, estudando seções de choque diferenciais e parâmetros de orientação e alinhamento para o espalhamento de elétrons pelo átomo de hélio, na região de energias intermediárias. Analisamos os casos de espalhamentos elástico e inelásticos, para excitações a partir do estado fundamental, levando a estados dos níveis 2 e 3.

Um dos resultados mais interessantes é a melhor descrição da excitação de estados tripleto, através da aproximação de teoria de muitos corpos unitarizada. Propomos uma explicação física dos efeitos da unitarização sobre a descrição do processo de excitação.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Modelos teóricos	2
1.2	A unitarização	3
1.3	Estudo analítico da unitarização: um caso simples	5
2	A Matriz Densidade	8
2.1	Matriz densidade para um sistema de partículas de spin 1/2	8
2.2	Decaimento de um conjunto de átomos por emissão de fótons. Coerência e Incoerência	11
2.3	Excitação atômica por impacto de elétrons	14
2.3.1	Transições $1^1S \rightarrow n^1P$	16
2.3.2	Transições $1^1S \rightarrow n^3P$	17
2.3.3	Transições $1^1S \rightarrow n^{1,3}D$	17
2.4	Experiências de coincidência elétron-fóton. Parâmetros de coerência e correlação	18
2.4.1	Teoria	18
2.4.2	Parametrizações para excitação de estados P	21
2.4.3	Parametrizações para excitação de estados D	24
3	Aproximação de Born Unitarizada para o Espalhamento Elétron-Hélio	26
3.1	Seções de choque diferenciais	29
3.2	Parâmetros de orientação e alinhamento	43
3.3	Unitarização de Percival	56
4	Aproximação de Teoria de Muitos Corpos Unitarizada	65
4.1	Aproximação de teoria de muitos corpos	65
4.2	A unitarização	68
4.3	Seções de choque diferenciais	71
4.4	Seções de choque integrais	87
4.5	Parâmetros de orientação e alinhamento	90

5	Conclusões	100
A	Aproximação de Born para a Colisão Elétron-Hélio	102
B	A Aproximação de Born com Expansão em Ondas Parciais	107
B.1	Transições Singleto-Singleto	107
B.1.1	Termo direto	107
B.1.2	Termo de troca	109
B.2	Transições Singleto-Tripleto	111
B.2.1	Termo de troca	111
B.3	Transições Tripleto-Tripleto	114
B.3.1	Termo direto	114
B.3.2	Termo de troca	115
C	Visão Geral sobre o Procedimento Computacional Desenvolvido	116
	Bibliografia	118

Lista de Figuras

2.1	Referencial do detetor [Blu81].	19
2.2	Referenciais de colisão e natural.	22
3.1	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 1^1S$ (UBA).	31
3.2	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ (UBA).	32
3.3	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$ (UBA).	33
3.4	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA).	34
3.5	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3P$ (UBA).	35
3.6	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1S$ (UBA).	36
3.7	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3S$ (UBA).	37
3.8	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$ (UBA).	38
3.9	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$ (UBA).	39
3.10	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UBA).	40
3.11	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3D$ (UBA).	41
3.12	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P, 3^{1,3}D$ (UBA).	42
3.13	Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA).	45
3.14	Parâmetro P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA).	46
3.15	Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$ (UBA).	47
3.16	Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$ (UBA).	48
3.17	Parâmetro ρ_{00} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UBA).	49
3.18	Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UBA).	50
3.19	Parâmetro P_l para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UBA).	51
3.20	Parâmetro L_{\perp} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UBA).	52
3.21	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ (UBA).	53
3.22	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA).	54
3.23	Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA).	55
3.24	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 1^1S$ (UBA II).	58
3.25	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ (UBA II).	59
3.26	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$ (UBA II).	60
3.27	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA II).	61
3.28	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3P$ (UBA II).	62

3.29	Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA II).	63
3.30	Parâmetro P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UBA II).	64
4.1	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 1^1S$ (UMB).	73
4.2	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ (UMB).	74
4.3	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$ (UMB).	75
4.4	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UMB).	76
4.5	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3P$ (UMB).	77
4.6	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1S$ (UMB).	78
4.7	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3S$ (UMB).	79
4.8	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$ (UMB).	80
4.9	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$ (UMB).	81
4.10	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UMB).	82
4.11	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3D$ (UMB).	83
4.12	Seções de choque diferenciais FOMB para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P, 3^1,3D$.	84
4.13	Seções de choque diferenciais UMB para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P, 3^1,3D$.	85
4.14	Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$ (UMB).	86
4.15	Seções de choque integrais para as transições $1^1S \rightarrow 1^1S, 1^1S \rightarrow 2^1S,$ $1^1S \rightarrow 2^1P$.	88
4.16	Seções de choque integrais para as transições $1^1S \rightarrow 2^3S, 1^1S \rightarrow 2^3P$.	89
4.17	Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UMB).	92
4.18	Parâmetro P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ (UMB).	93
4.19	Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$ (UMB).	94
4.20	Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$ (UMB).	95
4.21	Parâmetro ρ_{00} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UMB).	96
4.22	Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UMB).	97
4.23	Parâmetro P_l para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UMB).	98
4.24	Parâmetro L_{\perp} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$ (UMB).	99
A.1	Esquema para o espalhamento elétron-hélio.	102
A.2	Momentos inicial e final do elétron incidente.	105

Lista de Tabelas

3.1	Número de ondas parciais unitarizadas para cada energia.	27
3.2	Exemplo da álgebra de momento angular para $L = 3$	28
4.1	Número de ondas distorcidas empregado no procedimento FOMB.	68

Capítulo 1

Introdução

Além da motivação natural, a nível de Ciência Básica, em compreender de forma mais completa possível a física envolvida no espalhamento elétron-átomo, o estudo dessas colisões pode levar a avanços significativos do conhecimento em outros ramos da Física.

O estabelecimento de modelos teóricos que permitam fazer previsões confiáveis de seções de choque para tais espalhamentos na região de energias intermediárias é relevante, por exemplo, em Astrofísica, para que se possa compreender melhor fenômenos que ocorrem em atmosferas estelares. Em Cosmologia, o conhecimento de seções de choque para excitação de estados tripleto do hélio é importante pois pode, subsidiando a determinação de frações de massas primordiais, ser um dos testes para teorias como a do *Big Bang* a respeito da origem do universo [Fer86]. Além disso, tal conhecimento tem utilidade em Física de Plasmas, já que o processo de aquecimento de plasmas é realizado através de choques de elétrons com átomos e íons. Do mesmo modo se compreende a importância da obtenção de seções de choque para aplicações em Física de Lasers (nos lasers a gás, a excitação dos átomos é produzida por colisões com um feixe de elétrons).

Cálculos teóricos objetivando a obtenção de seções de choque, particularmente para o espalhamento elétron-hélio, têm sido efetuados desde os primórdios da Mecânica Quântica. Por exemplo, a primeira aproximação de Born (FBA) e a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) foram utilizadas por Massey e Mohr [MaM31, MM33b] para obter seções de choque totais de excitação de estados singletos e tripletos do hélio (a partir do estado fundamental). Esses primeiros trabalhos teóricos utilizavam funções analíticas, como a função de Hylleraas [Hyl29] e orbitais hidrogênicos como aproximações para as funções atômicas radiais do hélio, e encontram-se revisados em Moiseiwitsch e Smith [MoS68].

Até a década de 70, a maioria dos trabalhos na área trazia apenas informações sobre seções de choque totais. A partir de então, técnicas experimentais permitiram a medida de seções de choque diferenciais, e ficou claro que, na faixa de energias intermediárias, muito embora aproximações simples como FBA, em alguns casos fornecessem valores razoáveis para a seção de choque total, havia discrepâncias sérias entre o comportamento angular

(seções de choque diferenciais) previsto por essas aproximações e medidas experimentais, notadamente para ângulos grandes (espalhamentos inelásticos).

Além disso, a pesquisa na área ganhou novo impulso com a publicação dos primeiros trabalhos teóricos (Macek e Jaecks [MaJ71]; Wykes [Wyk72]; Fano e Macek [FaM73]) e experimentais (King *et al.* [KAR72]; Eminyan *et al.* [EMS73]; Standage e Kleinpoppen [StK76]) estabelecendo a possibilidade de obter mais informações sobre a colisão do que se poderia conseguir com os experimentos tradicionais de medidas de seções de choque diferenciais e totais. Tais informações adicionais estavam contidas nos parâmetros de orientação e alinhamento, determinados através de experimentos de coincidência elétron-fóton (Eminyan *et al.* [EMS73]; Standage e Kleinpoppen [StK76]; para uma revisão recente, ver Andersen *et al.* [AGH88]; Slevin e Chwirot [SIC90]), e motivaram a busca de novos modelos teóricos para a descrição desses mesmos parâmetros, já que as aproximações simples a que nos referimos, FBA, BO e Eikonal forneciam previsões insatisfatórias, como por exemplo um valor nulo em todo o intervalo angular para o parâmetro de orientação, contrastando completamente com os dados experimentais.

1.1 Modelos teóricos

Resultados teóricos para a seção de choque e os parâmetros de coerência e correlação foram obtidos para o hélio por vários métodos, no caso da excitação dos estados singlete e tripleto.

Uma primeira classe de teorias busca a resolução de um conjunto de equações acopladas,

$$(\nabla^2 + k_n^2)F_n(\mathbf{r}) = \sum_m U_{nm}F_m(\mathbf{r})$$

onde a soma se estende, na prática, a um número limitado de níveis discretos do alvo, sendo chamado de *close-coupling* ou método de acoplamento forte. Os melhores resultados de seções de choque diferenciais (scd's) e parâmetros de coerência e correlação são os de *close-coupling*.

Tais grandezas já foram obtidas empregando o *close-coupling* incluindo cinco estados [BCH79, FBB79, FBK80, CNL83], onze estados [BBF85, FBK87] e dezenove estados¹ [BFF87, FBK88, FBK90] para energias até 30 eV, e acima de 80 eV.

Todavia, trata-se de um método que requer grandes recursos computacionais, tendo sido aplicado originalmente apenas no caso de átomos leves. Posteriormente foram incluídos efeitos relativísticos via Breit-Pauli e, mais recentemente, para elementos com maior número atômico, utiliza-se o método relativístico da matriz \mathbf{R} (*Dirac R matrix method*); ver, *e.g.*, Wijesundera *et al.* [WGN91, WPG91]. Além disso, na região entre 30 e

¹Já foi realizado o cálculo com 29 estados, *i.e.*, englobando todos os estados até o nível 5 (inclusive), e estudando a convergência da expansão do *close-coupling* [SBB90].

80 eV, sua implementação via matriz \mathbf{R} apresenta ressonâncias espúrias que acabam por comprometer a qualidade dos resultados nesse intervalo de energia.

Também, seções de choque e parâmetros de alinhamento e orientação foram calculados sob a aproximação Eikonal multicanal, um método semiclassico [FMc75, MaF87, MaF90] (observe-se que, neste caso, seções de choque e parâmetros são dados no intervalo angular entre 0 e 40 ou 50 graus).

Outra classe é constituída dos métodos de acoplamento fraco, tais como ondas distorcidas [MM33a] e os derivados de teoria de muitos corpos [STY70, CT71a, CT71b]. Eles pressupõem desacoplamento entre os canais, e fornecem bons resultados para excitação dos estados singleto na região 40-80 eV.

Utilizando a aproximação de Ondas Distorcidas (DW), foram obtidas seções de choque integrais e diferenciais e parâmetros de alinhamento e orientação para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ [MaS73, BrW76, SMc76, BMc79, StM81, MaW83, BMV87] com a energia do elétron incidente entre 40 e 200 eV (é também para essa transição que existe um maior número de dados experimentais). Seções de choque para excitação de outros estados do nível 2 (singleto e tripleto), e também do nível 3 foram calculados nessa aproximação, bem como parâmetros associados a transições para 2^1P , 3^1P , 2^3P , 3^3P , 3^1D e 3^3D a partir do estado fundamental [SMc76, BMc79, BMV87, BaM88].

Através da aproximação de primeira ordem da teoria de muitos corpos (FOMB), calculou-se seções de choque e parâmetros de coerência e correlação para várias energias entre 30 e 80 eV, para excitação de estados dos níveis 2 e 3 do hélio [TCT74, ChT75, MPC78, CaC86, CsC86, CaC87, MeC88].

Entretanto, os resultados relativos a excitação dos estados tripleto (por todos os métodos referidos) ainda não são satisfatórios.

1.2 A unitarização

Parece-nos, portanto, ter sido criada uma considerável lacuna entre o método do *close-coupling*, que pressupõe acoplamento forte entre estados (mas, por outro lado, com grande exigência de potência computacional), e os métodos de *weak coupling*, como ondas distorcidas e *many-body*, que foram bastante explorados. Numa posição intermediária, situa-se uma classe de formulações alternativas, baseadas em procedimentos de unitarização que, de um lado, podem ser de implementação (numérica) relativamente simples, mas de outro incluem a possibilidade de acoplamento entre estados.

Julgamos que tais procedimentos unitarizados não foram ainda suficientemente explorados, e motivamo-nos a analisar o efeito da unitarização quando aplicada sobre teorias de *weak coupling*. Iniciamos estudando tais efeitos sobre uma aproximação simples como Born. Posteriormente discutiremos a aplicação do mesmo procedimento de unitarização (chamaremos unitarização de Seaton. [Sea61]) sobre uma aproximação de muitos corpos em primeira ordem, assim como comentaremos uma segunda forma (devida a Percival,

[Per60]) de implementar o procedimento de unitarização.

Aplicamos tal método ao espalhamento elétron-hélio, porque além da quantidade de dados experimentais relativos a seções de choque existentes, há também muitos dados adicionais sobre parâmetros de coerência e correlação.

Utilizamos-nos da interessante sugestão de Seaton [Sea61], que consiste em obter a matriz \mathbf{R} de reatância e, a partir desta, obter a matriz \mathbf{T} de transmissão. Ao invés de trabalhar, como de costume, com condições de contorno que forneçam a matriz de espalhamento \mathbf{S} (ou com a matriz \mathbf{T} a ela associada, $\mathbf{T} = \mathbf{1} - \mathbf{S}$), obtida através do comportamento assintótico da função radial F do elétron espalhado dado pela expressão,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F(r) \sim e^{-i(k_f r - l\frac{\pi}{2})} \delta_{i,f} - e^{+i(k_f r - l\frac{\pi}{2})} S_{i,f}$$

(\mathbf{S} deve ser uma matriz unitária, $\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^{-1}$), Seaton propõe que se calcule a matriz \mathbf{R} de reatância, obtida de uma condição de contorno diferente para $F(r)$:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F(r) \sim \text{sen}(k_f r - l\frac{\pi}{2}) \delta_{i,f} + \text{cos}(k_f r - l\frac{\pi}{2}) R_{i,f}$$

sendo \mathbf{R} uma matriz real e simétrica, $R_{i,f} = R_{f,i}$.

A relação entre \mathbf{T} e \mathbf{R} , dedutível através das expansões assintóticas acima, é

$$\mathbf{T} = -\frac{2i\mathbf{R}}{\mathbf{1} - i\mathbf{R}}. \quad (1.1)$$

Num caso em que fosse possível obter resultados exatos, como para o espalhamento por um potencial central, não haveria diferença entre o procedimento convencional de obter a matriz \mathbf{T} , e o procedimento unitarizado que se baseia no cálculo da matriz \mathbf{R} . Mas num caso mais geral, como para espalhamento multicanal, qualquer formulação adota alguma aproximação. Exatamente por isso, os resultados para amplitudes de espalhamento obtidos calculando-se diretamente a matriz \mathbf{T} seriam *distintos* daqueles que se obteriam do cálculo da matriz \mathbf{R} e desta a matriz \mathbf{T} (1.1).

Calcular a matriz \mathbf{T} a partir de (1.1) é um procedimento que possui dois aspectos interessantes. O primeiro é o de promover o acoplamento dos diversos estados atômicos considerados no cálculo, devido à inversão da matriz $(\mathbf{1} - i\mathbf{R})$ e ao produto com $-2i\mathbf{R}$. O segundo é que a matriz \mathbf{S} de espalhamento, de acordo com esse esquema, vale

$$\mathbf{S} = \mathbf{1} - \mathbf{T} = \frac{\mathbf{1} + i\mathbf{R}}{\mathbf{1} - i\mathbf{R}},$$

e é garantidamente unitária, o que não ocorre em geral. Particularmente, para a aproximação de Born usual, tem-se

$$\mathbf{T}_{Born} = -2i\mathbf{R}. \quad (1.2)$$

o que leva a uma matriz $\mathbf{S} = \mathbf{1} + 2i\mathbf{R}$ não unitária.

A não unitariedade da matriz \mathbf{S} se traduz fisicamente em perda ou ganho no fluxo de partículas, o que certamente influi sobre a qualidade das grandezas calculadas, relacionadas com o processo de colisão.

É bom observar que as transformações de Seaton, $\mathbf{T} = (-2i\mathbf{R})/(1-i\mathbf{R})$, ou de Percival [Per60], $\mathbf{T} = 1 - e^{-2i\mathbf{R}}$, não são em si transformações unitárias. Por *unitarização* entendemos que a matriz \mathbf{S} , obtida a partir dessas transformações, é garantidamente unitária, o que em geral não ocorre nas aproximações comumente utilizadas em Física Atômica.

De outro lado, o método de unitarização (implementado, por exemplo, via equação (1.1)) apresenta a vantagem adicional de ser aplicável em qualquer intervalo de energia, e pode ser estendido para o espalhamento por átomos de maior número atômico.

1.3 Estudo analítico da unitarização: um caso simples

Nesta seção faremos uma análise das correções introduzidas pela unitarização num caso particularmente simples.

Para podermos efetuar analiticamente os cálculos necessários à implementação do cálculo unitarizado, restringimo-nos a transições elásticas e inelástica envolvendo unicamente os estados singlete 1^1S , 2^1P do hélio.

Como as ondas parciais mais baixas dão as maiores contribuições à amplitude de espalhamento, utilizaremos:

$$f_{\text{unitariz}} = \sum_{L=0}^{L_{\text{max}}} f_{\text{unitariz}} + \left\{ f_{\text{Born tot}} - \sum_{L=0}^{L_{\text{max}}} f_{\text{Born parc}} \right\}$$

onde a soma de ondas parciais da amplitude unitarizada, calculada via

$$\mathbf{T} = -\frac{2i\mathbf{R}}{1-i\mathbf{R}},$$

é completada com a aproximação de Born usual.

Por simplicidade de cálculos, tomaremos $L_{\text{max}} = 0$, isto é, unitarizaremos apenas a primeira onda parcial.

Utilizando a expressão [BuE83]

$$f = i\sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l'} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) T_{L l l'}$$

que fornece a amplitude de espalhamento f como uma expansão em ondas parciais da matriz \mathbf{T} , notamos que para o momento angular total $L = 0$ e para o sistema com dois níveis, \mathbf{T} é uma matriz 2×2 .

Com a notação

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix}$$

a matriz \mathbf{T} será dada por

$$\mathbf{T} = -\frac{2i\mathbf{R}}{1-i\mathbf{R}} = (-2i) \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1-i\alpha & -i\beta \\ -i\beta & 1-i\gamma \end{pmatrix}^{-1}.$$

Podemos fazer a expansão

$$\frac{1}{1-i\mathbf{R}} = 1 + i\mathbf{R} + \mathcal{O}(\mathbf{R}^2)$$

$$\mathbf{T} = -\frac{2i\mathbf{R}}{1-i\mathbf{R}} = -2i\mathbf{R} + 2\mathbf{R}^2 + \mathcal{O}(\mathbf{R}^3)$$

ou seja, até segunda ordem em \mathbf{R} ,

$$\mathbf{T} = -2i\mathbf{R} + 2\mathbf{R}^2 = -2i\mathbf{R} + 2 \begin{pmatrix} \alpha^2 + \beta^2 & \beta(\alpha + \gamma) \\ \beta(\alpha + \gamma) & \gamma^2 + \beta^2 \end{pmatrix}.$$

Note que o primeiro termo do lado direito corresponde à aproximação de Born, de modo que o termo $2\mathbf{R}^2$ pode ser visto como uma primeira correção para a matriz \mathbf{T} resultante do processo de unitarização.

Como queríamos mostrar, a unitarização claramente leva à uma correção que mistura as componentes da matriz \mathbf{R} correspondentes às várias transições.

Observe que as expressões anteriores para \mathbf{T} são independentes de qual tenha sido a aproximação específica utilizada para \mathbf{R} .

Antes de analisarmos a expressão acima, observemos valores típicos para a matriz de reatância na aproximação de Born, que correspondem à energia total de 40.1 eV:

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \beta & \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,743 & -0,031 \\ -0,031 & 0,595 \end{pmatrix}.$$

Notemos que todos os elementos de matriz são menores que um, portanto potências crescentes de α, β, γ têm a tendência de decrescerem em módulo. Observemos também que o termo não-diagonal é uma ordem de grandeza menor que os termos correspondentes ao espalhamento elástico (*i.e.*, diagonais).

A correção do termo elástico $1^1S \rightarrow 1^1S$ é $2(\alpha^2 + \beta^2) \simeq 2\alpha^2$ pois $\beta \ll \alpha$, e a correção comporta-se como se não houvesse acoplamento de canais no cálculo da amplitude de espalhamento elástica.

Por outro lado, a correção $2\beta(\alpha + \gamma)$ é comparável a β , isto é, a correção é bastante significativa neste caso.

Desse modo, a influência do acoplamento se faz notar para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$.

Mais ainda, como \mathbf{R} é real, as correções de segunda ordem em \mathbf{R} que acabamos de calcular são da mesma ordem de grandeza e defasadas de 90° no plano complexo com relação à aproximação de Born, o que ocorre para os espalhamentos elásticos e inelástico, mudando de maneira significativa a amplitude de espalhamento.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão dos conceitos de matriz densidade e coerência, e introduz os parâmetros de alinhamento e orientação, comentando sua determinação nos experimentos de coincidência elétron-fóton.

No capítulo 3, apresentamos nossos resultados utilizando a unitarização de Seaton sobre a aproximação de Born (UBA), para seções de choque diferenciais correspondentes a energias do elétron incidente entre 30 e 80 eV, nos casos de espalhamentos elástico e inelásticos (a partir do estado fundamental) levando a estados singlete e tripleto dos níveis 2 e 3. Mostramos também resultados UBA para parâmetros de orientação e alinhamento. Analisamos o procedimento de unitarização alternativo de Percival, comparando suas previsões com aquelas derivadas da unitarização de Seaton.

No capítulo 4, empregamos a unitarização de Seaton sobre a aproximação de primeira ordem de teoria de muitos corpos, mostrando resultados para seções de choque e parâmetros obtidos sob essa aproximação.

O capítulo 5 apresenta as conclusões do trabalho.

Nos apêndices A e B, esboçamos o cálculo da amplitude de espalhamento e matriz de reatância na aproximação de Born, para a colisão elétron-hélio. O apêndice C apresenta breve descrição dos programas desenvolvidos para a implementação dos três modelos unitarizados discutidos no trabalho.

Capítulo 2

A Matriz Densidade

Neste capítulo introduzimos o conceito de matriz densidade, que permite o cálculo de todas as grandezas físicas mensuráveis para o sistema físico a ela associado. No caso de nosso interesse, o espalhamento elétron-átomo, através da matriz densidade serão obtidos seções de choque integrais, diferenciais e os parâmetros de coerência e correlação.

Comentamos também conceitos de física estatística, associados a técnicas explorando as simetrias do sistema físico em foco, permitindo a compreensão do que vem a ser feixes polarizados, coerentes, incoerentes, bem como alinhamento e orientação de um átomo, produzido por colisão com um elétron.

Tais conceitos serão discutidos de forma breve, inseridos sempre dentro de exemplos de interesse específico deste trabalho. Para detalhes, citamos o texto de Blum [Blu81] sobre matriz densidade.

Dentro desse contexto descreve-se as experiências de coincidência elétron-fóton, cujos resultados orientam os trabalhos teóricos da área.

2.1 Matriz densidade para um sistema de partículas de spin 1/2

Usualmente, em Mecânica Quântica, trabalha-se com estados de sistemas físicos que são representados por uma função de onda. Entretanto, há situações em que não é possível associar uma única função de onda ao sistema, mas apenas associamos probabilidades a certo conjunto de autoestados, o que se relaciona com o processo de medida das grandezas físicas efetuado sobre o referido sistema. Daí a necessidade de adotar procedimentos de médias estatísticas, o que é operacionalizado adequadamente pela matriz densidade, introduzida em 1927 por von Neumann [Neu27].

Consideremos, inicialmente, um feixe de partículas de spin 1/2. Uma possibilidade é a de que todas as partículas se encontrem num mesmo estado, caracterizado por

$$|\chi\rangle = a_+ \left| +\frac{1}{2} \right\rangle + a_- \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$$

onde $| + 1/2 \rangle$ e $| - 1/2 \rangle$ são os estados de spin *up* e *down*, respectivamente, com relação a um eixo z . Nessas condições, diz-se que o feixe encontra-se num estado puro, ou seja, passando tal feixe por um aparato de Stern-Gerlach, é possível encontrar alguma orientação do magneto tal que todo o feixe seja transmitido.

Um modo de caracterizar essa situação é através do vetor de polarização, com componentes

$$P_i = \langle \chi | \sigma_i | \chi \rangle, \quad i = x, y, z$$

onde

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

são as matrizes de Pauli. Se tomamos $|\chi\rangle$ normalizado, a_+ e a_- podem ser escolhidos convenientemente assim:

$$|\chi\rangle = \cos\frac{\theta}{2} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle + e^{i\varphi} \sin\frac{\theta}{2} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle$$

e, calculando-se \mathbf{P} , obtém-se um vetor de módulo unitário, orientado segundo os ângulos θ e φ (coordenadas esféricas).

Para um estado puro, $|\mathbf{P}| = 1$ e o feixe é dito *completamente polarizado*; se o magneto de Stern-Gerlach for orientado paralelamente a \mathbf{P} , o feixe de partículas o atravessará completamente.

Chamamos de estados de mistura os estados que não são puros. Por exemplo, se um feixe é preparado juntando N_1 elétrons no estado (puro) $|\chi_1\rangle$ e N_2 no estado $|\chi_2\rangle$, a polarização é calculada através da média estatística

$$P_i = W_1 \langle \chi_1 | \sigma_i | \chi_1 \rangle + W_2 \langle \chi_2 | \sigma_i | \chi_2 \rangle, \quad i = x, y, z,$$

$$W_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}, \quad W_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

decorrendo $0 \leq |\mathbf{P}| < 1$ (a extensão para mistura com mais de duas componentes é imediata).

No caso em que $\mathbf{P} = 0$, fala-se em feixe *não-polarizado*, e quando $0 < P < 1$, tem-se um feixe *polarizado*.

Introduzimos, para o caso do referido feixe de elétrons, a definição do operador densidade (ou operador estatístico) ρ ,

$$\rho = W_1 |\chi_1\rangle \langle \chi_1| + W_2 |\chi_2\rangle \langle \chi_2|$$

(com os pesos W_i verificando $\sum_i W_i = 1$).

A *matriz densidade* corresponde a uma representação particular de ρ , escolhida uma base (suposta ortonormal) em que são expressos $|\chi_1\rangle$ e $|\chi_2\rangle$. Por exemplo, sendo a base constituída pelos autovetores de σ_z (para um dado eixo z), $\{| + 1/2\rangle, | - 1/2\rangle\}$,

$$|\chi_1\rangle = a_{1+} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle + a_{1-} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} a_{1+} \\ a_{1-} \end{pmatrix},$$

$$|\chi_2\rangle = a_{2+} \left| +\frac{1}{2} \right\rangle + a_{2-} \left| -\frac{1}{2} \right\rangle = \begin{pmatrix} a_{2+} \\ a_{2-} \end{pmatrix},$$

$$\begin{aligned} \rho &= W_1 \begin{pmatrix} a_{1+}^* & a_{1-}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1+} \\ a_{1-} \end{pmatrix} + W_2 \begin{pmatrix} a_{2+}^* & a_{2-}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{2+} \\ a_{2-} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} W_1 |a_{1+}|^2 + W_2 |a_{2+}|^2 & W_1 a_{1-}^* a_{1+} + W_2 a_{2-}^* a_{2+} \\ W_1 a_{1+}^* a_{1-} + W_2 a_{2+}^* a_{2-} & W_1 |a_{1-}|^2 + W_2 |a_{2-}|^2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Note que cada elemento diagonal fornece a probabilidade de encontrar o elétron no estado de base correspondente ($| + 1/2\rangle$ ou $| - 1/2\rangle$).

Também, sendo $|\chi_1\rangle, |\chi_2\rangle$ normalizados,

$$\begin{aligned} \text{tr } \rho &= W_1 (|a_{1+}|^2 + |a_{1-}|^2) + W_2 (|a_{2+}|^2 + |a_{2-}|^2) \\ &= W_1 + W_2 = 1. \end{aligned}$$

Outras propriedades de ρ são:

$$\text{tr } (\rho \sigma_i) = P_i$$

ou, em geral, para um observável Q , $\text{tr } (\rho Q) = \langle Q \rangle$;

$$\text{tr } (\rho^2) = 1$$

ou $\text{tr } (\rho^2) = (\text{tr } \rho)^2$ se e somente se o estado é puro.

Como no caso acima ρ é uma matriz 2×2 de números complexos, envolve oito parâmetros reais, mas devido a sua hermiticidade, tal número se reduz a quatro. A condição de normalização $\text{tr } \rho = 1$ diminui o número de parâmetros independentes a três e, no caso particular de estado puro, há ainda a igualdade $\text{tr } (\rho^2) = (\text{tr } \rho)^2$ reduzindo tal número a dois parâmetros independentes (que podem ser, inclusive, os ângulos θ e φ definindo a posição do vetor polarização).

Um segundo exemplo para o qual podemos discutir e aplicar o conceito de matriz densidade é o de um fóton (ou uma coleção deles) propagando-se numa direção (eixo z).

No entanto, neste caso teremos também uma base constituída de dois vetores de polarização (definidos pelas vibrações do campo elétrico), que podem ser $|e_x\rangle$ e $|e_y\rangle$ (versores desses eixos) ou, melhor ainda,

$$|\pm 1\rangle = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (|e_x\rangle \pm i|e_y\rangle),$$

com $|+1\rangle$ e $|-1\rangle$ correspondendo a luz circularmente polarizada à direita (dita de helicidade $+1$) e à esquerda (helicidade -1), respectivamente. Isso estabelece uma semelhança entre este exemplo e o anterior do feixe de elétrons, de modo que todos os conceitos e propriedades como descritos aplicam-se igualmente bem a este caso de feixe de fótons.

2.2 Decaimento de um conjunto de átomos por emissão de fótons. Coerência e Incoerência

Suponha que se tenha o operador densidade escrito como mistura dos estados (puros) $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_N\rangle$ para um dado sistema físico,

$$\rho = \sum_n W_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n|.$$

Nessas condições, diz-se que o sistema é uma *superposição incoerente* dos estados $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_N\rangle$. A matriz densidade correspondente, escrita nessa representação $|\psi_n\rangle$, será diagonal, com mais de um elemento não-nulo na diagonal principal.

No caso do sistema encontrar-se num estado puro,

$$\rho = |\psi\rangle \langle \psi|,$$

falamos que o sistema é *completamente coerente*.

É oportuno observar que o conceito de coerência está relacionado com a representação adotada para a matriz densidade. Suponha agora que os $|\psi_n\rangle$ não sejam ortogonais, e que desejamos expressar ρ em termos da base ortonormal $|\phi_m\rangle$, o que é conseguido via

$$|\psi_n\rangle = \sum_m a_{nm} |\phi_m\rangle.$$

Assim,

$$\rho = \sum_{n,m,m'} W_n a_{nm} a_{nm'}^* |\phi_m\rangle \langle \phi_{m'}|$$

e poderemos encontrar elementos não-nulos fora da diagonal da matriz ρ representada na base $|\phi_n\rangle$. Quando a matriz ρ é não-diagonal, dizemos que o sistema é uma *superposição coerente* dos vetores de estado usados para representar o operador ρ .

Antes de discutir esses conceitos de coerência e incoerência em cima de um exemplo concreto, precisamos fazer duas observações.

Considere dois sistemas de partículas, Φ e φ , separados, que a partir de um dado instante são colocados em contato e passam a interagir. Sejam $|\phi_i\rangle$ e $|\varphi_i\rangle$ conjuntos ortonormais completos de vetores (*i.e.*, bases) para os sistemas Φ e φ , respectivamente. Se, antes da interação, os sistemas encontravam-se nos estados puros $|\phi_\alpha\rangle$ e $|\varphi_\beta\rangle$, descrevemos o estado do sistema combinado englobando Φ e φ pelo vetor definido no produto direto dos espaços de estados Φ e φ ,

$$|\psi_{inic}\rangle = |\phi_\alpha\rangle |\varphi_\beta\rangle.$$

Como o operador de evolução temporal, $e^{-\frac{i}{\hbar}Ht}$, é um operador *linear* sobre o espaço combinado, ele transformará o estado puro $|\psi_{inic}\rangle$ num estado final puro $|\psi_{fin}\rangle$. Entretanto, devido à interação entre os (sub-)sistemas Φ e φ , não se pode dizer que $|\psi_{fin}\rangle$ será o simples produto $|\phi_{\alpha'}\rangle |\varphi_{\beta'}\rangle$, mas sim

$$|\psi_{fin}\rangle = \sum_{i,j} a(\alpha\beta, ij) |\phi_i\rangle |\varphi_j\rangle.$$

Às vezes, somente um dos subsistemas é de interesse (digamos, φ). Se desejamos obter informações sobre um observável Q relacionado apenas às variáveis do sistema φ , tem-se:

$$\begin{aligned} \langle Q(\varphi) \rangle &= \text{tr} [\rho Q] \\ &= \sum_{i,j} \langle \phi_i \varphi_j | \rho Q | \phi_i \varphi_j \rangle \\ &= \sum_{ij, i'j'} \langle \phi_i \varphi_j | \rho | \phi_{i'} \varphi_{j'} \rangle \underbrace{\langle \phi_{i'} \varphi_{j'} | Q(\varphi) | \phi_i \varphi_j \rangle}_{\langle \varphi_{j'} | Q | \varphi_j \rangle \delta_{i,i'}} \\ &= \sum_{j,j'} \left[\sum_i \langle \phi_i \varphi_j | \rho | \phi_i \varphi_{j'} \rangle \right] \langle \varphi_{j'} | Q | \varphi_j \rangle. \end{aligned}$$

O último termo entre colchetes é chamado *matriz densidade reduzida*, contendo toda informação possível sobre o subsistema φ . Note que ela é obtida da matriz densidade do sistema global tomando-se o traço relativo ao sistema não-observado Φ .

Com isso, estamos preparados para comentar o seguinte exemplo. Considere um *ensemble* de átomos excitados no estado puro $|\alpha_0 j_0 m_0\rangle$ (j_0 momento angular atômico, m_0 sua componente z ; α_0 descreve outras variáveis necessárias para caracterizar o estado).

O estado final será descrito em termos de estados atômicos $|\alpha_1 j_1 m_1\rangle$ e de fótons $|\omega_1 \mathbf{n}_1 \lambda_1\rangle$.

Vamos considerar um arranjo experimental que permita detetar fótons na direção \mathbf{n}'_1 fixa, onde é colocado o detetor ajustado para aceitar apenas fótons com uma frequência ω'_1 (isto na realidade seleciona, dentre todos os fótons emitidos, um *subensemble*, ao qual restringiremos nossa atenção). Suporemos ainda que não são feitas medidas sobre os átomos (estado final). Com tudo isso,

$$|\psi_{fin}\rangle = \sum_{m_1, \lambda_1} a(m_1 \lambda_1; m_0) |\alpha'_1 j'_1 m_1\rangle |\omega'_1 \mathbf{n}'_1 \lambda_1\rangle$$

onde, devido a conservação de energia, $E(\alpha'_1 j'_1) = E(\alpha_0 j_0) - \hbar\omega'_1$ (de modo que $\alpha'_1 j'_1$ estão também determinados). Resumidamente,

$$|\psi_{fin}\rangle = \sum_{m_1, \lambda_1} a(m_1 \lambda_1; m_0) |m_1 \lambda_1\rangle$$

portanto a matriz densidade é obtida de

$$\begin{aligned} \rho_{fin} &= |\psi_{fin}\rangle\langle\psi_{fin}| \\ &= \sum_{m_1 \lambda_1 m'_1 \lambda'_1} a(m'_1 \lambda'_1; m_0) a^*(m_1 \lambda_1; m_0) |m'_1 \lambda'_1\rangle\langle m_1 \lambda_1|. \end{aligned}$$

Como não é detetado o estado final atômico (m_1), a matriz densidade reduzida está associada ao operador

$$\begin{aligned} \rho(\text{fótons}) &= \sum_{m_1 \lambda_1 \lambda'_1} a(m_1 \lambda'_1; m_0) a^*(m_1 \lambda_1; m_0) |\lambda'_1\rangle\langle\lambda_1| \\ &= \sum_{m_1} \left[\sum_{\lambda'_1} a(m_1 \lambda'_1; m_0) |\lambda'_1\rangle \right] \left[\sum_{\lambda_1} a^*(m_1 \lambda_1; m_0) \langle\lambda_1| \right] \\ &= \sum_{m_1} |e(m_1; m_0)\rangle\langle e(m_1; m_0)| \end{aligned}$$

o que pode ser interpretado da seguinte forma: o sub-sistema constituído pelos fótons consiste numa superposição *incoerente* de estados $|e(m_1; m_0)\rangle$ (para os vários valores permitidos de m_1).

2.3 Excitação atômica por impacto de elétrons

Vamos nos concentrar agora no espalhamento de elétrons pelo átomo de hélio. Supomos que a massa do átomo é muito grande, de modo que se possa desprezar seu recuo, e negligenciamos também interações dependentes do spin (hipótese de Percival e Seaton, [PeS58]).

Suporemos que os elétrons incidentes têm um momento bem definido, \mathbf{p}_0 , e constituem um feixe não-polarizado, sendo portanto associados ao operador densidade

$$\rho_{elétrons} = \frac{1}{2} \sum_{\mu_0} |\mathbf{p}_0 \mu_0\rangle \langle \mathbf{p}_0 \mu_0|$$

(ou seja, metade dos elétrons tem spin *up* e metade *down* com relação ao eixo z , paralelo a \mathbf{p}_0 , *i.e.* à direção de incidência).

O estado atômico inicial $|\alpha_0 l_0 m_0 s_0 m_{s_0}\rangle$ tem momento angular orbital l_0 , spin s_0 , e o operador densidade inicial para os átomos é:

$$\rho_{átomos} = \frac{1}{(2l_0 + 1)(2s_0 + 1)} \sum_{m_0 m_{s_0}} |\alpha_0 l_0 m_0 s_0 m_{s_0}\rangle \langle \alpha_0 l_0 m_0 s_0 m_{s_0}|.$$

A matriz densidade inicial do sistema de elétrons e átomos é dada pelo produto direto das matrizes densidades de elétrons e átomos,

$$\rho_{inic} = \rho_{átomos} \times \rho_{elétrons} = \frac{1}{2(2l_0 + 1)(2s_0 + 1)} \sum_{m_0 m_{s_0} \mu_0} |m_0 m_{s_0} \mu_0\rangle \langle m_0 m_{s_0} \mu_0|$$

(omitimos os índices fixos l_0 , s_0 e \mathbf{p}_0). A matriz densidade é claramente diagonal (superposição incoerente de estados da base).

O estado final do sistema, imediatamente após a colisão, pode ser descrito por uma combinação linear de vetores no espaço produto, $|\alpha_1 l_1 m_1 s_1 m_{s_1}\rangle |\mathbf{p}_1 \mu_1\rangle$. Suponha que um detetor de elétrons selecione o momento \mathbf{p}_1 de elétrons espalhados (*i.e.*, fixando ângulo de espalhamento e energia do elétron espalhado). Isso determina, por conservação de energia, o estado $(\alpha_1 l_1 s_1)$ atômico final.

Descreveremos a matriz densidade final da seguinte forma. A transição desde o estado inicial do sistema $\Gamma_0 = |m_0 m_{s_0} \mu_0\rangle$ ao final $\Gamma_1 = |m_1 m_{s_1} \mu_1\rangle$ é completamente caracterizável pela amplitude de espalhamento f ,

$$f(\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_1) = \langle \Gamma_1 | T | \Gamma_0 \rangle,$$

$$|f(\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_1)|^2 = \sigma(\Gamma_0 \rightarrow \Gamma_1);$$

σ é a seção de choque diferencial¹ e T é o operador de transição, $T = S - 1$.

¹A menos do fator numérico k_1/k_0 (razão dos módulos dos momentos do elétron espalhado e incidente).

O operador densidade final é dado, então, por²

$$\rho_{fin} = T\rho_{inic}T^\dagger,$$

e assim a matriz densidade final é dada por

$$\begin{aligned} \langle m'_1 m'_{s_1} \mu'_1 | \rho_{fin} | m_1 m_{s_1} \mu_1 \rangle &= \\ &= \frac{1}{2(2l_0 + 1)(2s_0 + 1)} \sum_{m_0 m_{s_0} \mu_0} \langle m'_1 m'_{s_1} \mu'_1 | T | m_0 m_{s_0} \mu_0 \rangle \langle m_0 m_{s_0} \mu_0 | T^\dagger | m_1 m_{s_1} \mu_1 \rangle \\ &= \frac{1}{2(2l_0 + 1)(2s_0 + 1)} \sum_{m_0 m_{s_0} \mu_0} f(m_0 m_{s_0} \mu_0; m'_1 m'_{s_1} \mu'_1) f^*(m_0 m_{s_0} \mu_0; m_1 m_{s_1} \mu_1). \end{aligned}$$

Se os spins finais não forem detetados, o interesse desloca-se para a matriz densidade reduzida $\rho(l_1)$

$$\begin{aligned} \langle m'_1 | \rho(l_1) | m_1 \rangle &= \\ &= \sum_{m_{s_1} \mu_1} \langle m'_1 m_{s_1} \mu_1 | \rho_{fin} | m_1 m_{s_1} \mu_1 \rangle \\ &= \frac{1}{2(2l_0 + 1)(2s_0 + 1)} \sum_{m_0 m_{s_0} \mu_0 m_{s_1} \mu_1} f(m_0 m_{s_0} \mu_0; m'_1 m_{s_1} \mu_1) f^*(m_0 m_{s_0} \mu_0; m_1 m_{s_1} \mu_1) \\ &= \langle f(m'_1) f^*(m_1) \rangle \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde os *brackets* do lado direito da equação significam média sobre spins iniciais e somas sobre spins finais. Note que os elementos diagonais,

$$\langle m_1 | \rho(l_1) | m_1 \rangle = \frac{1}{2(2l_0 + 1)(2s_0 + 1)} \sum_{m_0 m_{s_0} \mu_0 m_{s_1} \mu_1} |f(m_0 m_{s_0} \mu_0; m_1 m_{s_1} \mu_1)|^2 = \sigma(m_1)$$

dão a seção de choque diferencial³ para excitação do subnível magnético m_1 , e o traço da matriz densidade reduzida dá a seção de choque diferencial σ .

²Por simplicidade, considere os estados inicial e final puros: então $\rho_{fin} = |\psi_{fin}\rangle\langle\psi_{fin}|$, mas $|\psi_{fin}\rangle = S|\psi_{inic}\rangle$ logo $\rho_{fin} = S|\psi_{inic}\rangle\langle\psi_{inic}|S^\dagger$. Retiraremos do estado $S|\psi_{inic}\rangle$ a parte não-espalhada, i.e. consideraremos em seu lugar $T|\psi_{inic}\rangle = S|\psi_{inic}\rangle - |\psi_{inic}\rangle$, daí decorrendo a expressão acima para ρ_{fin} em termos de ρ_{inic} . Num caso mais geral, a expressão ainda vale, por exemplo havendo incoerência, pois ρ é escrito como combinação linear de termos $|\psi\rangle\langle\psi|$, cada um deles se transformando como discutimos.

³A menos do fator numérico k_1/k_0 (razão dos módulos dos momentos do elétron espalhado e incidente).

2.3.1 Transições $1^1S \rightarrow n^1P$

Particularizando as expressões da matriz densidade para $l_0 = 0, l_1 = 1, s_0 = s_1 = 0$, temos

$$\rho(1) = \begin{pmatrix} |f(1)|^2 & f(1)f^*(0) & f(1)f^*(-1) \\ [f(1)f^*(0)]^* & |f(0)|^2 & f(0)f^*(-1) \\ [f(1)f^*(-1)]^* & [f(0)f^*(-1)]^* & |f(-1)|^2 \end{pmatrix}.$$

Devido à simetria do sistema por reflexão relativa ao plano de espalhamento, xz , a amplitude de espalhamento satisfaz⁴

$$f(-m) = (-1)^m f(m)$$

e então

$$\rho(1) = \begin{pmatrix} \sigma(1) & \rho_{10} & -\sigma(1) \\ [\rho_{10}]^* & \sigma(0) & -[\rho_{10}]^* \\ -\sigma(1) & -\rho_{10} & \sigma(1) \end{pmatrix}$$

onde $\rho_{10} = f(1)f^*(0)$. A matriz ρ , dessa forma, depende de quatro parâmetros reais.

Note que, conhecendo a seção de choque diferencial σ ,

$$\sigma = \sigma(0) + 2\sigma(1)$$

passamos a três parâmetros. Além disso, o número complexo ρ_{10} tem módulo:

$$|\rho_{10}| = |f(1)||f(0)| = \sqrt{\sigma(1)}\sqrt{\sigma(0)}$$

e percebe-se que a informação nova contida em ρ_{10} é apenas sua fase (que indicaremos χ).

Em suma, a matriz densidade é completamente caracterizável por dois parâmetros (além de σ , que pode ser vista como uma *normalização* de ρ , pois $tr \rho = \sigma$). Observemos adicionalmente que o estado excitado, a partir de 1^1S , é sempre um estado puro, *i.e.*, a diagonalização da matriz densidade leva a apenas um autovalor não nulo.

⁴Essa relação é um caso particular de

$$f(-m_{s_0} - \mu_0; -m_1 - m_{s_1} - \mu_1) = (-1)^{m+s_1+s_0} f(m_{s_0}\mu_0; m_1 m_{s_1} \mu_1)$$

[Blu81].

2.3.2 Transições $1^1S \rightarrow n^3P$

A matriz densidade ρ , como expressa por (2.1), envolve as amplitudes de espalhamento $f(m_0 m_{s_0} \mu_0; m_1 m_{s_1} \mu_1)$. Como os spins finais não são medidos, ρ é calculada através de uma soma sobre eles; é preciso observar que a dependência em spin, explicitamente, é dada por [RoT67]

$$f = \sum_{S, M_S} f_{\text{orbital}} C_{m_{s_0} \mu_0 M_S}^{s_0 \frac{1}{2} S} C_{m_{s_1} \mu_1 M_S}^{s_1 \frac{1}{2} S}.$$

Portanto, no caso da excitação do estado n^3P a partir do fundamental, $s_0 = 0$, $s_1 = 1$, e supondo $\mu_0 = +1/2$ (o mesmo raciocínio vale para $\mu_0 = -1/2$),

$$f = f_{\text{orbital}} C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}} C_{m_{s_1} \mu_1 \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}.$$

De acordo com (2.1), ρ será dada por

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu_0} f_{\text{orbital}'} f_{\text{orbital}}^* \sum_{m_{s_1}, \mu_1} \left| C_{m_{s_1} \mu_1 \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}} \right|^2;$$

a soma sobre spins finais envolve duas possibilidades, $m_{s_1} = 0$, $\mu_1 = +1/2$ (com o coeficiente de Clebsch-Gordan valendo $-1/\sqrt{3}$) e $m_{s_1} = 1$, $\mu_1 = -1/2$ ($\sqrt{2/3}$), e assim ρ vale

$$\frac{1}{2} \sum_{\mu_0} f_{\text{orbital}'} f_{\text{orbital}}^* = f_{\text{orbital}'} f_{\text{orbital}}^*$$

que é o mesmo resultado relativo à excitação do estado 2^1P .

Aqui temos, portanto, a matriz densidade caracterizável por dois parâmetros (além da seção de choque diferencial).

2.3.3 Transições $1^1S \rightarrow n^{1,3}D$

Nós adiaremos a discussão relativa à matriz densidade para a excitação de estados D para a seção 2.4.3, quando já tivermos introduzido o conceito de referencial natural, com o qual o tratamento se simplifica.

Queremos apenas observar que a mesma análise da seção 2.3.2 se aplica para excitação de estados D a partir do estado 1^1S , ou seja, matrizes densidade para excitações de estados n^1D e de n^3D são caracterizáveis pelo mesmo número de parâmetros independentes, que como veremos é quatro (mais a seção de choque diferencial).

Enfatizemos que, através da matriz densidade, podemos obter (pelo seu traço) seções de choque diferenciais, e (com elas) as seções de choque integrais. Todas essas informações estão contidas na diagonal principal da matriz ρ . Entretanto, ela guarda mais informações, *i.e.* aquelas contidas nos elementos fora da diagonal. Veremos a seguir quais são essas informações adicionais.

2.4 Experiências de coincidência elétron-fóton. Parâmetros de coerência e correlação

Logo após ser excitado por uma colisão com um elétron, o átomo pode decair por emissão de um fóton. Quando isto ocorre a radiação emitida é anisotrópica, guardando alguma espécie de memória do processo de excitação (*i.e.* das direções de incidência e espalhamento do elétron). Tal anisotropia está relacionada com o alinhamento e orientação atômicos induzidos pela colisão, que podem ser quantificados através de experiências de coincidência.

A partir da década de 70 foram realizados os primeiros experimentos de coincidência elétron-fóton (King *et al.* [KAR72]; Emswiler *et al.* [EMS73]; Standage e Kleinpoppen [StK76]), inspirados em técnicas experimentais de medidas de correlações angulares perturbadas para processos nucleares, conhecidas décadas antes. Consistiam em detetar um fóton e o elétron responsável pela excitação que produziu aquele fóton (diz-se: fóton e elétron detetados *em coincidência*).

A direção de incidência do elétron, e a direção definida pelo detetor de elétrons (*i.e.*, direção do elétron espalhado) determinam um plano, o *plano de espalhamento*; suponha que o detetor de fótons também seja colocado nesse plano, e medidas (contagens) em coincidência sejam tomadas: essa configuração experimental quebra a simetria axial predominante em experimentos tradicionais de seções de choque, permitindo a obtenção de informações adicionais sobre o espalhamento.

2.4.1 Teoria

A elaboração de uma teoria para fundamentar as experiências de coincidência elétron-fóton iniciou com os trabalhos de Macek e Jaecks [MaJ71] e Wykes [Wyk72].

Porém, uma formulação mais geral é devida a Fano e Macek [FaM73]. Nesse trabalho, que comentaremos de modo breve, separam-se aspectos geométricos (calculáveis explicitamente através da álgebra de momentos angulares envolvida) dos aspectos dinâmicos.

Estes autores concluem que, através dos experimentos de coincidência elétron-fóton, é possível obter informações sobre (*i.e.*, fazer medidas experimentais de) tensores de ordem zero (seções de choque diferenciais), de ordem um (vetor de orientação), dois (tensor de alinhamento), e não mais que isso, o que se deve fundamentalmente ao fato do momento angular carregado pelo fóton ser 1 (unidades atômicas).

Partiu-se da expressão para a intensidade medida por um detetor ajustado para luz com vetor de polarização $\hat{\epsilon}$,

$$I = C \sum_{m_f} \langle (f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i) \rangle$$

onde é feita uma soma sobre o número quântico magnético m_f do estado final e uma média $\langle \rangle$ sobre o número quântico magnético do estado atômico inicial; \mathbf{r} é o operador momento

de dipolo, e $C = e^2 \omega_{fi}^4 / 2\pi c^3 R^2$ é uma constante dependendo da frequência ω_{fi} da luz e da distância R entre átomo e detector.

Expressou-se essa relação em termos das coordenadas do sistema do detector de fótons (ver figura 2.1), para obter

$$I = \frac{C}{3} \left\{ \langle (i' | \mathbf{r}' \cdot \mathbf{r} P_f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) | i) \rangle - \frac{1}{2} \langle (i' | (3\zeta'\zeta - \mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}) P_f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) | i) \rangle + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \langle (i' | (\xi'\xi - \eta'\eta) P_f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) | i) \rangle \cos 2\beta + \right. \\ \left. + \frac{3}{2} \langle (i' | i^{-1}(\mathbf{r}' \times \mathbf{r}) \cdot \hat{\zeta} P_f(\mathbf{r}', \mathbf{r}) | i) \rangle \sin 2\beta \right\},$$

com $P_f = \sum_{m_f} |f\rangle \langle f|$, e β determinando os casos de polarização linear ($\beta = 0$) e circular ($\beta = \pi/4$).

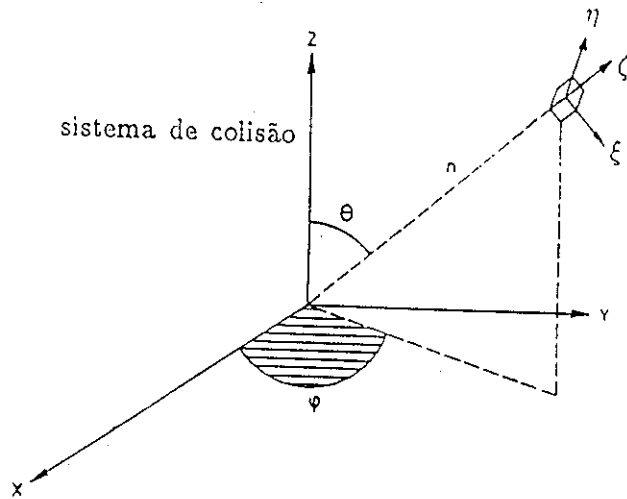


Figura 2.1: Referencial do detector [Blu81].

Fano e Macek observaram que os termos da equação acima eram proporcionais a valores médios de operadores tensoriais irredutíveis, e conseguiram extrair a dependência geométrica via teorema de Wigner-Eckart, chegando a:

$$I = \frac{CS}{3} \left\{ 1 - \frac{1}{2} h_2(j_i, j_f) A_0^{det} + \frac{3}{2} h_2(j_i, j_f) A_{2+}^{det} \cos 2\beta + \frac{3}{2} h_1(j_i, j_f) O_0^{det} \sin 2\beta \right\},$$

$$A_0^{det} = \frac{\langle (i' | 3J_{z^2} - \mathbf{J}^2 | i) \rangle}{j_i(j_i + 1)},$$

$$\begin{aligned}
A_{2+}^{det} &= \frac{\langle (i' | J_{\xi^2} - J_{\zeta^2} | i) \rangle}{j_i(j_i + 1)}, \\
O_0^{det} &= \frac{\langle (i' | J_{\zeta} | i) \rangle}{j_i(j_i + 1)}
\end{aligned} \tag{2.2}$$

sendo os parâmetros A_0^{det} , A_{2+}^{det} componentes do tensor de alinhamento e O_0^{det} componente do vetor de orientação, no sistema do detetor; S é a intensidade de linha (*line strength*), e os $h_k(j_i, j_f)$ são razões de coeficientes $6j$, que aparecem devido ao procedimento de reacoplamento utilizado.

Reescrevendo os parâmetros no sistema de colisão, tem-se:

$$\begin{aligned}
A_0^{col} &= \frac{\langle 3J_z^2 - \mathbf{J}^2 \rangle}{j(j+1)}, \\
A_{1+}^{col} &= \frac{\langle J_x J_z + J_z J_x \rangle}{j(j+1)}, \\
A_{2+}^{col} &= \frac{\langle J_x^2 - J_y^2 \rangle}{j(j+1)}, \\
O_{1-}^{col} &= \frac{\langle J_y \rangle}{j(j+1)}.
\end{aligned} \tag{2.3}$$

Vale observar que, nessa forma, os parâmetros não dependem das coordenadas θ , ϕ do detetor de fótons; por outro lado,

$$\begin{aligned}
A_0^{det} &= \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) A_0^{col} + \frac{3}{2} \sin 2\theta \cos \phi A_{1+}^{col} + \frac{3}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi A_{2+}^{col}, \\
A_{2+}^{det} &= \frac{1}{2} \sin^2\theta \cos 2\psi A_0^{col} + \{ \sin \theta \cos \phi \sin 2\psi + \sin \theta \cos \theta \sin \phi \cos 2\psi \} \times \\
&\quad \times A_{1+}^{col} + \left\{ \frac{1}{2} (1 + \cos^2\theta) \cos 2\phi \cos 2\psi - \cos \theta \sin 2\phi \sin 2\psi \right\} A_{2+}^{col}, \\
O_0^{det} &= \sin \theta \sin \phi O_{1-}^{col}
\end{aligned} \tag{2.4}$$

e vemos das relações (2.2) e (2.4) que a intensidade pode ser escrita em termos dos parâmetros no sistema de colisão e dos ângulos θ e ϕ .

Para uma posição fixa do detetor de elétrons, um certo número de medidas efetuadas variando-se a posição do detetor de fótons (*i.e.*, vários valores de θ e ϕ) permite a determinação dos parâmetros de orientação e alinhamento.

2.4.2 Parametrizações para excitação de estados P

(i) Parâmetros λ e χ

Do ponto de vista experimental, os parâmetros O_{1-} e A_0, A_{1+}, A_{2+} introduzidos por Fano e Macek podem não ser os mais convenientes.

Para o espalhamento induzindo a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$, uma parametrização possível foi definida por Eminyan *et al.* [EMS73],

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{\sigma_0}{\sigma}, \\ \chi &= \arg \left[\frac{f(1)}{f(0)} \right];\end{aligned}$$

como vimos na seção 2.3.1, três parâmetros (no caso, λ , χ e mais σ) bastam para descrever completamente a matriz densidade (e, portanto, toda a física contida nesse tipo de experimento).

Nessas primeiras medidas [EMS73,74] o detetor de elétrons era fixado (definindo um plano de espalhamento), e o detetor de fótons (contido também nesse plano) era girado. A intensidade medida (*curva de correlação*) era uma função senoidal de θ , (ângulo definindo a posição do detetor de fótons), o que permitia a obtenção dos dois parâmetros, λ e χ . Esses são os chamados *experimentos de correlação angular*.

(ii) Parâmetros γ e L_{\perp}

Mais tarde, percebeu-se (Hermann e Hertel, [HeH82]) que, tanto do ponto de vista da maior simplicidade experimental, quanto de uma interpretação teórica mais direta, era mais interessante utilizar o sistema natural (n) de coordenadas, preferencialmente ao sistema de colisão (c). Vemos na figura 2.2, que a passagem de um referencial a outro consiste em mera troca de eixos,

$$\begin{cases} x^n = z^c, \\ y^n = x^c, \\ z^n = y^c. \end{cases}$$

O estado atômico excitado pela colisão é escrito⁵:

$$|\psi_f\rangle = |2^1P\rangle = a_{+1}^c |2^1P, m = +1\rangle^c + a_0^c |2^1P, m = 0\rangle^c + a_{-1}^c |2^1P, m = -1\rangle^c$$

⁵As amplitudes de espalhamento a 's diferem dos f 's apenas pela normalização: $a_m = \sqrt{\frac{k_f}{k_i}} \sqrt{\frac{1}{\sigma}} f(m)$, de modo que $\sum_m |a_m|^2 = 1$.

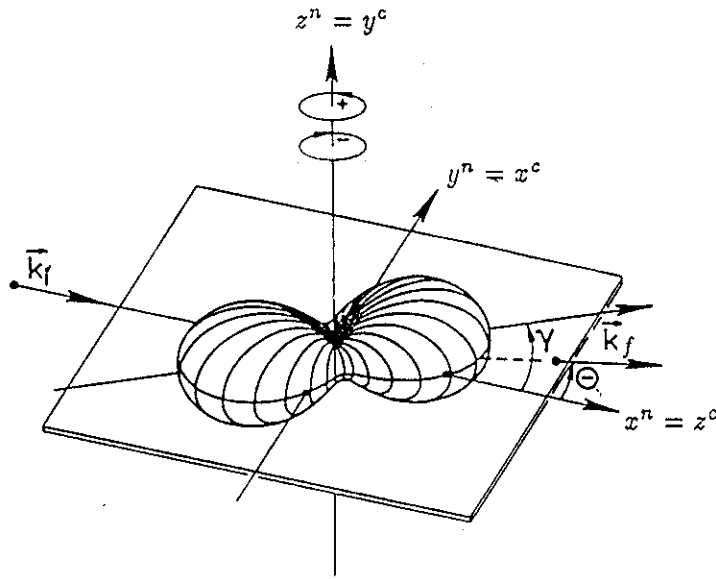


Figura 2.2: Referenciais de colisão e natural, mostrando o ângulo de alinhamento da nuvem eletrônica [Blu81].

ou, resumidamente,

$$|2^1 P\rangle = a_{+1}^c | + 1 \rangle^c + a_0^c | 0 \rangle^c + a_{-1}^c | - 1 \rangle^c .$$

Entretanto, vimos que as amplitudes de espalhamento para excitação dos subníveis magnéticos obedeciam a

$$f(-m) = (-1)^m f(m)$$

logo

$$|2^1 P\rangle = a_0^c | 0 \rangle^c + a_{+1}^c [| + 1 \rangle^c - | - 1 \rangle^c] .$$

A parte entre colchetes é identificável com o orbital real $|x\rangle^c$,

$$\begin{cases} | + 1 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (|x\rangle - i|y\rangle) \\ | - 1 \rangle = +\frac{1}{\sqrt{2}} (|x\rangle + i|y\rangle) \\ | 0 \rangle = |z\rangle \end{cases} , \quad \begin{cases} |x\rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}} (| + 1 \rangle - | - 1 \rangle) \\ |y\rangle = -\frac{i}{\sqrt{2}} (| + 1 \rangle + | - 1 \rangle) \\ |z\rangle = | 0 \rangle \end{cases}$$

com o que

$$\begin{aligned}
|2^1 P\rangle &= a_0^c |z\rangle^c + (-\sqrt{2})a_{+1}^c |x\rangle^c \\
&= a_z^c |z\rangle^c + a_x^c |x\rangle^c .
\end{aligned}$$

Tal combinação linear para o estado final $|2^1 P\rangle$ pode ser vista como um orbital p girado no plano de colisão xz de um ângulo γ (figura 2.2). Ora, uma nuvem eletrônica com esse aspecto (dipolo) emitirá uma radiação com o máximo de intensidade perpendicularmente ao eixo do orbital. Um detetor de fótons colocado no plano de espalhamento pode portanto determinar o ângulo γ de alinhamento facilmente (correspondendo ao mínimo de intensidade).

Escrevemos ainda:

$$\begin{aligned}
|2^1 P\rangle &= a_x^n |x\rangle^n + a_y^n |y\rangle^n \\
&= a_{+1}^n | + 1\rangle^n + a_{-1}^n | - 1\rangle^n ,
\end{aligned}$$

para notar que, em termos da base natural $\{| + 1\rangle^n, |0\rangle^n, | - 1\rangle^n\}$, o operador densidade é representado por uma matriz com uma linha e uma coluna nulas.

É possível mostrar [AGH88] que γ está relacionado com a *diferença de fase* entre as amplitudes a^n :

$$a_{+1}^n a_{-1}^n = -|a_{+1}^n| |a_{-1}^n| e^{-2i\gamma} .$$

Um segundo parâmetro é o valor médio do momento angular perpendicular ao plano de colisão,

$$L_{\perp} = \langle L_y^c \rangle = \langle L_z^n \rangle = |a_{+1}^n|^2 - |a_{-1}^n|^2 ;$$

portanto, o momento angular transferido na colisão corresponde à *diferença dos (quadrados dos) módulos* das amplitudes naturais a_{+1}^n e a_{-1}^n .

Na literatura costuma-se usar também os parâmetros P_3 e P_l ⁶,

$$P_3 = -L_{\perp} ,$$

$$P_l = \sqrt{1 - P_3^2}$$

(relações válidas no caso de excitação de $2^1 P$).

Experimentalmente, L_{\perp} é obtido através de medida da radiação circularmente polarizada perpendicularmente ao plano de espalhamento.

⁶ P_3 é um dos parâmetros de Stokes; P_l , polarização linear da nuvem eletrônica, é definido em termos dos outros parâmetros P_1 e P_2 , $P_l = \sqrt{P_1^2 + P_2^2}$.

A relação entre os parâmetros γ , L_{\perp} e λ , χ é:

$$\begin{aligned} L_{\perp} &= -2\sqrt{\lambda(1-\lambda)} \operatorname{sen} \chi, \\ 2\gamma &= \operatorname{arg} \left[(2\lambda - 1) + i \left(-2\sqrt{\lambda(1-\lambda)} \cos \chi \right) \right] \end{aligned}$$

(γ é escolhido no intervalo $-\pi/2 \leq \gamma \leq \pi/2$).

2.4.3 Parametrizações para excitação de estados D

Considere a excitação do estado 3^1D , a partir de 1^1S , via impacto de elétrons, e continuemos a utilizar o referencial natural, como na última sub-seção.

Se pensarmos em representar a matriz densidade na base de estados $|\pm 2\rangle$, $|\pm 1\rangle$, $|0\rangle$, associados a números quânticos magnéticos orbitais bem definidos (referencial natural), em princípio teremos uma matriz 5×5 . No entanto, os estados com $m_1 = \pm 1$ não serão populados, devido a sua simetria por reflexão com relação ao plano de espalhamento ser negativa: com isso, duas linhas e duas colunas da matriz densidade, nessa representação, serão nulas, restando assim nove elementos não-nulos. A condição de Hermiticidade, mais uma normalização ($\operatorname{tr} \rho = \sigma$) e a eliminação de um fator de fase arbitrário reduzem esse número a quatro parâmetros independentes, necessários para a completa caracterização da matriz densidade nessa situação.

O mesmo se pode afirmar com relação à excitação do estado 3^3D (ver observação a respeito na seção 2.3.3).

Uma primeira parametrização foi proposta por van Linden van den Heuvell *et al.* [VUV83]. Sendo o estado D representado, no referencial natural, como

$$|\psi_f\rangle = a_2 |2\rangle + a_0 |0\rangle + a_{-2} |-2\rangle$$

estes autores introduzem o seguinte conjunto de parâmetros:

$$\begin{aligned} \xi &= |a_0|^2 / \sigma, \\ \zeta &= \operatorname{arg}[a_0 a_2^* + a_{-2} a_0^*], \\ \nu &= |a_0 a_2^* + a_{-2} a_0^*| / \sigma, \\ \omega &= (|a_2|^2 - |a_{-2}|^2) / \sigma, \end{aligned}$$

onde a seção de choque é dada por

$$\sigma = |a_2|^2 + |a_0|^2 + |a_{-2}|^2.$$

A transformação de amplitudes de espalhamento do referencial de colisão ao referencial natural é dada por

$$\begin{aligned}
a_2^n &= \sqrt{\frac{3}{8}} a_0^c + i a_1^c - \frac{1}{2} a_2^c \\
a_0^n &= -\frac{1}{2} a_0^c - \sqrt{\frac{3}{2}} a_2^c \\
a_{-2}^n &= \sqrt{\frac{3}{8}} a_0^c - i a_1^c - \frac{1}{2} a_2^c
\end{aligned}$$

$$(a_1^n = a_{-1}^n = 0).$$

Outro conjunto possível de parâmetros foi introduzido por Andersen *et al.* [AGH88],

$$\begin{aligned}
\rho_{00} &= \xi, \\
P_l &= \sqrt{6} \frac{\nu}{3 - 2\xi}, \\
\gamma &= \frac{\zeta}{2} - \frac{\pi}{2}, \\
\langle L_\perp \rangle &= 2\omega,
\end{aligned}$$

onde γ e P_l têm significado semelhante ao do caso 2^1P , ρ_{00} seria a magnitude relativa do estado $m_1 = 0$, e L_\perp o momento angular transferido na colisão.

Os parâmetros de Stokes (ver, *e.g.*, [Blu81]) também constituem uma parametrização alternativa,

$$\begin{aligned}
P_1 &= -\sqrt{6}\nu \frac{\cos\zeta}{3 - 2\xi}, \\
P_2 &= -\sqrt{6}\nu \frac{\sen\zeta}{3 - 2\xi}, \\
P_3 &= -3 \frac{\omega}{3 - 2\xi}, \\
P_4 &= \frac{3 - \sqrt{6}\nu \cos\zeta - 6\xi}{3 - \sqrt{6}\nu \cos\zeta + 2\xi}.
\end{aligned}$$

Há ainda relações adicionais, entre este terceiro conjunto de parâmetros e o segundo conjunto,

$$\begin{aligned}
P_l &= \sqrt{P_1^2 + P_2^2}, \\
|\mathbf{P}| &= \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2}, \\
\gamma &= \frac{1}{2} \arg(P_1 + iP_2).
\end{aligned}$$

Capítulo 3

Aproximação de Born Unitarizada para o Espalhamento Elétron-Hélio

Para implementarmos a aproximação de Born unitarizada (UBA) utilizamos a expressão abaixo [BuE83] para a amplitude de espalhamento, dada como uma expansão em ondas parciais,

$$f = i\sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \times \\ \times C_{m_{s_0} \mu_0 M_S}^{s_0 \frac{1}{2} S} C_{m_{s_1} \mu_1 M_S}^{s_1 \frac{1}{2} S} T_{L l l'}^S, \quad (3.1)$$

onde os elementos da matriz \mathbf{T} ($T_{L l l'}^S$) são obtidos através da relação

$$\mathbf{T} = -\frac{2i\mathbf{R}}{1 - i\mathbf{R}},$$

calculando-se a matriz de reatância \mathbf{R} na aproximação de Born (expressões no Apêndice B).

É efetuada a soma em ondas parciais unitarizadas até um valor máximo para o momento angular orbital total, $L = L_{max}$. Para garantir a convergência, tal soma é completada com a aproximação de Born total,

$$f_{UBA} = \sum_{L=0}^{L_{max}} f_{Born\ unitariz} + \left\{ f_{Born\ tot} - \sum_{L=0}^{L_{max}} f_{Born\ parc} \right\}. \quad (3.2)$$

Expressões para Born total podem ser encontradas no Apêndice A. Observamos também que nossos cálculos incluem efeito de troca (ver Apêndice B).

A matriz de reatância na aproximação de Born, em nosso cálculo, envolveu 11 estados ($1^1S, 2^3S, 2^1S, 2^3P, 2^1P, 3^3S, 3^1S, 3^3P, 3^3D, 3^1D, 3^1P$). Tal escolha foi motivada, por um lado, pelo volume de dados experimentais de scd's e parâmetros de orientação e alinhamento para excitação desses estados. Por outro lado, se quisermos uma descrição mais adequada dos estados do nível 2, devemos incluir os estados do nível 3 a eles acoplados, dentro do esquema unitarizado que estamos adotando. Por exemplo, uma melhor descrição da excitação do estado 2^1P deve envolver, sob a aproximação UBA, o estado 3^1D .

As funções de onda dos estados ligados foram obtidas através do programa MCHF77 [Fis78]; para o estado fundamental, usou-se a aproximação de Hartree-Fock, e para os estados excitados, empregamos a aproximação de Hartree-Fock com orbital de caroço $1s$, congelado. Tais funções foram interpoladas (método de Lagrange) para uma grade quadrática com 1000 pontos, e alcance de 73 unidades atômicas (*a.u.*). Além desse ponto, as funções de onda radiais são menores que 10^{-7} . Testamos a convergência do valor das integrais radiais com o número de pontos da grade numérica variando entre 1000 e 1500. Verificamos que os valores das integrais não se alteravam mais que 1%, e por isto todos os cálculos foram realizados numa grade de 1000 pontos.

O número de ondas parciais unitarizadas ($L_{max} + 1$) foi escolhido de modo a garantir a convergência do processo numérico, e depende da energia (ver tabela 3.1). Para um ângulo de 120° , a $80,0$ eV, a scd para $1^1S \rightarrow 2^1P$ converge até dois algarismos significativos. No caso de ângulos ainda maiores, particularmente os próximos de 180° , a convergência não é tão boa, notando-se leve oscilação da scd; veja a figura 3.4 adiante.

Energia (eV)	29,6	40,1	60,0	80,0
$L_{max} + 1$	11	11	16	21

Tabela 3.1: Número de ondas parciais unitarizadas para cada energia.

A unitarização é aplicada separadamente para cada valor do momento angular orbital total, pois os vetores momentos angulares \mathbf{L} e \mathbf{S} se conservam na colisão (desprezamos a interação spin-órbita).

Para um dado momento angular total, está fixado o número de canais. Isto se determina, de um lado, através da álgebra dos momentos angulares do problema, que em resumo está contida nos coeficientes de Clebsch-Gordan ($C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L}$, $C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L}$ e $C_{m_{s_0} \mu_0 M_S}^{s_0 \frac{1}{2} S}$, $C_{m_{s_1} \mu_1 M_S}^{s_1 \frac{1}{2} S}$) da equação (3.1). De outro lado, há a conservação da paridade, que no nosso caso será sempre $(-1)^l$, já que estudamos apenas transições a partir do estado fundamental.

Assim, o coeficiente $C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L}$ inclui uma regra triangular de acoplamento de momentos angulares. No caso, o momento angular orbital atômico inicial, l_0 , acopla-se com o momento angular inicial do elétron do contínuo, l , resultando no momento angular orbital

L	Estado	Canal	l_0	l
3	1^1S	1	0	3
	2^1S	2	0	3
	2^1P	3	1	2
		4	1	4
	3^1S	5	0	3
	3^1P	6	1	2
		7	1	4
	3^1D	8	2	1
		9	2	3
		10	2	5
	2^3S	11	0	3
	2^3P	12	1	2
		13	1	4
	3^3S	14	0	3
	3^3P	15	1	2
		16	1	4
	3^3D	17	2	1
		18	2	3
		19	2	5

Tabela 3.2: Exemplo da álgebra de momento angular para $L = 3$.

total L . De modo similar, os momentos angulares orbitais finais atômico e do elétron do contínuo, l_1 e l' , se acoplam, resultando no mesmo momento total L , já que ele se conserva. O momento angular total de spin vale $1/2$, no caso aqui tratado, de excitação a partir do estado fundamental.

Mostramos na tabela 3.2 um exemplo para o momento angular total $L = 3$, com valores possíveis dos momentos angulares atômico e do elétron incidente, respectivamente l_0 e l , determinando 19 canais (*i.e.*, \mathbf{R} é uma matriz 19×19).

Observemos que os canais acima referidos serão sempre abertos, pois mesmo a menor energia do elétron incidente empregada nos cálculos, 29,6 eV, é suficiente para excitar qualquer dos estados citados.

Incluimos, no Apêndice C, uma descrição sucinta dos programas, por nós construídos, que executam numericamente o procedimento UBA.

3.1 Seções de choque diferenciais

Apresentamos adiante os resultados obtidos via UBA de scd's para energias entre 30 e 80 eV, no caso de várias transições a partir do estado fundamental. Tais resultados são comparados com FBA e dados experimentais.

No caso do espalhamento elástico $1^1S \rightarrow 1^1S$, figura 3.1, observou-se que as scd's de UBA têm comportamento angular semelhante ao previsto por FBA, mas se aproximam mais dos dados experimentais que FBA (exceto para ângulos próximos de 180°). Neste gráfico é apresentada a scd, em *a.u.*, contra o ângulo de espalhamento, em graus.

Vemos, para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$ (figura 3.2), que o resultado UBA para scd apresenta um mínimo (próximo de 50 graus), consistentemente com os dados experimentais, e de modo bem distinto de FBA, que prevê um caráter monótono decrescente para a scd em função do ângulo de espalhamento.

Para a excitação do estado 2^3S , figura 3.3, notamos que UBA apresenta um mínimo (contrariamente a Born, que prevê um máximo nessa região), no entanto difere dos dados experimentais de uma ordem de grandeza. UBA não consegue prever a estrutura dos dois mínimos.

No caso da transição levando a 2^1P (figura 3.4), a 30 eV, UBA prevê a existência de um mínimo que não é observado experimentalmente. UBA superestima, a ângulos grandes, a scd de uma ordem de grandeza. É bom notar, no entanto, que FBA subestima a scd nessa região. Para energias de 60 e 80 eV, a scd de UBA é mais próxima dos dados experimentais, e especialmente a ângulos grandes, sua previsão é muito melhor que Born.

Já para a excitação do estado 2^3P , UBA não prevê mínimos, como se pode ver na figura 3.5. Sua scd difere de aproximadamente uma ordem de grandeza dos resultados experimentais, para as energias de 29,6 e 40,1 eV. Para energias de 60 e 80 eV, UBA se aproxima mais dos dados experimentais.

No caso da excitação de 3^1S (figura 3.6), a análise é semelhante ao do caso 2^1P ; apenas acrescentamos que para 40,1 eV, UBA prevê uma estrutura com dois mínimos (próximos de 25 e 70 graus), o que em certa medida também é mostrado pelos dados experimentais.

Para a excitação de 3^3S (figura 3.7), vale o que foi dito para 2^3S ; o caso 3^3P (figura 3.9) é semelhante em análise ao que fizemos para 2^3P .

Nos casos de excitação dos estados 3^1P , $3^{1,3}D$ não temos dados experimentais para scd's separando os três níveis (sua separação em energia é muito pequena, 0,014 eV).

Para 3^1P (figura 3.8), a previsão de UBA é qualitativamente semelhante à de 2^1P .

Para a scd de 3^1D (figura 3.10), UBA indica de modo geral um comportamento decrescente, exceto pela formação de um mínimo a 29,6 eV ao redor de 90 graus. Para ângulos grandes (acima de 90 graus) UBA fornece scd's cerca de duas ordens de grandeza maiores que FBA. Nota-se, também, para energias maiores (60, e principalmente 80 eV) um comportamento oscilatório da scd, para ângulos grandes. Isto se deve ao insuficiente número de ondas parciais incluídas, no processo de unitarização, para o termo direto. A análise de convergência foi efetuada sobre seções de choque diferenciais do estado 2^1P ,

que é sabidamente problemático¹. É preciso ressaltar que a inclusão dos estados $3D$ no procedimento unitarizado foi feita tendo em vista o acoplamento destes estados com 2^1P . Se desejarmos um resultado mais consistente para 3^1D , dentro deste contexto UBA, além de considerar um maior número de ondas parciais devemos incluir também os estados $4P$ e $4F$, que são acoplados com $3D$. Evidentemente, temos que truncar o processo em algum ponto.

Para 3^3D , figura 3.11, UBA fornece um mínimo para a scd , em todas as energias, enquanto que FBA prevê a existência de mínimo apenas para a energia de 80 eV.

Entretanto, temos dados experimentais para a soma de scd 's de 3^1P e $3^1,3D$, que são comparados com nossos resultados UBA na figura 3.12. Notamos que a maior contribuição (previsão UBA) vem de 3^1P (exceto a pequenos ângulos, na energia de 29,6 eV). Também, a scd (para a soma) de UBA em geral superestima os dados experimentais, exceto a pequenos ângulos.

Apresentamos também as seções de choque totais de UBA, na seção 4.4.

¹Problemático no seguinte sentido: a inclusão de 40 ou mesmo 60 ondas parciais, no caso da transição $1^1S \rightarrow 2^1P$, ainda não é suficiente para garantir a convergência da soma da série (3.1) para Born total (Apêndice A).

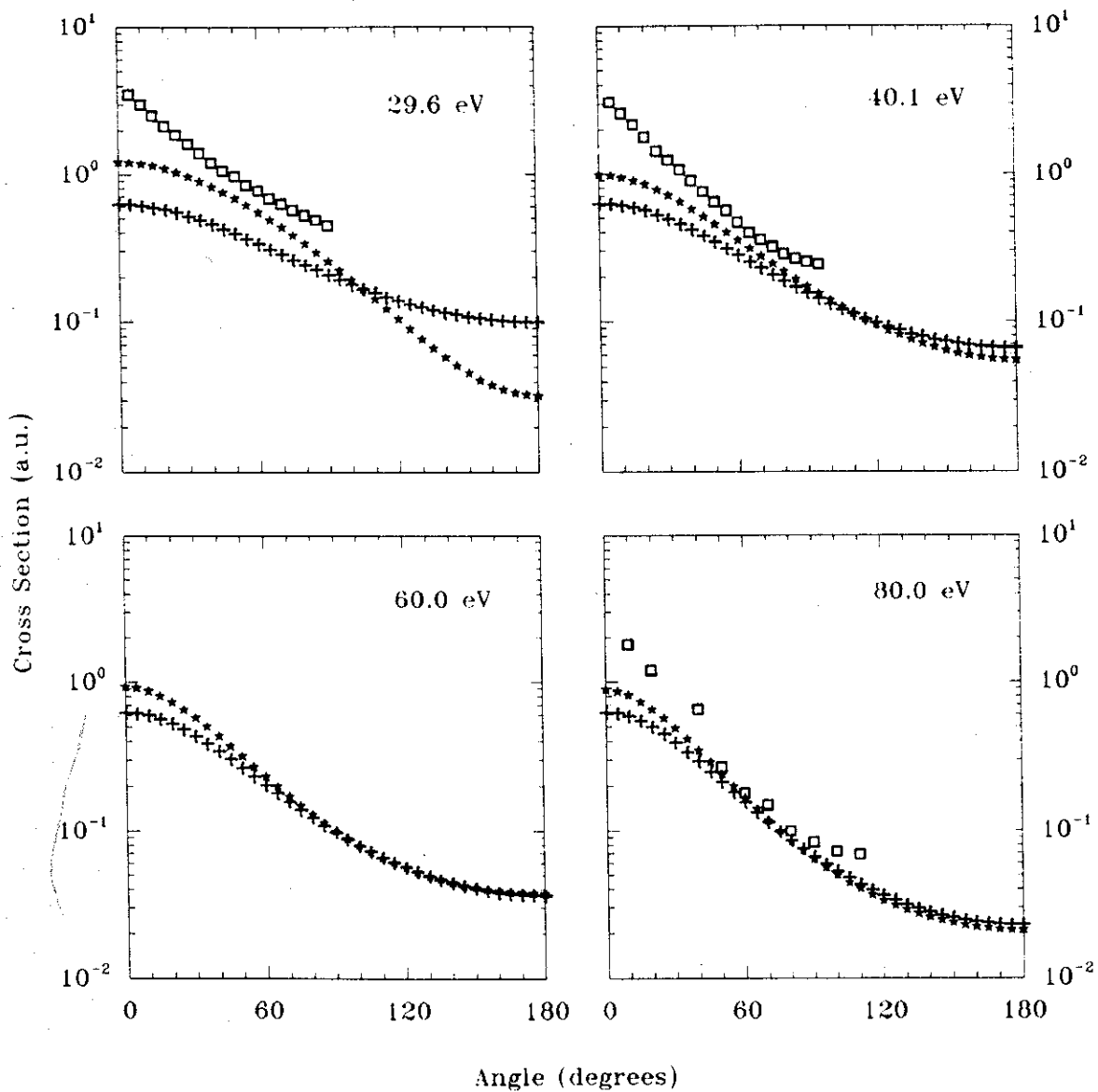


Figura 3.1: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 1^1S$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais (29.6 e 40.1 eV, [BMR90]; 80.0 eV, [YTS76]).

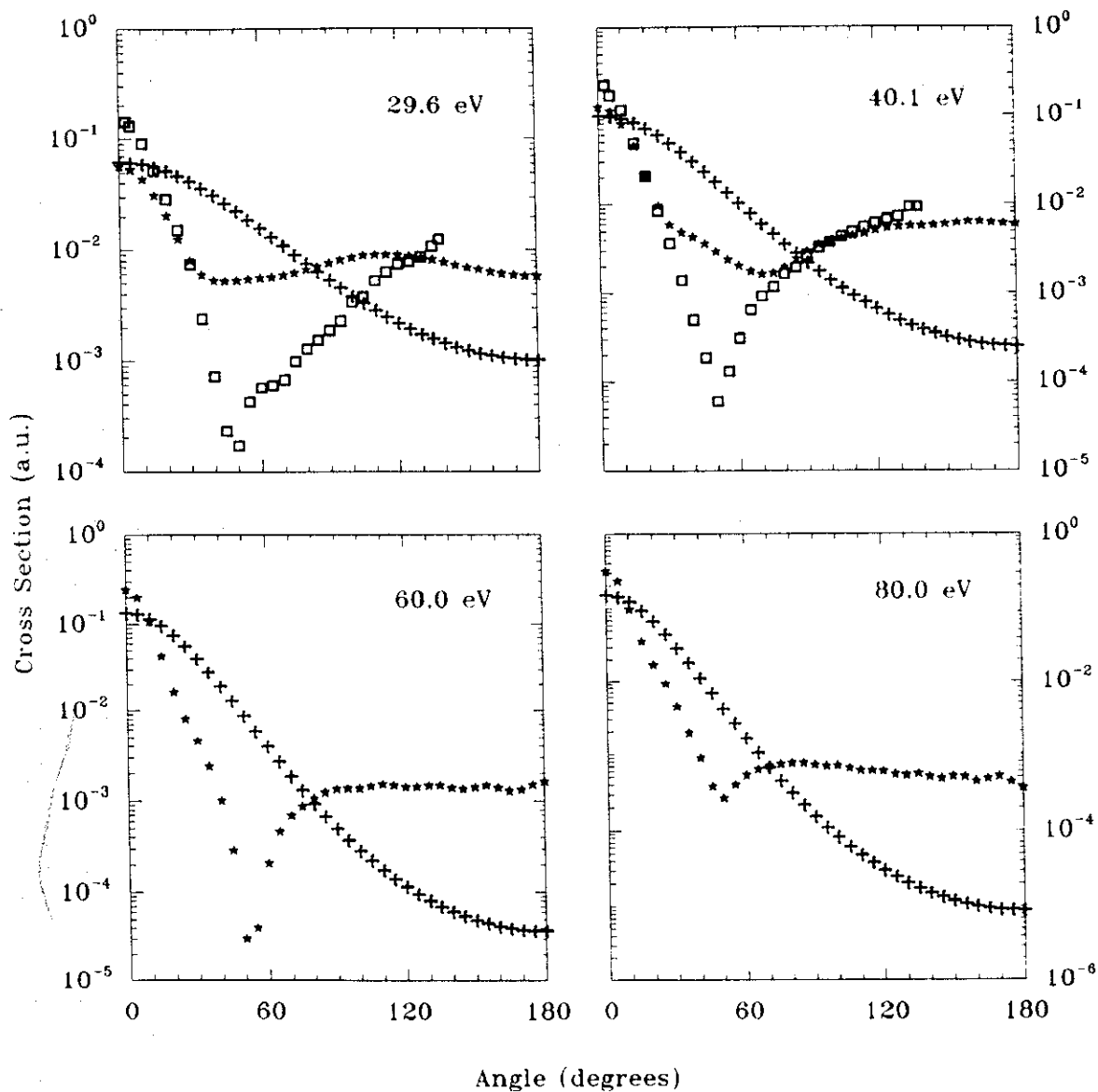


Figura 3.2: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 2^1S$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais [Tra73].

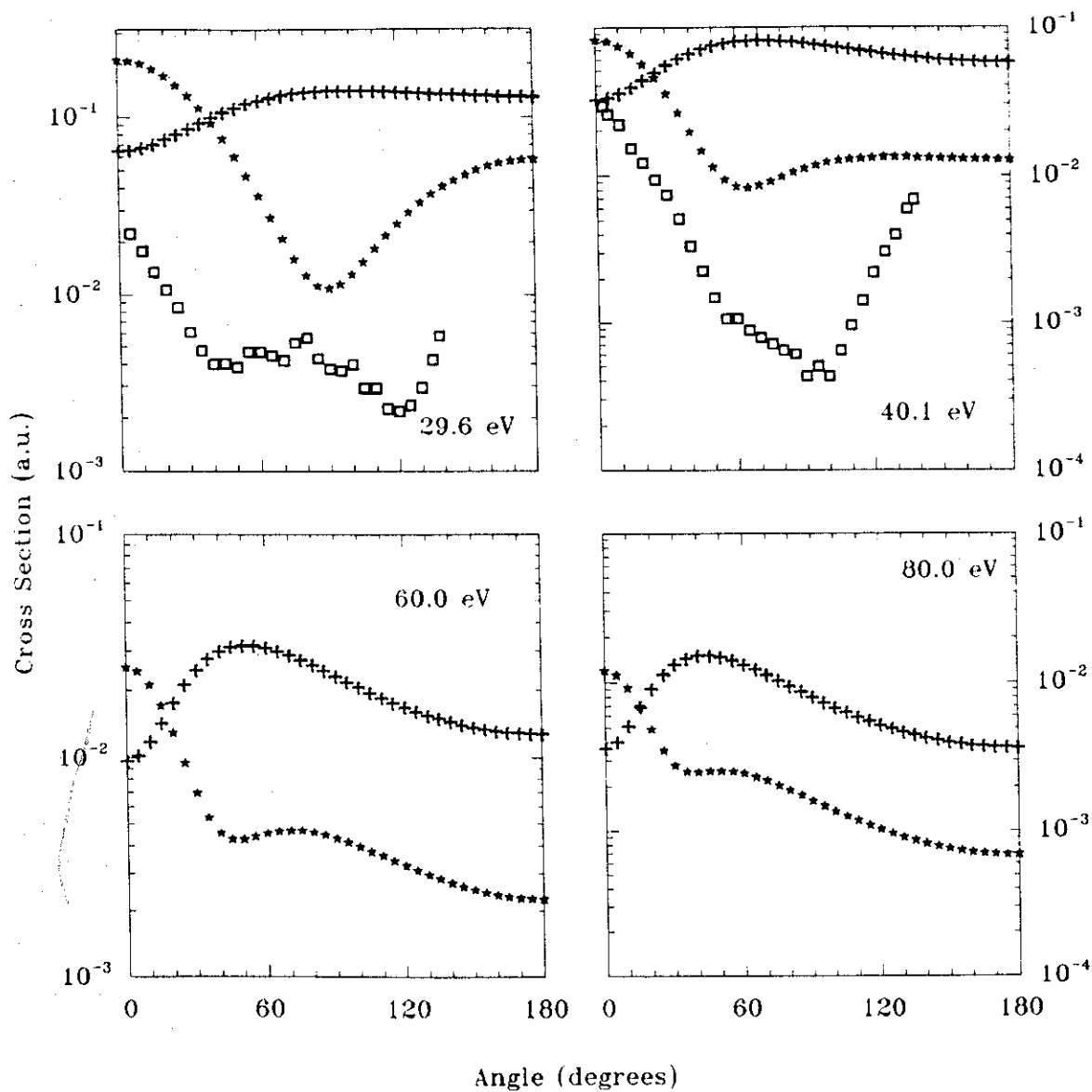


Figura 3.3: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 2^3S$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais [Tra73].

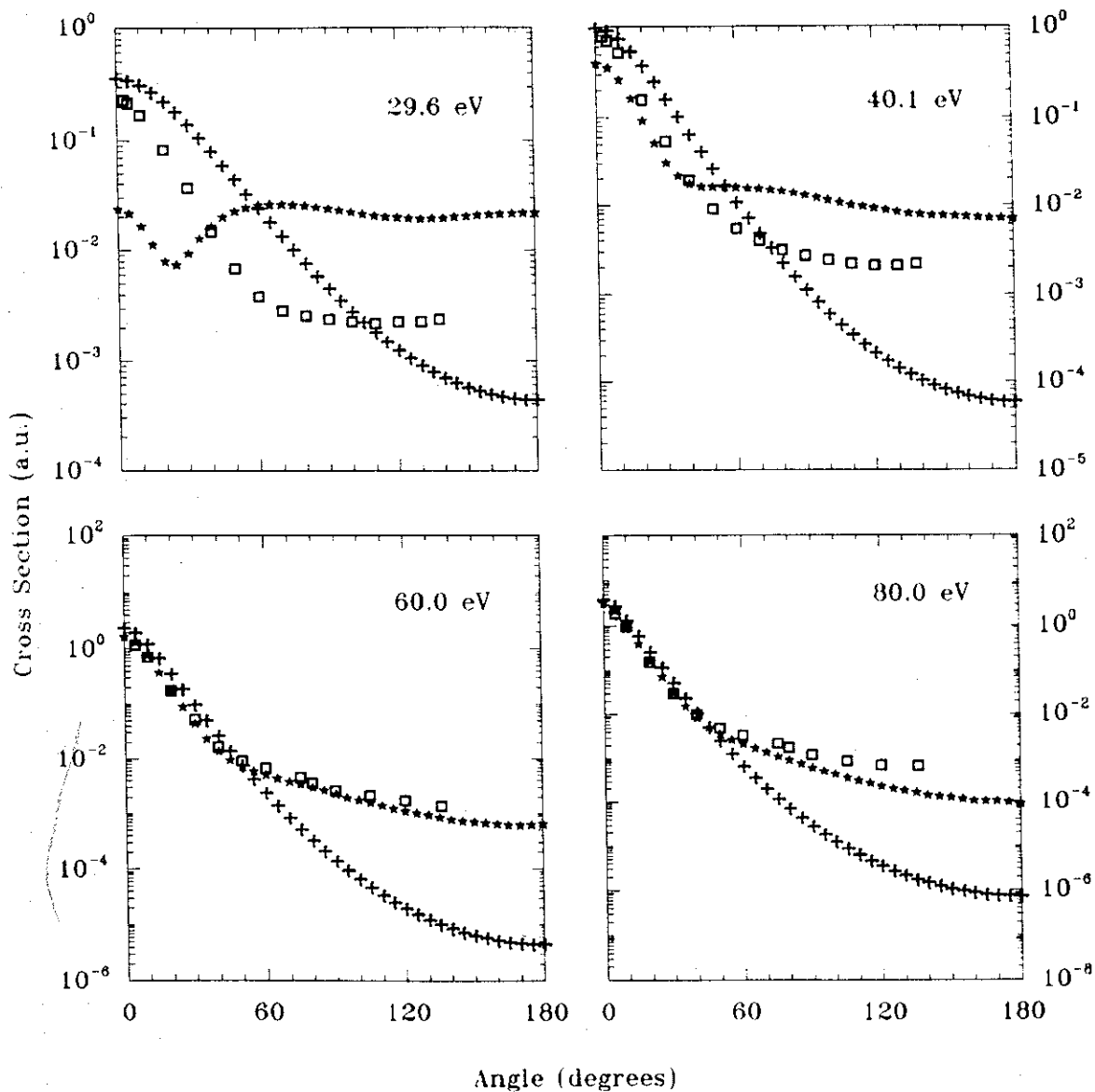


Figura 3.4: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 2^1P$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [TTW73]; 60,0 e 80,0 eV, [ChS75]).

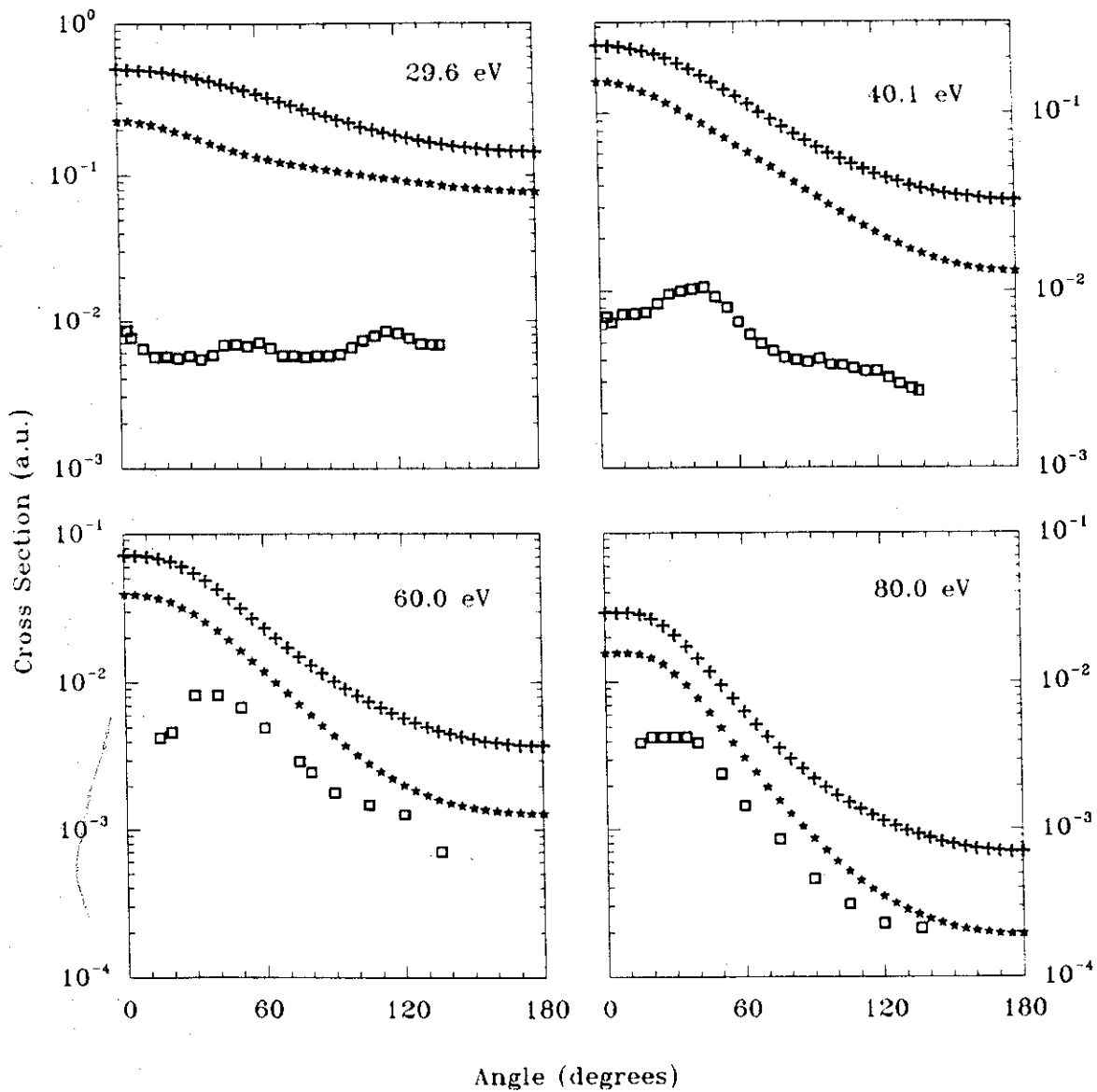


Figura 3.5: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 2^3P$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais (29.6 e 40.1 eV, [Tra73]; 60.0 e 80.0 eV, [ChS75]).

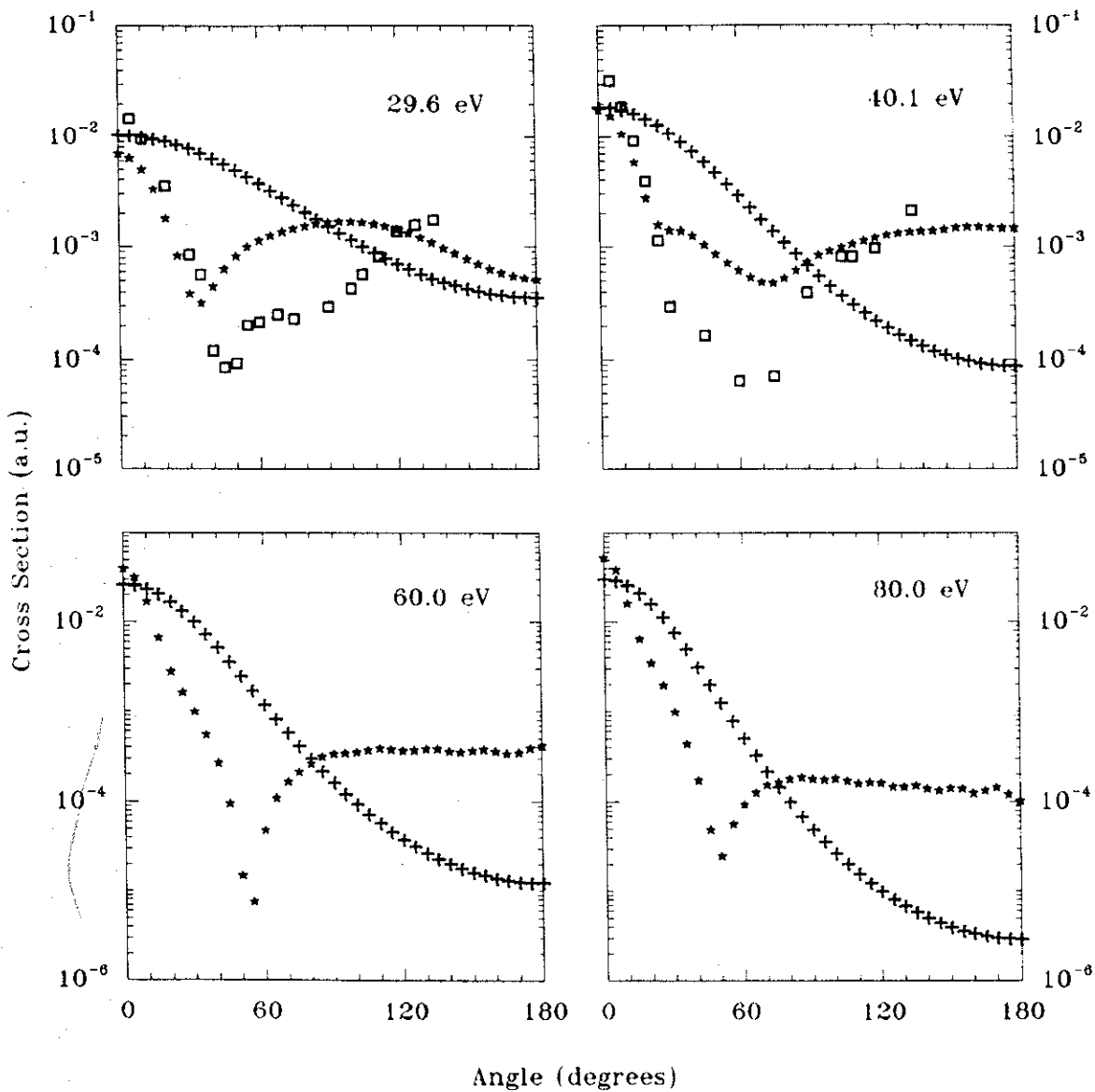


Figura 3.6: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^1S$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais [ChT75].

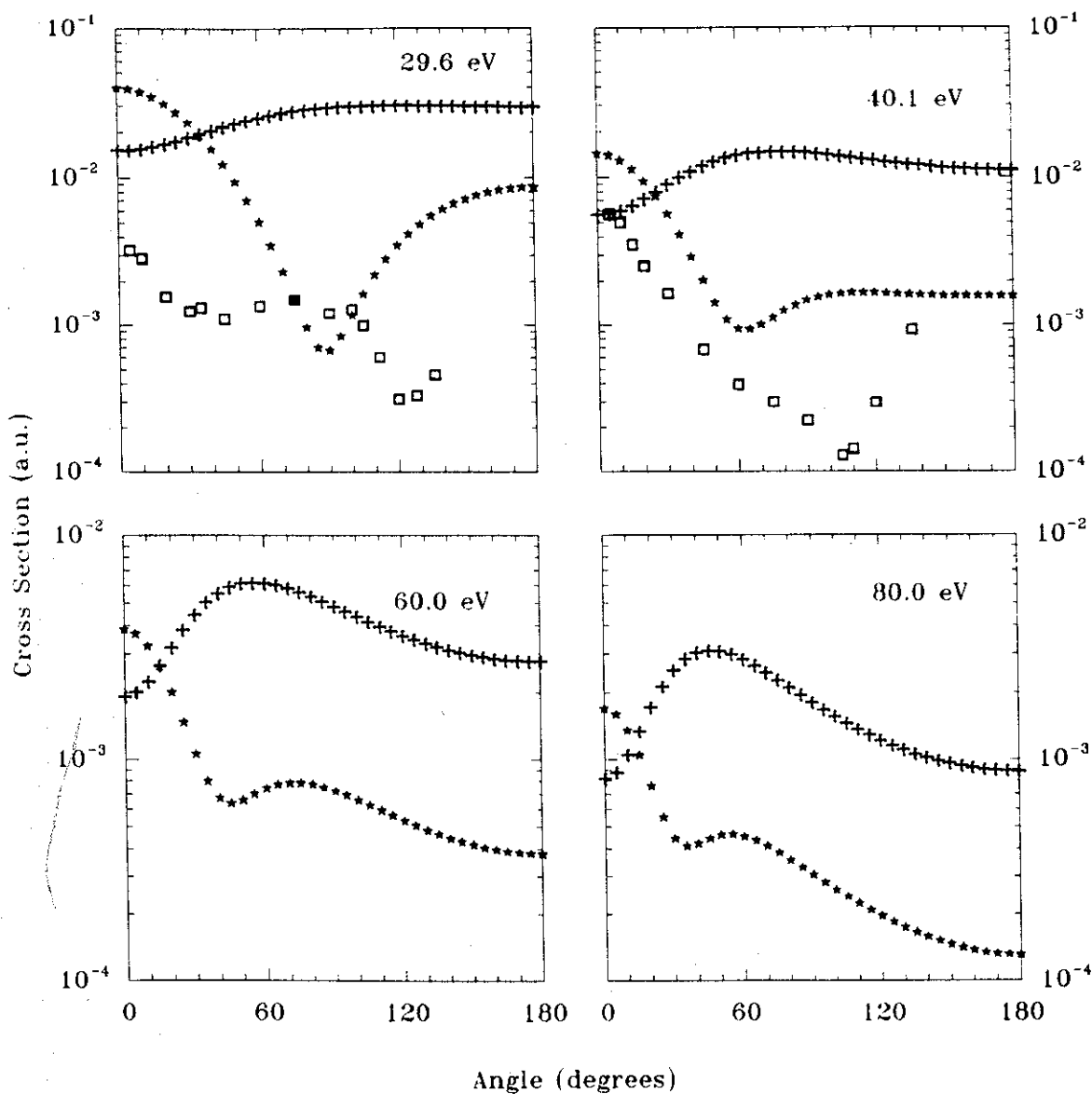


Figura 3.7: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^3S$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; □, dados experimentais [ChT75].

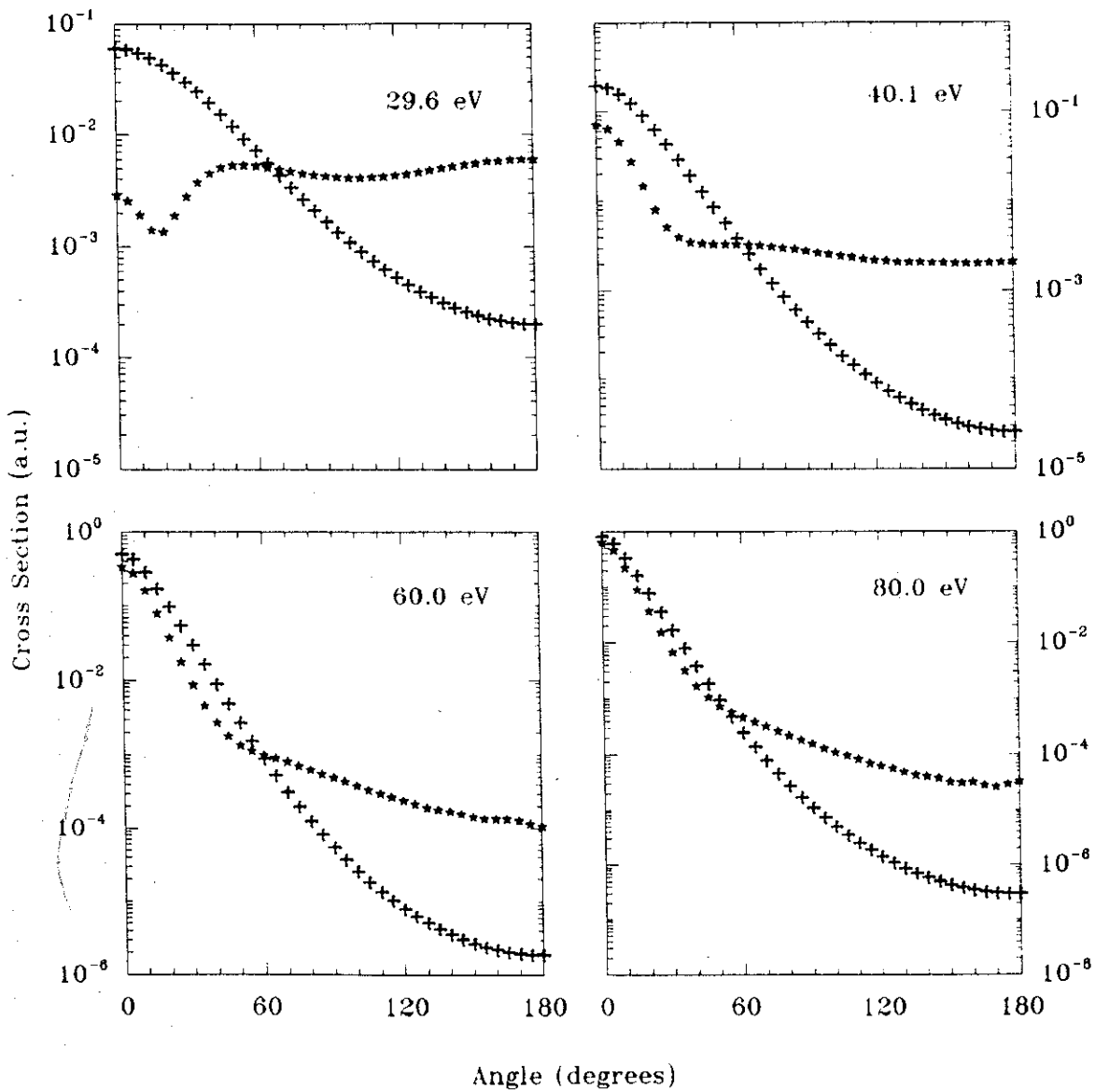


Figura 3.8: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^1P$. Símbolos: +, FBA; *, UBA.

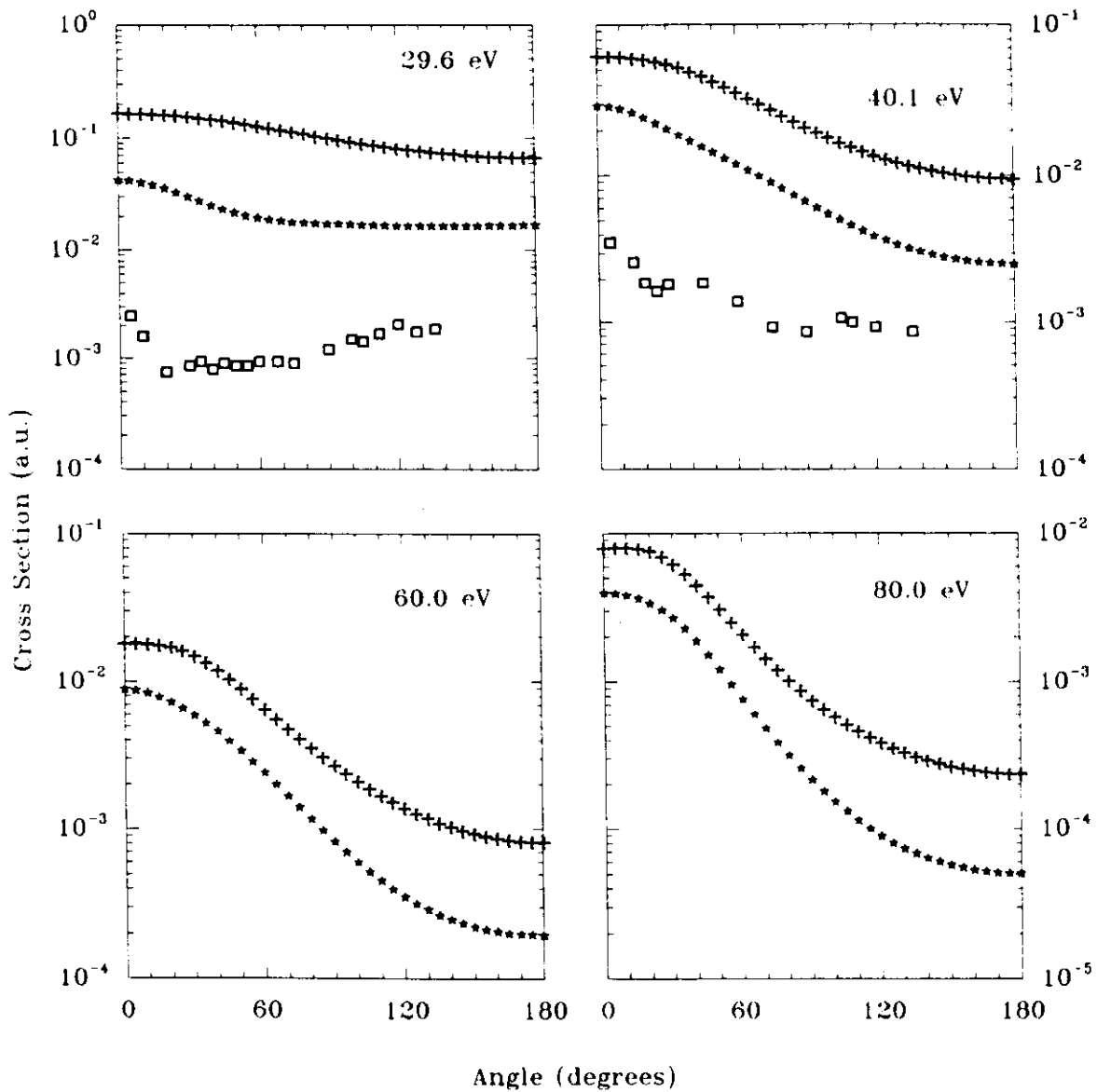


Figura 3.9: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^3P$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; \square , dados experimentais [ChT75].

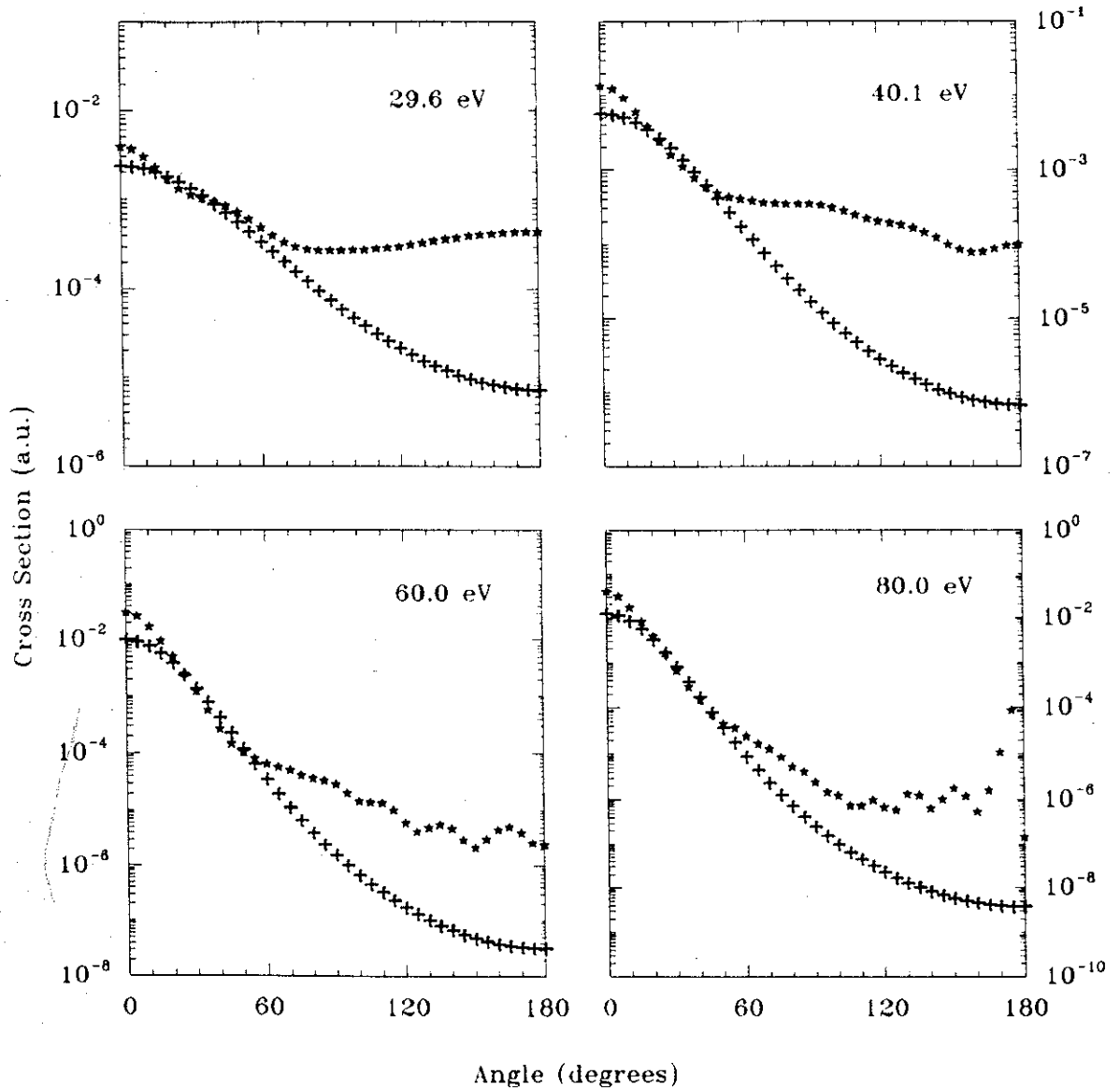


Figura 3.10: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^1D$. Símbolos: +, FBA; *, UBA.

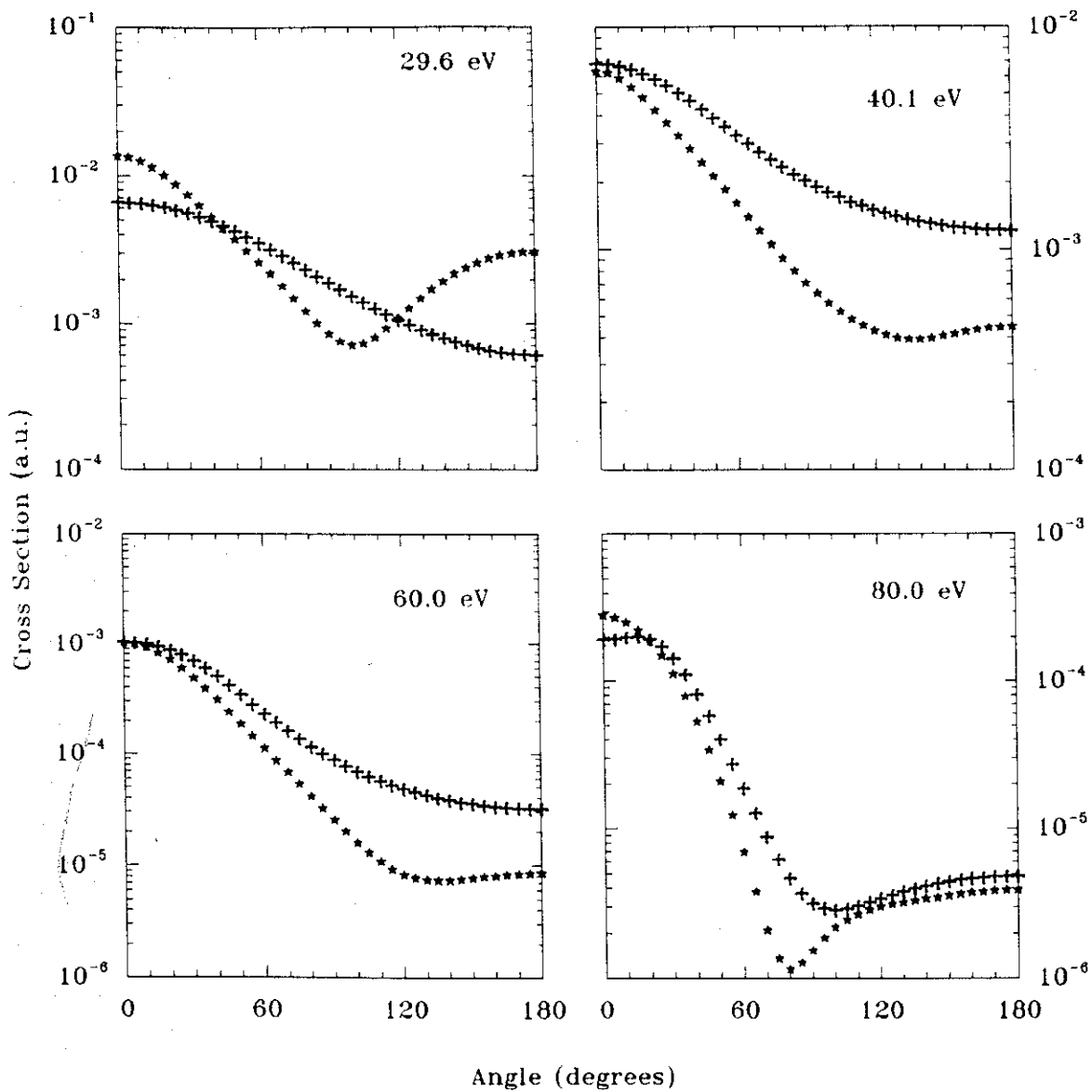


Figura 3.11: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^3D$. Símbolos: +, FBA; *, UBA.

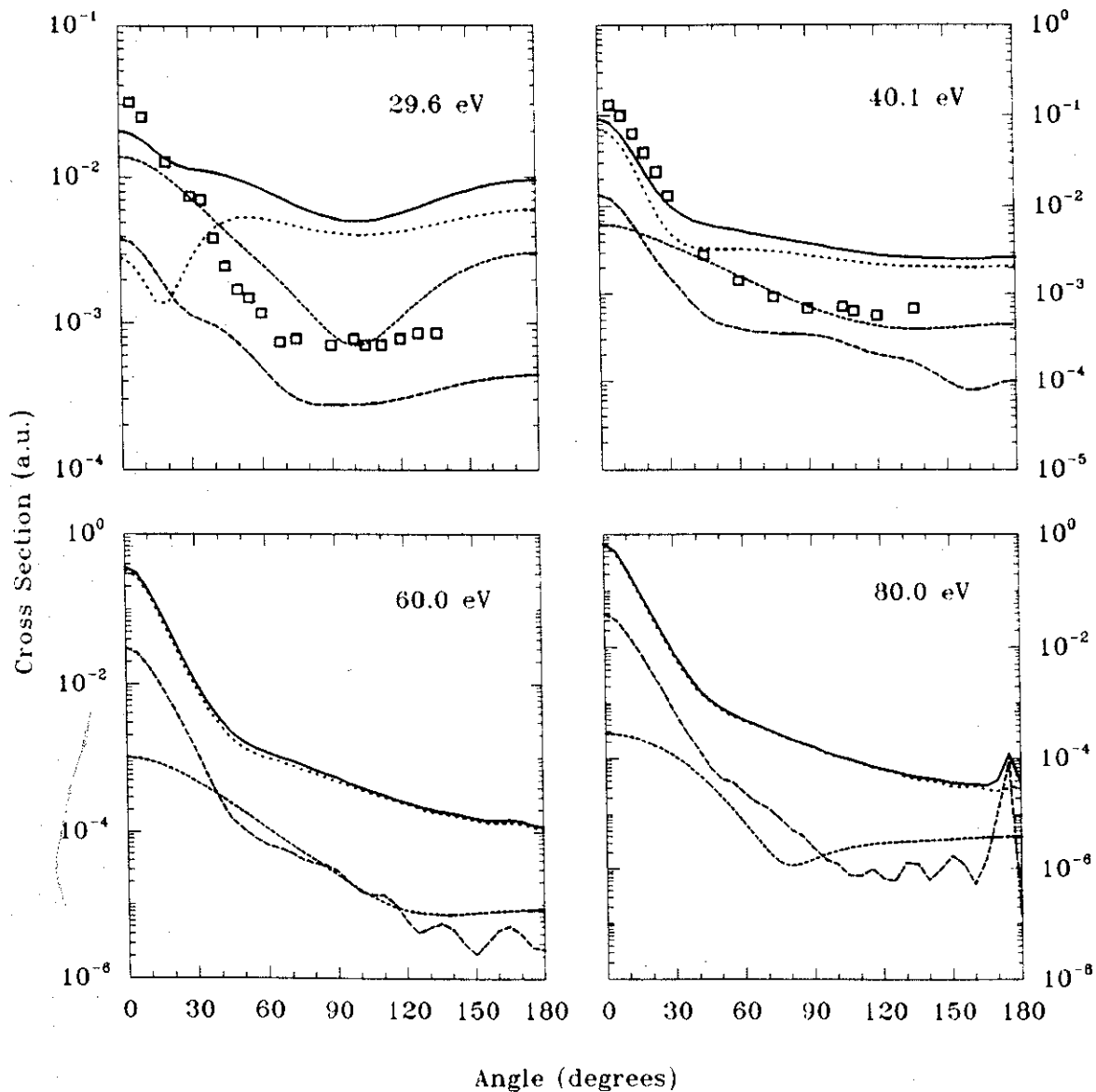


Figura 3.12: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^1P, 3^1D$. Símbolos: linha pontilhada, 3^1P ; linha interrompida, 3^3D ; linha interrompida longa, 3^1D ; linha cheia, soma; \square , dados experimentais [ChT75].

3.2 Parâmetros de orientação e alinhamento

Nesta seção apresentamos nossos resultados UBA para os parâmetros γ e P_3 correspondentes a transições $1^1S \rightarrow 2, 3^1P, 3^3P$, e os parâmetros ρ_{00} , γ , P_1 , L_{\perp} associados à transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Esses resultados são comparados com dados experimentais e com a aproximação de Born incluindo *exchange* (que denotaremos por Born-x).

No caso da excitação de 2^1P , vemos na figura² 3.13 que o comportamento angular previsto por UBA para o parâmetro γ é semelhante ao de Born-x, entretanto o valor do ângulo de espalhamento para o qual ocorre um salto de 180 graus em γ é menor para UBA. Para a energia de 80 eV, UBA deixa de prever esse salto, o que parece estar de acordo com os dados experimentais. Já o valor previsto por Born-x para o parâmetro P_3 (figura 3.14) é zero para todo o intervalo angular. UBA prevê nesse caso (exceto para 29,6 eV) um mínimo ao redor dos 40 graus, o que está razoavelmente de acordo com os resultados experimentais, mas não prevê o máximo existente na região de ângulos grandes (o que provavelmente se deva à inadequação da aproximação de Born nessa região, e também acontece na energia mais baixa 29,6 eV).

Para a excitação de 3^1P , figura 3.15, UBA e Born-x prevêem novamente comportamentos semelhantes para γ , com o ponto de descontinuidade de γ menor para UBA. Entretanto, os dados experimentais indicam que não deve haver tal descontinuidade. É bom frizar que os dados experimentais correspondem às energias de 50 e 80 eV. Na mesma figura, vale a mesma análise para P_3 feita no caso de 2^1P .

Para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$, as previsões de UBA para γ e P_3 (figura 3.16) não estão em desacordo com os dados experimentais (que são poucos, e possuem barras de erro bastante grandes).

Quanto aos parâmetros associados à excitação de 3^1D , existem poucos dados experimentais disponíveis. Para ρ_{00} , energia 29,6 eV, eles indicam um mínimo próximo dos 60° (figura 3.17), enquanto que UBA prevê dois mínimos, a 35° e a 90°. Nota-se, nas situações de 60,0 e 80,0 eV, o mesmo efeito discutido para a scd de $1^1S \rightarrow 3^1D$: acima de 90°, temos problemas de convergência, e os resultados para ρ_{00} , assim como para γ , P_1 e L_{\perp} , não são confiáveis nessa região.

Para o parâmetro γ dessa transição (figura 3.18), a previsão de UBA parece estar consistente com os dados experimentais (40,0 eV: quadrados, [MWW91]; quadrados cheios, [MWW91] com redutor; triângulos cheios invertidos, [BDV87]; 60,0 eV: quadrados, [BDV87]; quadrados cheios, [BVH88]).

Apenas para L_{\perp} (figura 3.20), energia 40,1 eV, notamos uma divergência entre a previsão de UBA a ângulos pequenos (indicando valores negativos e decrescentes) e os dados experimentais (valores positivos e crescentes).

Antes de concluir a apresentação dos resultados UBA, é preciso fazer uma observação.

²As referências experimentais marcadas com asterisco, nas figuras de parâmetros, trazem dados dos parâmetros λ e $|\chi|$; Andersen *et al.* [AGH88] obtiveram, a partir desses dados, os parâmetros γ e L_{\perp} ($= -P_3$).

O modelo UBA que apresentamos foi confrontado, nos gráficos de s_{cd} 's exibidos, com a primeira aproximação de Born. No entanto, FBA não inclui efeitos de troca, e UBA sim. Portanto, UBA procura corrigir FBA de duas formas, introduzindo a antissimetriação, por um lado, e de outro implementando a unitarização. Vamos tentar separar, para alguns exemplos típicos, esses dois efeitos distintos.

Na figura 3.21, é apresentada a s_{cd} de FBA (Born total, que não inclui troca) para a transição levando a 2^1S , que deve ser comparada com o cálculo unitarizado incluindo apenas o termo direto (ao qual nos referimos como UBA-d). Na mesma figura é incluída a s_{cd} de Born-x, que deve ser confrontada com o resultado UBA (termos direto e troca). Vemos que a inclusão da antissimetriação (Born-x) é suficiente para criar o mínimo acentuado ao redor dos 60° . Por outro lado, mesmo sendo monótona decrescente a s_{cd} de FBA, sua contrapartida unitarizada (UBA-d) apresenta um mínimo, para 29,6 e 40,1 eV.

De modo análogo, a figura 3.22 mostra as s_{cd} 's para a excitação de 2^1P . A tendência geral da unitarização é de, nos ângulos menores, não produzir grandes alterações na s_{cd} , e nos ângulos maiores, aumentar a seção de choque. Sabemos que essa é a tendência correta, pois FBA subestima a s_{cd} para ângulos grandes, às vezes de várias ordens de grandeza. O caso de 29,6 eV é um tanto distinto; o mínimo que se observa em UBA (próximo de 25°) deve ter sua origem não no procedimento de unitarização, mas no próprio efeito de troca, já que a s_{cd} de Born-x apresenta um mínimo (55°).

Na figura 3.23 mostramos os parâmetros γ e P_3 associados à excitação de 2^1P , energia total 40,1 eV, segundo as previsões de FBA e UBA. Note que FBA não consegue mostrar a mudança de sinal no parâmetro γ , ao redor dos 40° . Lembre-se que a inclusão da antissimetriação (gráfico sob a aproximação Born-x, na figura 3.13) produz tal descontinuidade. Por outro lado, nem FBA (figura 3.23) nem a inclusão de efeitos de troca (figura 3.14) prevêem valores não nulos para o parâmetro P_3 , o que a unitarização acaba fazendo, como já foi comentado.

Concluimos que a unitarização de fato melhora os resultados da aproximação de Born. Todavia, como Born fornece resultados bastante insatisfatórios, principalmente para ângulos grandes, ainda que o processo de unitarização tente corrigí-los na direção correta, não se obtém resultados razoáveis em todos os casos.

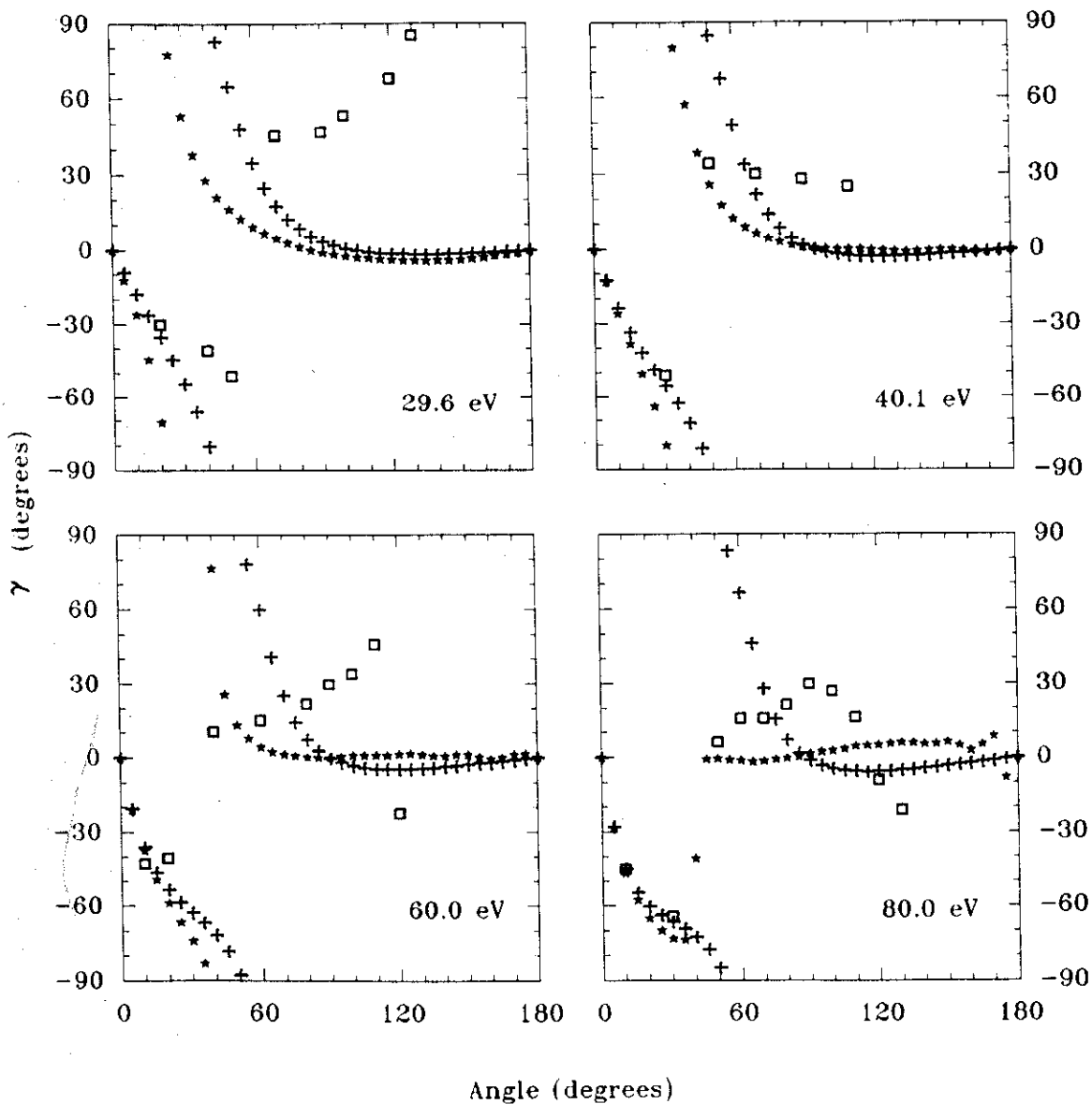


Figura 3.13: Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: +, Born-x (inclui troca); *, UBA; □, dados experimentais (29,6 eV, [MHC80]*; 40,0 eV, [SGo80]*; 60,0 eV, [SPE80]*; 81,6 eV, [HCW79]*).

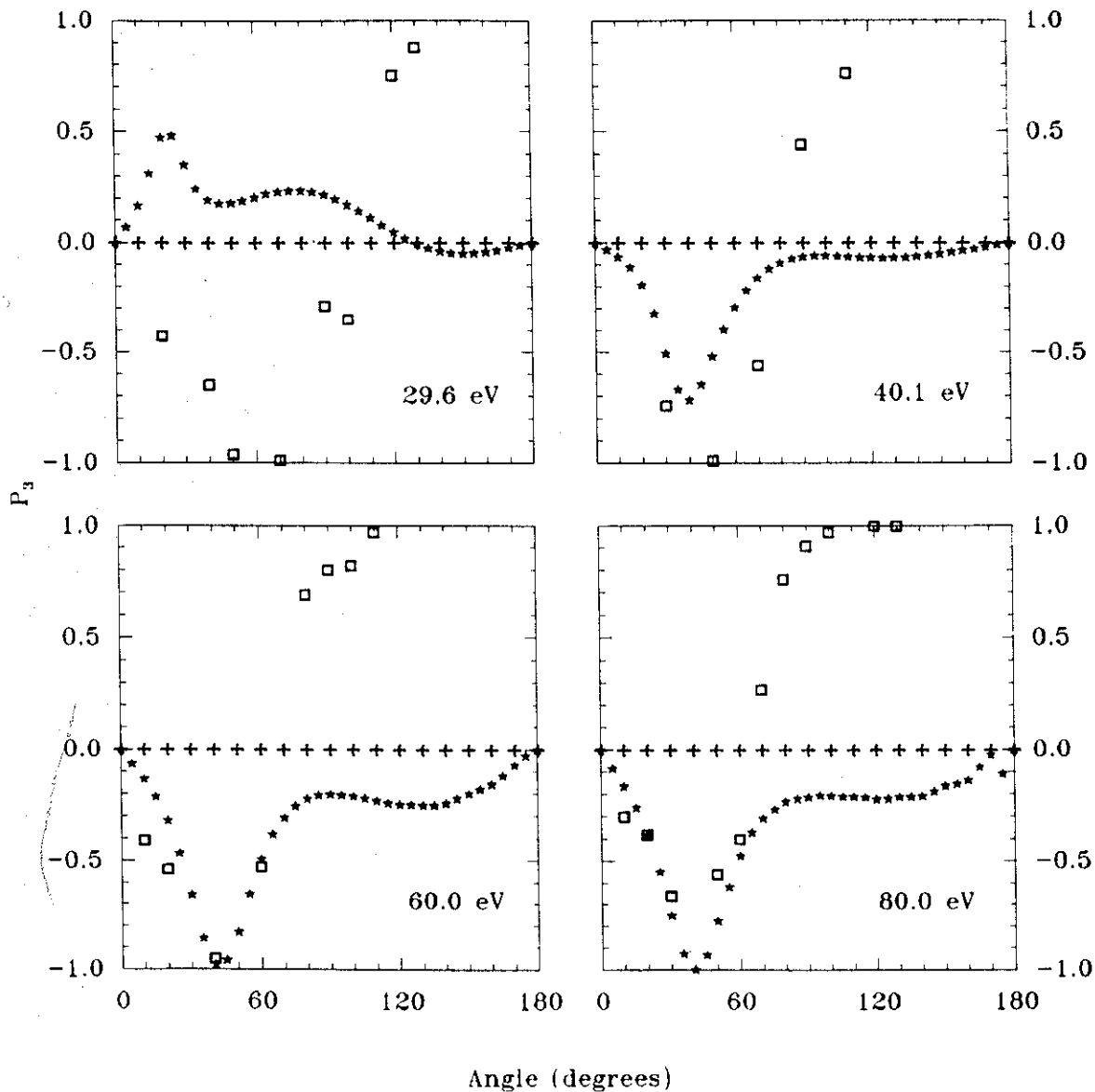


Figura 3.14: Parâmetro P_3 para a transição $1^1S - 2^1P$. Símbolos: +, Born-x (inclui troca); *, UBA; □, dados experimentais (29,6 eV, [MHC80]*; 40,0 eV, [SGo80]*; 60,0 eV, [SPE80]*; 81,6 eV, [HCW79]*).

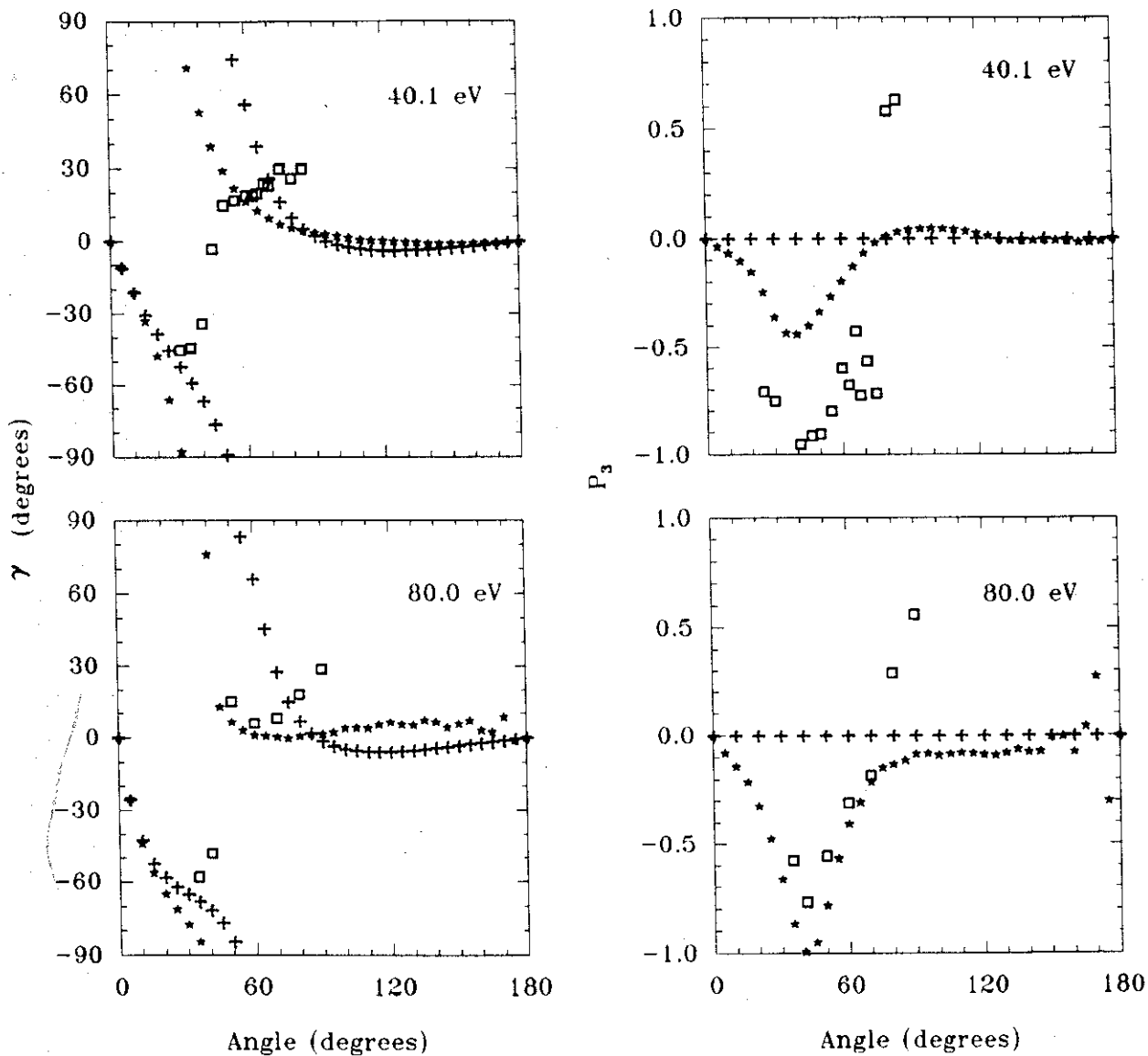


Figura 3.15: Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$. Símbolos: +, Born-x (inclui troca); *, UBA; \square , dados experimentais (50,0 eV, [BMV87]*; 80,0 eV, [KBI86]*).

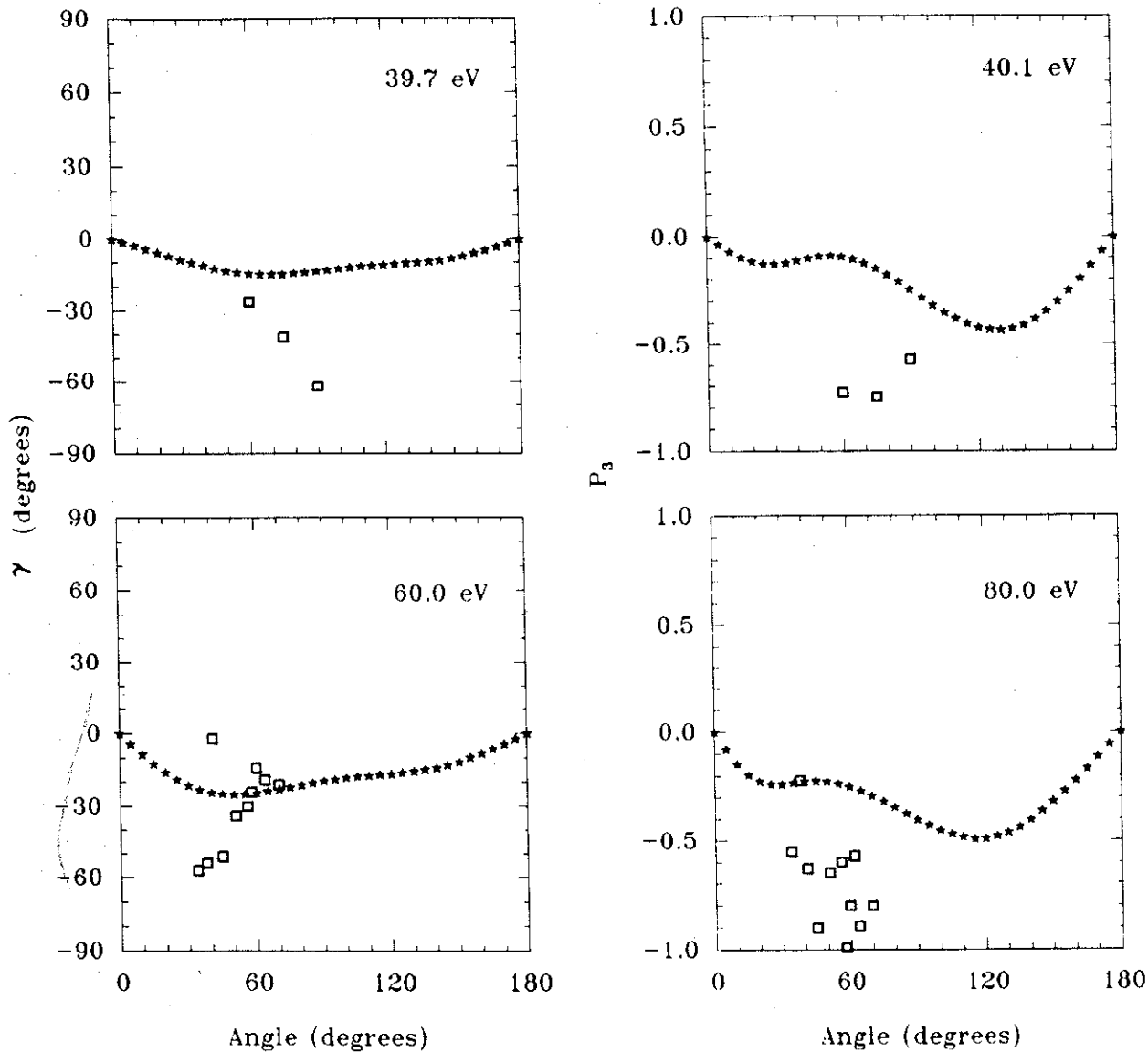


Figura 3.16: Parâmetros γ e P_3 para a transição: $1^1S - 3^3P$. Símbolos: \star , UBA; \square , dados experimentais (39,7 eV, [WHH87] \star ; 60,0 eV, [SBE85] \star).

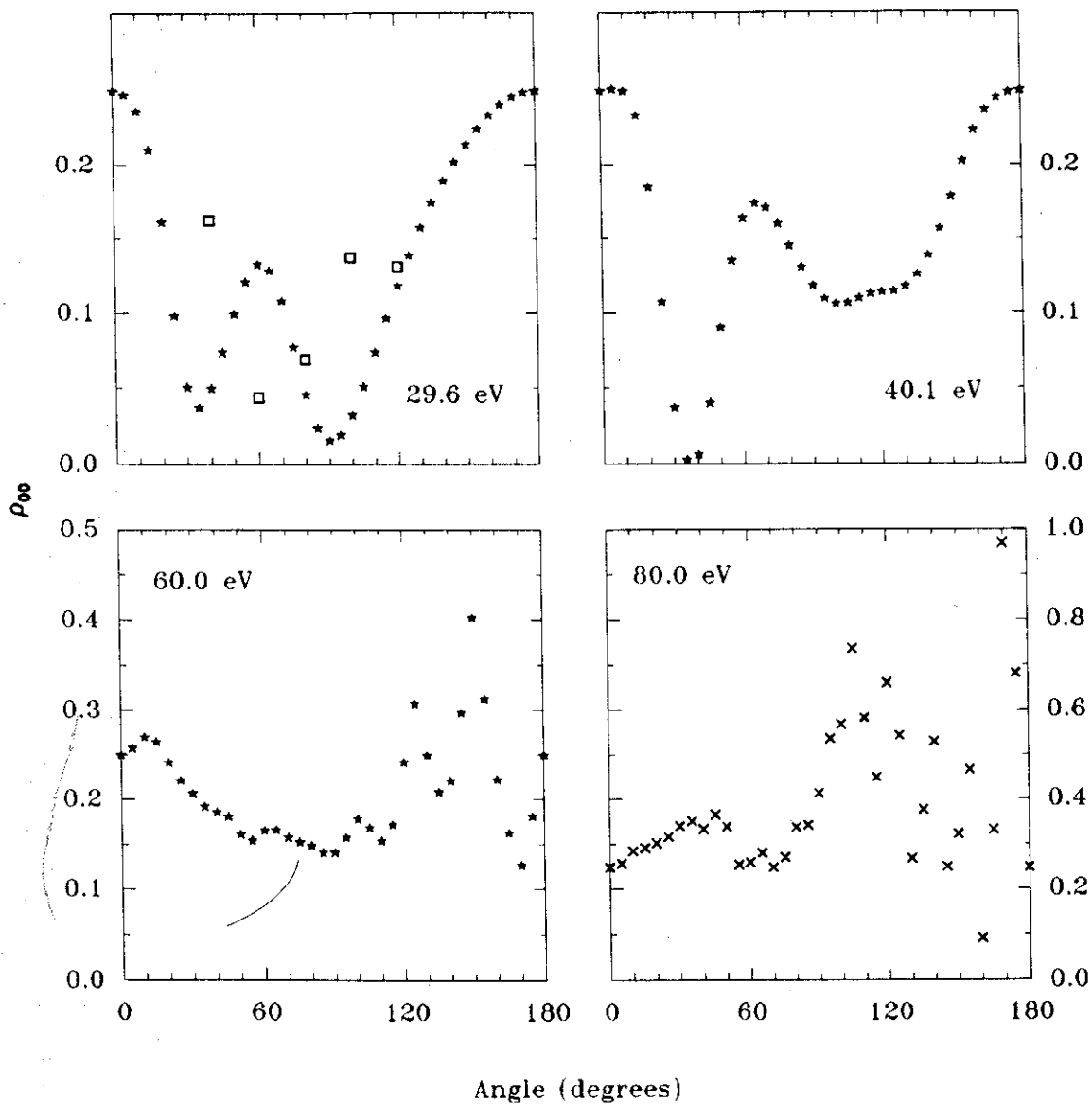


Figura 3.17: Parâmetro ρ_{00} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: ★, UBA; □, dados experimentais (29,6 eV, [MDC91]).

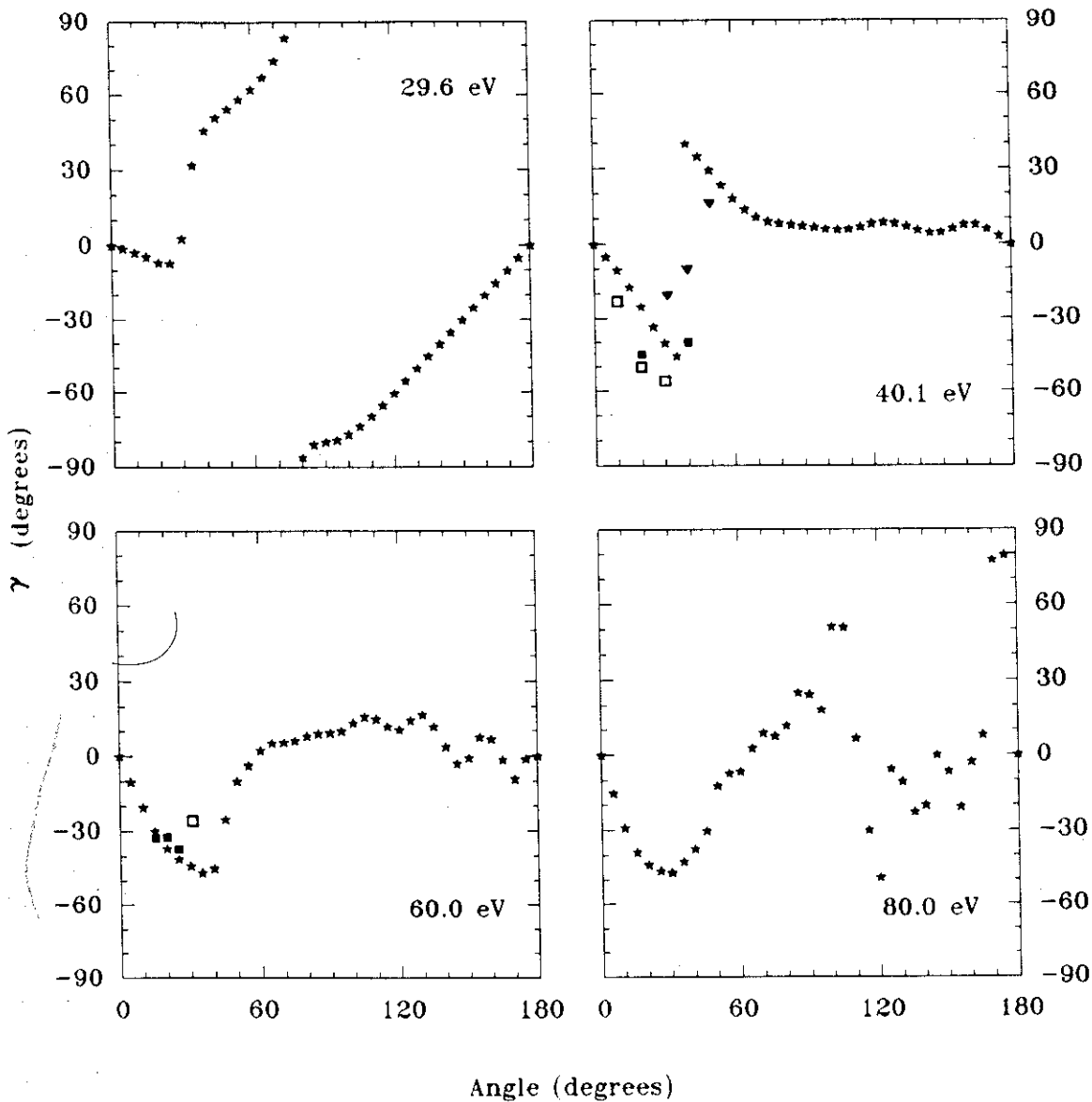


Figura 3.18: Parâmetro γ para a transição $1^1S - 3^1D$. Símbolos: *, UBA; \square , dados experimentais (40,0 eV, [MWW91,BDV87]; 60,0 eV, [BDV87,BVH88]).

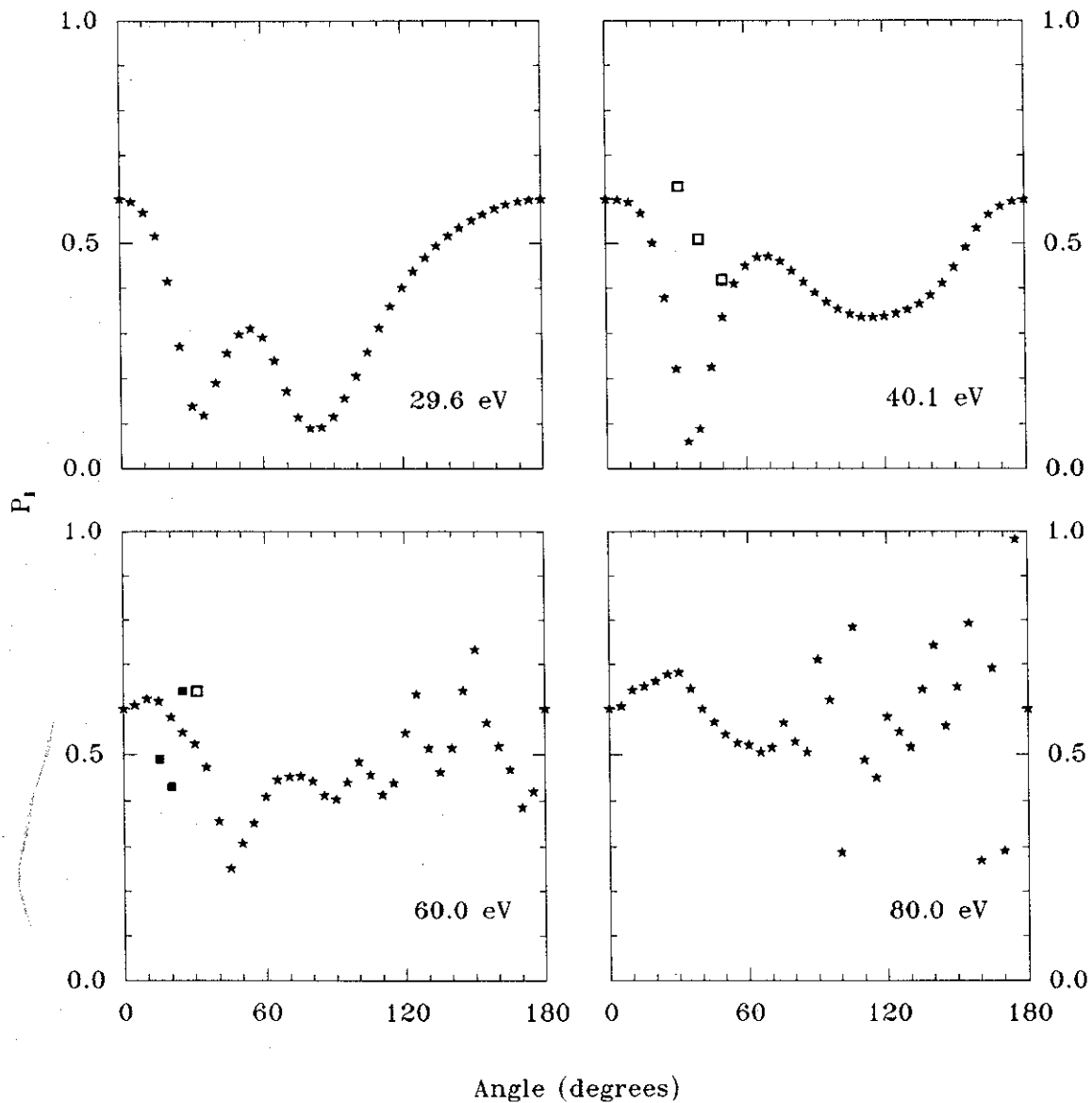


Figura 3.19: Parâmetro P_l para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: \star , UBA; \square , dados experimentais (40,0 eV, [BDV87]; 60,0 eV, [BDV87,BVH88]).

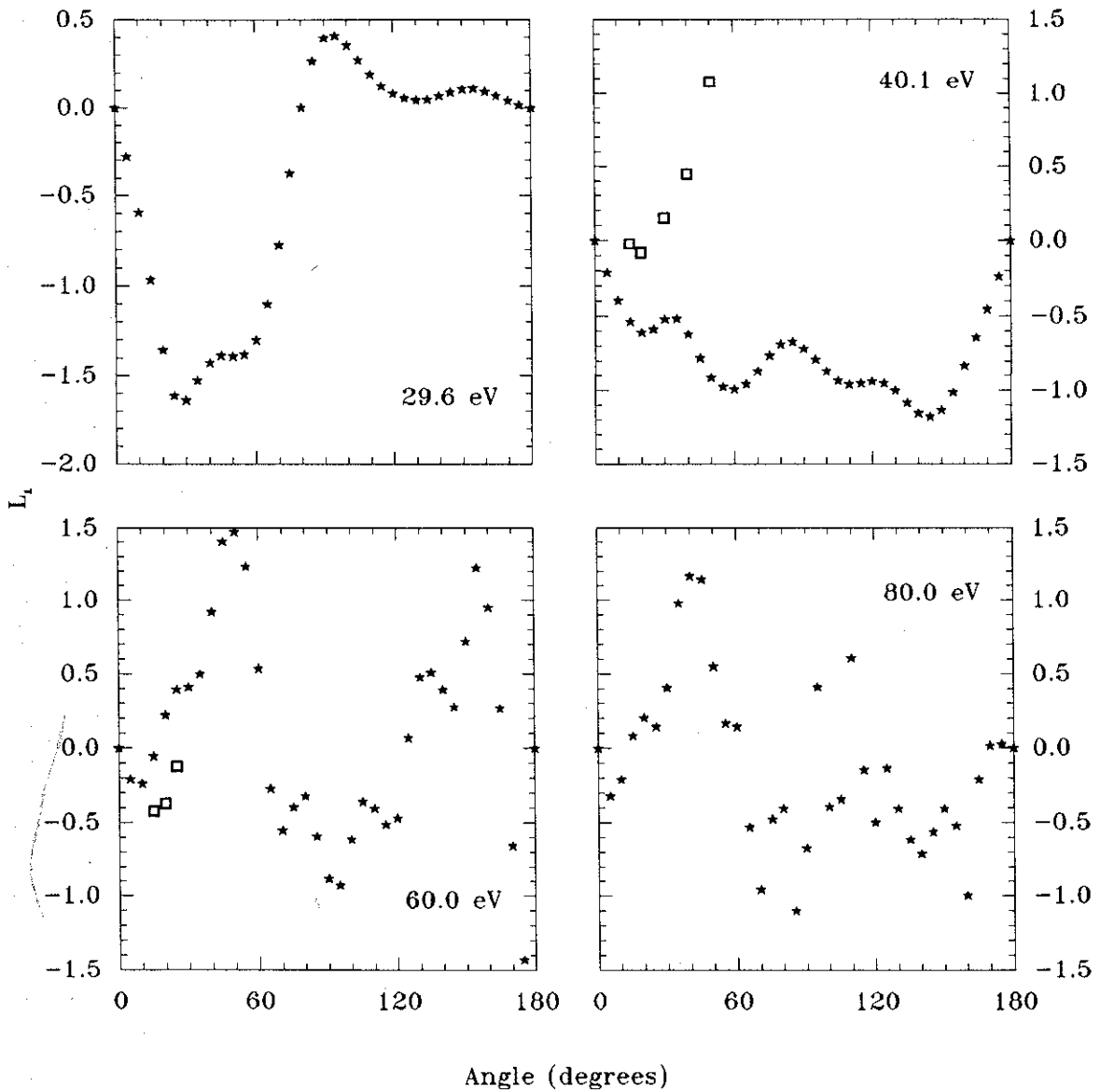


Figura 3.20: Parâmetro L_{\perp} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: \star , UBA; \square , dados experimentais (45,0 eV, [BVH91]; 60,0 eV, [BVH91]).

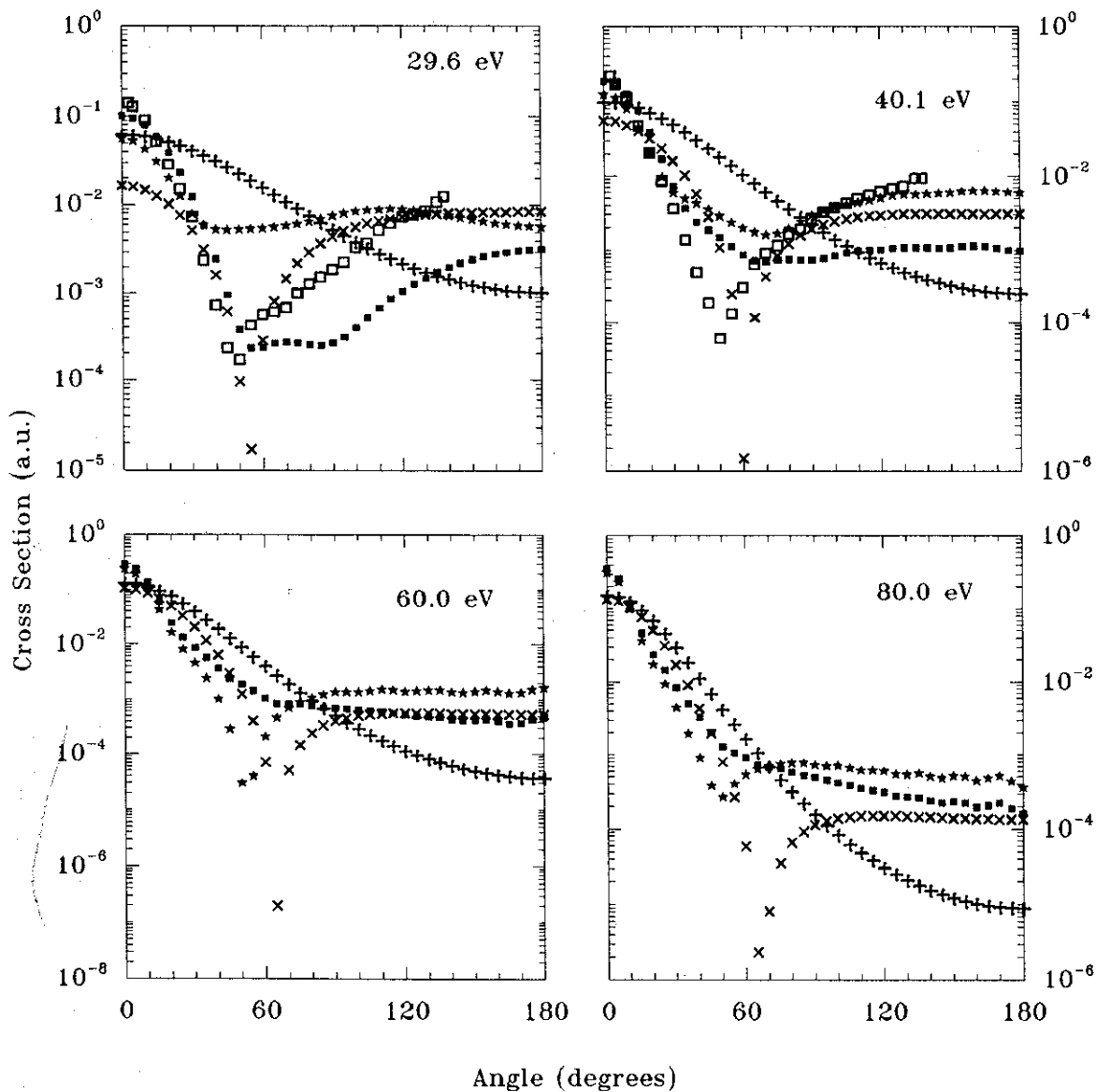


Figura 3.21: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$. Símbolos: +, FBA; x, Born-x; ■, UBA-d; *, UBA; □, dados experimentais [Tra73].

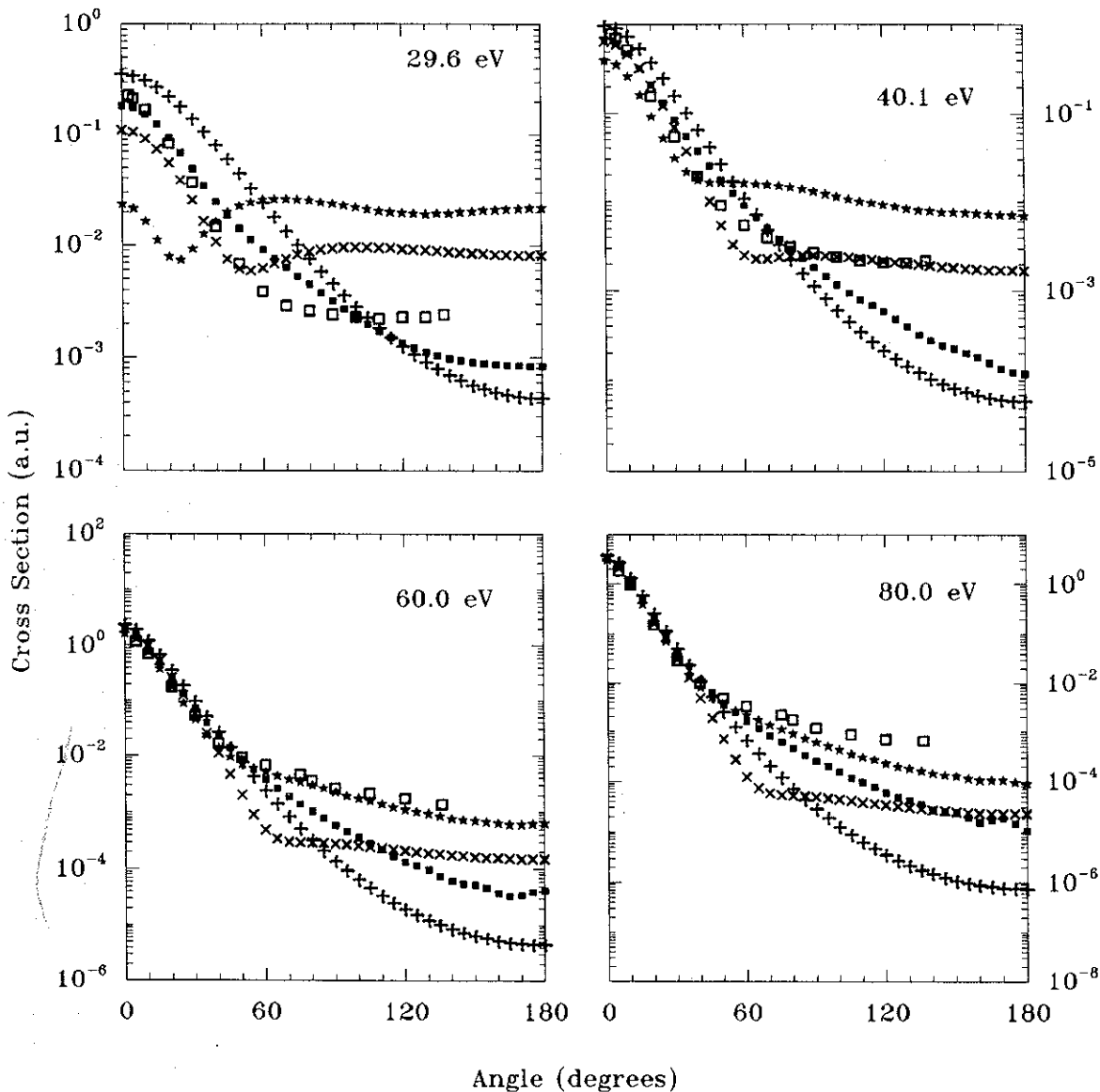


Figura 3.22: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: +, FBA; ×, Born-x; ■, UBA-d; ★, UBA; □, dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [TTW73]; 60,0 e 80,0 eV, [ChS75]).

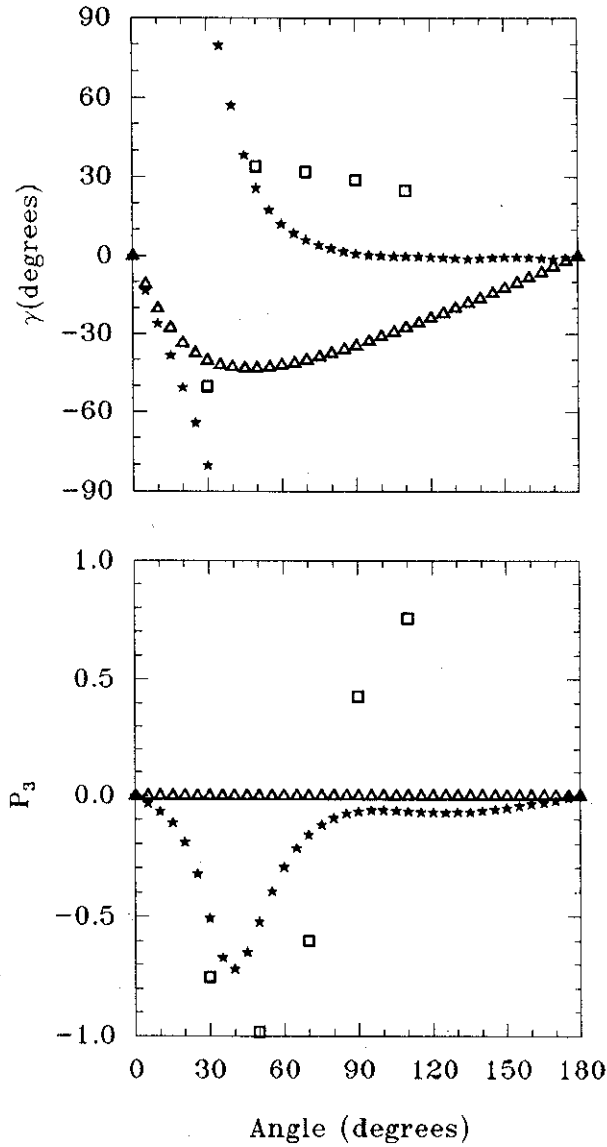


Figura 3.23: Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: \blacktriangle , FBA; \star , UBA; \square , dados experimentais (40,0 eV, [SGo80]*).

3.3 Unitarização de Percival

As limitações dos resultados apresentados nas seções anteriores, obtidos sob a aproximação de Born unitarizada, sugerem duas linhas distintas para a continuidade da análise das aproximações unitarizadas.

De um lado, as referidas limitações podem estar ligadas à aproximação sobre a qual a unitarização é efetuada, no caso a aproximação de Born.

Por outro lado, podemos questionar se não há melhor forma de desenvolver um procedimento de unitarização. Uma forma alternativa de produzir o acoplamento forte de canais foi proposta por Percival [Per60].

Em princípio, não é óbvio que possa existir outra forma de relacionar as matrizes \mathbf{R} e \mathbf{T} além da unitarização de Seaton. A existência de uma forma distinta despertou nossa curiosidade no sentido de avaliar suas previsões, confrontando-as com as derivadas da unitarização de Seaton. Além disso, a proposta de Percival parece não ter sido muito explorada. Uma comparação entre as duas formas de unitarização já foi realizada, por Seaton [Sea61], através de um cálculo analítico, no caso do espalhamento de elétrons pelo átomo de hidrogênio.

A matriz \mathbf{T} é calculada, segundo a proposta de Percival, via

$$\mathbf{T} = \mathbf{1} - e^{2i\mathbf{R}} \quad (3.3)$$

onde $e^{2i\mathbf{R}}$ pode ser definida pela soma da série de potências,

$$e^{2i\mathbf{R}} = \mathbf{1} + \frac{2i\mathbf{R}}{1!} + \frac{(2i\mathbf{R})^2}{2!} + \frac{(2i\mathbf{R})^3}{3!} + \dots \quad (3.4)$$

Na prática, é mais simples diagonalizar a matriz \mathbf{R} , ou seja, obter a matriz unitária \mathbf{Y} (que contém os autovetores de \mathbf{R}) e \mathbf{r} (matriz diagonal contendo os autovalores de \mathbf{R}),

$$\mathbf{Y}^\dagger \mathbf{R} \mathbf{Y} = \mathbf{r}$$

ou inversamente

$$\mathbf{R} = \mathbf{Y} \mathbf{r} \mathbf{Y}^\dagger$$

porque usando essa expressão na série (3.4) obtém-se

$$e^{2i\mathbf{R}} = \mathbf{Y} e^{2i\mathbf{r}} \mathbf{Y}^\dagger \quad (3.5)$$

Do ponto de vista numérico, a matriz \mathbf{R} é obtida na aproximação de Born, como descrito no início deste capítulo. Ela é então diagonalizada (método de Jacobi; ver, *e.g.*, [CLW69], pg. 252), e com autovalores e autovetores é implementada a unitarização de Percival (3.3), utilizando (3.5).

A seguir, mostramos as s_{cd} 's sob a aproximação de Born unitarizada segundo a proposta de Percival (UBA II), confrontadas com resultados UBA e experimentais (figuras 3.24 a 3.28), mas apresentamos as seções de choque totais de UBA II apenas na seção 4.4.

De modo geral, as s_{cd} 's de UBA II são qualitativamente semelhantes às de UBA e, ainda falando em termos gerais, elas são quantitativamente maiores que as s_{cd} 's previstas por UBA.

As s_{cd} 's de UBA e UBA II são bastante próximas, pelo menos em alguma faixa angular, para as transições levando a $2, 3^1, 3P$ e $3^1, 3D$ (exceto para a energia de 29,6 eV, onde há maior diferença quantitativa).

Já para a excitação de estados S , há uma diferença quantitativa apreciável (chegando a uma ordem de grandeza) de UBA e UBA II. Há também diferença qualitativa entre previsões de UBA e UBA II para excitação de $2, 3^1S$: a 29,6 eV, há um mínimo bem definido para UBA, mas não para UBA II, e a 40,1 eV, UBA prevê dois mínimos enquanto que UBA II mostra apenas um.

Observando os gráficos referidos conjuntamente, parece-nos que as s_{cd} 's de UBA II não podem ser classificadas como melhores que as de UBA.

Quanto aos parâmetros de alinhamento e orientação, UBA e UBA II levam a previsões qualitativamente semelhantes e geralmente próximas (figuras 3.29 e 3.30).

Podemos nos perguntar por que ocorre tão grande semelhança entre resultados dos dois procedimentos de unitarização.

No cálculo analítico da seção 1.3, havíamos feito uso da expansão de $1/(1 - i\mathbf{R})$.

Até terceira potência de \mathbf{R} , tem-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{Seaton} &= -\frac{2i\mathbf{R}}{1 - i\mathbf{R}} \\ &= -2i\mathbf{R} + 2\mathbf{R}^2 + 2i\mathbf{R}^3 + \mathcal{O}(\mathbf{R}^4). \end{aligned}$$

Para a unitarização de Percival,

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{Percival} &= 1 - e^{2i\mathbf{R}} \\ &= -2i\mathbf{R} + 2\mathbf{R}^2 + \frac{4}{3}i\mathbf{R}^3 + \mathcal{O}(\mathbf{R}^4). \end{aligned}$$

Vemos claramente que a primeira correção introduzida quer pela unitarização de Seaton, quer pela de Percival, é $2\mathbf{R}^2$; os dois procedimentos diferem a partir da segunda correção.

Se não nos desviarmos muito das condições da seção 1.3, *i.e.*, se pensarmos que as potências crescentes de \mathbf{R} são menos relevantes, entenderemos porque UBA e UBA II não devem levar a resultados tão distintos.

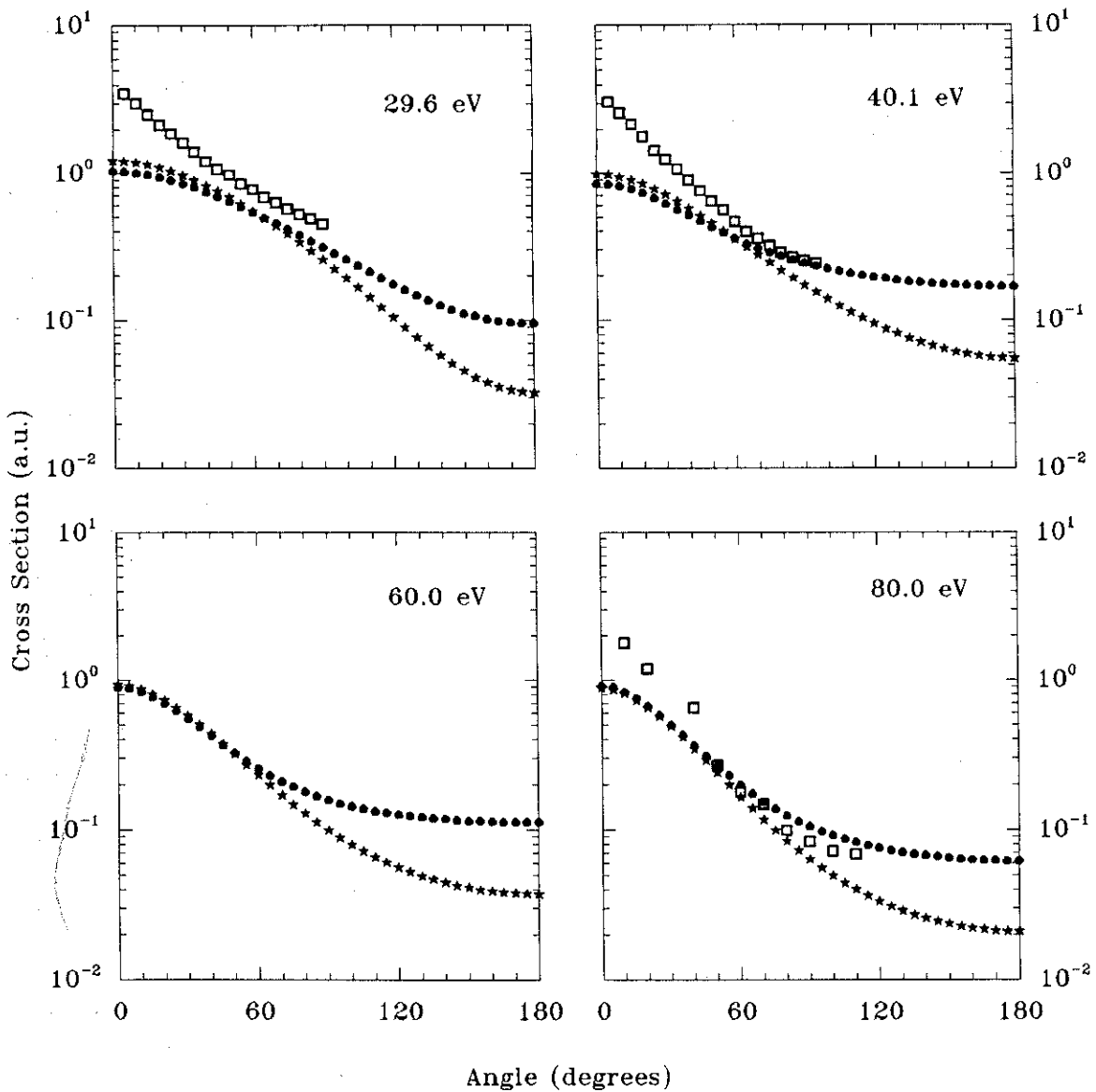


Figura 3.24: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 1^1S$. Símbolos: ●, UBA II; ★, UBA; □, dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [BMR90]; 80,0 eV, [YTS76]).

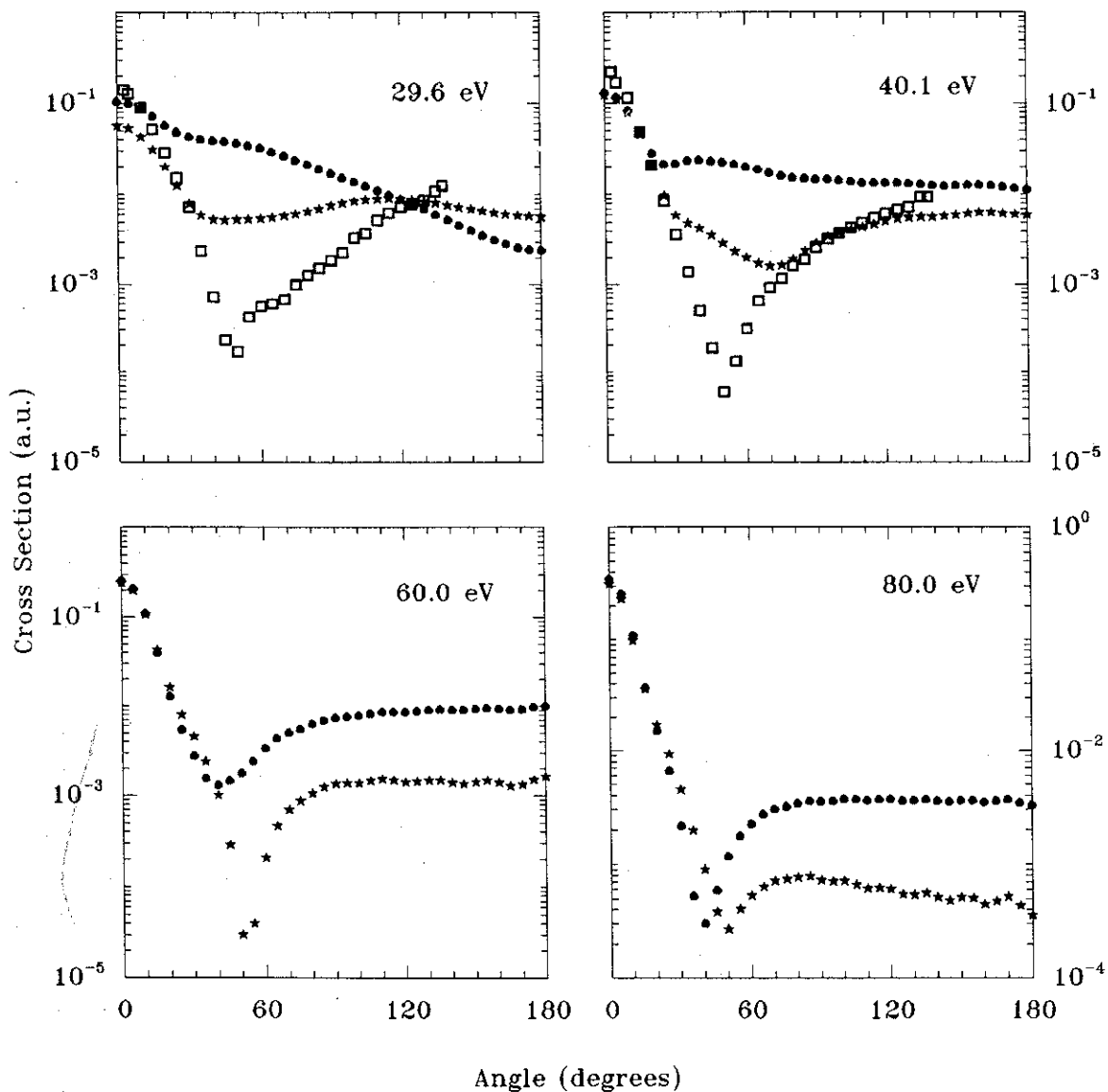


Figura 3.25: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$. Símbolos: ●, UBA II; ★, UBA; □, dados experimentais [Tra73].

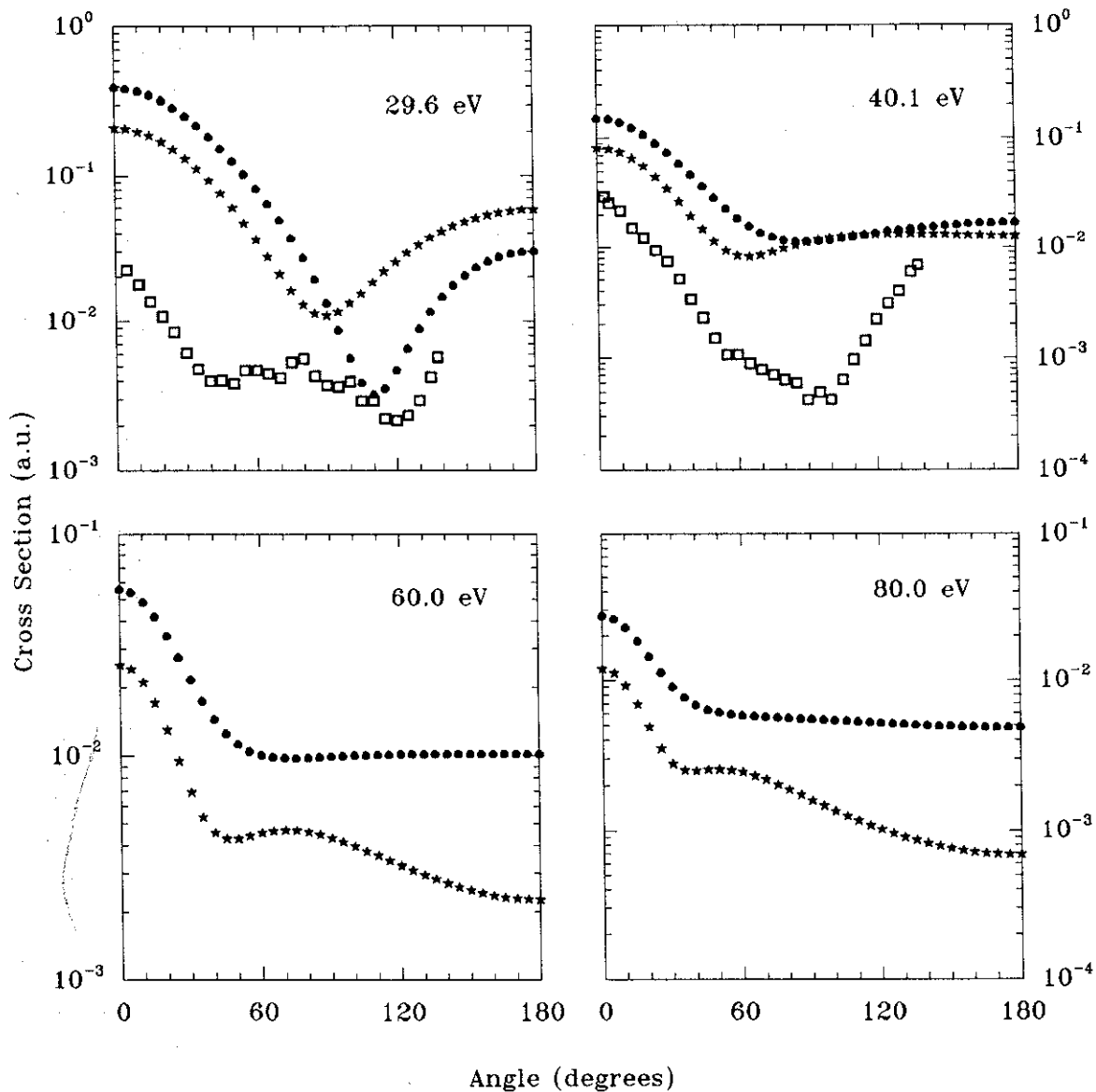


Figura 3.26: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$. Símbolos: ●, UBA II; ★, UBA; □, dados experimentais [Tra73].

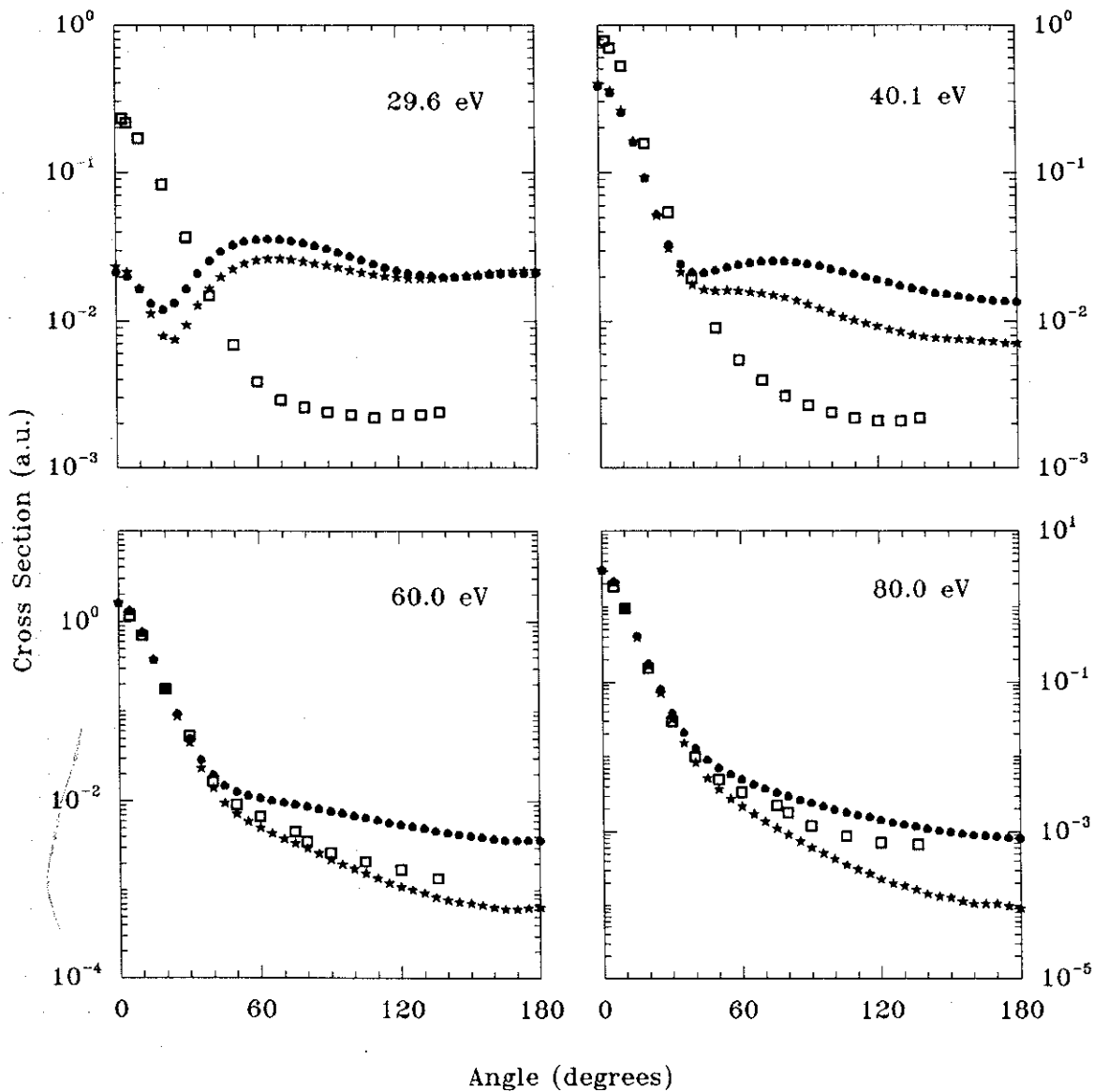


Figura 3.27: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: ●, UBA II; *, UBA; □, dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [TTW73]; 60,0 e 80,0 eV, [ChS75]).

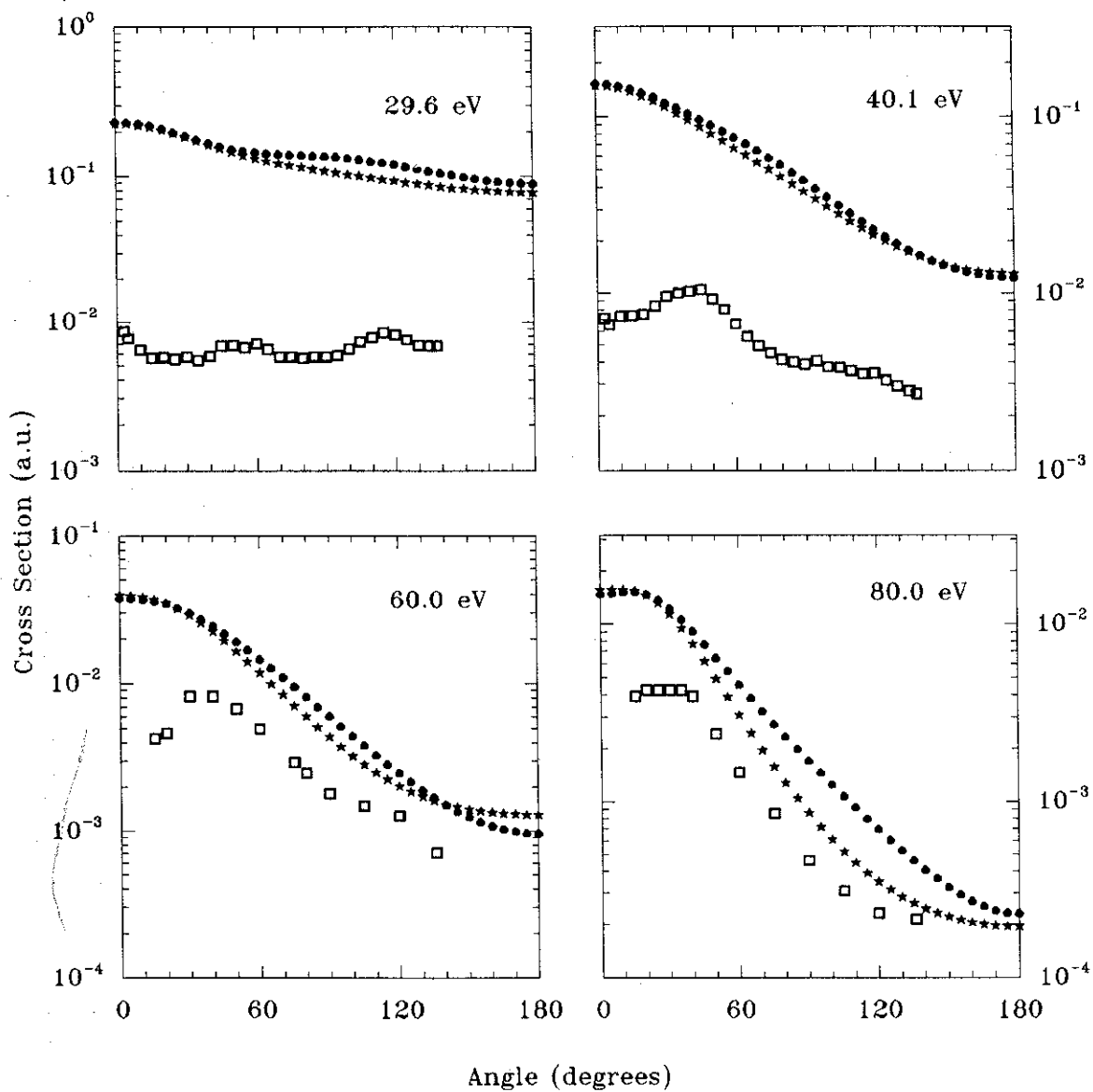


Figura 3.28: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3P$. Símbolos: ●, UBA II; ★, UBA; □, dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [Tra73]; 60,0 e 80,0 eV, [ChS75]).

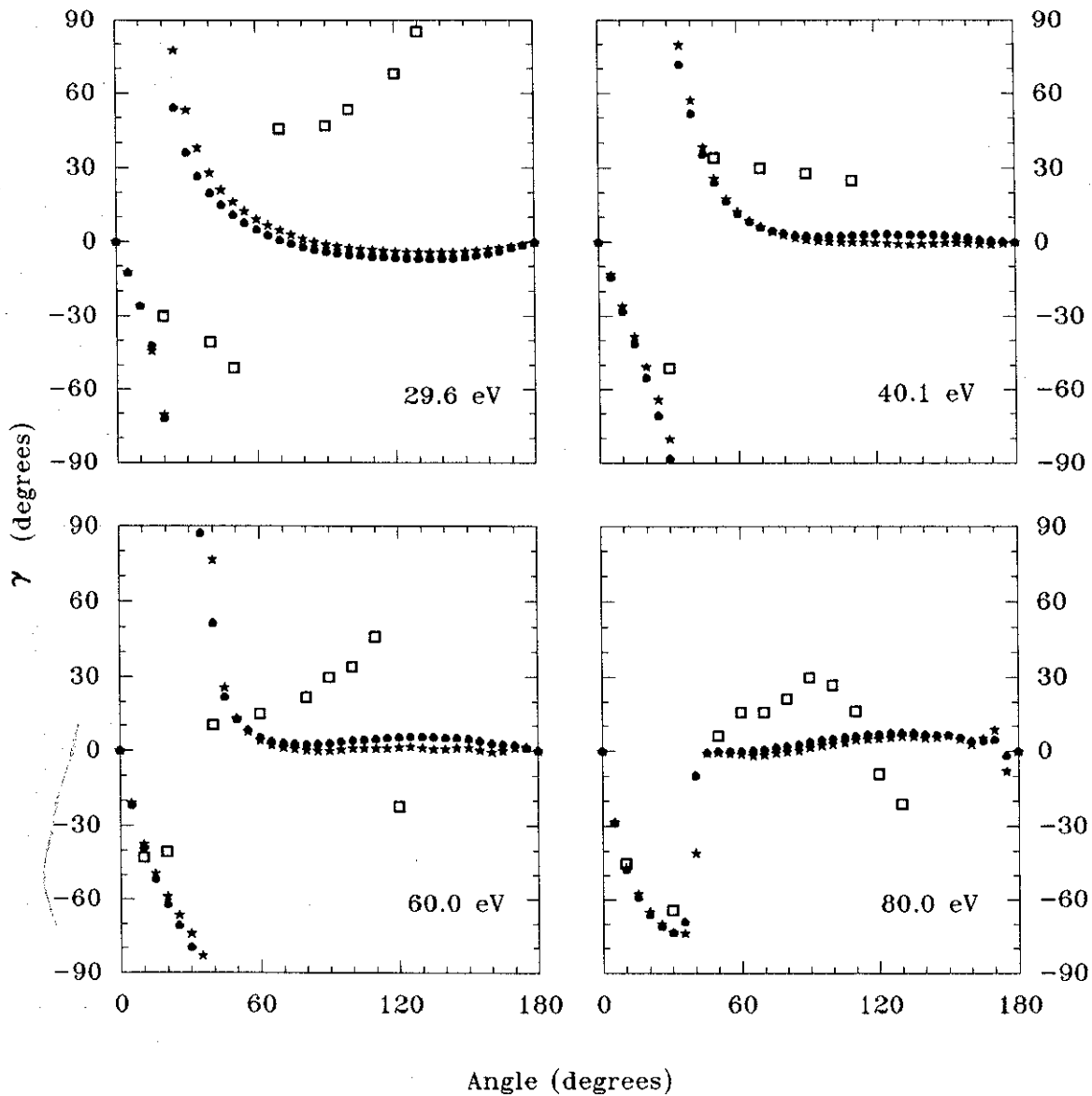


Figura 3.29: Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: ●, UBA II; ★, UBA; □, dados experimentais (29,6 eV, [MHC80]*; 40,0 eV, [SGo80]*; 60,0 eV, [SPE80]*; 81,6 eV, [HCW79]*).

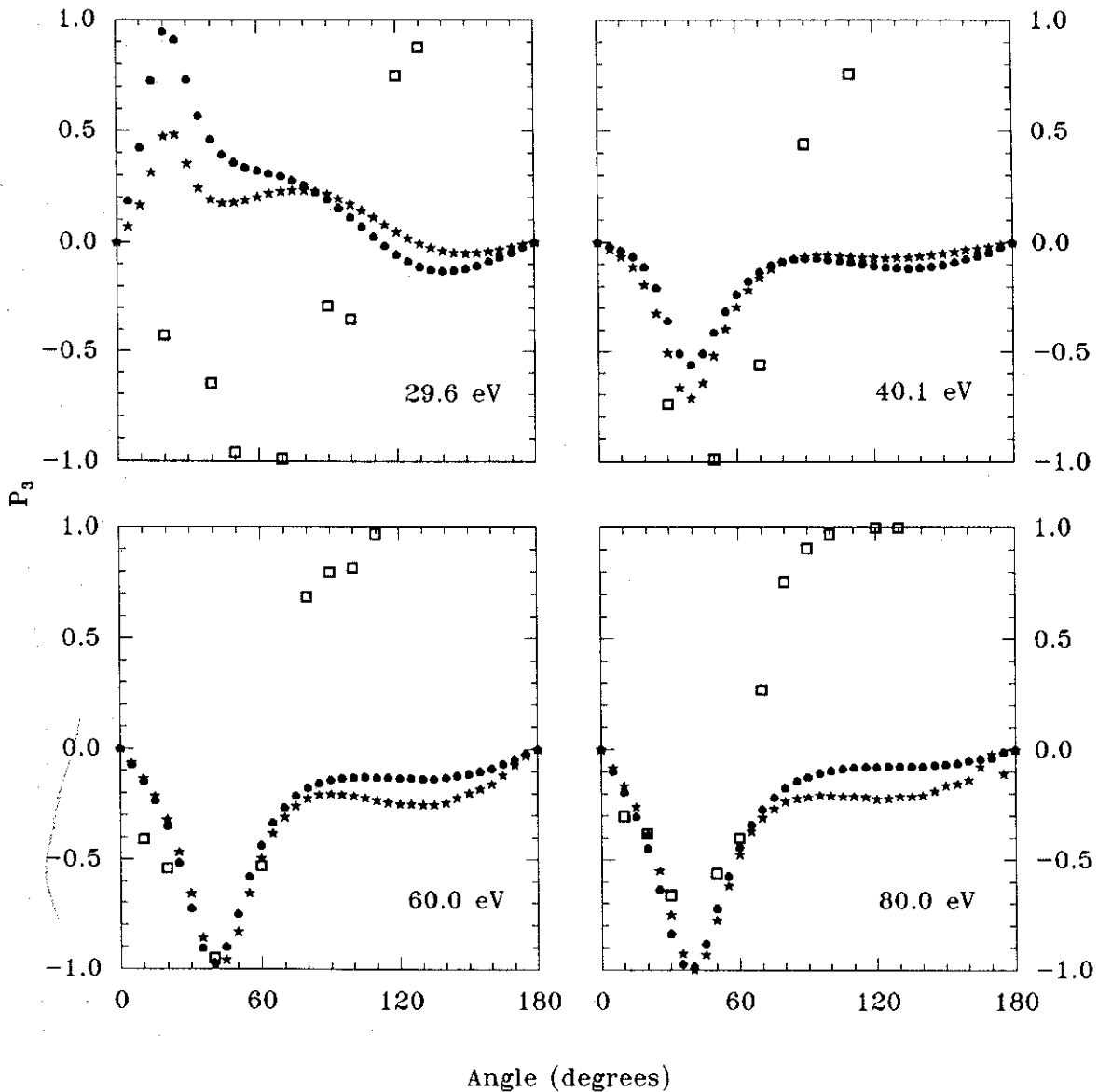


Figura 3.30: Parâmetro P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: ●, UBA II; ★, UBA; □, dados experimentais (29,6 eV, [MHC80]*; 40,0 eV, [SGo80]*; 60,0 eV, [SPE80]*; 81,6 eV, [HCW79]*).

Capítulo 4

Aproximação de Teoria de Muitos Corpos Unitarizada

No capítulo anterior, mostramos que o procedimento de unitarização é muito importante, pois altera significativamente os resultados previstos por FBA. Porém, do ponto de vista quantitativo, tais resultados ainda deixam a desejar. Não é injustificado afirmar que nossa descrição do elétron do contínuo foi a mais pobre. Isto não evitou que efeitos físicos essenciais, não incluídos pela teoria de acoplamento fraco então utilizada (FBA), surgissem pela unitarização. Para exemplificar, tomemos o comportamento da s_{cd} a ângulos grandes, onde a aproximação FBA falha por várias ordens de grandeza. A unitarização aumenta consideravelmente a s_{cd} nessa região, porém por si só é incapaz de fornecer resultados de acordo com a experiência.

De outro lado, comprovadamente a aproximação de primeira ordem de teoria de muitos corpos fornece bons resultados para s_{cd} 's e parâmetros de coerência e correlação, pelo menos para a excitação de estados singleto do hélio, como já comentado nos capítulos anteriores. FOMB também se qualifica por sua aplicação ao espalhamento de elétrons por átomos de gases nobres, como Ne [MLC82,84], Ar [PMP81, PPC84], e Kr [MPP85], sendo que nesses casos a inclusão do efeito spin-órbita é essencial. Além disso, FOMB trata muito mais adequadamente o elétron do contínuo. Isto nos motivou a partir da aproximação FOMB, e sobre ela utilizar o procedimento de unitarização de Seaton. Tal esquema aproximativo será referido como aproximação de teoria de muitos corpos unitarizada, e será denotado UMB neste trabalho.

4.1 Aproximação de teoria de muitos corpos

Utilizando técnicas de funções de Green para muitos corpos de Martin e Schwinger [MaS59], Schneider *et al.* [STY70] desenvolveram um esquema aproximativo aplicável ao espalhamento elástico de elétrons por átomos e moléculas. O método por eles desen-

volvido permitia obter uma expansão para a auto-energia Σ incluindo vários efeitos físicos importantes, tal como a polarização do alvo. As funções radiais $f_{\mathbf{k}}$ do elétron do contínuo seriam então calculadas através da equação de Lippmann-Schwinger. Para o espalhamento elástico necessitamos apenas dos *phase shifts* obtidos da equação abaixo¹

$$f_{\mathbf{k}}^{(+)}(1) = \varphi_{\mathbf{k}}(1) + \int G_1^0(1, 2) \Sigma(2, 3) f_{\mathbf{k}}^{(+)}(3) d2 d3. \quad (4.1)$$

É bom observar que em nosso cálculo, caso elástico, tomamos Σ na aproximação de Hartree-Fock.

Tal esquema foi estendido ao caso do espalhamento inelástico a partir do estado fundamental, por Csanak *et al.* [CTY71], fornecendo uma amplitude de espalhamento dada por

$$S_{0p, nq} = - \int f_q^{(-)*}(1) f_p^{(+)}(2) \Xi(13, 24) \chi_n^{RPA}(4, 3) d1 d2 d3 d4, \quad (4.2)$$

onde χ_n^{RPA} é a matriz densidade de transição na aproximação RPA, e o potencial Ξ é dado por

$$\begin{aligned} \Xi(2'3', 23) &= \frac{\delta \sum_{HF}(2'2)}{\delta U(33')} \\ &= i[\delta(2' - 3)\delta(3' - 2) - \delta(2' - 2)\delta(3' - 3)]V(2' - 3'). \end{aligned} \quad (4.3)$$

Posteriormente, Meneses *et al.* [MPC78, MeC88] mostraram que era possível obter resultados equivalentes através de um procedimento mais simples. Ao invés de calcular a matriz densidade de transição χ via equação RPA, estes autores empregaram a aproximação de Hartree-Fock com caroço congelado (FCHF), isto é, a matriz densidade de transição é dada por

$$\chi^{FCHF} = \phi_{1s}(\mathbf{r}) \phi_{nLM}^*(\mathbf{r}') \zeta(\sigma, \sigma') \quad (4.4)$$

onde o orbital ϕ_{1s} , correspondente ao estado fundamental é obtido na aproximação Hartree-Fock, e o orbital ϕ_{nLM} do estado excitado é obtido resolvendo-se a equação de Hartree-Fock (*e.g.*, para o orbital 2^1P) mantendo fixo o orbital $1s$ já calculado para o estado fundamental. Adotamos neste trabalho este esquema simplificado, para obter nossos resultados FOMB, que em seguida serão unitarizados.

A extensão para o caso de espalhamento estado excitado-estado excitado foi feita por Paixão [Pai80], que obteve uma expressão idêntica à (4.2), com a diferença de que o cálculo de χ envolve os estados excitados inicial e final.

As primeiras aplicações da aproximação FOMB foram feitas ao espalhamento elástico elétron-hélio por Yarlagadda *et al.* [YCT73], e ao espalhamento inelástico elétron-hélio,

¹Os números 1, 2 e 3 designam de maneira compacta as coordenadas de espaço e tempo.

com excitação de estados do nível 2 (Thomas *et al.*, [TCT74]) e do nível 3 (Chutjian e Thomas, [ChT75]), a partir do estado fundamental².

Fundamentalmente, a aproximação FOMB fornece um modo mais refinado de calcular a função de onda (e *phase shifts*) associada ao elétron do contínuo. Na aproximação FBA, essa função é uma onda plana,

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(kr) Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}). \quad (4.5)$$

Na aproximação FOMB, a função de onda é conseguida resolvendo-se o problema do espalhamento do elétron por um potencial associado ao átomo em seu estado fundamental, tanto para o elétron incidente como para o elétron espalhado³. Explicitamente, o orbital do elétron do contínuo f é expandido:

$$f_{\mathbf{k}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l \frac{e^{i\delta_l} u_l(kr)}{kr} Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}). \quad (4.6)$$

Evidentemente, a equação (4.5) pode ser vista como um caso particular de (4.6), correspondendo ao espalhamento por um potencial identicamente nulo, caso em que todos os *phase shifts* são iguais a zero, e a parte radial da expansão, u_l/kr , é dada pela função de Bessel esférica $j_l(kr)$.

Numericamente, nossos resultados sob a aproximação FOMB são conseguidos com o auxílio de um programa tipo Hartree-Fock do contínuo, adaptado de Bates [Bat74], que fornece os *phase shifts* δ_l e as funções radiais u_l do elétron do contínuo. Notamos não ser necessário incluir mais que 8 ondas parciais distorcidas, em geral (ver tabela 4.1), porque além desse ponto os *phase shifts* são inferiores a 10^{-5} , e as diferenças com relação a previsão da aproximação de Born são insignificantes (observemos que aqui também completamos a soma de ondas parciais unitarizadas com Born total, como delineado no capítulo 3).

Não explicitaremos as fórmulas empregadas para os resultados FOMB, porque elas são as mesmas obtidas nos Apêndices A e B (aproximação de Born), unicamente com a diferença de tratamento do elétron do contínuo, *i.e.*, com a substituição das ondas planas (4.5) pelas ondas distorcidas (4.6).

Nossos resultados FOMB são qualitativamente idênticos a outros resultados da literatura (como os de Thomas *et al.* [TCT74] e Chutjian e Thomas [ChT75]), e bastante próximos destes, especialmente para excitação de estados singleto, onde a diferença de previsões para seções de choque diferenciais não ultrapassa 20%. Para excitação de tripleto esta diferença percentual sobe até cerca de 45%. Tais diferenças se devem à forma distinta com

²Uma aplicação do modelo FOMB para o tratamento de espalhamento elétron-hélio, induzindo transições estado excitado-estado excitado, foi feita por França, [Fra92].

³Aí reside a diferença entre um cálculo FOMB e um cálculo DW, como por exemplo o de Madison e Shelton [MaS73], que utiliza como potencial de distorsão para o elétron incidente o relativo ao estado fundamental, e para o elétron espalhado aquele associado ao estado atômico *final*.

Energia (eV)	Estados										
	1 ¹ S	2 ¹ S	2 ¹ P	3 ¹ S	3 ¹ P	3 ¹ D	2 ³ S	2 ³ P	3 ³ S	3 ³ P	3 ³ D
29.6	7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
40.1	8	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
60.0	8	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
80.0	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8

Tabela 4.1: Número de ondas distorcidas empregado no procedimento FOMB.

que obtivemos as funções radiais para os estados ligados (dentro do esquema FCHF, como comentado no capítulo 3). No entanto, é importante salientar que nossos resultados FOMB para seções de choque sistematicamente se aproximam mais dos dados experimentais que os resultados FOMB citados, [TCT74,ChT75].

4.2 A unitarização

Antes de explicar como realizamos a unitarização sobre a aproximação FOMB, cabe citar alguns trabalhos que, muito embora não se utilizem propriamente do modelo FOMB unitarizado (do qual não temos conhecimento de aplicações na literatura da área), fazem uso de esquema semelhante.

Burgess e Sheorey [BuS74] calcularam seções de choque para excitação por impacto de elétrons dos íons Mg^+ , Ca^+ , Sr^+ e Ba^+ , através de uma aproximação de ondas distorcidas unitarizada. Kennedy *et al.* utilizaram um modelo DWPO (ondas distorcidas com orbitais polarizados) unitarizado⁴ para investigar a excitação por impacto de elétrons dos átomos de Li, Na, K [KMM77] e dos íons Be^+ , Mg^+ e Ca^+ [KMM78]. Chidichimo [Chi81] aplicou um modelo de ondas distorcidas unitarizado para obter seções de choque do íon Ca^+ , com excitação por impacto de elétrons. Todos os autores citados fazem uso da unitarização de Seaton,

$$\mathbf{T} = -\frac{2i\mathbf{R}}{1 - i\mathbf{R}} \quad (4.7)$$

Nosso procedimento se aproxima mais do adotado por Chidichimo [Chi81].

No capítulo de introdução havíamos colocado a condição assintótica que determina a matriz de reatância, na seguinte forma:

⁴Devido à presença de fatores de fase (envolvendo os *phase shifts*), os autores não procuram obter, como sob UBA, uma matriz de reatância \mathbf{R} real. Em seu lugar, constroem uma matriz \mathbf{K} correspondente, com elementos complexos, tendo zeros na diagonal e elementos triangulares superiores e inferiores tais que a matriz \mathbf{K} seja Hermiteana. Então, a matriz \mathbf{S} obtida via (4.7), com \mathbf{K} fazendo o papel da matriz \mathbf{R} , é unitária.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F(r) \sim \text{sen}(k_f r - l \frac{\pi}{2}) \delta_{i,f} + \text{cos}(k_f r - l \frac{\pi}{2}) R_{i,f} .$$

Um modo mais geral de escrever tal relação [EiS72] é

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F(r) \sim \text{sen}(k_f r - l \frac{\pi}{2} + \delta_l) \delta_{i,f} + \text{cos}(k_f r - l \frac{\pi}{2} + \delta_l) \rho_{i,f}$$

e percebe-se que no caso em que todos os *phase shifts* δ_l são nulos, esta última expressão se reduz à anterior. Evidentemente, para δ_l 's não todos nulos, a matriz ρ será distinta da matriz R .

Uma matriz σ , semelhante à S , é dada pela expansão

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F(r) \sim e^{-i(k_f r - l \frac{\pi}{2} + \delta_l)} \delta_{i,f} - e^{+i(k_f r - l \frac{\pi}{2} + \delta_l)} \sigma_{i,f} .$$

É possível deduzir a relação entre ρ , σ e R , S ⁵:

$$R = \frac{\text{sen} \delta + \text{cos} \delta}{\text{cos} \delta - \text{sen} \delta} \rho \quad (4.8)$$

$$S = e^{i\delta} \sigma e^{i\delta} \quad (4.9)$$

$$\sigma = \frac{1 + i\rho}{1 - i\rho} . \quad (4.10)$$

Aqui, δ é uma matriz diagonal constituída pelos *phase shifts* $\delta_1, \delta_2, \dots$, e $e^{i\delta}$ é uma matriz cujos elementos não nulos são as fases $e^{i\delta_1}, e^{i\delta_2}, \dots$, na diagonal principal.

A matriz T é dada, portanto, por:

$$\begin{aligned} T &= 1 - S \\ &= 1 - e^{i\delta} \sigma e^{i\delta} \\ &= 1 - e^{i\delta} (1 - \tau) e^{i\delta} \end{aligned} \quad (4.11)$$

com τ sendo dada pela relação completamente similar à expressão para a unitarização de Seaton,

$$\tau = -\frac{2i\rho}{1 - i\rho} . \quad (4.12)$$

⁵Notamos um possível erro de impressão no artigo de Chidichimo, [Chi81], expressão (18). Conferir com [EiS72], expressão (2.27).

Tem-se⁶:

$$\begin{aligned} T_{\alpha\alpha} &= 1 + e^{2i\delta_\alpha} (\tau_{\alpha\alpha} - 1) \quad , \text{ caso elástico;} \\ T_{\alpha\beta} &= e^{i(\delta_\alpha + \delta_\beta)} \tau_{\alpha\beta} \quad , \text{ caso inelástico.} \end{aligned}$$

A relação (4.11) é a expressão básica por nós utilizada para a implementação de UMB.

Note que a matriz ρ é muito semelhante à matriz de reatância \mathbf{R} , sendo igualmente real e simétrica. A diferença entre as duas, do ponto de vista de sua construção, é a utilização de $j_l(kr)$ (matriz \mathbf{R} , aproximação de Born), ou $u_l(kr)/kr$ (matriz ρ).

Obtida a matriz ρ , usamos a transformação (4.12) responsável pela introdução do acoplamento.

Só então são usados os *phase shifts*, via (4.11), para obter a matriz T. Observe que eles, neste procedimento, são empregados separadamente da parte radial do elétron do contínuo, de modo distinto de FOMB.

⁶Observamos novamente que pode ter havido erro de impressão no artigo de Chidichimo, [Chi81], expressões (37) e (38).

4.3 Seções de choque diferenciais

Mostramos na figura 4.1 a seção de choque diferencial para o espalhamento elástico $1^1S \rightarrow 1^1S$, sob a aproximação UMB. Também são incluídos dados experimentais e nossos resultados FOMB. Notamos que é muito pequena a diferença entre resultados FOMB e resultados unitarizados, ou seja, a influência do acoplamento com outros canais é mínima neste caso.

Para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$, figura 4.2, UMB acentua o mínimo que já é observado na previsão de FOMB, exceto para a energia de 29,6 eV; nessa energia, e a grandes ângulos, UMB subestima a scd. É interessante notar que, a pequenos ângulos, as scd's de UMB estão mais próximas dos dados experimentais que FOMB.

No caso da excitação $1^1S \rightarrow 2^3S$, figura 4.3, vemos um efeito interessante introduzido pela unitarização: a formação de dois mínimos, com posições compatíveis com os dados experimentais. Note que FOMB prevê apenas um mínimo, a 29,6 e 40,1 eV.

Para a excitação $1^1S \rightarrow 2^1P$ (figura 4.4), as scd's de FOMB são geralmente um pouco mais próximas dos dados experimentais que aquelas dadas por UMB; para energias de 60 e 80 eV a diferença entre UMB, FOMB e dados experimentais diminui, especialmente para ângulos menores.

Para a transição levando a 2^3P (figura 4.5), a partir do estado fundamental, a 29,6 eV UMB prevê uma estrutura com dois mínimos para a scd (40° e 115°); os dados experimentais prevêem também dois mínimos, mas com posições um pouco diferentes (aproximadamente 30° e 85°). Para 40,1 eV os dados experimentais indicam um máximo na scd (por volta de 45°), e nenhum mínimo para ângulos maiores. Entretanto, UMB e FOMB não prevêem tal máximo, e mostram um mínimo entre 90 e 100 graus. UMB em geral se aproxima mais dos dados experimentais neste caso. Para 60 e 80 eV, UMB está bem próxima dos dados experimentais, exceto a ângulos pequenos e muito grandes (região onde, de qualquer forma, deles se aproxima mais do que os dados de FOMB).

Os comentários que poderíamos fazer sobre resultados de scd's correspondentes ao caso $1^1S \rightarrow 3^1S$ (figura 4.6) são exatamente os mesmos que fizemos para a excitação de 2^1S .

Na figura 4.9, espalhamento inelástico $1^1S \rightarrow 3^3P$, notamos que as scd's de UMB estão bem mais próximas dos dados experimentais que as scd's do modelo FOMB.

Para excitações de 3^1P , $3^1,3D$ (figuras 4.8, 4.10 e 4.11, respectivamente) não há dados experimentais com que confrontar as scd's de UMB e FOMB.

No caso 3^1P , UMB em geral fornece scd's um pouco menores que FOMB.

Para 3^1D , ocorre o oposto, exceto para ângulos acima de 90 graus, para os quais novamente se evidencia o problema de convergência comentado na seção sobre scd's de UBA; note que o resultado FOMB não apresenta essa dificuldade.

Para entender essa diferença, vamos analisar separadamente três intervalos distintos de valores do momento angular orbital total: (i) $0 \leq L \leq 7 = L_{maxdw}$ (onde 7 é o máximo número de ondas distorcidas; consideramos aqui a energia de 80 eV. Veja a tabela 4.1); (ii) $8 \leq L \leq 20 = L_{max}$; (iii) $21 \leq L \leq \infty$.

No terceiro intervalo, não são feitos explicitamente cálculos para cada onda parcial; em vez disso completa-se a soma com Born total (expressão (3.2)). Em outras palavras, utiliza-se a aproximação de Born no intervalo (iii), tanto para o modelo FOMB como para UMB.

Para valores do momento angular orbital total no primeiro intervalo, os *phase shifts* são não nulos, e portanto FOMB difere de Born. Os cálculos de FOMB são então unitarizados separadamente para cada onda parcial, no modelo UMB. Ocorre que FOMB leva a uma convergência numérica rápida, e as ondas incluídas neste primeiro intervalo já bastam para um resultado estável. No entanto, ao se levar em conta o acoplamento de estados, *i.e.* ao implementar a unitarização sobre FOMB, tal convergência é quebrada, e um número maior de ondas parciais se torna necessário.

No segundo intervalo, os *phase shifts* já são desprezíveis, e não há diferença entre a contribuição de FOMB e Born para esses valores do momento angular. Portanto, do ponto de vista do modelo FOMB, não há diferença entre as regiões (ii) e (iii). É exatamente por esse motivo que, quando unitarizamos as ondas parciais desse intervalo para obter resultados UMB, estamos na verdade reobtendo UBA (com seus problema de convergência já considerados no capítulo terceiro), para $8 \leq L \leq 20$.

Mostramos também (figuras 4.12 e 4.13) as somas de scd's de 3^1P , $3^{1,3}D$, sob FOMB e UMB, confrontadas com dados experimentais.

Antes de apresentarmos os parâmetros de orientação e alinhamento segundo a aproximação UMB, gostaríamos de voltar brevemente à figura 4.3, correspondente à scd de $1^1S \rightarrow 2^3S$. Comentamos que a unitarização sobre FOMB conseguia reproduzir a estrutura de dois mínimos observada experimentalmente. Poderíamos nos perguntar qual é o estado cujo acoplamento com 2^3S provoca esse efeito. Para responder a essa questão, executamos o procedimento UMB variando o número de estados incluídos no cálculo unitarizado (lembramos que os resultados unitarizados apresentados até então envolviam todos os onze estados dos níveis 1,2 e 3 do hélio). Apresentamos na figura 4.14 alguns resultados selecionados de scd's para a energia total de 40,1 eV, com os seguintes grupos de estados incluídos no cálculo:

- Apenas o estado fundamental e o excitado 2^3S ;
- Estes e mais o estado 2^1S ;
- $\{ 1^1S, 2^3S, 2^1P \}$;
- $\{ 1^1S, 2^3S, 2^3P \}$.

A maioria das scd's apresenta apenas um mínimo, e fica claro que o aparecimento do segundo mínimo deve-se ao acoplamento com 2^3P (a inclusão de 2^1P também modifica qualitativamente a scd, não produzindo entretanto dois mínimos bem definidos).

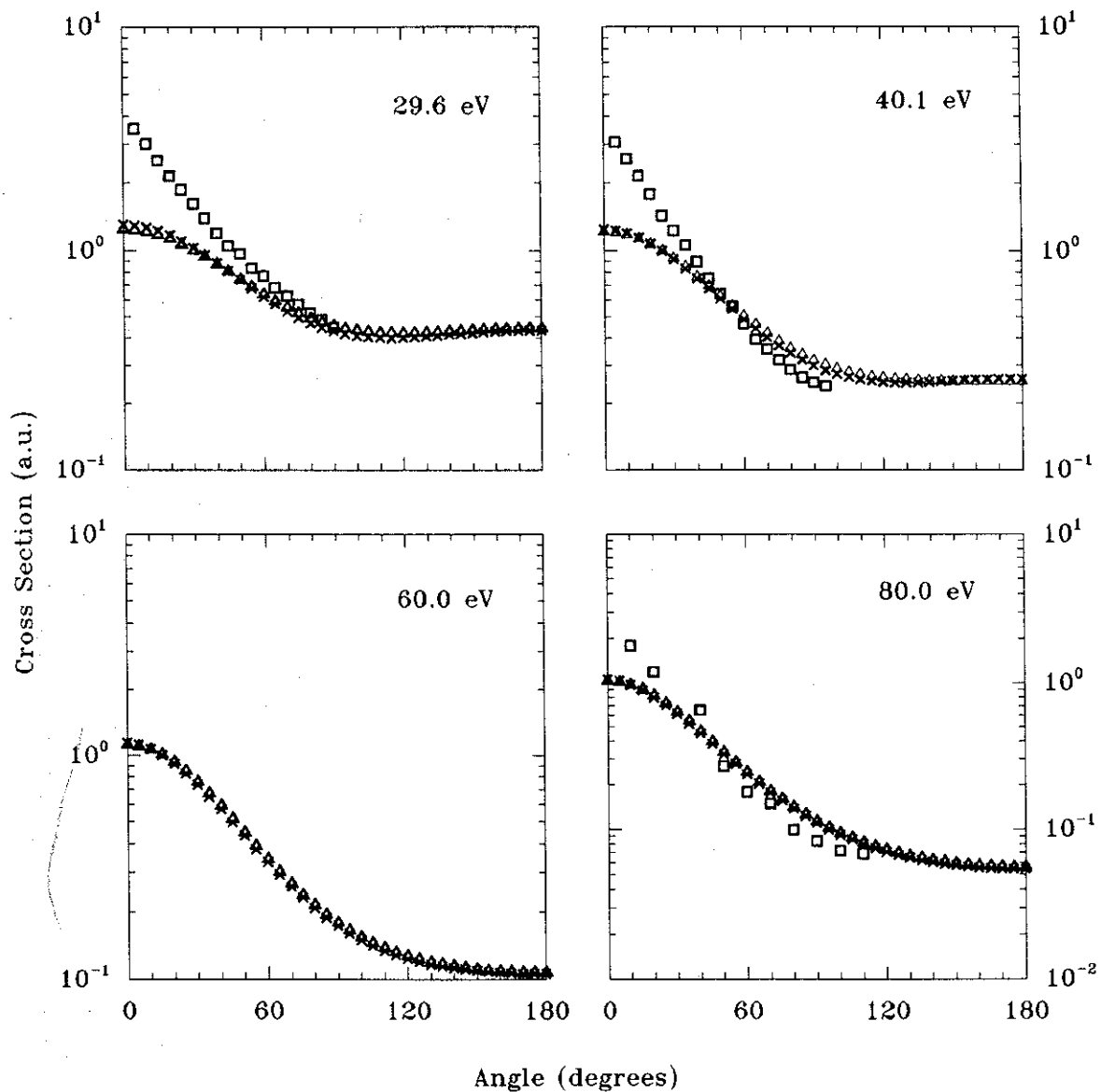


Figura 4.1: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 1^1S$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [BMR90]; 80,0 eV, [YTS76]).

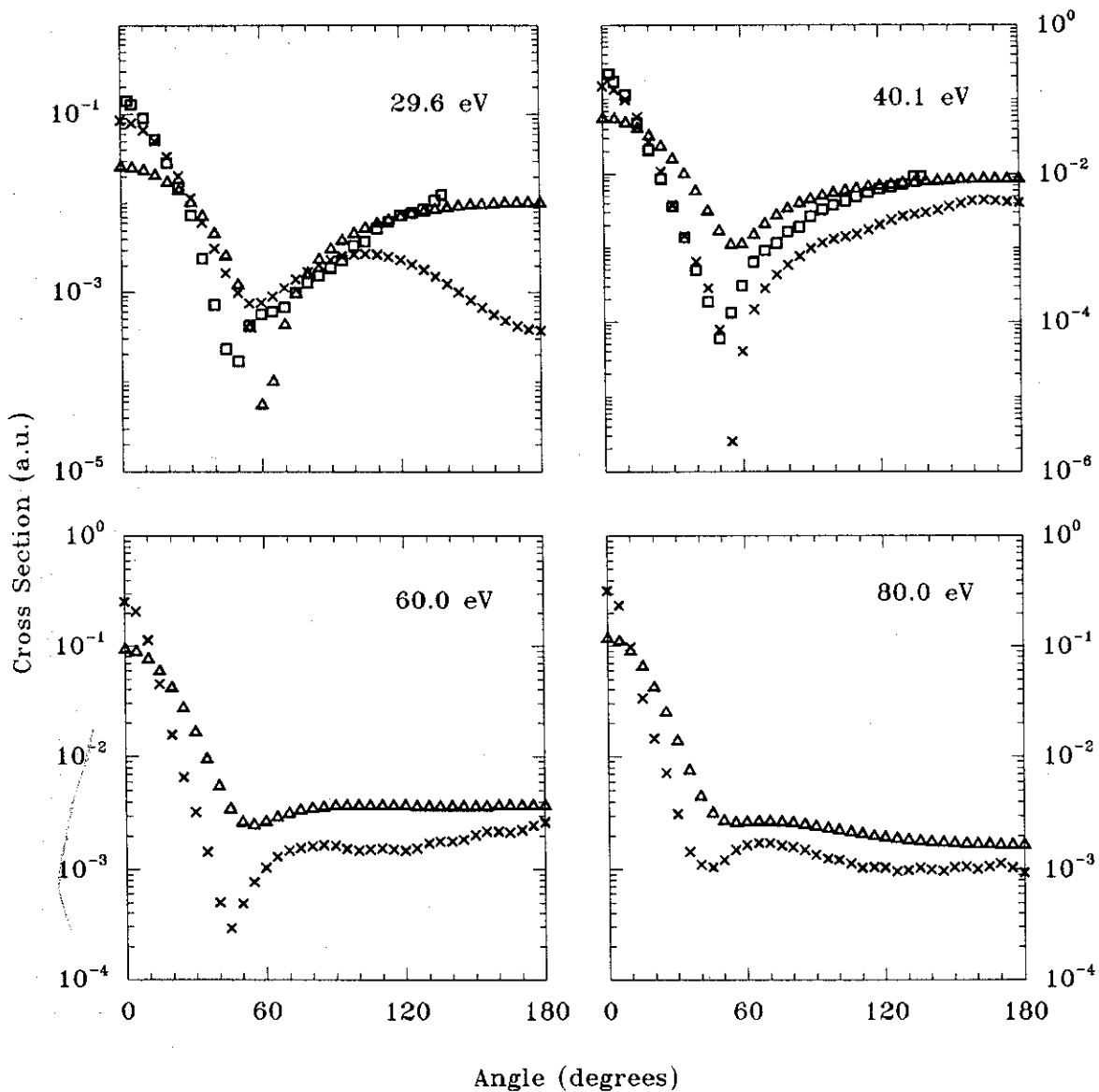


Figura 4.2: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais [Tra73].

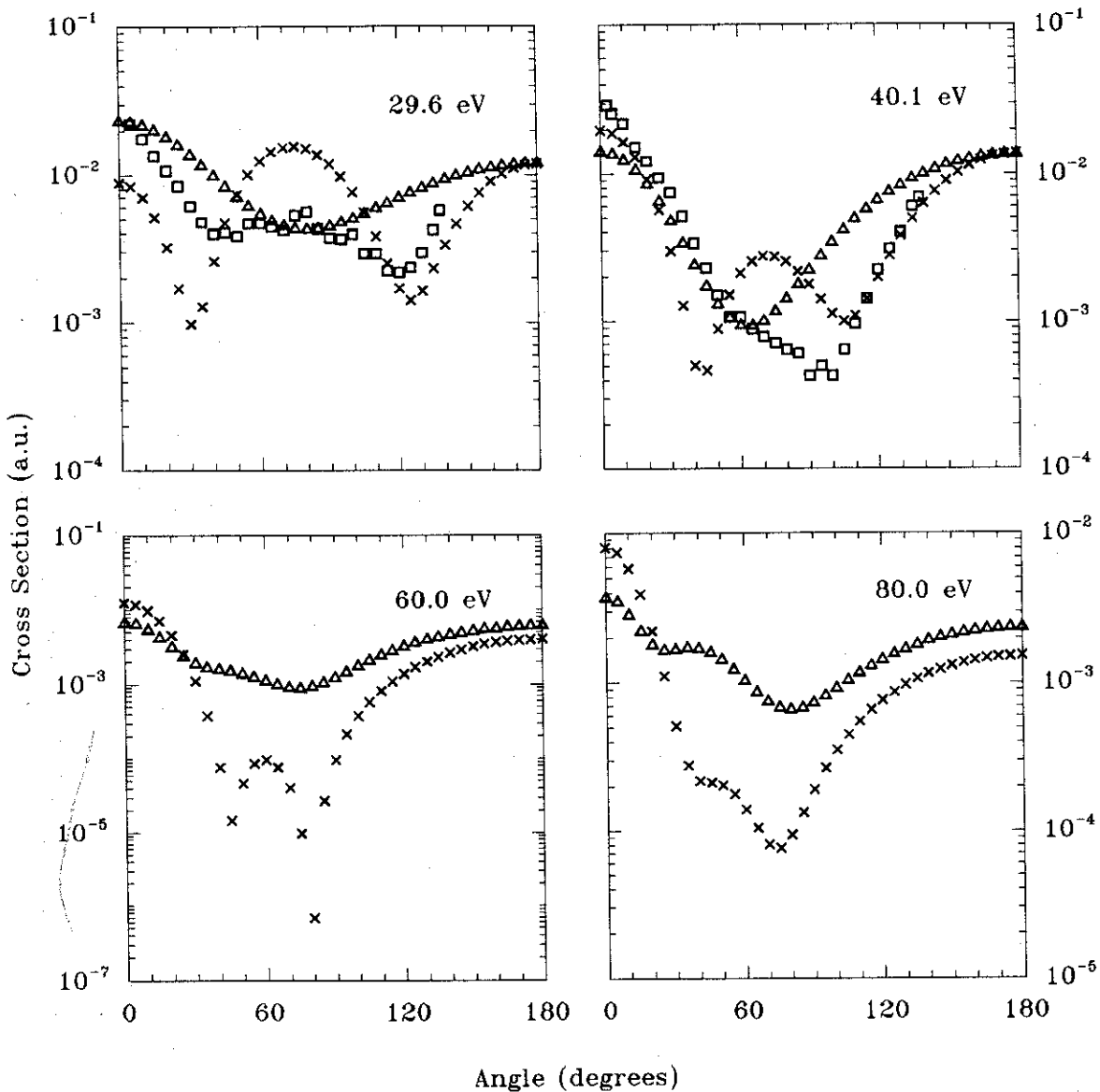


Figura 4.3: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$. Símbolos: ×, UMB; Δ, FOMB; □, dados experimentais [Tra73].

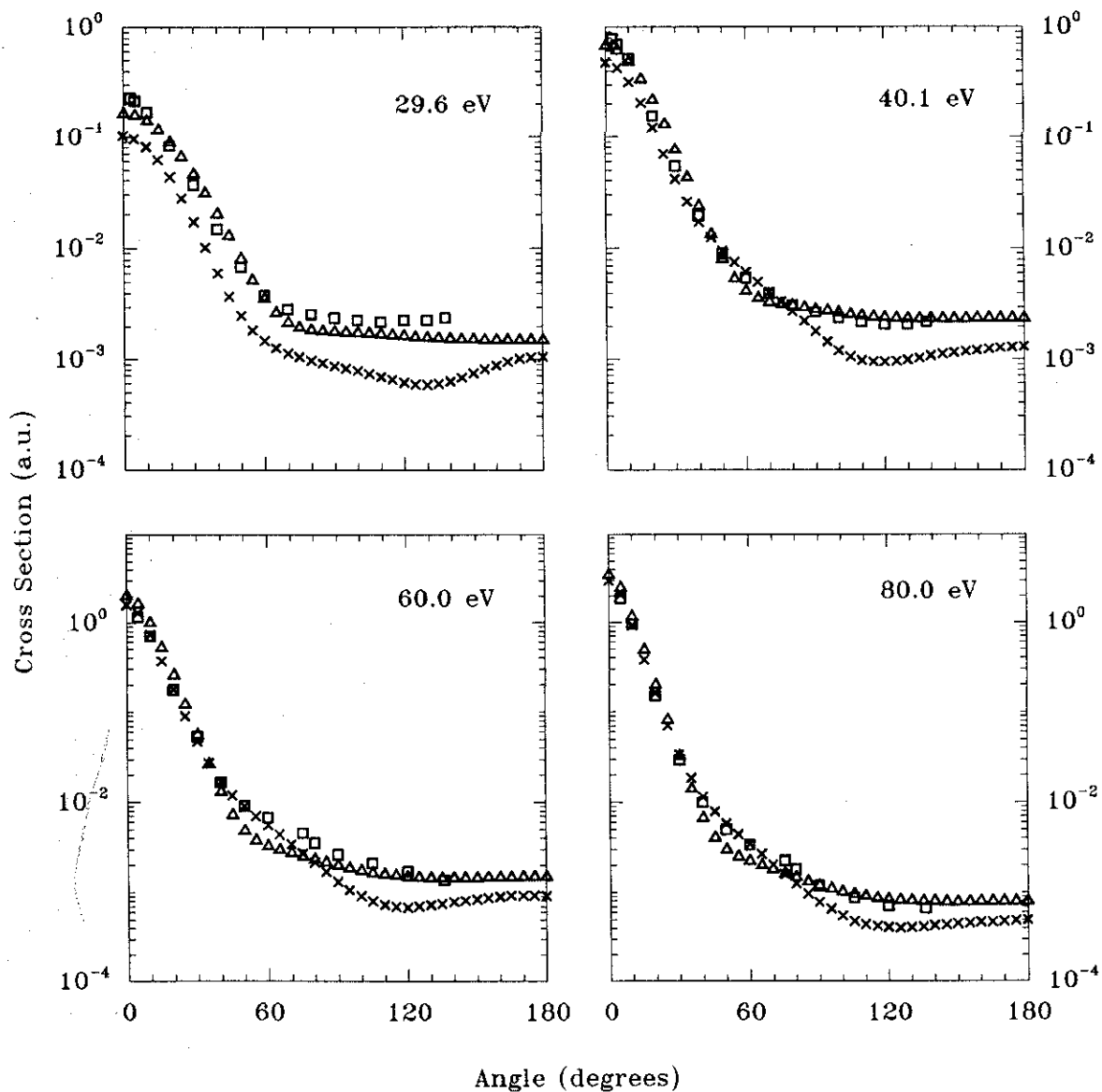


Figura 4.4: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [TTW73]; 60,0 e 80,0 eV, [ChS75]).

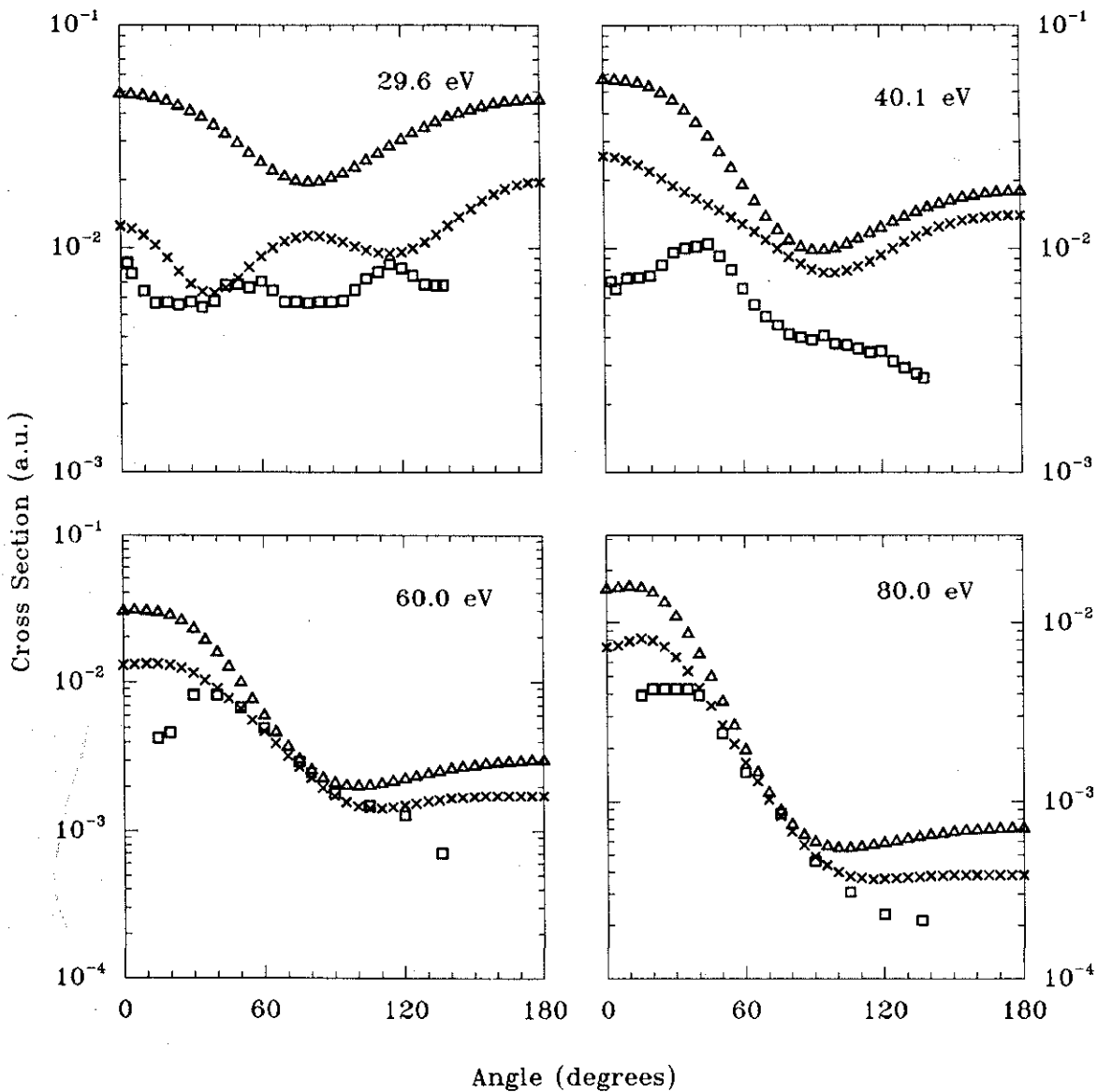


Figura 4.5: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 2^3P$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais (29,6 e 40,1 eV, [Tra73]; 60,0 e 80,0 eV, [ChS75]).

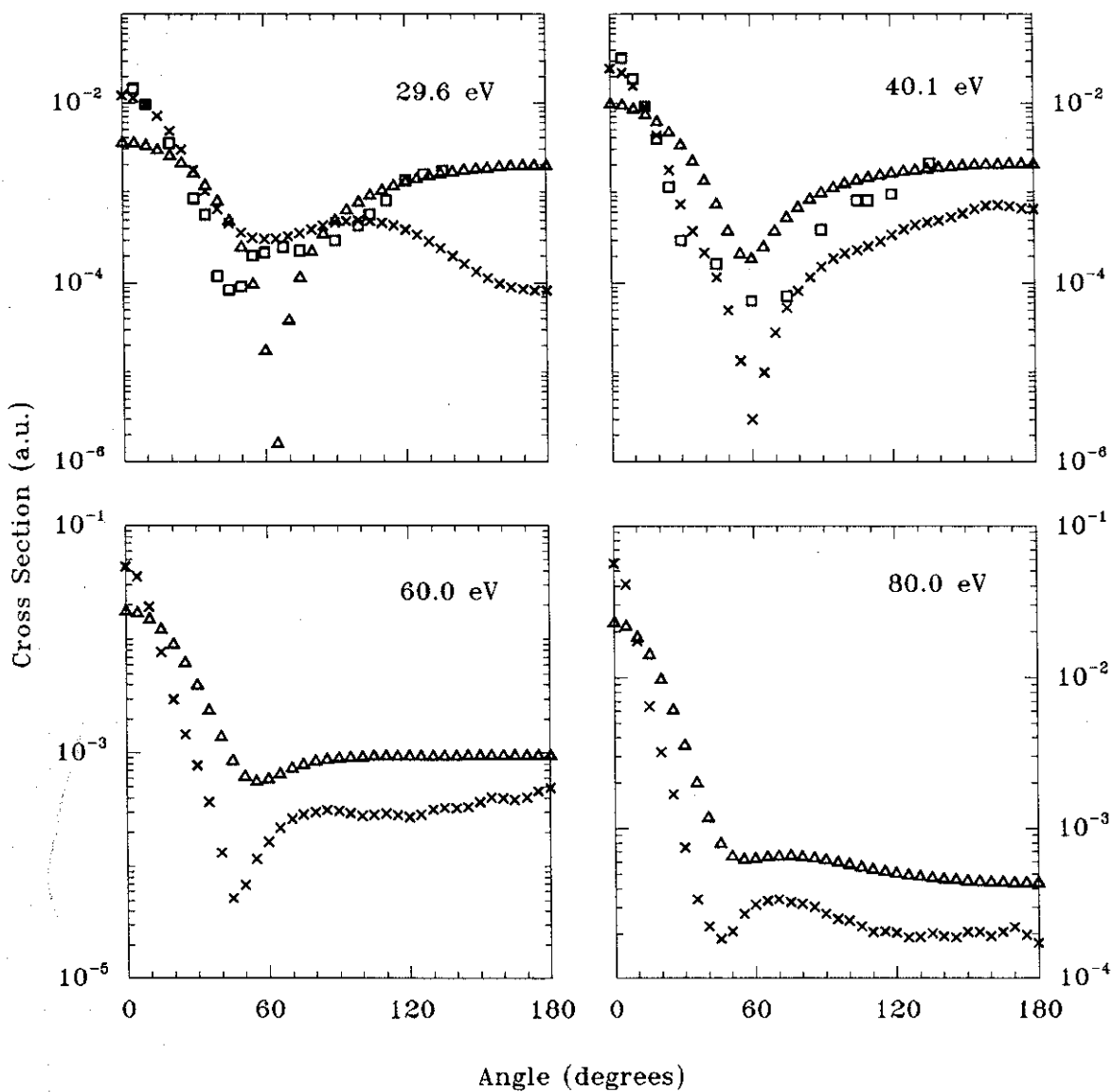


Figura 4.6: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1S$. Símbolos: x, UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais [ChT75].

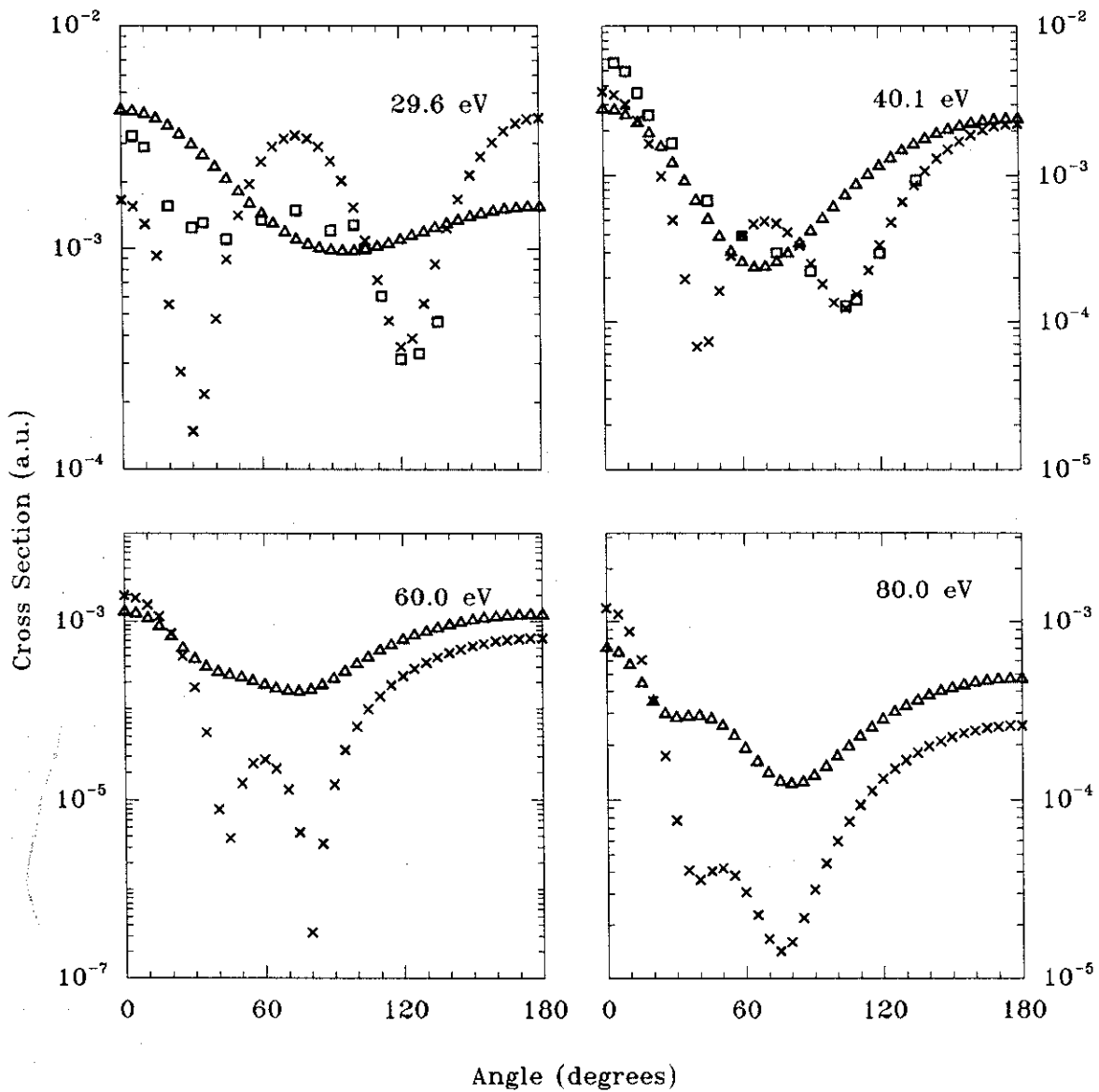


Figura 4.7: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3S$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais [ChT75].

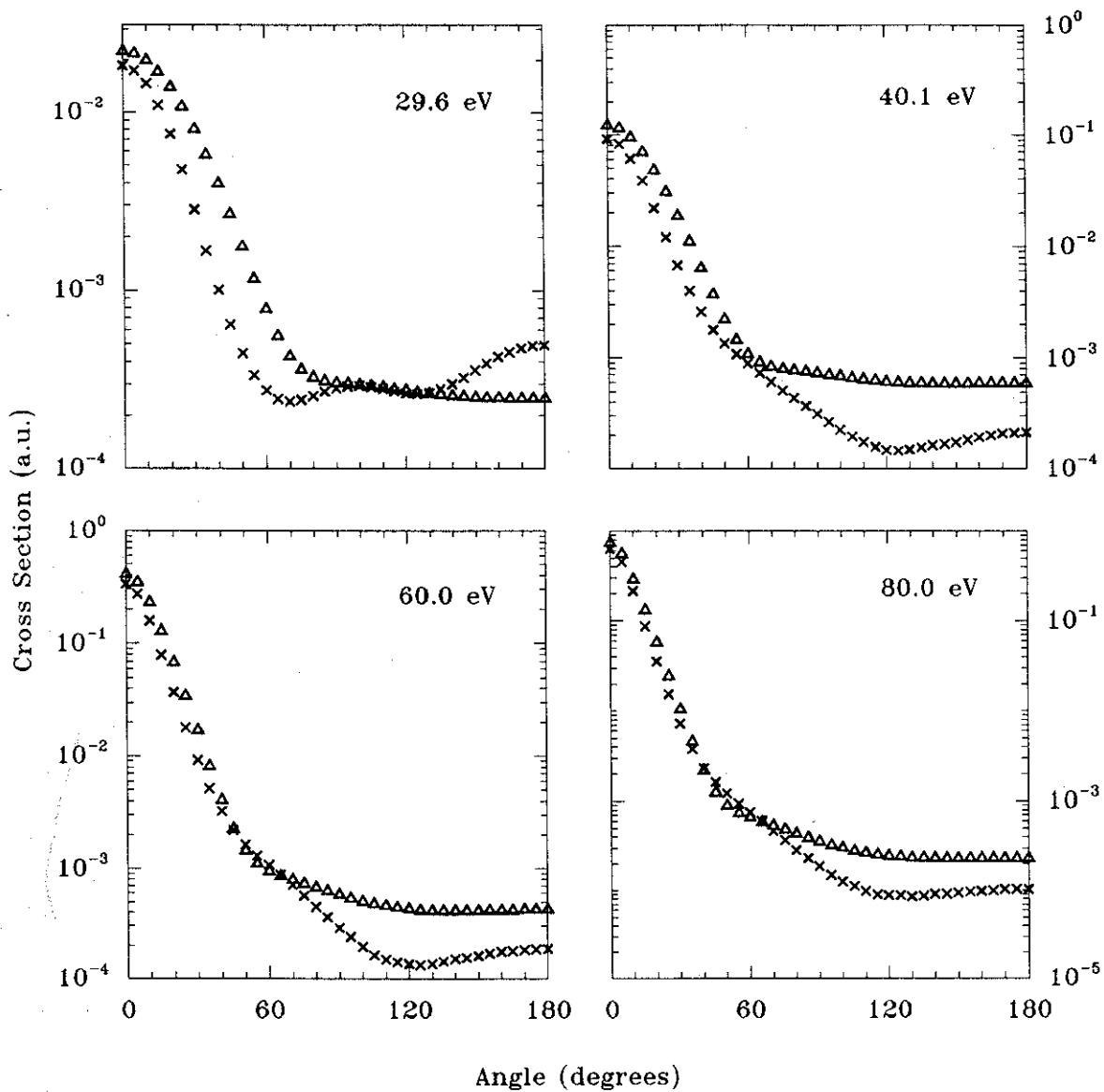


Figura 4.8: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB.

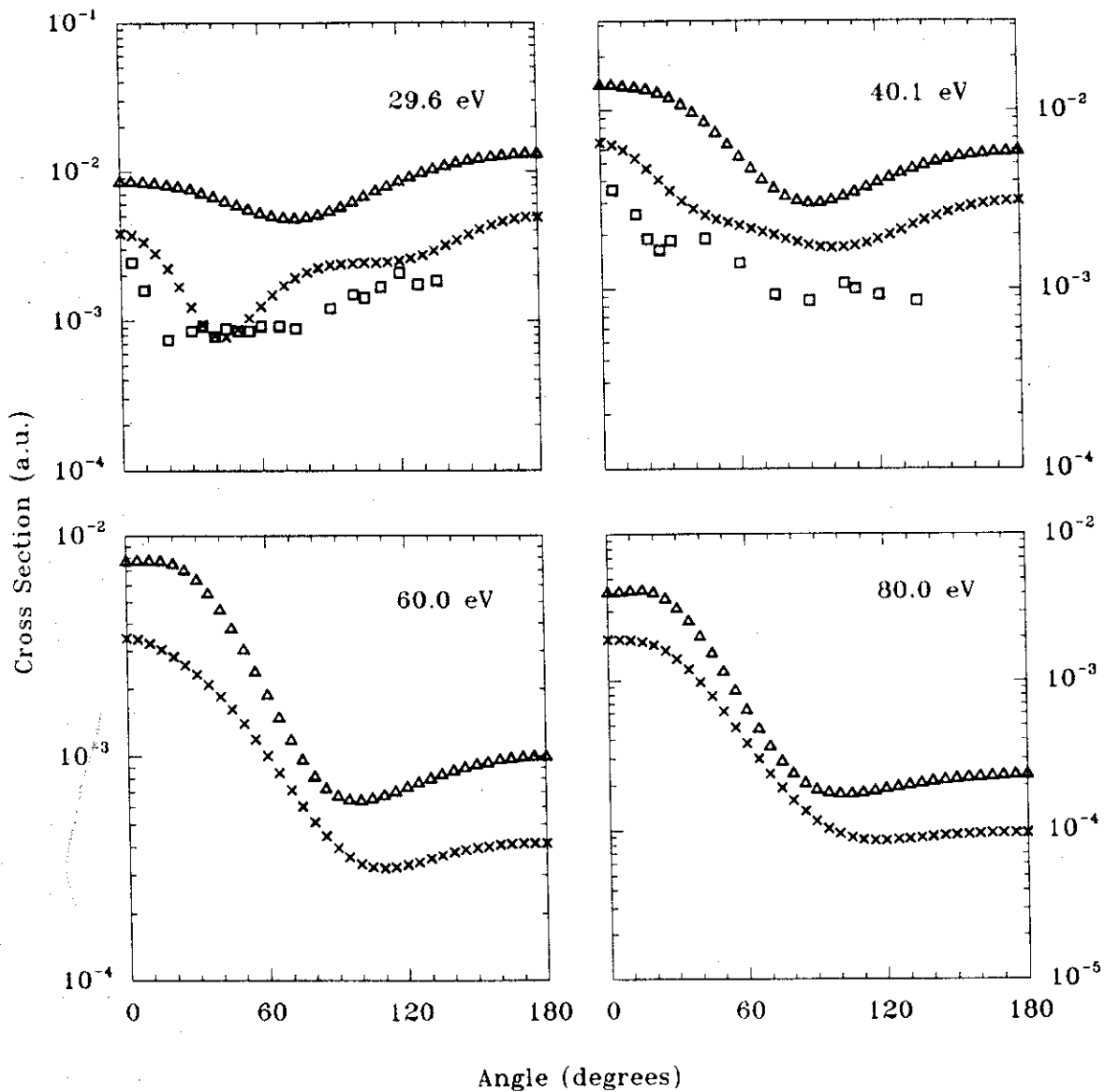


Figura 4.9: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais [ChT75].

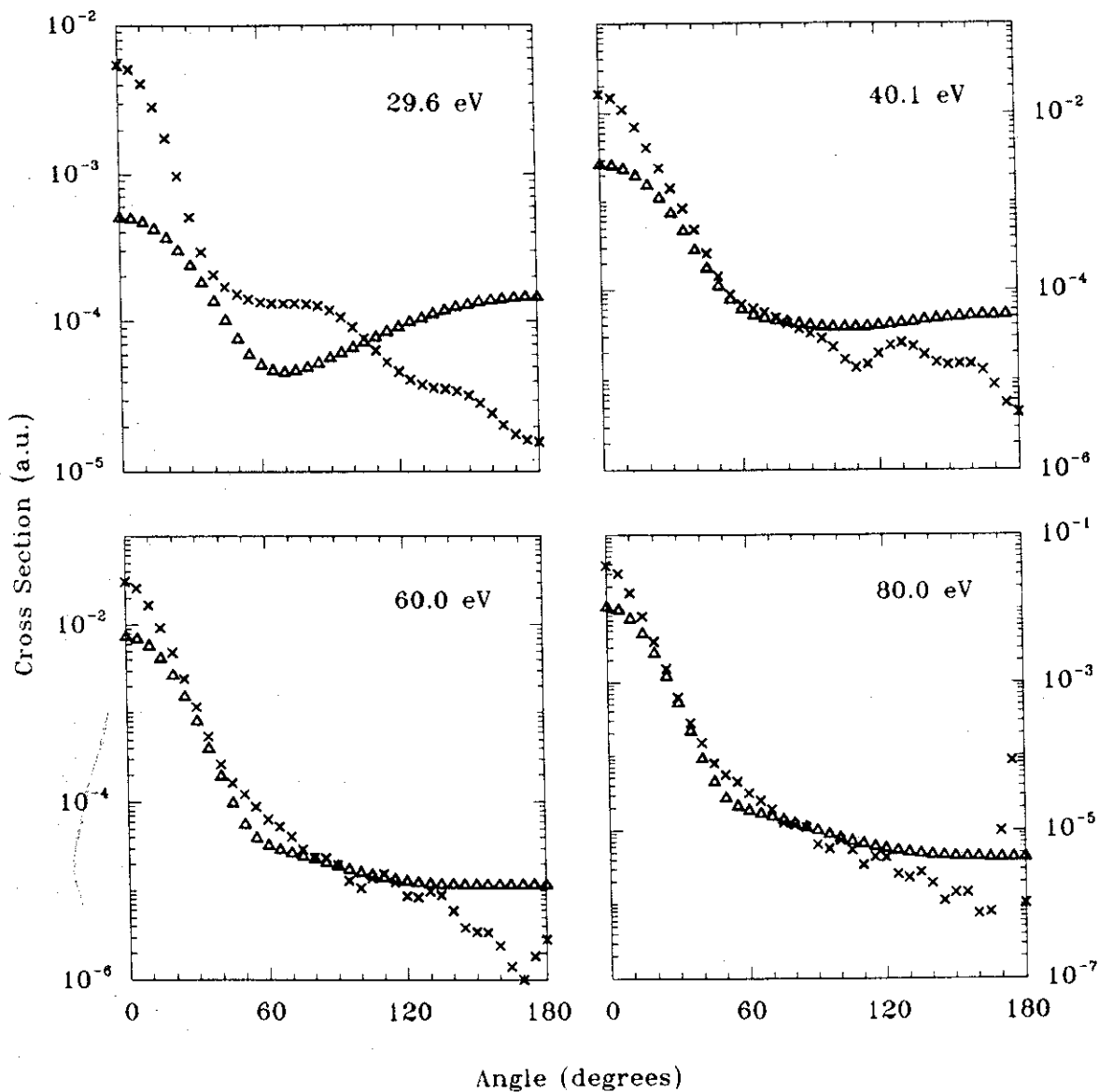


Figura 4.10: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB.

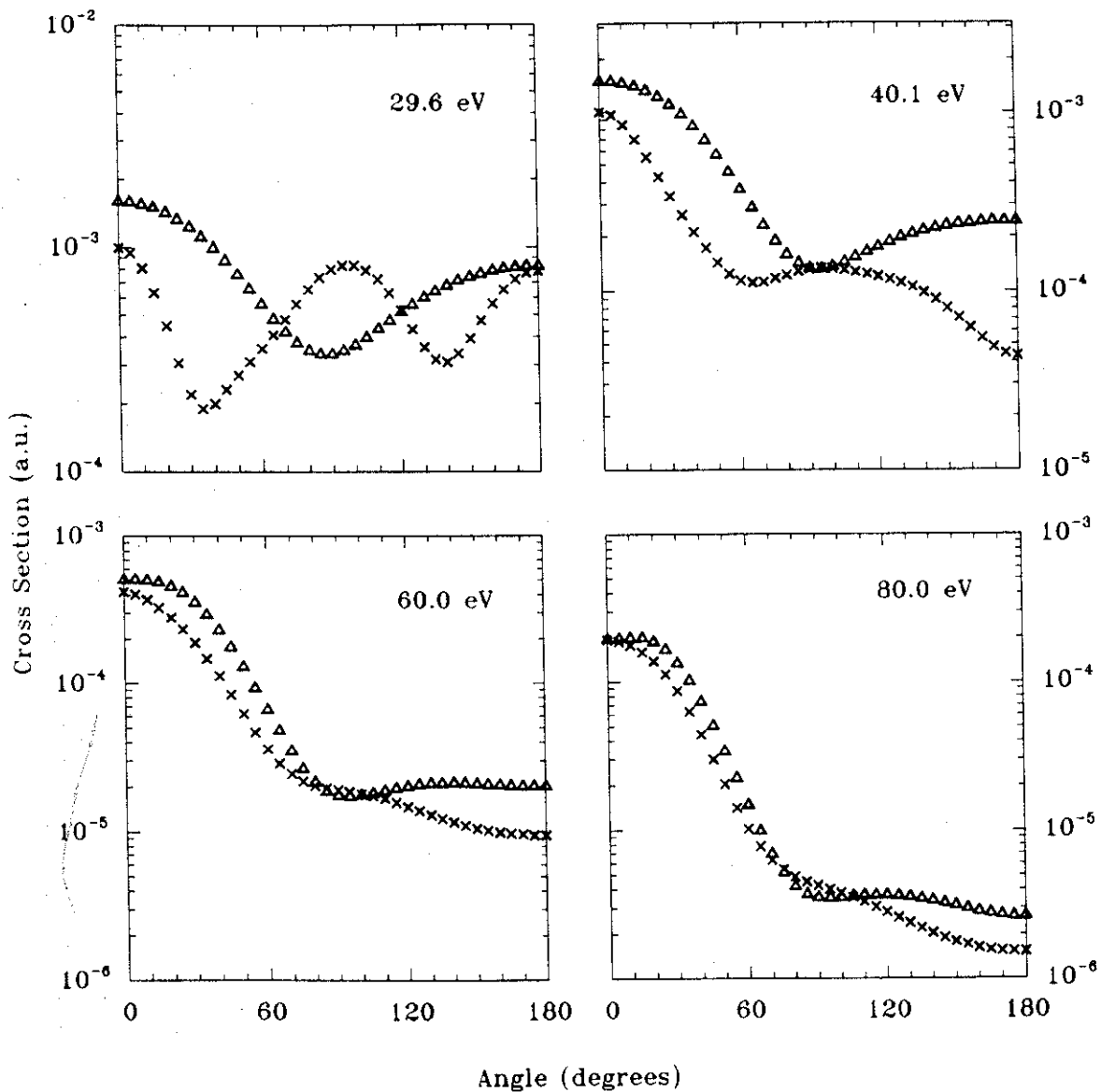


Figura 4.11: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 3^3D$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB.

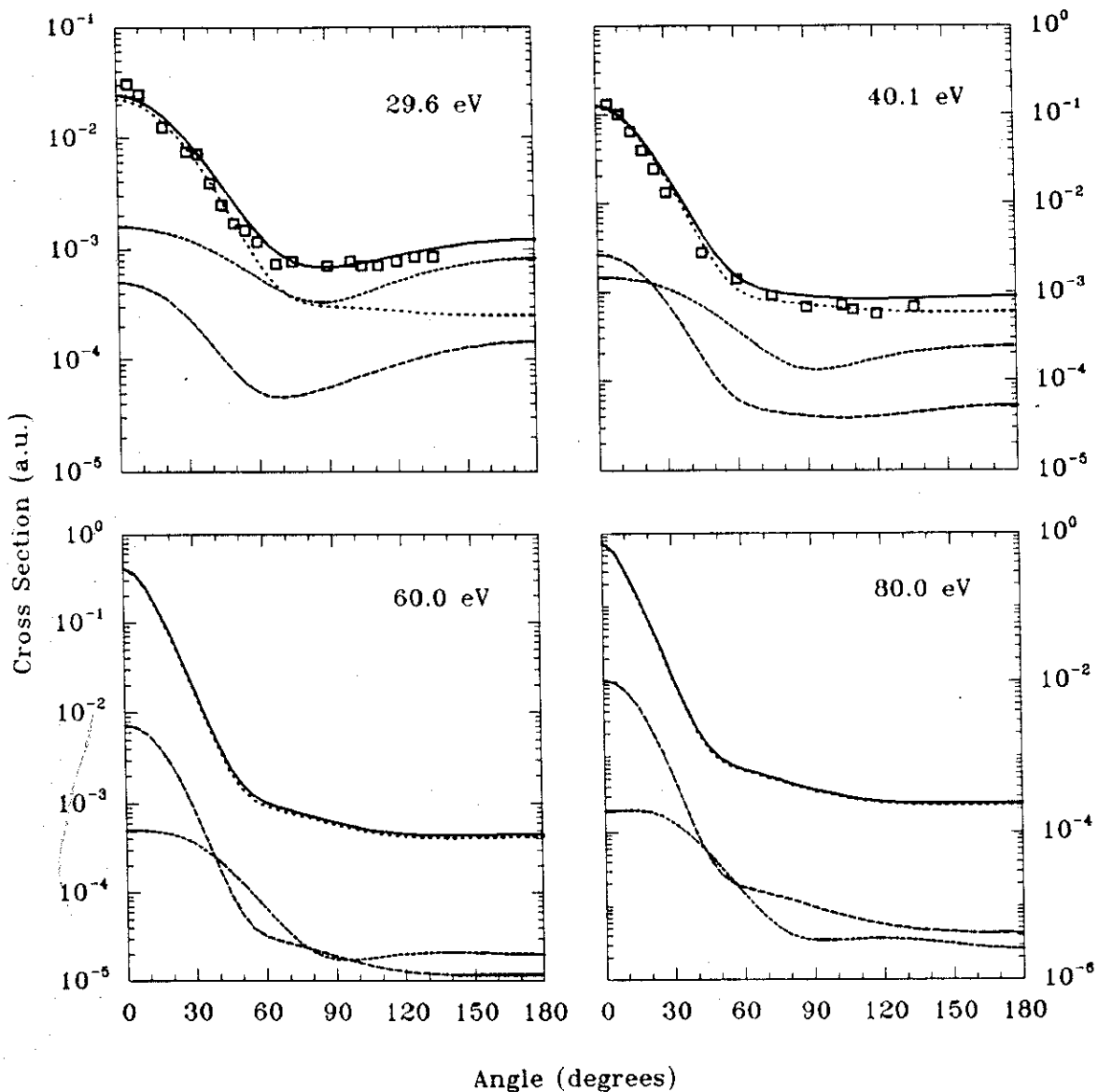


Figura 4.12: Seções de choque diferenciais FQMB para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P, 3^1,3D$. Símbolos: linha pontilhada, 3^1P ; linha interrompida, 3^3D ; linha interrompida longa, 3^1D ; linha cheia, soma; \square , dados experimentais [ChT75].

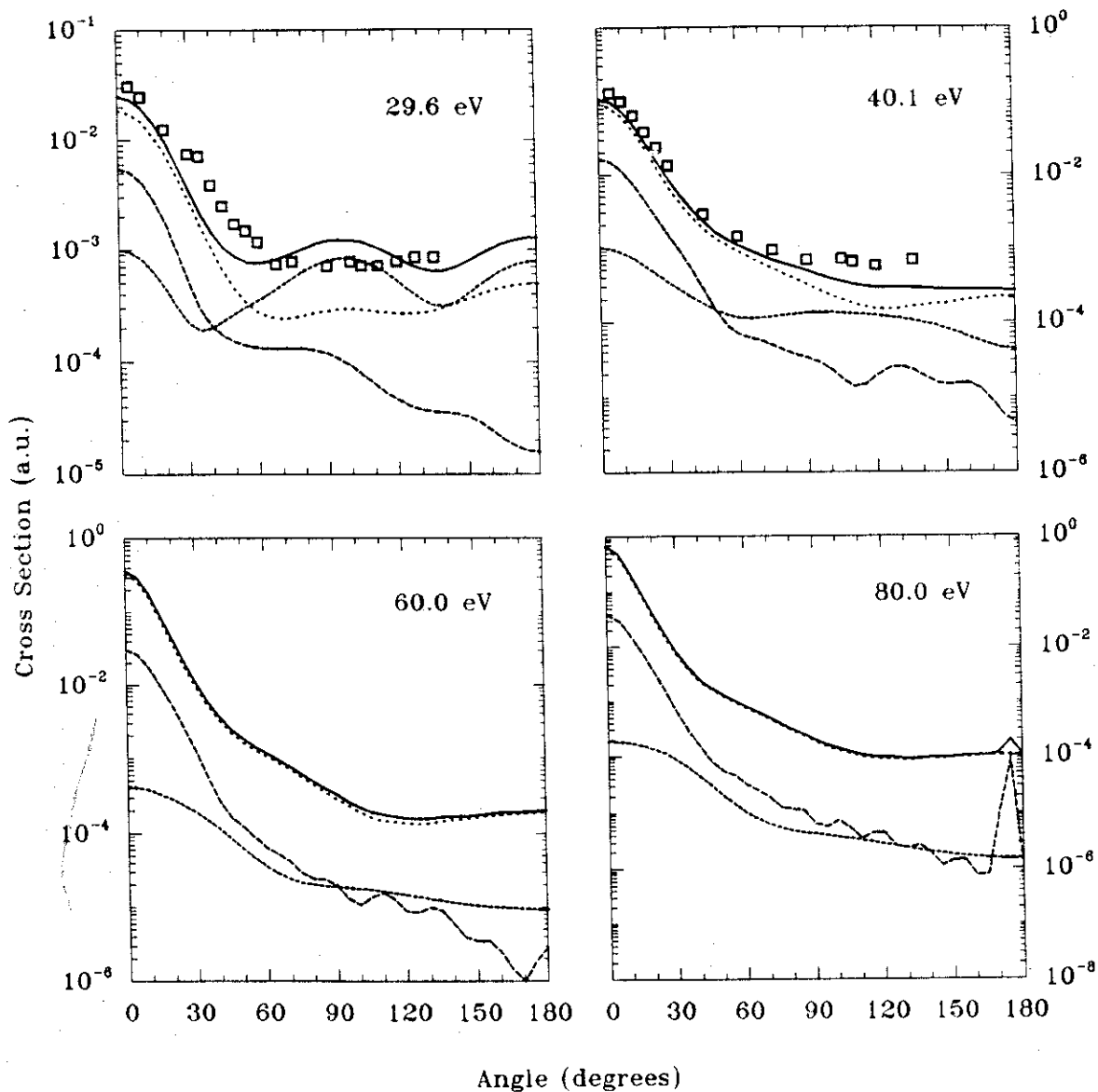


Figura 4.13: Seções de choque diferenciais UMB para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P, 3^1,3D$. Símbolos: linha pontilhada, 3^1P ; linha interrompida, 3^3D ; linha interrompida longa, 3^1D ; linha cheia, soma; \square , dados experimentais [ChT75].

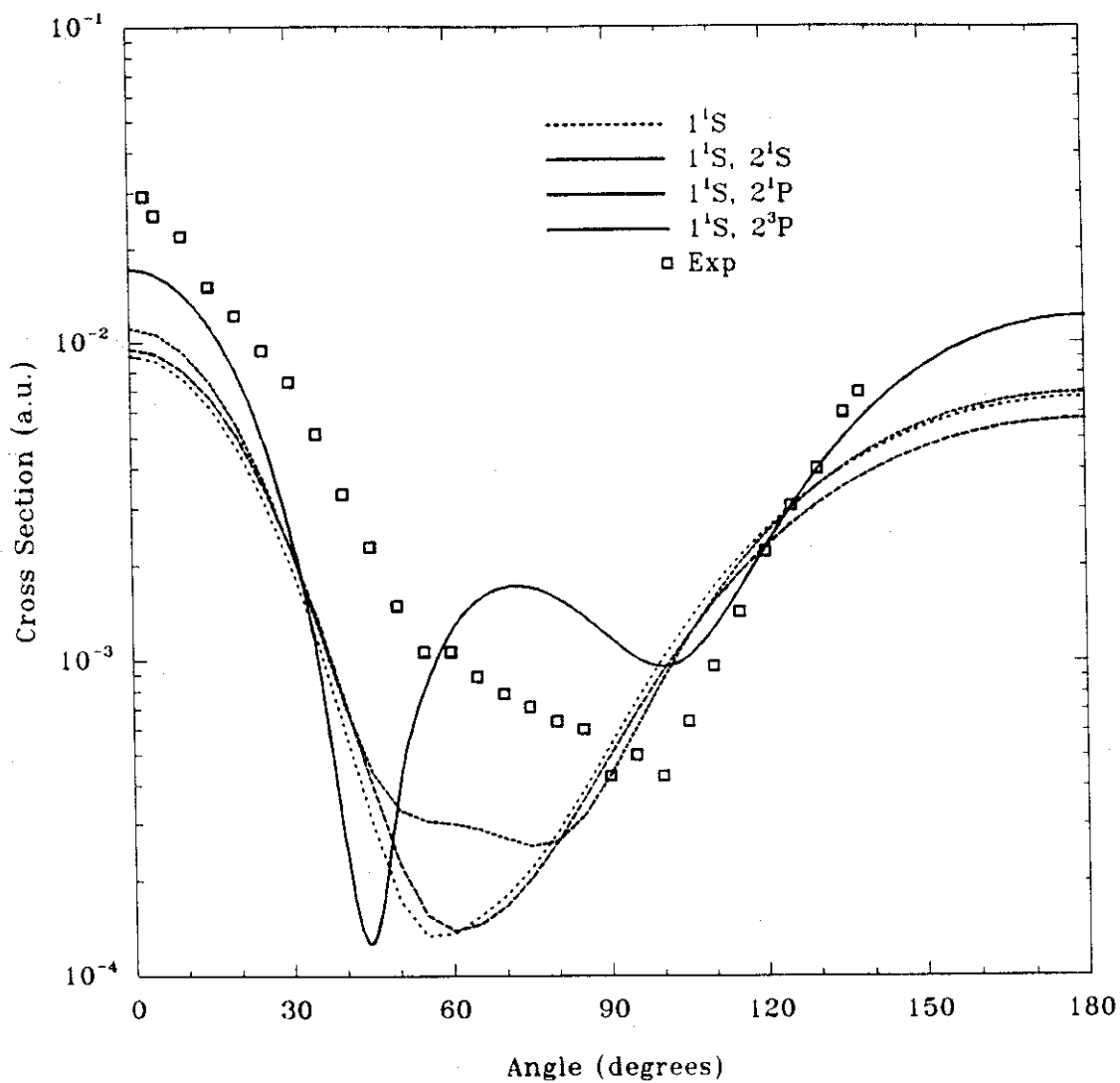


Figura 4.14: Seções de choque diferenciais para a transição $1^1S - 2^3S$. A legenda da figura indica os estados incluídos na unitarização além de 2^3S . Dados experimentais [Tra73].

4.4 Seções de choque integrais

Apresentamos nesta seção, conjuntamente, resultados UBA, UBA II, FOMB e UMB para seções de choque totais (sc), também chamadas seções de choque integrais,

$$\sigma_{Total} = 2\pi \int_0^\pi \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \sin\theta d\theta$$

sendo $(d\sigma/d\Omega)$ a seção de choque diferencial (que, ao longo deste trabalho, também denotamos simplificada por σ). Tais seções de choque correspondem a transições elástica e inelásticas levando a estados com número quântico principal 2.

Para o espalhamento elástico (figura 4.15), FBA fornece as piores previsões de sc; as melhores previsões são de FOMB e UMB, que dão resultados muito próximos. Entre os dois extremos, se encontram UBA e UBA II. Os valores experimentais correspondem ao ponto médio das barras de erro indicadas.

Para a transição $1^1S \rightarrow 2^1S$, os resultados UBA II afastam-se mais dos dados experimentais, mas curiosamente UBA é a melhor previsão. FOMB e UMB fornecem previsões relativamente próximas dos dados experimentais.

No caso de $1^1S \rightarrow 2^1P$, FBA fornece a pior sc; com exceção da energia 29,6 eV, sc's de UBA, FOMB e UMB são compatíveis com os resultados experimentais.

No caso da excitação de 2^3S , figura 4.16, Born-x (aproximação de Born incluindo antissimetriação), UBA e UBA II fornecem resultados muito ruins (pelo menos a 29,6 e 40,1 eV), enquanto que UMB e FOMB dão previsões razoáveis para sc's.

Para a excitação de 2^3P , até FOMB superestima a seção de choque integral, e UMB se aproxima mais dos dados experimentais.

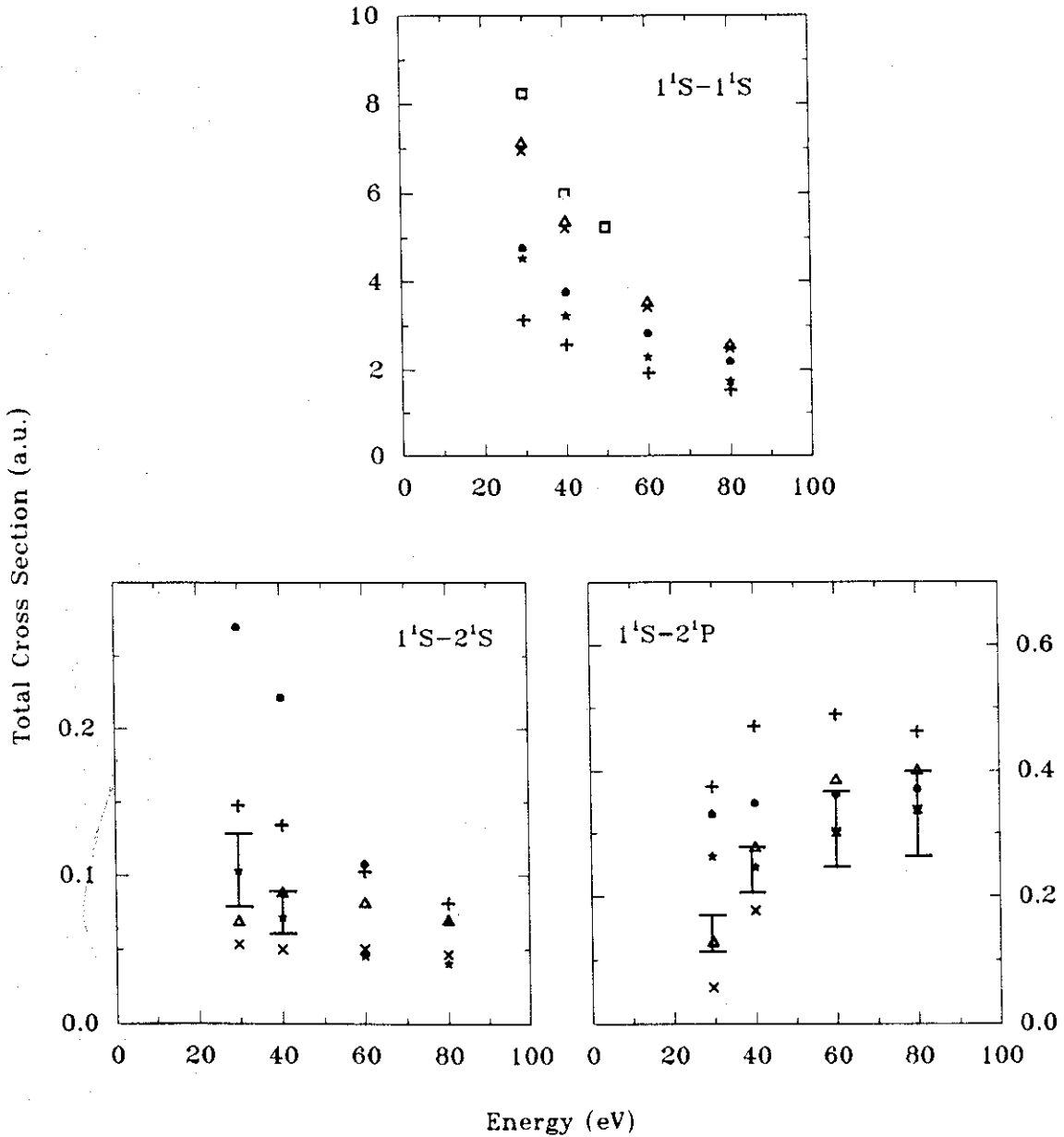


Figura 4.15: Seções de choque integrais para as transições $1^1S \rightarrow 1^1S$, $1^1S \rightarrow 2^1S$, $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: +, FBA; *, UBA; •, UBA II; Δ, FOMB; ×, UMB; □, dados experimentais [BBA92, Tra73, HJM73, ChS75].

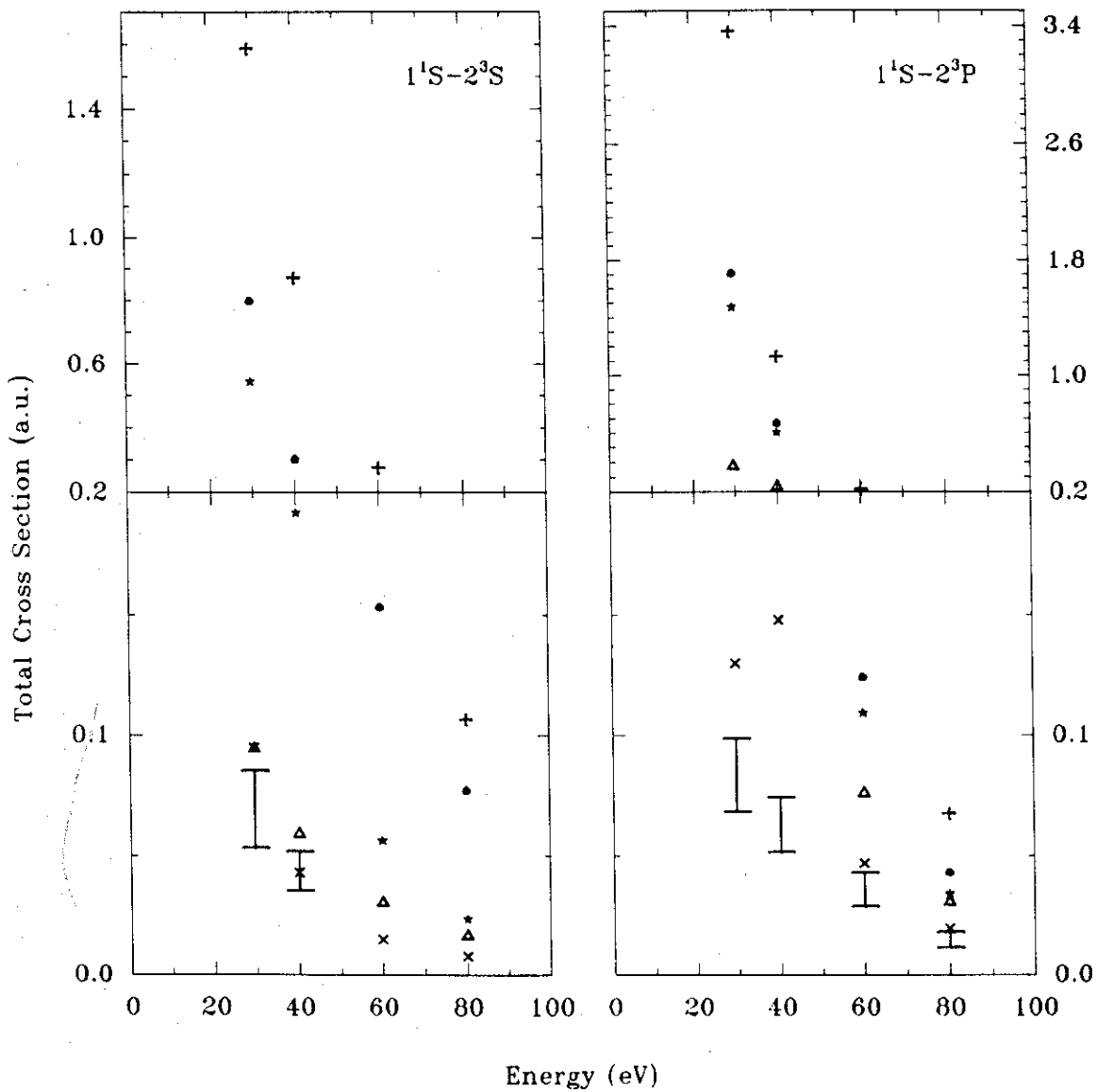


Figura 4.16: Seções de choque integrais para as transições $1^1S - 2^3S$, $1^1S - 2^3P$. Note a mudança de escala do eixo vertical. Símbolos: +, FBA; *, UBA; ●, UBA II; △, FOMB; ×, UMB; □, dados experimentais [Tra73, ChS75].

4.5 Parâmetros de orientação e alinhamento

O parâmetro γ associado à transição $1^1S \rightarrow 2^1P$, sob a aproximação UMB, é mostrado na figura 4.17. UMB e FOMB prevêem um salto no ângulo γ , para um valor do ângulo de espalhamento ao redor de 60° , nas energias de 29,6 e 40,1 eV. FOMB prevê tal salto também nas energias de 60 e 80 eV, de um valor -90° para $+90^\circ$. No entanto, a previsão de UMB é que γ cresce continuamente de um valor negativo (próximo de -75° a $\theta = 30^\circ$ ou 35°) até um valor próximo de zero, o que parece estar mais de acordo com os resultados experimentais. É de se notar também que, segundo UMB, o valor de γ fica bem próximo de zero para ângulos acima de 60° , exceção feita ao caso 29,6 eV, em que a curva para γ acompanha bem de perto os dados experimentais.

No caso do parâmetro P_3 , mesma transição (figura 4.18), o comportamento previsto por UMB é semelhante ao de FOMB, com exceção para a energia 29,6 eV. O valor de P_3 segundo UMB, para ângulos acima de 90° , se aproxima de zero, especialmente nas energias maiores (60 e 80 eV).

Tal comportamento a ângulos maiores é bem semelhante ao previsto sob UBA, e como comentamos na seção 4.3, pode ser devido à incorporação de UBA (ondas parciais na região (ii), $L_{maxdw} \leq L \leq L_{max}$) no procedimento de muitos corpos unitarizado.

Apresentamos também os parâmetros γ e P_3 (figura 4.19) da transição $1^1S \rightarrow 3^1P$. Neste caso, FOMB e UMB prevêem ambos um salto em γ a 40,1 eV, o que aparentemente não é corroborado pela experiência.

Para $1^1S \rightarrow 3^3P$ (figura 4.20), FOMB e UMB têm previsões próximas. É bom salientar que os dados experimentais para este caso são acompanhados de barras de erro significativamente maiores que nos casos anteriores.

Consideremos a excitação de 3^1D . Cabem aqui duas observações gerais. Em primeiro lugar, observamos previsões bem distintas, qualitativamente falando, de FOMB e UMB. Segundo, como já comentado, nossas previsões UMB para ângulos grandes não são tão confiáveis devido à inclusão de insuficiente número de ondas parciais unitarizadas (por outro lado, dispõe-se de dados experimentais apenas para ângulos menores).

Os dados experimentais para ρ_{00} , figura 4.21, a 29,6 eV, indicam um mínimo próximo dos 60° . FOMB prevê um máximo nessa região, enquanto que UMB prevê um mínimo mais acentuado próximo de 40° (e um segundo mínimo num ângulo maior).

Na figura seguinte, 4.22, é dado o parâmetro γ . FOMB e UMB prevêem um mínimo para γ , ao redor dos 35° , o que parece estar de acordo com os dados experimentais. Acima de 40° , UMB prediz que γ assume valores positivos, enquanto FOMB prevê ainda valores negativos, que se aproximam de zero em seguida. Seriam necessários mais dados experimentais para decidir entre os dois comportamentos descritos. Para 60 eV o comportamento previsto por UMB para γ parece de acordo com os valores experimentais.

P_l é dado na figura 4.23. FOMB e UMB não são incompatíveis com os poucos dados experimentais disponíveis.

O comportamento previsto por UMB para L_\perp , figura 4.24, energia 40,1 eV, concorda com os dados experimentais. FOMB apresenta previsão bastante insatisfatória neste caso.

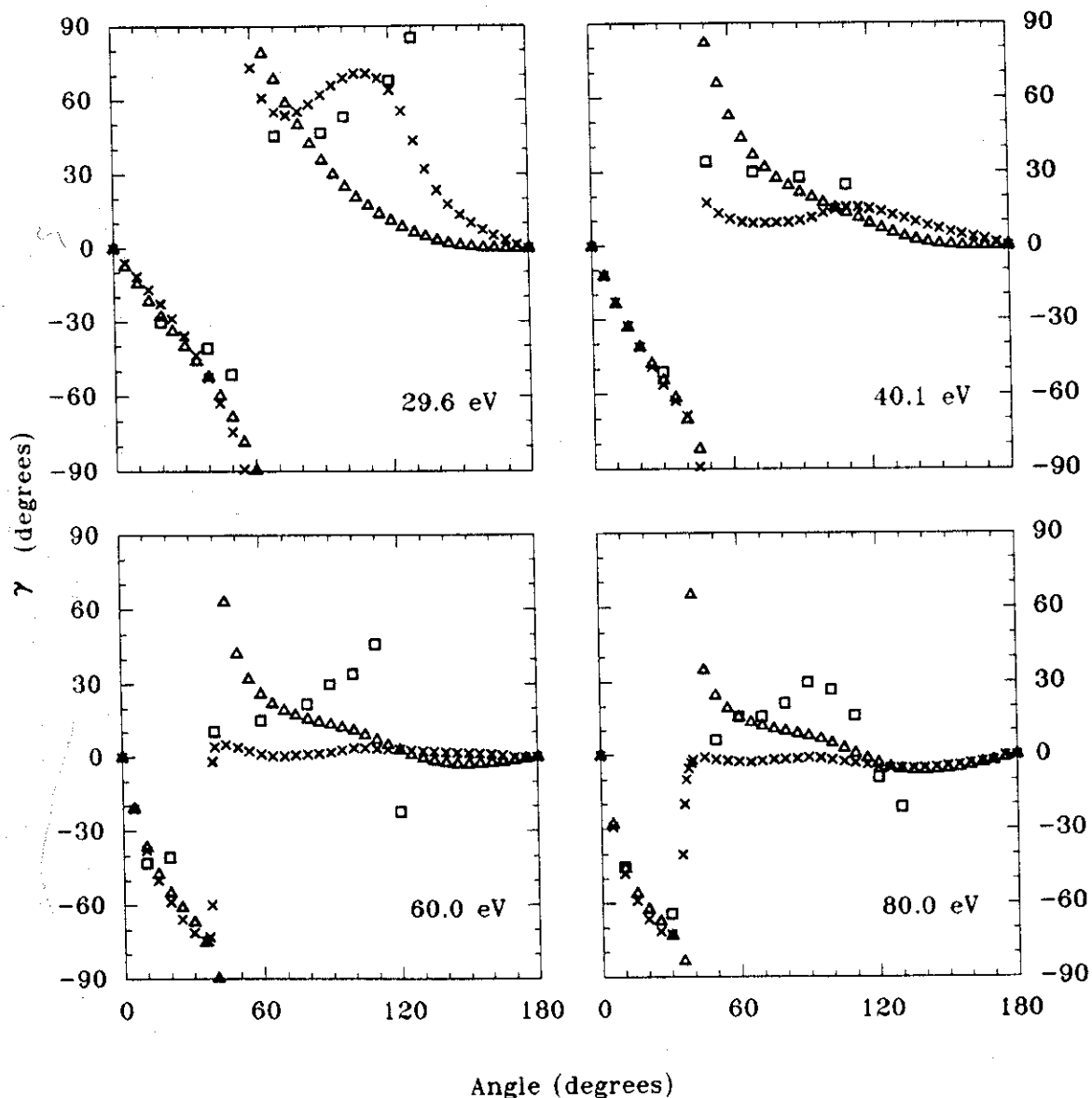


Figura 4.17: Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (29,6 eV, [MHC80]*; 40,0 eV, [SGo80]*; 60,0 eV, [SPE80]*; 81,6 eV, [HCW79]*).

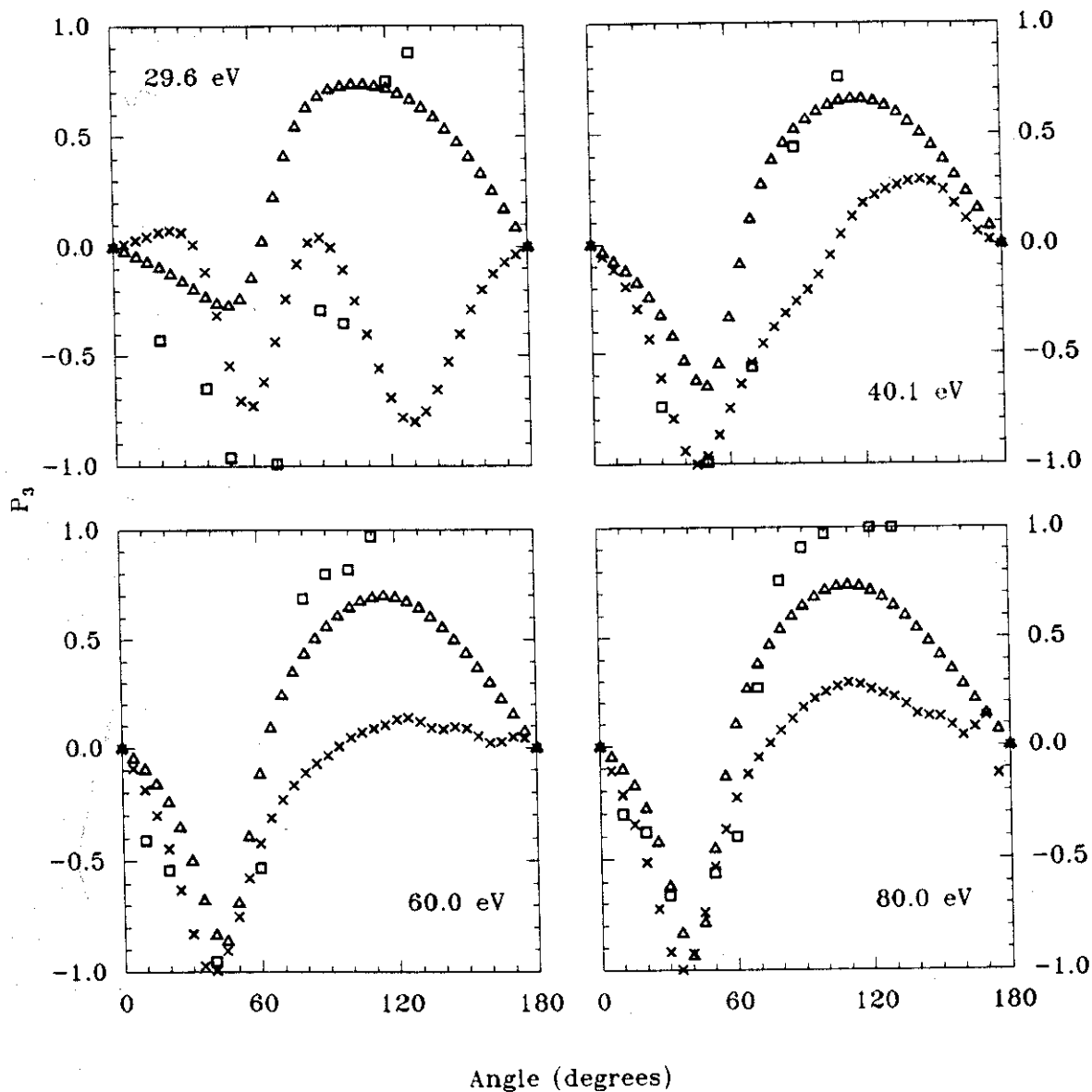


Figura 4.18: Parâmetro P_3 para a transição $1^1S - 2^1P$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (29,6 eV, [MHC80]*; 40,0 eV, [SGo80]*; 60,0 eV, [SPE80]*; 81,6 eV, [HCW79]*).

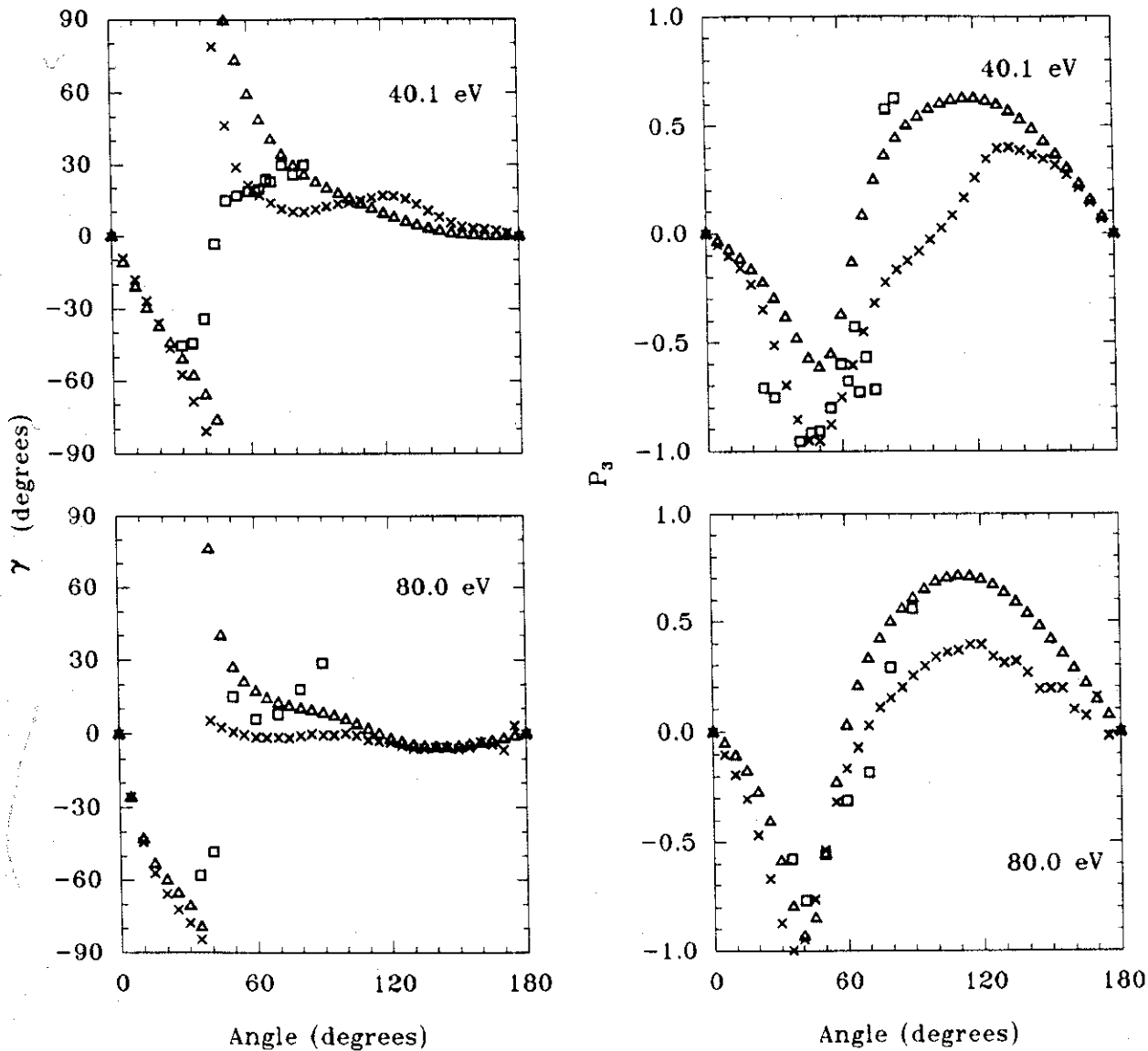


Figura 4.19: Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^1P$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (50,0 eV, [BMV87]*; 80,0 eV, [KBI86]*).

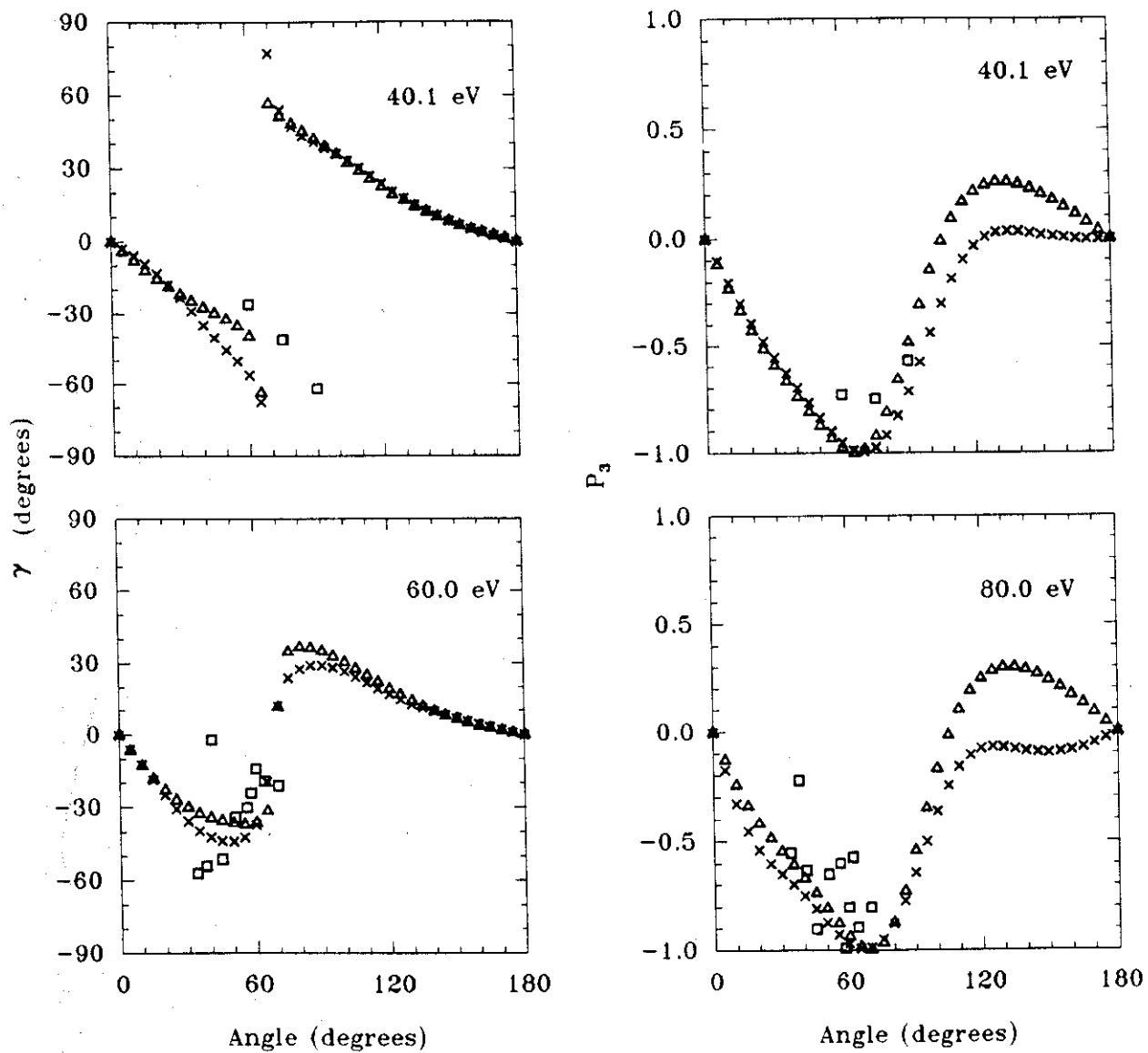


Figura 4.20: Parâmetros γ e P_3 para a transição $1^1S \rightarrow 3^3P$. Símbolos: \times , UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais (39,7 eV, [WHH87]*; 60,0 eV, [SBE85]*).

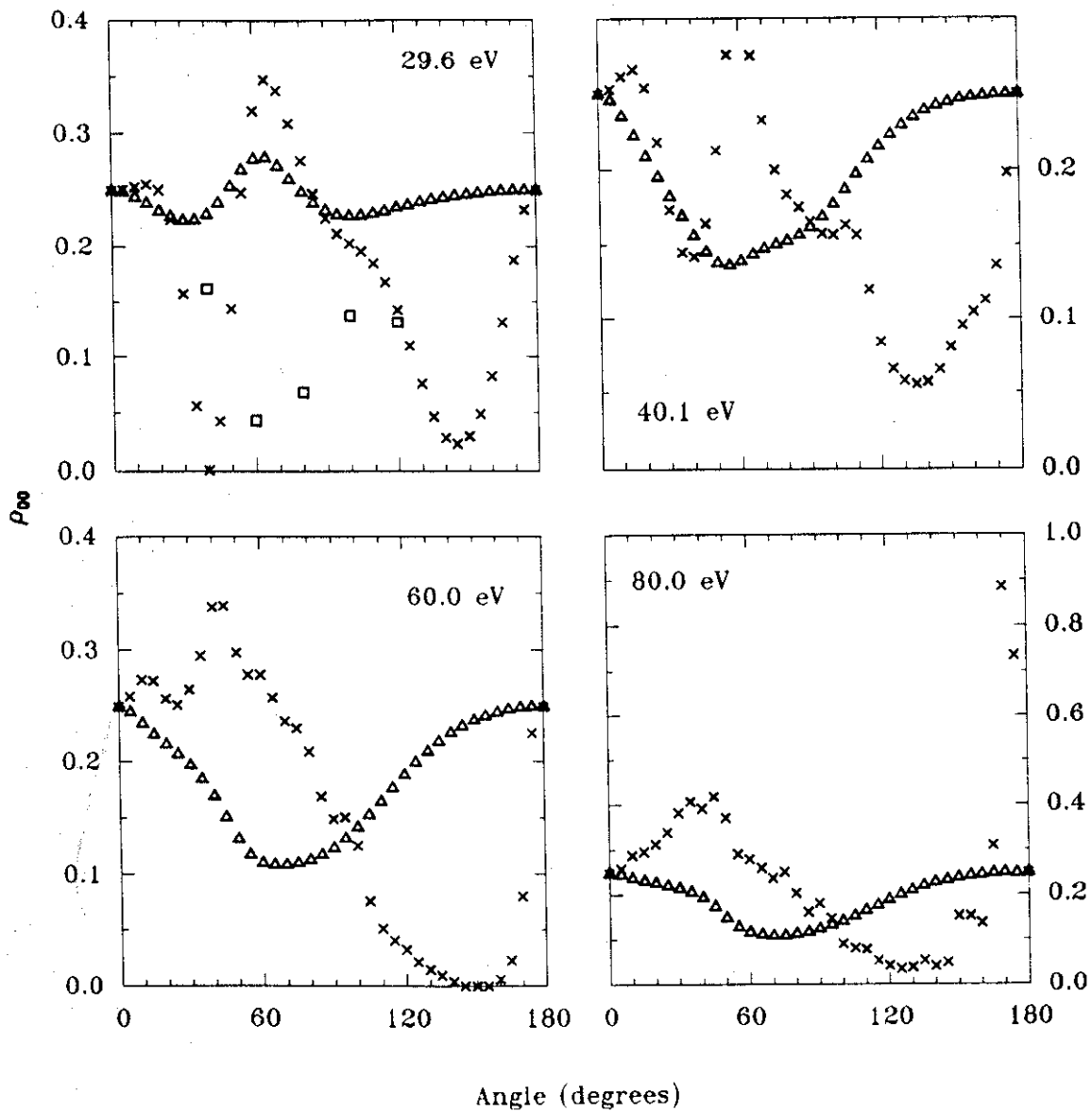


Figura 4.21: Parâmetro ρ_{00} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (29,6 eV, [MDC91]).

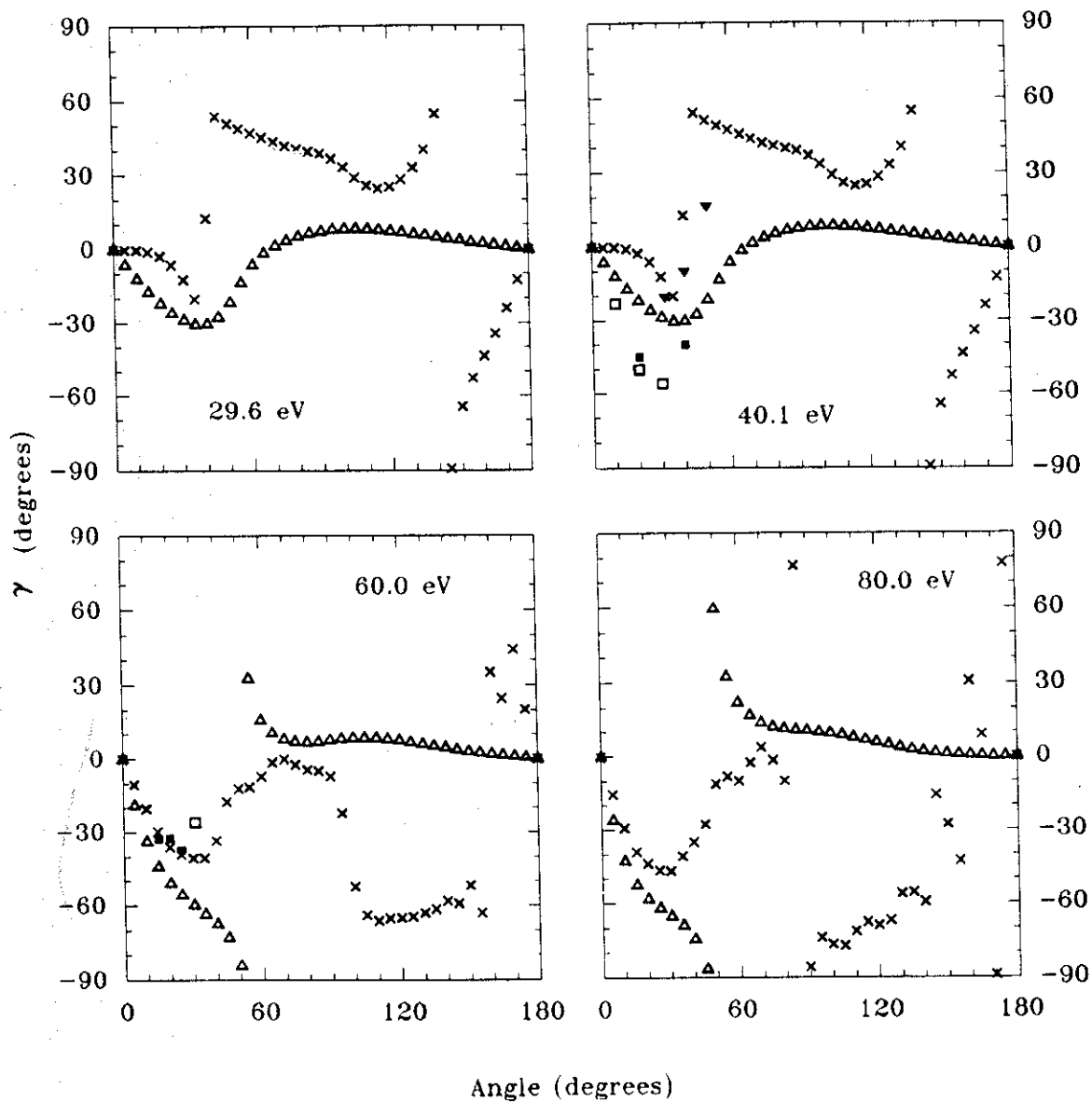


Figura 4.22: Parâmetro γ para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: x, UMB; Δ , FOMB; \square , dados experimentais (40,0 eV, [MWW91,BDV87]; 60,0 eV, [BDV87,BVII88]).

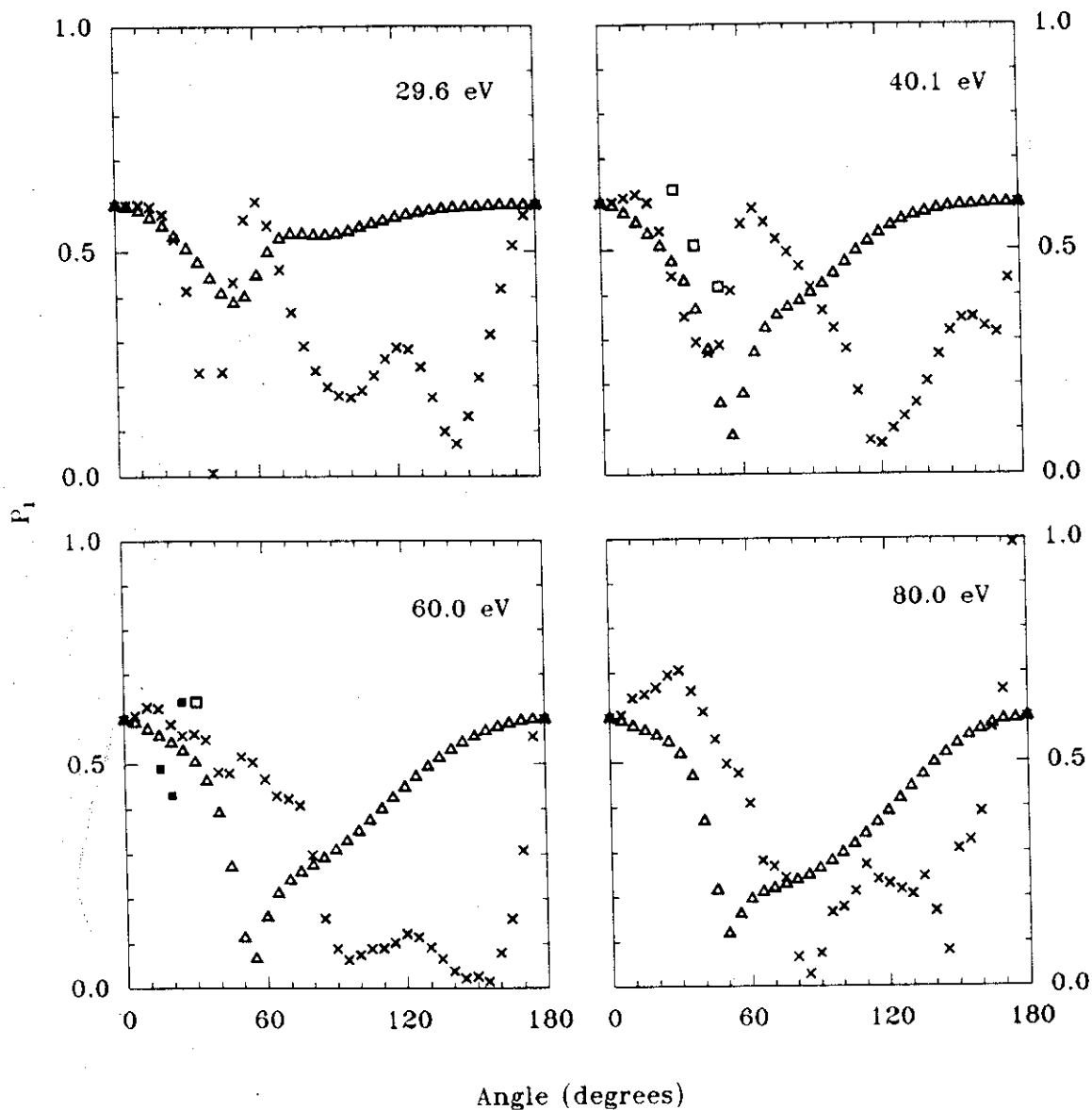


Figura 4.23: Parâmetro P_1 para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (40,0 eV, [BDV87]; 60,0 eV, [BDV87,BVH88]).

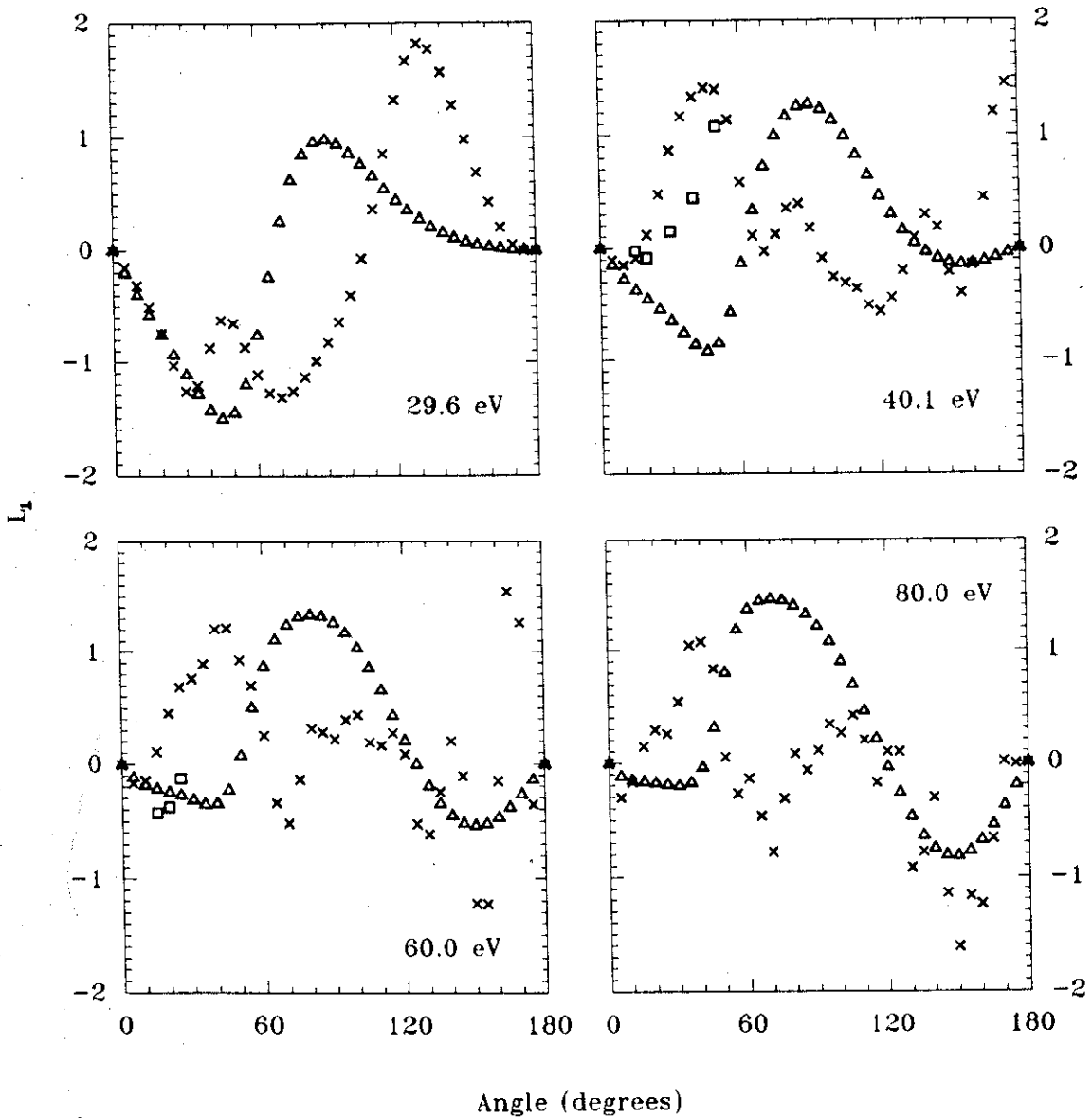


Figura 4.24: Parâmetro L_{\perp} para a transição $1^1S \rightarrow 3^1D$. Símbolos: \times , UMB; \triangle , FOMB; \square , dados experimentais (45,0 eV, [BVH91]; 60,0 eV, [BVH91]).

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho nós mostramos a importância do acoplamento entre estados introduzido através das propostas de unitarização de Percival e de Seaton. Tais propostas foram avaliadas através de aplicações no caso do espalhamento elétron-hélio, para energias intermediárias, sobre a aproximação de Born. Os resultados dos cálculos unitarizados diferem significativamente da aproximação de Born usual. A análise das seções de choque diferenciais obtidas sob a aproximação de Born unitarizada (incluindo efeitos de antissimetria) mostrou que esse modelo alcança resultados muito melhores que os obtidos sob a aproximação de Born, particularmente para a excitação de estados tripleto. A unitarização sobre a aproximação de Born (*exchange* incluído) também conseguiu descrever corretamente o comportamento dos parâmetros γ e P_3 (exceto a ângulos maiores), para excitações de estados P a partir do fundamental. É necessário enfatizar que a aproximação de Born fornece, para esses parâmetros, resultados incompatíveis com os dados experimentais.

A comparação de seções de choque e parâmetros de orientação e alinhamento entre os modelos envolvendo unitarizações de Seaton e Percival sobre a aproximação de Born revelou notável semelhança qualitativa, embora em alguns casos houvesse sensível diferença quantitativa dos resultados. Através da análise das expansões em série da matriz \mathbf{T} em função da matriz \mathbf{R} , mostramos porque isso ocorre: o termo em \mathbf{R}^2 introduzido pelas duas unitarizações são precisamente iguais; elas diferem no termo em \mathbf{R}^3 , que em geral é menos significativo que o anterior.

A proposta de Seaton foi aplicada para unitarizar a aproximação em primeira ordem da teoria de muitos corpos. A unitarização sobre esta aproximação permite obter seções de choque diferenciais para a excitação de tripletos de qualidade muito superior às previstas por FOMB. Em particular, para o espalhamento induzindo a transição $1^1S \rightarrow 2^3S$, mostramos que a melhora em termos da estrutura da seção de choque introduzida pela unitarização se deveu fundamentalmente ao acoplamento entre os estados 2^3S e 2^3P . Muito embora o volume de dados experimentais para parâmetros de coerência e correlação associados à excitação do estado 3^1D seja bastante reduzido, os resultados unitarizados de

teoria de muitos corpos mostraram-se superiores às previsões de FOMB.

Nós podemos entender os resultados obtidos para os nossos cálculos unitarizados da seguinte forma. Transições óticamente permitidas, como as do tipo $^1S \rightarrow ^1P$, estão associadas a potenciais de interação de longo alcance (que se comportam assintoticamente como $1/r^2$). Por isso, o cálculo de seções de choque (ou parâmetros) envolve um número muito grande de ondas parciais. Quando há acoplamento de estados, ele se manifesta de modo mais significativo nas ondas parciais associadas a momentos angulares menores, pois o potencial centrífugo aumenta com o momento angular. Portanto a unitarização tem maior efeito sobre as primeiras ondas parciais. As ondas parciais restantes são incluídas completando-se a soma com Born total, ou seja, para as primeiras ondas parciais usamos uma aproximação melhor, unitarizada, e para as restantes usamos uma aproximação mais simples (Born). Nestas transições para as quais é essencial incluir um número muito grande de ondas parciais, o peso relativo das ondas de pequeno momento angular é menor que nos casos comentados a seguir. Para transições do tipo $^1S \rightarrow ^1S$, o número de ondas parciais requerido para convergência é menor. Ainda menor é o número necessário associado às transições óticamente proibidas, como $^1S \rightarrow ^3S, ^3P$. Neste caso, o efeito do acoplamento entre os estados é muito mais evidente, e portanto é fundamental que a aproximação empregada nessas poucas primeiras ondas parciais seja a melhor possível. Atribuímos a esse motivo o sucesso da aplicação da aproximação de muitos corpos unitarizada à excitação de tripleto do hélio.

Quanto à convergência alcançada por FOMB, vimos que poucas ondas parciais estavam associadas a *phase shifts* não nulos. Para as ondas parciais restantes não há diferença alguma entre as contribuições para as amplitudes fornecidas por FOMB e Born, de modo que a convergência do procedimento está assegurada. Isto já não ocorre para o procedimento unitarizado, pois mesmo para as ondas parciais associadas a maiores valores do momento angular, para as quais o *phase shift* é nulo, há diferença sensível entre o cálculo unitarizado e Born. A dificuldade de convergência do procedimento unitarizado para $^1S \rightarrow ^1D$ está ligada ao acoplamento entre os estados P e D : a excitação de 3^1D acaba carregando, pelo acoplamento produzido pela unitarização, a difícil convergência de 2^1P .

Ficou evidenciado também que a inclusão do acoplamento através destes procedimentos unitarizados tem seu preço. Se considerarmos um conjunto muito grande de estados, temos que efetuar cálculos envolvendo todas as transições possíveis entre esses estados, elásticas e inelásticas, ainda que estejamos interessados numa transição específica. Além disso, tal procedimento deve envolver um número suficiente de ondas parciais unitarizadas, para alcançar a convergência. Ainda assim, a exigência computacional é, evidentemente, muito inferior a de um esquema mais completo como o representado pelos métodos de *close-coupling*. Por outro lado, pode-se obter também diretamente do procedimento unitarizado aqui desenvolvido resultados relativos a transições entre estados excitados. A matriz T unitarizada por nós obtida nos dois procedimentos já contém estas informações. No entanto isto não será feito neste trabalho e sim futuramente, pois os dados referentes à excitação a partir do estado fundamental constituem por si só um volume considerável.

Apêndice A

Aproximação de Born para a Colisão Elétron-Hélio

A seção de choque diferencial

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_f}{k_i} |f(\theta, \varphi)|^2$$

e a seção de choque total

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega$$

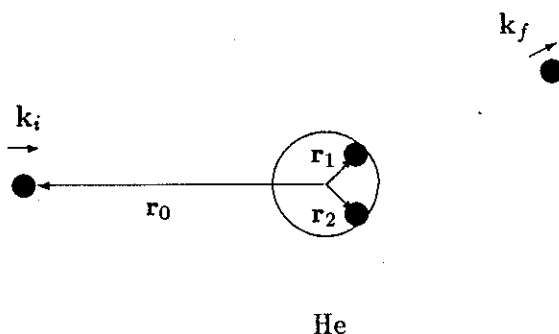


Figura A.1: Esquema para o espalhamento elétron-hélio.

para o espalhamento de um elétron (com posição e spin denotados r_0, σ_0) por um átomo de hélio (elétrons atômicos referenciados pelos índices 1 e 2) são calculadas através da amplitude de espalhamento $f(\theta, \varphi)$ que, na aproximação de Born, vale

$$f(\theta, \varphi) = -4\pi^2 \langle \Psi_{fin}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2) | V_{int} | \Psi_{inic}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2) \rangle$$

onde Ψ_{inic} , Ψ_{fin} são as funções de onda inicial e final do sistema elétron-hélio, e V_{int} é a energia potencial de interação entre o elétron θ e os elétrons atômicos 1 e 2 , e também com o núcleo do átomo. Em unidades atômicas,

$$V_{int} = \frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} - \frac{2}{r_0},$$

com $r_{01} = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1|$, $r_{02} = |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2|$.

Explicitamente, a função de onda do sistema é escrita:

$$\Psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_0} \psi_{atômico}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\sigma_0) \chi(\sigma_1, \sigma_2);$$

observe a forma simplificadora de onda plana para a função de onda do elétron incidente.

Se nos restringirmos a estados singlete, a função de onda atômica de spin será escrita:

$$\chi(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)];$$

aqui, α representa *spin up* e β *spin down*.

Com isso,

$$\begin{aligned} f &= -\frac{4\pi^2}{(2\pi)^3} \left\langle e^{i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}_0} \psi_{fin}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\rangle \times \\ &\quad \times \left(\frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} - \frac{2}{r_0} \right) \left| e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}_0} \psi_{inic}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r}_0 e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_0} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \psi_{fin}^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \psi_{inic}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left(\frac{1}{r_{01}} + \frac{1}{r_{02}} - \frac{2}{r_0} \right) \end{aligned}$$

onde $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$. Sendo as funções de onda atômicas para os estados singlete do hélio da forma

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = (fator) [\phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) + \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2)]$$

com

$$(fator) = \begin{cases} \frac{1}{2} & , n = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & , n \neq 1 \end{cases}$$

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{\mathcal{P}_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

e utilizando as expansões em termos dos harmônicos esféricos Y_{lm} ,

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{l,m} i^l j_l(Kr) Y_{lm}^*(\widehat{K}) Y_{lm}(\widehat{r})$$

$$\frac{1}{r_{01}} = 4\pi \sum_{L,M} \frac{1}{2L+1} \frac{(r_<)^L}{(r_>)^{L+1}} Y_{LM}^*(\widehat{r}_0) Y_{LM}(\widehat{r}_1)$$

chega-se às expressões seguintes (às quais nos referiremos como *Born total*, para diferir dos resultados obtidos adiante com expansões em ondas parciais).

(i) Caso inelástico

$$f = -i^{-(l_0+l_1)} \frac{(\text{fator}')(\text{sinal})}{K^2} \sqrt{\frac{2l_0+1}{2l_1+1}} \sum_l (-1)^{\frac{l_0+l_1+l}{2}} (2l+1) \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} \times \\ \times C_{m_0 m m_1}^{l_0 l l_1} C_{000}^{l_0 l l_1} P_{l|m|}(\cos \theta_K) \int_0^\infty dr j_l(Kr) \mathcal{P}_{n_0 l_0}(r) \mathcal{P}_{n_1 l_1}(r)$$

onde

$$(\text{fator}') = \begin{cases} 2\sqrt{2} & , n_0 = 1 \\ 2 & , n_0 \neq 1 \end{cases}$$

$$(\text{sinal}) = \begin{cases} 1 & , m = m_0 - m_1 \geq 0 \\ (-1)^m & , m < 0 \end{cases}$$

$$\cos \theta_K = \frac{k_i - k_f \cos \theta}{K},$$

$$K = \sqrt{k_i^2 + k_f^2 - 2k_i k_f \cos \theta}.$$

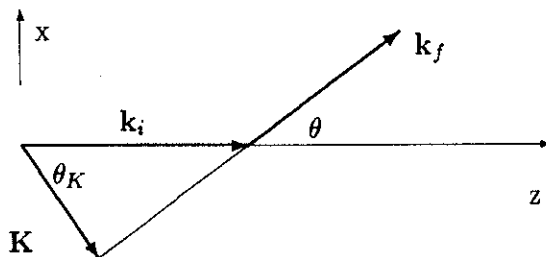


Figura A.2: Momentos inicial e final do elétron incidente.

Aqui, (n_0, l_0, m_0) são números quânticos caracterizando o estado atômico inicial, e (n_1, l_1, m_1) o estado final; C 's são os coeficientes de Clebsch-Gordan, e aparecem no cálculo das integrais angulares envolvendo três harmônicos esféricos, como por exemplo

$$\int d\Omega_1 Y_{l_0 m_0} Y_{l_1 m_1} Y_{l_1 m_1}^* = \sqrt{\frac{(2l_0 + 1)(2l_1 + 1)}{4\pi(2l_1 + 1)}} C_{m_0 m_1 m_1}^{l_0 l_1 l_1} C_{000}^{l_0 l_1 l_1}.$$

P_{lm} é o polinômio associado de Legendre; seu argumento nesta última expressão é o cosseno do ângulo θ_K formado entre o vetor $\mathbf{K} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ e a direção incidente.

Usou-se neste caso

$$\int d\mathbf{r}_0 \frac{e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_0}}{r_{01}} = \frac{4\pi}{K^2} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_1}.$$

As funções radiais atômicas $\mathcal{P}_{nl}(r)$ podem ser obtidas, numericamente, por um programa de estados ligados, como o MCHF (*Multi-Configuration Hartree-Fock*) de Froese-Fischer [Fis78].

Observe desde já que a dependência da amplitude de espalhamento f com o ângulo de espalhamento θ não é trivial, posto que o próprio argumento da função de Bessel j_l dentro da integral radial, Kr , depende de θ .

(ii) Caso elástico

$$\begin{aligned} f = & -\delta_{m_0, m_1} (2 + \delta_{n_0, 1}) \int_0^\infty dr_0 r_0^2 j_0(Kr_0) \left[y_0(10, 10; r_0) - \frac{1}{r_0} \right] + \\ & -\delta_{m_0, m_1} (2 - \delta_{n_0, 1}) \int_0^\infty dr_0 r_0^2 j_0(Kr_0) \left[y_0(n_0 l_0, n_0 l_0; r_0) - \frac{1}{r_0} \right] + \\ & -2(1 - \delta_{l_0, 0}) \sum_{l=2}^{2l_0} (-1)^{\frac{l}{2}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_{l|m|}(\cos \theta_K) (\text{sinal}) C_{m_0 m_1 m_1}^{l_0 l_1 l_0} C_{000}^{l_0 l_1 l_1} I_{rad} \end{aligned}$$

onde

$$I_{rad} = \int_0^\infty dr r^2 j_l(Kr) y_l(n_0 l_0, n_0 l_0; r),$$

$$y_L(n_0 l_0, n_1 l_1; r_0) = \int_0^\infty dr \frac{(r_<)^L}{(r_>)^{L+1}} \mathcal{P}_{n_0 l_0}(r) \mathcal{P}_{n_1 l_1}(r),$$

$$\cos \theta_K = \frac{K}{2k_i}.$$

Obtivemos expressões (casos elástico e inelástico) correspondentes às transições singleto-singlete, dentro da aproximação de Born. Observemos, rapidamente, que nesse contexto aproximativo a amplitude de espalhamento para transições singleto-triplete (ou tripleto-singlete) é nula, devido à própria ortogonalidade dos espinores inicial e final. Já para transições tripleto-triplete, a amplitude de espalhamento é não-nula, mas seu cálculo não é feito aqui porque estamos interessados principalmente em transições a partir do estado fundamental, 1^1S , para as quais há um maior volume de dados experimentais.

Apêndice B

A Aproximação de Born com Expansão em Ondas Parciais

B.1 Transições Singleto-Singleto

B.1.1 Termo direto

Há outra forma de obter as amplitudes de espalhamento na aproximação de Born. No procedimento descrito no início do Apêndice A expandimos a exponencial $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ em termos de harmônicos esféricos, onde lembramos que \mathbf{K} é a diferença dos momentos inicial e final do elétron incidente. Se fizermos alternativamente as expansões de $e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}}$ e $e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}}$, é possível obter uma expressão para f na forma de uma soma em ondas parciais, como em Burke-Eissner [BuE83].

(i) Caso inelástico

$$f = i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l'} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) T_{LL'} \quad (\text{B.1})$$

onde a matriz \mathbf{T} de transmissão, na aproximação de Born, vale

$$T_{LL'}^{\text{Born}} = -2i R_{LL'},$$

$$R_{LL'} = -\sqrt{k_i k_f (2l_0 + 1)(2l' + 1)} (-1)^{L+l+l_1} \sum_K (-1)^K C_{000}^{l' K l} C_{000}^{l_0 K l_1} (\text{factor}) \times \\ \times W(l_0 l_1 l l'; K L) \int_0^\infty dr r^2 j_l(k_i r) j_{l'}(k_f r) y_K(n_0 l_0, n_1 l_1; r) \quad (\text{B.2})$$

com

$$(fator) = \begin{cases} 2\sqrt{2} & , n_0 = 1, \\ 2 & , n_0 \neq 1. \end{cases}$$

Para tanto utilizou-se de reacoplamento de momentos angulares, surgindo daí o coeficiente W de Racah na expressão acima,

$$C_{m_0 Q m_1}^{l_0 K l_1} C_{m' Q 0}^{l' K l} = \sqrt{(2l+1)(2l_1+1)} \sum_L (-1)^{L+l_1+l'} W(l_0 l_1 l l'; KL) \times \\ \times C_{m_0 0 M}^{l_0 l L} C_{m_1 m' M}^{l_1 l' L}.$$

Note que L , momento angular total, é conservado na colisão.

(ii) Caso elástico

$$R_{LL'} = -k (fator') (-1)^{L+l+l_0} W(l_0 l_0 l l'; 0L) \sqrt{(2l+1)(2l_0+1)} I_{rad_1} + \\ + k (fator') \sum_{K=2}^{2l_0} (-1)^{L+l+l_0} W(l_0 l_0 l l'; KL) \sqrt{(2l_0+1)(2l'+1)} \times \\ \times C_{000}^{l' K l} C_{000}^{l_0 K l_0} I_{rad_2} \quad (B.3)$$

com

$$I_{rad_1} = \int_0^\infty dr r^2 j_l^2(kr) \left\{ (1 + 2\delta_{n_0,1}) \left[y_0(10, 10; r) - \frac{1}{r} \right] + \left[y_0(n_0 l_0, n_0 l_0; r) - \frac{1}{r} \right] \right\},$$

$$I_{rad_2} = \int_0^\infty dr r^2 j_l(kr) j_{l'}(kr) y_K(n_0 l_0, n_0 l_0; r),$$

$$(fator') = \begin{cases} 1 & , n_0 = 1, \\ 2 & , n_0 \neq 1. \end{cases}$$

Cabe observar que as ondas parciais com menores valores de L dão as maiores contribuições, de modo geral, à amplitude de espalhamento.

B.1.2 Termo de troca

A amplitude de espalhamento na aproximação FBA (Born total) vale:

$$f_{FBA} = -4\pi^2 \langle \Psi_f | V_{int} | \Psi_i \rangle,$$

como colocado no Apêndice A.

As funções de onda inicial e final (Ψ_i e Ψ_f) do sistema elétron-hélio são separadas da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_0, \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r}_0) \chi(\sigma_0) \psi_{atômico}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2),$$

onde lembramos que a função de onda do átomo de hélio, $\psi_{atômico}$, é antissimétrica pela troca dos elétrons 1 e 2.

Entretanto, se quisermos levar em conta a indistinguibilidade quântica dos três elétrons do sistema, devemos construir uma função de onda $\bar{\Psi}$ que seja antissimétrica pela troca de qualquer par de elétrons dentre 0, 1, e 2. Portanto,

$$\begin{aligned} f &= -4\pi^2 \langle \bar{\Psi}_f | V_{int} | \bar{\Psi}_i \rangle \\ &= -4\pi^2 \times [\langle \Psi_f | V_{int} | \Psi_i \rangle - 2 \times \langle P_{0,1} \Psi_f | V_{int} | \Psi_i \rangle] \end{aligned}$$

(ver, por exemplo, [Joa75] pgs. 421-429) sendo que o primeiro termo (chamado termo direto) é idêntico a f_{FBA} , e o segundo (termo de troca) é muito parecido com f_{FBA} , apenas sendo trocados os índices 0 e 1 na função de onda final do sistema.

Observemos que, no caso do termo de troca, o produto escalar entre as funções de onda de spin dos estados inicial e final do sistema ¹ fornece:

$$\begin{aligned} &\left\langle \widehat{P}_{0,1} \left\{ \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\} \middle| \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\rangle = \\ &= \frac{1}{2} \langle \alpha(1) [\alpha(0)\beta(2) - \beta(0)\alpha(2)] | \alpha(0) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \rangle \\ &= \frac{1}{2} \end{aligned}$$

e assim

$$f = \widehat{f}^{direto} - 2 \times \frac{1}{2} \times \widehat{f}^{troca}$$

com

$$\widehat{f}^{troca} = -4\pi^2 \times \left\langle \widehat{P}_{0,1} \Psi_f(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V_{int} | \Psi_i(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle$$

¹Tal produto pode ser feito separadamente, pois V_{int} na aproximação adotada não depende do spin.

sendo que o elemento de matriz envolve apenas as variáveis espaciais.

O cálculo do termo de troca é semelhante ao do termo direto (seção B.1.1), e leva às expressões:

(i) Caso inelástico

$$R_{LL'} = -(fator) \sqrt{k_i k_f} \sqrt{(2l_0 + 1)(2l_1 + 1)} \sum_K C_{000}^{l_1 K l} C_{000}^{l_0 K l'} \times \\ \times W(l' l_0 l_1 l; K L) I_{rad} \quad (B.4)$$

com

$$I_{rad} = \int_0^\infty dr_0 r_0 j_l(k_i r_0) P_{n_1 l_1} \int_0^\infty dr_1 r_1 j_{l'}(k_f r_1) P_{n_0 l_0} \frac{(r_<)^K}{(r_>)^{K+1}}$$

$$(fator) = \begin{cases} \sqrt{2} & , n_0 = 1, \\ 1 & , n_0 \neq 1. \end{cases}$$

(ii) Caso elástico

$$R_{LL'} = -k (fator') \left\{ \sum_K (2l_0 + 1) C_{000}^{l_0 K l} C_{000}^{l_0 K l'} W(l' l_0 l_0 l; K L) I_{rad_1} + \right. \\ \left. + \delta_{ll'} (1 + 2\delta_{n_0,1}) \frac{1}{2l + 1} I_{rad_2} \right\} \quad (B.5)$$

com

$$I_{rad_1} = \int_0^\infty dr_0 r_0 j_l(k r_0) P_{n_0 l_0} \int_0^\infty dr_1 r_1 j_{l'}(k r_1) P_{n_0 l_0} \frac{(r_<)^K}{(r_>)^{K+1}}$$

$$I_{rad_2} = \int_0^\infty dr_0 r_0 j_l(k r_0) P_{10} \int_0^\infty dr_1 r_1 j_l(k r_1) P_{10} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}$$

$$(fator') = \begin{cases} \frac{1}{2} & , n_0 = 1, \\ 1 & , n_0 \neq 1. \end{cases}$$

B.2 Transições Singlete-Tripleto

Como no caso singlete-singlete,

$$f = f^{\text{direto}} - 2f^{\text{troca}},$$

mas agora $f^{\text{direto}} = 0$, a única forma de excitação de um estado tripleto a partir de um singlete dá-se através do processo de *exchange* elétron incidente - elétron atômico.

B.2.1 Termo de troca

A relação

$$f = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ \times C_{m_{s_0} \frac{1}{2} S}^{s_0 \frac{1}{2} S} C_{m_{s_1} \frac{1}{2} S}^{s_1 \frac{1}{2} S} T_{Ll l'}^S \quad (\text{B.6})$$

(v. [BuE83]) indica que a amplitude de espalhamento depende dos números quânticos magnéticos orbitais inicial e final, m_0 , m_1 , bem como dos números quânticos magnéticos de spin inicial e final do elétron incidente, μ_0 , μ_1 , e dos números quânticos magnéticos de spin atômicos inicial e final, m_{s_0} e m_{s_1} . Por outro lado, a matriz \mathbf{T} (ou \mathbf{R}) não depende desses números quânticos.

Para a transição singlete-triplete, $s_0 = 0$, e conseqüentemente o spin do sistema S assume um único valor possível, $1/2$. Obteremos \mathbf{R} na aproximação de Born efetuando os cálculos espinoriais para um caso particular,

$$\left\{ \begin{array}{l} s_0 = 0, \\ m_{s_0} = 0, \\ \mu_0 = \frac{1}{2}, \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} s_1 = 1, \\ m_{s_1} = 0, \\ \mu_1 = \frac{1}{2}, \end{array} \right.$$

com o auxílio da expansão (B.6) :

$$f = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ \times \underbrace{C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}}_1 \underbrace{C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}}_{-\frac{1}{\sqrt{3}}} T_{Ll l'}^{S=1/2}. \quad (\text{B.7})$$

Também, na aproximação adotada,

$$f = (-4\pi^2)(-2) \left\langle \widehat{P}_{0,1} \left\{ e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\} \middle| V_{int} \left| e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{singl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle \times \right. \\ \left. \times \left\langle \widehat{P}_{0,1} \left\{ \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \right\} \middle| \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\rangle \right$$

sendo que o produto escalar envolvendo os espinores dá:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \langle \alpha(1) [\alpha(0)\beta(2) + \beta(0)\alpha(2)] | \alpha(0) [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \rangle = \\ & = \frac{1}{2} \{ \langle \alpha\alpha\beta | + \langle \beta\alpha\alpha | \} \{ |\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle \} \\ & = \frac{1}{2} \end{aligned}$$

e assim

$$f = (-4\pi^2)(-2) \times \frac{1}{2} \left\langle \widehat{P}_{0,1} \left\{ e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\} \middle| V_{int} \left| e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{singl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle. \quad (\text{B.8})$$

De (B.7) e (B.8),

$$\begin{aligned} & (-4\pi^2)(-2) \times \frac{1}{2} \left\langle \widehat{P}_{0,1} \left\{ e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\} \middle| V_{int} \left| e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{singl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle = \\ & = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ & \quad \times \left(-\frac{1}{\sqrt{3}} \right) (T_{Ll l'}^{S=1/2})_{singl-tripl}. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Vamos comparar esta última expressão com uma relação análoga, para o termo de troca na transição singleto-singleto (sub-item B.1.2),

$$\begin{aligned} & (-4\pi^2)(-2) \times \frac{1}{2} \left\langle \widehat{P}_{0,1} \left\{ e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{singl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\} \middle| V_{int} \left| e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{singl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\rangle = \\ & = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ & \quad \times (T_{Ll l'})_{singl-singl}. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

(i) Caso inelástico $(n_0 l_0) \neq (n_1 l_1)$

Apesar da função de onda atômica (parte espacial) ser antissimétrica para estados tripleto,

$$\psi_{nlm}^{triplet}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_{100}(\mathbf{r}_1) \phi_{nlm}(\mathbf{r}_2) - \phi_{nlm}(\mathbf{r}_1) \phi_{100}(\mathbf{r}_2)]$$

$$\phi_{nlm}(\mathbf{r}) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi),$$

o cálculo e o resultado dos elementos de matriz de V_{int} nas relações (B.9) e (B.10) são, a menos de um sinal, idênticos, logo a comparação dessas expressões fornece

$$(T_{LL'}^{S=1/2})_{singl-tripl} = \sqrt{3} (T_{LL'})_{singl-singl},$$

ou seja, obteremos o mesmo resultado (B.4) para a matriz \mathbf{R} , acrescido do fator multiplicativo $\sqrt{3}$ (v. [Joa75], pg. 624, expressão (21.14a)).

(ii) Caso inelástico $(n_0 l_0) = (n_1 l_1)$

Neste caso há maior semelhança com o cálculo relativo ao termo de troca, transição singleto-singleto, caso elástico. A matriz \mathbf{R} na aproximação de Born vale:

$$R_{LL'} = \sqrt{3} k \left\{ \sum_K (2l_0 + 1) C_{000}^{l_0 K l} C_{000}^{l_0 K l'} W(l' l_0 l_0 l; K L) I_{rad_1} + \right. \\ \left. - \delta_{ll'} \frac{1}{2l + 1} I_{rad_2} \right\}, \quad (\text{B.11})$$

$$I_{rad_1} = \int_0^\infty dr_0 r_0 j_l(k; r_0) P_{n_0 l_0} \int_0^\infty dr_1 r_1 j_{l'}(k; r_1) P_{n_0 l_0} \frac{(r_<)^K}{(r_>)^{K+1}},$$

$$I_{rad_2} = \int_0^\infty dr_0 r_0 j_l(k; r_0) P_{10} \int_0^\infty dr_1 r_1 j_l(k; r_1) P_{10} \frac{(r_<)^l}{(r_>)^{l+1}}.$$

B.3 Transições Tripleto-Tripleto

B.3.1 Termo direto

Utilizando (B.6) como em B.2, para um caso particular, por exemplo

$$\begin{cases} s_0 = 1, \\ m_{s_0} = 0, \\ \mu_0 = +\frac{1}{2}, \end{cases} \rightarrow \begin{cases} s_1 = 1, \\ m_{s_1} = 0, \\ \mu_1 = +\frac{1}{2}, \end{cases}$$

tem-se

$$\begin{aligned} f &= (-4\pi^2) \langle e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V_{int} | e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \times \\ &\times \left\langle \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \middle| \alpha(0) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \right\rangle \\ &= (-4\pi^2) \langle e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V_{int} | e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} f &= \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ &\times \left[C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}} C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}} T_{Ll l'}^{S=1/2} + C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{3}{2}} C_{0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{1 \frac{1}{2} \frac{3}{2}} T_{Ll l'}^{S=3/2} \right] \\ &= \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ &\times \left[\frac{1}{3} T_{Ll l'}^{S=1/2} + \frac{2}{3} T_{Ll l'}^{S=3/2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

De (B.12) e (B.13) vem

$$\begin{aligned} &(-4\pi^2) \langle e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V_{int} | e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \\ &= \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ &\times \left[\frac{1}{3} T_{Ll l'}^{S=1/2} + \frac{2}{3} T_{Ll l'}^{S=3/2} \right]. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Aqui, será necessário repetir o procedimento para um segundo caso particular distinto, como

$$\begin{cases} s_0 = 1, \\ m_{s_0} = 1, \\ \mu_0 = -\frac{1}{2}, \end{cases} \rightarrow \begin{cases} s_1 = 1, \\ m_{s_1} = 1, \\ \mu_1 = -\frac{1}{2}. \end{cases}$$

$$\begin{aligned} & (-4\pi^2) \langle e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V_{int} | e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \\ & = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ & \times \left[C_{1-\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^1 C_{1-\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^1 T_{LL'}^{S=1/2} + C_{1-\frac{1}{2} \frac{3}{2}}^1 C_{1-\frac{1}{2} \frac{3}{2}}^1 T_{LL'}^{S=3/2} \right] \\ & = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ & \times \left[\frac{2}{3} T_{LL'}^{S=1/2} + \frac{1}{3} T_{LL'}^{S=3/2} \right] \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

e de (B.14) e (B.15) vê-se que $T_{LL'}^{S=1/2} = T_{LL'}^{S=3/2}$. Como estamos interessados em estudar apenas transições a partir de um estado singlete, ou seja, casos com spin total $S = 1/2$, obteremos apenas a matriz $R_{LL'}^{S=1/2}$. De (B.15),

$$\begin{aligned} & (-4\pi^2) \langle e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_f^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | V_{int} | e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_0} \Psi_i^{tripl}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \\ & = \left[i \sqrt{\frac{\pi}{k_i k_f}} \sum_{L,l,l',S,M_S} i^{l-l'} \sqrt{2l+1} C_{m_0 0 m_0}^{l_0 l L} C_{m_1 m' m_0}^{l_1 l' L} Y_{l' m'}(\theta, \varphi) \right] \times \\ & \times T_{LL'}^{S=1/2}. \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

Isso faz com que tenhamos um resultado precisamente igual ao caso singlete-singlete, termo direto, com $n_0 \neq 1$ (tanto para espalhamento inelástico como elástico). A matriz de reatância é dada pelas equações (B.2) e (B.3).

B.3.2 Termo de troca

De modo similar ao que foi feito no sub-item anterior, *i.e.* analisando duas transições particulares, conclui-se que a matriz $R_{LL'}^{S=1/2}$ é dada pelas mesmas relações (B.4) e (B.5) do caso singlete-singlete, com um fator adicional (-1).

Apêndice C

Visão Geral sobre o Procedimento Computacional Desenvolvido

Neste apêndice descrevemos sucintamente o conjunto de programas, por nós elaborados, que implementam as aproximações unitarizadas discutidas ao longo da tese, UBA, UBA II e UMB.

Para o procedimento UBA, são fornecidos a energia do elétron incidente, as energias experimentais dos estados envolvidos no cálculo unitarizado [Moo48], e as funções radiais desses estados, obtidas com o programa MCHF77 [Fis78] e interpoladas pelo programa INTER, baseado no método de Lagrange, e adaptado pelo prof. Fernando Paixão.

Um programa de abertura, *openin.f*, calcula então os momentos finais (*a.u.*) do elétron do contínuo, supondo ter sido ele espalhado deixando o átomo em cada um daqueles estados.

Um segundo programa, *alg.f*, gera a álgebra de momentos angulares envolvida, para um dado conjunto de valores do momento angular orbital total, caracterizando os vários canais através da determinação dos momentos orbitais atômicos e do elétron do contínuo.

O programa *indrin.f* obtém, a partir da álgebra construída pelo programa anterior, todos os conjuntos de índices das integrais radiais diretas e de troca, casos elásticos e inelásticos¹, envolvendo todas as transições entre estados incluídos na unitarização.

As integrais são calculadas com o programa *integ.f*. Este é verdadeiramente o programa que toma a maior parte do tempo de máquina do conjunto de programas de UBA. Para o caso descrito de 11 estados, para dada energia, fazendo a unitarização de ondas parciais até $L_{max} = 10$, as integrais são calculadas após cerca de 40 minutos, utilizando as *SPARCstation's 1+* da SUN.

Com as integrais diretas, o programa *rmat.f* constrói a matriz **R**, sem troca. A inclusão do *exchange* é efetuada pelo programa *rmatz.f*.

¹Tais integrais aparecem nas expressões B2-B5 (Apêndice B).

Esses programas constituem um primeiro *batch*, que objetiva fundamentalmente a construção da matriz \mathbf{R} .

Especificada a transição sobre a qual se deseja obter informações (*scd* e parâmetros) e determinados quais estados deverão ser incluídos na unitarização, é executado, de um lado o programa *hetb.f*, que permite obter a amplitude de espalhamento de Born total para essa transição. De outro lado, o programa *selec.f* seleciona linhas e colunas da matriz de reatância, correspondentes aos estados que deverão participar da unitarização.

É sobre essa nova matriz \mathbf{R} , eventualmente reduzida em sua dimensão, que se aplica a transformação de Seaton, para obter uma matriz \mathbf{T} , utilizando o programa *unitar.f*.

A partir da matriz \mathbf{T} é calculada (programa *scatt.f*) a soma de contribuições unitarizadas² para a amplitude de espalhamento.

Esse resultado ainda precisa ser completado com Born total, o que é implementado pelo programa *subsum.f*, e envolve a amplitude saída de *hetb.f*, e uma soma de amplitudes de Born (da expansão em ondas parciais) efetuada por *scatr.f*.

Com a amplitude de espalhamento resultante, são calculados a seção de choque diferencial (programa *csub.f*), total (a *scd* é integrada por *tes.f*) e parâmetros (programa *param.f*).

Esse é basicamente o procedimento numérico para resultados UBA.

UBA II é implementado do mesmo modo, apenas substituindo o programa *unitar.f* por um outro, *unitar2.f*, que executa a unitarização de Percival (fazendo uso do método de Jacobi para a diagonalização da matriz \mathbf{R}).

UMB também tem procedimento similar. Neste caso, além da matriz de reatância, obtida como antes e necessária para completar a soma com Born total, é preciso construir a matriz ρ .

Esta matriz envolve integrais semelhantes às aquelas calculadas com *integ.f*, mas com a diferença de que as funções radiais do elétron do contínuo são obtidas com o auxílio do programa CFHF, adaptado de [Bat74] pelo prof. Fernando Paixão. CFHF também calcula os *phase shifts* correspondentes.

Com essas funções radiais, *integdw.f* calcula as novas integrais, e *rmat2.f*, *rmatx2.f* constroem a matriz ρ .

Ela é unitarizada como antes, por *unitar.f*, e em seguida o programa *phases.f* acrescenta adequadamente as fases (expressão (4.11)), para obter a matriz \mathbf{T} .

A partir desse ponto o procedimento é como em UBA.

²Primeira soma do lado direito da equação (3.2).

Bibliografia

- [AGH88] Andersen, N., Gallagher, J. W., Hertel, I. V., 1988, *Phys. Rep.* 165, 1-188.
- [BaM88] Bartschat, K., Madison, D. H., 1988, *J. Phys. B* 21, 153-170.
- [Bat74] Bates, G. N., 1974, *Comput. Phys. Commun.* 8, 220-235.
- [BBF85] Berrington, K. A., Burke, P. G., Freitas, L. C. G., Kingston, A. E., 1985, *J. Phys. B* 18, 4135-4147.
- [BCH79] Bhadra, K., Callaway, J., Henry, R. J. W., 1979, *Phys. Rev. A* 19, 1841-1851.
- [BDV87] Beijers, J. P. M., Doornenbal, S. J., Van Eck, J., Heideman, H. G. M., 1987, *J. Phys. B* 20, 6617-6630.
- [BFF87] Berrington, K. A., Fon, W. C., Freitas, L. C. G., Kingston, A.E., 1987, *J. Phys. B* 20, L685,L690.
- [Blu81] Blum, K., 1981, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum, New York.
- [BMc79] Baluja, K. L., McDowell, M. R. C., 1979, *J. Phys. B* 12, 835-845.
- [BMR90] Brunger, M. J., McCarthy, I. E. Ratnavelu, K., Teubner, P. J. O., Weigold, A. M., Zhou, Y., Allen, L. J., 1990, *J. Phys. B* 23, 1325-1335.
- [BMR92] Brunger, M. J., Buckman, S. J., Allen, L. J., McCarthy, I. E. Ratnavelu, K., 1992, *J. Phys. B* 25, 1823-1838.
- [BMV87] Beijers, J. P. M., Madison, D. H., Van Eck, J., Heideman, H.G.M., 1987, *J. Phys. B* 20, 167-181.
- [BrW76] Bransden, B. H., Winters, K. H., 1976, *J. Phys. B* 9, 1115-1120.
- [BuE83] Burke, P. G., Eissner, W., 1983, em *Atoms in Astrophysics*, ed. K. Blum, Plenum Press, New York.
- [BuS74] Burgess, A., Sheorey, V. B., 1974, *J. Phys. B* 17, 2403-2416.

- [BVH88] Batelaan, H., Van Eck, J., Heideman, H. G. M., 1988, *J. Phys.* B 21, L741-L745.
- [BVH91] Batelaan, H., Van Eck, J., Heideman, H. G. M., 1991, *Abstracts of ICPEAC XVII*, pg. 119.
- [CaC86] Cartwright, D. C., Csanak, G., 1986, *J. Phys.* B 19, L485-L491.
- [CaC87] Cartwright, D. C., Csanak, G., 1987, *J. Phys.* B 20, L583-L590.
- [Chi81] Chidichimo, M. C., 1981, *J. Phys.* B 14, 4149-4164.
- [ChS75] Chutjian, A., Srivastava, S. K., 1975, *J. Phys.* B 8, 2360-2368.
- [ChT75] Chutjian, A., Thomas, L. D., 1975, *Phys. Rev.* A 11, 5, 1583-1595.
- [CLW69] Carnahan, B., Luther, H. A., Wilkes, J. O., 1969, *Applied Numerical Methods*, Wiley.
- [CNL83] Crowe, A., Nogueira J. C., Liew, Y. C., 1983, *J. Phys.* B 16, 481-489.
- [CsC86] Csanak, G., Cartwright, D. C., 1986, *Phys. Rev.* A 34, 93-96.
- [CT71a] Csanak, G., Taylor, H. S., Yaris, R., 1971, *Adv. At. Mol. Phys.* 7, 287-361.
- [CT71b] Csanak, G., Taylor, H. S., Yaris, R., 1971, *Phys. Rev.* A 3, 1322-1328.
- [EiS72] Eissner, W., Seaton, M. J., 1972, *J. Phys.* B 5, 2187-2198.
- [EMS73] Eminyan, M., MacAdam, K. B., Slevin, J., Kleinpoppen, H., 1973, *Phys. Rev. Lett.* 31, 9, 576-579.
- [EMS74] Eminyan, M., MacAdam, K.B., Slevin, J., Kleinpoppen, H., 1974, *J. Phys.* B 7, 1519-1542.
- [FaM73] Fano, U., Macek, J. H., 1973, *Rev. Mod. Phys.* 45, 4, 553-573.
- [FBB79] Fon, W. C., Berrington, K. A., Burke, P. G., Kingston, A.E., 1979, *J. Phys.* B 12, 1861-1872.
- [FBK80] Fon, W. C., Berrington, K. A., Kingston, A. E., 1980, *J. Phys.* B 13, 2309-2325.
- [FBK87] Freitas, L. C. G., Berrington, K. A., Kingston, A. E., 1987, *J. Phys.* B 20, L397-L403.
- [FBK88] Fon, W. C., Berrington, K. A., Kingston, A. E., 1988, *J. Phys.* B 21, 2961-2968.
- [FBK90] Fon, W. C., Berrington, K. A., Kingston, A. E., 1990, *J. Phys.* B 23, 4347-4354.

- [Fer86] Ferland, G. J., 1986, *Astrophys. J.* 310, L67.
- [Fis78] Fischer, C. F., 1972, *Computer Phys. Commun.* 14, 145-153.
- [FMc75] Flannery, M. R., McCann, K. J., 1975, *J. Phys. B* 8, 1716-1733.
- [Fra92] França, Adriana, 1992, *Tese de Mestrado, UNICAMP*.
- [HCW79] Hollywood, M. T., Crowe, A., Williams, J. F., 1979, *J. Phys. B* 12, 819-834.
- [HeH82] Hermann, H. W., Hertel, I. V., 1982, *Comments At. Mol. Phys.* 12, 61-84.
- [HJM73] Hall, R. I., Joyez, G., Mazeau, J., Reinhardt, J., Schermann, C., 1973, *Le Journal de Physique* 34, 827-843.
- [Hyl29] Hylleraas, E. A., 1929, *Z. Physik* 54, 347.
- [Joa75] Joachain, C. J., 1975, *Quantum Collision Theory, North-Holland, Amsterdam*.
- [KAR72] King, G. C. M., Adams, A., Read, F. H., 1972, *J. Phys. B* 5, L254-L257.
- [KBI86] Kleinpoppen, H., Beyer, H. J., Ibraheim, K. S., 1986, comunic. privada (citado em [AGH88]).
- [KMM77] Kennedy, J. V., Myerscough, V. P., McDowell, M. R. C., 1977, *J. Phys. B* 10, 3759-3780.
- [KMM78] Kennedy, J. V., Myerscough, V. P., McDowell, M. R. C., 1977, *J. Phys. B* 11, 1303-1312.
- [MaF87] Mansky, E. J., Flannery, M. R., 1987, *J. Phys. B* 20, L235-L239.
- [MaF90] Mansky, E. J., Flannery, M. R., 1990, *J. Phys. B* 23, 4573-4604.
- [MaJ71] Macek, J. H., Jaecks, D. H., 1971, *Phys. Rev. A* 4, 6, 2288-2300.
- [MaM31] Massey, H. S. W., Mohr, C. B. O., 1931, *Proc. Roy. Soc. A* 132, 605.
- [MaS59] Martin, P. C., Schwinger, J., 1959, *Phys. Rev.* 115, 1342-1373.
- [MaS73] Madison, D. H., Shelton, W. N., 1973, *Phys. Rev. A* 7, 499-513.
- [MaW83] Madison, D. H., Winters, K. H., 1983, *J. Phys. B* 16, 4437-4450.
- [MDC91] McLaughlin, D. T., Donnelly, B. P., Crowe, A., 1991, *Abstracts of ICPEAC XVII* pg.121.
- [MeC88] Meneses, G. D., Csanak, G., 1988, *Z. Phys. D* 8, 219-228.

- [MHC80] McAdams, R., Hollywood, M. T., Crowe, A., Williams, J. F., 1980, *J. Phys. B* 13, 3691-3701.
- [MLC82] Machado, L. E., Leal, E. P., Csanak, G., 1982, *J. Phys. B* 15, 1773-1784.
- [MLC84] Machado, L. E., Leal, E. P., Csanak, G., 1982, *Phys. Rev. A* 29, 1811-1824.
- [MM33a] Massey, H. S. W., Mohr, C. B. O., 1933, *Proc. Roy. Soc. A* 139, 187.
- [MM33b] Massey, H. S. W., Mohr, C. B. O., 1933, *Proc. Roy. Soc. A* 140, 613.
- [Moo48] Moore, C. E., 1948, *Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Circular 467, Washington, D. C.*
- [MoS68] Moiseiwitsch, B. L., Smith, S. J., 1968, *Rev. Mod. Phys.* 40, 238-353.
- [MPC78] Meneses, G. D., Padial, N. T., Csanak, G., 1978, *J. Phys. B* 11, L237-L242.
- [MPP85] Meneses, G. D., da Paixão, F. J., Padial, N. T., 1985, *Phys. Rev. A* 32, 156-165.
- [MWW91] Mikosza, A. G., Wedding, A. B., Williams, J. F., 1991, *Abstracts of ICPEAC XVII* pg.142.
- [Neu27] Von Neumann, J., 1927, *Göttinger Nachrichten* 245.
- [Pai80] da Paixão, F. J., 1980, *Tese de Doutorado, UNICAMP.*
- [Per60] Percival, I. C., 1960, *Proc. Phys. Soc. London* 76, 206-216.
- [PeS58] Percival, I. C., Seaton, M. J., 1958, *Phylos. Trans. Roy. Soc. London Series*, 76, 113-138.
- [PMP81] Padial, N. T., Meneses, G. D., da Paixão, F. J., Csanak, G., Cartwright, D. C., 1981, *Phys. Rev. A* 23, 2194-2212.
- [PPC84] da Paixão, F. J., Padial, N. T., Csanak, G., 1984, *Phys. Rev. A* 30, 1697-1713.
- [RoT67] Rodberg, L. S., Thaler, R. M., 1967, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering, Academic Press.*
- [SBB90] Sawey, P. M., Berrington, K. A., Burke, P. G., Kingston, A. E., 1990, *J. Phys. B* 23, 4321-4329.
- [SBE85] Silim, H. A., Beyer, H. J., El-Sheikh, A., Kleinpoppen, H., 1985, *Abstracts of ICPEAC XIV* pg.117.
- [SPE80] Slevin, J. A., Porter, H. Q., Eminyán, M., Defrance, A., Vassilev, G., 1980, *J. Phys. B* 13, 3009-3021.

- [Sea61] Seaton, M. J., 1961, *Proc. Phys. Soc. London* 77, 174-183.
- [SGo80] Steph, N. C., Golden, D. E., 1980, *Phys. Rev. A* 21, 759-770.
- [SIC90] Slevin, J. A., Chwirot, S., 1990, *J. Phys. B* 23, 165-210.
- [SMc76] Scott, T., McDowell, M. R. C., 1976, *J. Phys. B* 9, 2235-2254.
- [StK76] Standage, M. C., Kleinpoppen, H., 1976, *Phys. Rev. Lett.* 36, 577-580.
- [StM81] Stewart, M., Madison, D. H., 1981, *Phys. Rev. A* 23, 647-654.
- [STY70] Schneider, B., Taylor, H. S., Yaris, R., 1970, *Phys. Rev. A* 1, 855-867.
- [TCT74] Thomas, L. D., Csanak, G., Taylor, H. S., Yarlaqadda, B. S., 1974, *J. Phys. B* 7, 1719-1733.
- [Tra73] Trajmar, S., 1973, *Phys. Rev. A* 8, 191-203.
- [TTW73] Truhlar, D. G., Trajmar, S., Williams, W., Ormonde, S., Torres, B., 1973, *Phys. Rev. A* 8, 2475-2482.
- [VVV83] Van den Heuvel, H. B. V. L., Van Gasteren, E. M., Van Eck, J., Heideman, H. G. M., 1983, *J. Phys. B* 16, 1619-1631.
- [WGN91] Wijesundera, W. P., Grant, I. P., Norrington, P. H., Parpia, F. A., 1991, *J. Phys. B* 24, 1017-1036.
- [WHH87] Williams, J. F., Humphrey, I., Heck, E. L., 1987, *J. Phys. B* 20, 367-391.
- [WPG91] Wijesundera, W. P., Parpia, F. A., Grant, I. P., Norrington, P. H., 1991, *J. Phys. B* 24, 1803-1816.
- [Wyk72] Wykes, J., 1972, *J. Phys. B* 5, 1126-1137.
- [YTS76] Yagishita, A., Takayanagi, T., Suzuki, H., 1976, *J. Phys. B* 9, L53-L57.