

Campinas, 30/06/95

**ALINHAMENTO E ORIENTAÇÃO
EM COLISÃO INELÁSTICA DE
ELÉTRONS COM ÁTOMOS DE SÓDIO**

Roberto Belisário Diniz ✓

Orientador: Fernando Jorge da Paixão Filho

Este exemplar corresponde à versão final de
Tese de Mestrado defendida pelo aluno Roberto Belisário
Diniz e aprovada pela Comissão Julgadora.

Fernando Paixão

*Tese submetida ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual
de Campinas como pré-requisito para
a obtenção do grau de Mestre em Física*

Área de concentração: Física Atômica e Molecular
Colisões entre Elétrons e Átomos

Este exemplar corresponde à redação final da
Tese de Mestrado defendida pelo aluno
Roberto Belisário Diniz
e aprovada pela Comissão Julgadora

Fernando Paixão

Fernando Jorge da Paixão Filho

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
ROBERTO BELISÁRIO DINIZ

DATA: 30 / 06 / 95

BANCA EXAMINADORA:



- Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão (Orientador)



- Prof. Dr. Vanderlei Salvador Bagnato



- Prof. Dr. Luiz Marco Brescansin

A meus pais

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Fernando Jorge da Paixão Filho, meu orientador, que teve uma importância central na realização deste trabalho.

Agradeço também a meus pais e ao meu irmão, que sempre me apoiaram em tudo e suportaram minha ausência por vários anos.

*“As convicções são mais inimigas
da verdade que as mentiras”*

F. Nietzsche

SUMÁRIO

1. Introdução	1
2. Teoria	3
2.1. Matriz Densidade	3
2.2. Descrição da Experiência de Coincidência	11
2.2.1. A Técnica de Coincidência Elétron-Fóton	11
2.2.2. Parâmetros de Fano-Macek e de Stokes	14
2.2.3. Parametrizações para os Resultados Experimentais	19
2.3. Parâmetros de Hertel e de Fano e Macek: Aplicação para o Caso do Sódio	26
2.3.1. Excitação $3^2S \rightarrow 3^2P$ do Sódio	26
2.3.2. Excitação $3^2S \rightarrow 3^2D$ do Sódio	31
2.3.3. Deexcitação $3^2D \rightarrow 3^2P$ do Sódio	33
3. Resultados e Comentários	37
3.1. Transição $S \rightarrow P$	37
3.2. Transição $S \rightarrow D$	40
3.3. Transição $D \rightarrow P$	40
3.4. Conclusão	43
4. Apêndices	55
A Parâmetros de Fano e Macek	55
A.1. Tensores Irredutíveis e Multipolos de Estado	56
A.2. Expressão para a Intensidade da Radiação Emitida	59
B Polarização de um Feixe de Radiação	67

C Simetria	69
C.1. Simetria de Inversão Temporal	69
C.2. Simetria de Reflexão no Plano de Espalhamento	73
D O Grupo C_{2v} de uma Experiência de Coincidência	76
D.1. Introdução	76
D.2. A Simetria C_{2v} de Lee e Fano	77
D.3. O Grupo C_{2v} de uma Experiência de Coincidência Elétron-Fóton	81
D.3.1. O Grupo RT	82
D.3.2. Autovetores dos Elementos de RT	82
Referências	85

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1</i>	
Experiência de coincidência	12
<i>Figura 2</i>	
Sistemas de colisão e natural	15
<i>Figura 3</i>	
Distribuição angular da intensidade da radiação	20
<i>Figura 4</i>	
Densidade de carga de um estado P	22
<i>Figura 5</i>	
Comportamento de γ para pequenos ângulos	39
<i>Figura 6</i>	
Comportamento de γ para pequenos ângulos, caso $D \rightarrow P$	41

Resumo

Neste trabalho, analisamos as transições $S \rightarrow P$, $S \rightarrow D$ e $D \rightarrow P$ do átomo de sódio causadas por colisão com elétrons, apresentando as expressões gerais para os Parâmetros de Hertel e de Fano e Macek e resultados numéricos para energias menores que 5 eV. Observamos a influência das simetrias nos parâmetros, bem como do momento angular do estado atômico.

1 Introdução

O arranjo experimental mais utilizado para observar o espalhamento de elétrons por átomos é composto por um feixe colimado de átomos que intercepta um feixe colimado monoenergético de elétrons. Se estes tiverem energia suficiente, alguns dos átomos serão excitados durante a colisão, que será então chamada inelástica. Uma experiência de espalhamento *ideal* seria aquela que permitisse determinar completamente o estado atômico criado no processo de colisão.

A observação experimental mais comum deste processo é feita através da medida da secção de choque diferencial. Entretanto, essa grandeza por si só não é suficiente para descrever completamente o estado atômico. Por exemplo, ela não discrimina o percentual de população dos subníveis magnéticos do estado excitado. A secção de choque obtida é portanto igual à soma das secções de choque individuais dos processos de excitação para cada subnível magnético.

Do ponto de vista teórico, a descrição completa do sistema elétron-átomo exige o uso da matriz densidade, pois tanto o feixe de elétrons como o feixe atômico se encontram numa mistura incoerente de estados que não pode ser descrita por um único vetor de estado. A medida da secção de choque diferencial fornece apenas a soma dos elementos diagonais desta matriz, não contendo nenhuma informação sobre os termos de coerências, ou seja, sobre os elementos fora da diagonal.

A secção de choque, portanto, não fornece informação sobre a anisotropia do estado do feixe atômico, que é devida às diferentes populações dos vários subníveis magnéticos, nem sobre os termos de coerência entre os diferentes estados.

Nos últimos 25 anos esta situação evoluiu pela aplicação, nos processos de colisão elétron-átomo, da *técnica de coincidência elétron-fóton* [7]. Nesta técnica detecta-se, além dos elétrons espalhados, os fótons emitidos no posterior decaimento dos átomos excitados pela colisão. Através da análise dessa radiação é possível extrair informações sobre a anisotropia do estado atômico.

Este trabalho tem como objetivo estudar as informações obtidas por experiências de coincidência no caso do átomo de sódio. Em particular para as transições $3^2S \rightarrow 3^2P$, $3^2D \rightarrow 3^2P$ e $3^2S \rightarrow 3^2D$, causadas por colisão inelástica com elétrons não-polarizados. Estas escolhas permitem a comparação entre os casos onde os átomos partem de estados sem e com estrutura

magnética.

As energias dos elétrons incidentes (relativas ao nível energético do estado dos átomos antes da colisão) foram escolhidas na faixa entre 3,63 e 5,10 eV. Nessa faixa ocorrem várias ressonâncias, evidenciadas por uma variação abrupta do valor da secção de choque diferencial em função da energia [21], [14]. Estudaremos a influência dessas ressonâncias para os três casos propostos.

Utilizamos neste trabalho um grupo de simetria que este tipo de experiência apresenta, ao qual chamamos RT , constituído pela reflexao no plano de espalhamento e pela inversão temporal. Mostraremos que este grupo é relacionado com a simetria dinâmica apresentada por Lee e Fano [17]-[18] e com a escolha de referenciais feita por Hertel e colaboradores.

Este trabalho está estruturado do seguinte modo. No primeiro capítulo, detalharemos a descrição do feixe atômico por meio de uma matriz densidade, mostrando a relação entre seus elementos e as amplitudes de espalhamento. A seguir, no capítulo 2, descreveremos as experiências de coincidência e daremos uma descrição teórica para os seus resultados. Na primeira parte deste capítulo, discutiremos o que são essas experiências, que quantidades se obtém experimentalmente (parâmetros de Hertel e de Fano e Macek) e como relacionar as medidas com os elementos individuais da matriz densidade. Na segunda, apresentaremos as expressões para os parâmetros de Hertel e de Fano e Macek em termos dos elementos da matriz densidade para os três casos propostos. No capítulo 3, apresentaremos os resultados numéricos, compararemos os três casos, e observaremos os possíveis efeitos da ressonâncias. O estudo detalhado do grupo de simetria utilizado na teoria será feito nos Apêndices C e D.

2 Teoria

2.1 Matriz Densidade

Um sistema quântico num estado *puro* pode ter seu estado completamente descrito por uma função de onda ψ , ou pelo vetor de estado (ket) correspondente $|\psi\rangle$. Por exemplo, um feixe de elétrons preparado de tal modo que as componentes dos spins de todas as partículas apontem na direção positiva de um eixo de quantização z , previamente fixado, pode ser completamente descrito por um ket, que aqui representamos por $|+1/2\rangle$. Um feixe eletrônico em tal estado é denominado *feixe polarizado*.

Entretanto, quando não se obtém um feixe onde todos os elétrons tenham a mesma componente de spin, não é possível descrever o seu estado por um único vetor do tipo $\alpha|+\frac{1}{2}\rangle + \beta|-\frac{1}{2}\rangle$. Isto implicaria em que, numa experiência de Stern-Gerlach, poder-se-ia identificar uma única franja [6], caracterizando um estado puro.

Existem várias outras situações físicas onde a descrição do sistema não pode ser feita apenas por um vetor de estado [2]. Diz-se que o sistema está num *estado misto*, ou numa *mistura incoerente* de estados. Para resolver o problema de descrever o estado misto de um sistema quântico, utiliza-se a *matriz densidade*, definida a seguir.

Considere um sistema quântico em um estado misto constituído por uma mistura dos autoestados $|\psi_1\rangle$, $|\psi_2\rangle$, etc., com probabilidades de ocorrência p_1 , p_2 , etc. A matriz densidade ρ que descreve este estado é definida como:

$$\rho = \sum_k p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k| \quad (1)$$

Ilustremos essa definição com o caso de um feixe de elétrons onde uma fração p_1 dos mesmos esteja no estado $|+1/2\rangle$ e uma fração p_2 no estado $| - 1/2\rangle$. A matriz densidade que descreve o estado desse sistema é:

$$\rho = p_1 |+\frac{1}{2}\rangle \langle +\frac{1}{2}| + p_2 |-\frac{1}{2}\rangle \langle -\frac{1}{2}| \quad (2)$$

No caso de um feixe atômico no qual haja uma probabilidade p_m para que os átomos sejam encontrados em cada subestado magnético $|L m\rangle$, a matriz densidade (de ordem $(2L + 1) \times (2L + 1)$) é:

$$\rho = \sum_m p_m |m\rangle\langle m| \quad (3)$$

Quando os átomos encontram-se numa distribuição aleatória de subestados magnéticos, como ocorre, por exemplo, com um feixe de átomos de sódio produzidos por aquecimento desta substância em um forno, as probabilidades de encontrar os átomos em qualquer subnível magnético são iguais e independentes do sistema de referência. Tal estado é dito completamente *não-polarizado*, ou *completamente incoerente*. Neste caso, a matriz é proporcional à matriz identidade e independe do sistema de coordenadas usado: um aparelho de Stern-Gerlach produziria duas franjas de iguais intensidades para qualquer direção que o orientássemos.

A matriz densidade também é necessária para descrever situações onde não são medidas todas as variáveis que caracterizam o estado. Podemos entender esta situação através do seguinte exemplo. Considere um sistema constituído de dois elétrons, 1 e 2, no estado de spin abaixo:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|m_1 = \frac{1}{2}\rangle |m_2 = \frac{1}{2}\rangle + |m_1 = -\frac{1}{2}\rangle |m_2 = -\frac{1}{2}\rangle \right) \quad (4)$$

Suponha que, nesse sistema, seja medido apenas o spin do elétron 1. O estado de spin desse elétron individual não pode ser caracterizado por um único vetor de estado, pois, se assim o fosse, o estado do sistema elétron 1-elétron 2 poderia ser descrito pelo produto externo entre os estados de cada elétron individual, $\psi_S = \psi_S^{(1)} \otimes \psi_S^{(2)}$, e este não é o caso. Também para esta situação usa-se a matriz densidade para representar o estado de cada elétron individualmente. Ao medirmos a componente do spin do elétron 1, haverá probabilidades p_1 e p_2 de o encontrarmos no estado com $m_1 = 1/2$ e com $m_1 = -1/2$. Usamos a mesma definição (1), com essas probabilidades.

Os feixes incidentes de elétrons e de átomos nas experiências de coincidência estudadas na maioria dos trabalhos são preparados em estados não-polarizados e as medidas não discriminam os spins das partículas nem o número quântico magnético do estado dos átomos antes da colisão. Os feixes devem, portanto, ser descritos por uma matriz densidade, bem como o estado do sistema total elétron-átomo. Detalharemos a seguir esta descrição e mostraremos a relação entre os elementos da matriz e as amplitudes de espalhamento que caracterizam o processo de colisão.

No resto deste trabalho, utilizaremos as seguintes hipóteses e aproximações, feitas sobre o sistema elétron-átomo:

- Suporemos que o feixe atômico inicial esteja num estado completamente incoerente, ou seja, que estados com diferentes números quânticos m ocorram com igual probabilidade.

- Desprezaremos a influência das interações finas e hiperfinas no átomo. Os subníveis atômicos com um mesmo momento angular orbital serão portanto degenerados. Em particular, desprezaremos a interação spin-órbita, o que permite aplicar o acoplamento LS na descrição do estado atômico. Esta é uma boa aproximação no caso de átomos leves, como o sódio. A interação spin-órbita pode ser incluída no formalismo através de um reacoplamento dos coeficientes de Clebsch-Gordon nas expressões das amplitudes de espalhamento, de maneira análoga à equação (14) adiante.

- Suporemos desprezível também a interação spin-órbita entre o elétron-projétil e o átomo-alvo durante a colisão (hipótese de Percival-Seaton). Esta hipótese baseia-se no fato de que o tempo de interação entre o elétron e o átomo (da ordem de 10^{-15} s) é muito menor que o tempo característico da precessão do spin devido à interação spin-órbita (da ordem de 10^{-12} s), o que nos permite considerar que o spin e o momento angular orbital totais do sistema são conservados separadamente durante a colisão.

O acoplamento LS na descrição dos estados do átomo que comporão a mistura incoerente permite representar os estados do sistema elétron-átomo por $|\alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2\rangle$, onde L e s_1 denotam, respectivamente, o momento angular orbital e o spin do átomo, s_2 o spin do elétron, m_1 o número quântico magnético do spin do átomo, m_2 o do spin do elétron e m o do momento angular orbital do átomo. O índice α compreende todos os outros números quânticos necessários para determinar completamente o estado do sistema, como o momento linear \vec{k} do elétron e os números quânticos da estrutura hiperfina.

Suporemos aqui que seja possível selecionar, na experiência de espalhamento, um feixe de átomos com momentos angulares inicial L e final L' , bem como as direções k_f dos elétrons espalhados.

Além dos feixes atômico e eletrônico estarem em estados incoerentes, supomos que os dois feixes sejam preparados independentemente. Isso faz com que a matriz densidade do sistema possa ser escrita como produto externo das matrizes ρ_{el} e ρ_{at} correspondentes aos feixes eletrônico e atômico:

$$\rho_{in}^{col} = \rho_{el} \otimes \rho_{at} \quad (5)$$

As duas matrizes iniciais ρ_{el} e ρ_{at} serão diagonais em m , m_1 e m_2 , bem como a matriz do sistema ρ_{in}^{col} . Isso nos permite escrever esta última como:

$$\rho_{in}^{col} = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m, m_1, m_2} |\alpha L \frac{1}{2} m, m_1 \frac{1}{2} m_2\rangle \langle \alpha L \frac{1}{2} m, m_1 \frac{1}{2} m_2| \quad (6)$$

onde substituímos s_1 e s_2 por $1/2$.

Os índices L e α , bem como $s_1 = s_2 = 1/2$, não serão mais incluídos na representação dos kets daqui para a frente, permanecendo implícitos. Os kets serão assim escritos como $|m, m_1, m_2\rangle$.

A relação entre a matriz densidade inicial ρ_{in}^{col} do sistema elétron-átomo e a matriz densidade final ρ_{out}^{col} é:

$$\rho_{out}^{col} = T \rho_{in}^{col} T^\dagger \quad (7)$$

onde T é um operador cujos elementos são proporcionais às amplitudes de espalhamento correspondentes às transições $|m, m_1, m_2\rangle \rightarrow |m', m'_1, m'_2\rangle$. Aqui, os índices com linha (') se referem à situação após a colisão. Essas amplitudes serão denotadas por:

$$f_{m'_1, m'_2, m_1, m_2}^{m', m} = \langle m', m'_1, m'_2 | T | m, m_1, m_2 \rangle \quad (8)$$

Substituindo-se (6) em (7), obtemos a matriz densidade final. Os elementos de matriz de ρ_{out}^{col} são:

$$\begin{aligned} & \langle m', m'_1, m'_2 | \rho_{out}^{col} | m'', m''_1, m''_2 \rangle = \\ & = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m, m_1, m_2} \langle m', m'_1, m'_2 | T | m, m_1, m_2 \rangle \langle m, m_1, m_2 | T^\dagger | m'', m''_1, m''_2 \rangle \end{aligned} \quad (9)$$

O significado dos índices é o mesmo que na equação anterior (6), apenas que os índices com uma ou duas linhas (') se referem à situação após a colisão.

Não consideraremos neste trabalho o caso de experiências que incluem análise de spin, de modo que as variáveis m'_1 e m'_2 (números quânticos

magnéticos de spin do átomo e do elétron) não serão observadas. A matriz densidade ρ_{out} que descreve o sistema sem essas observações (ou seja, que descreve apenas o estado orbital do átomo) é obtida somando-se os elementos de ρ_{out}^{col} com os mesmos m'_1 e m'_2 , como abaixo:

$$(\rho_{out})_{m' m''} = \sum_{m'_1 m'_2} \langle m' m'_1 m'_2 | \rho_{out}^{col} | m'' m'_1 m'_2 \rangle \quad (10)$$

Essa relação corresponde à definição de *traço parcial* de ρ_{out}^{col} (ref. [2], pág. 65-67): Considere um sistema S formado por dois subsistemas, A e B , em autoestados $|\psi_i^A\rangle$ e $|\psi_j^B\rangle$, no qual apenas o sistema A é observado. Dada a matriz densidade ρ que descreve S , a matriz densidade ρ^A que descreve A é:

$$\rho^A = \sum_j \langle \psi_j^B | \rho | \psi_j^B \rangle \equiv Tr_B(\rho) \quad (11)$$

onde $Tr_B(\rho)$ significa traço parcial de ρ em relação a B .

Substituindo (9) em (10), obtemos:

$$(\rho_{out})_{m' m''} = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m m_1 m_2 m'_1 m'_2} \langle m' m'_1 m'_2 | T | m m_1 m_2 \rangle \langle m m_1 m_2 | T^\dagger | m'' m'_1 m'_2 \rangle \quad (12)$$

ou, por (8):

$$(\rho_{out})_{m' m''} = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m m_1 m_2 m'_1 m'_2} f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m} f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m'' m^*} \quad (13)$$

As amplitudes de espalhamento $f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}$ dependem dos números quânticos indicados, da energia dos elétrons incidentes (ou seja, do momento linear \vec{k}_i) e do ângulo de espalhamento. As expressões podem ser simplificadas se as colocarmos numa forma que explore a conservação do spin total do sistema elétron-átomo. Usaremos para isso amplitudes de espalhamento que dependem não dos números quânticos m'_1 , m'_2 , m_1 e m_2 , mas sim de s' , m'_s , s e m_s , onde s é o número quântico do spin total do sistema elétron-átomo e m_s o seu número quântico magnético. Representaremos essas amplitudes por

$f_{s' m'_s s m_s}^{m' m}$, o que corresponde à transição $|m s m_s\rangle \rightarrow |m' s' m'_s\rangle$. A relação entre $f_{s' m'_s s m_s}^{m' m}$ e $f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}$ é (ref. [19], pág. 299):

$$f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m} = \sum_{s m_s s' m'_s} C_{m_1 m_2 m_s}^{s_1 s_2 s} C_{m'_1 m'_2 m'_s}^{s_1 s_2 s'} f_{s' m'_s s m_s}^{m' m} \quad (14)$$

onde $s_1 = s_2 = 1/2$ e $C_{m_1 m_2 m_s}^{s_1 s_2 s}$ e $C_{m'_1 m'_2 m'_s}^{s_1 s_2 s'}$ são os coeficientes de Clebsch-Gordon. Estas amplitudes possuem a vantagem de ter o número de índices reduzido se considerarmos a conservação do spin total, que faz com que $s = s'$ e $m_s = m'_s$. Também, se desconsiderarmos os efeitos relativísticos, as amplitudes não dependerão de m_s . Com essas aproximações, elas podem ser representadas simplesmente por $f_{m' m}^{(s)}$.

Substituindo (14) em (13) e usando a relação de ortogonalidade dos coeficientes de Clebsch-Gordon e as simplificações acima, obtemos:

$$(\rho_{out})_{m' m''} = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m s} (2s+1) f_{m' m}^{(s)} f_{m'' m}^{(s)*} \quad (15)$$

Esta expressão mostra que, ao calcularmos os elementos de matriz de ρ_{out} , devemos tomar as médias com relação aos números quânticos referentes ao sistema antes da colisão e simplesmente somar com relação aos números quânticos após a colisão. Representaremos essa média e essa soma conjuntamente do seguinte modo:

$$\langle f(m') f(m'')^* \rangle = (\rho_{out})_{m' m''} = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m s} (2s+1) f_{m' m}^{(s)} f_{m'' m}^{(s)*} \quad (16)$$

Esta matriz densidade descreve o estado orbital do feixe atômico. Ela é obtida a partir da matriz para o sistema total elétron-átomo (9) tomando-se médias sobre os spins totais do sistema e sobre os números quânticos magnéticos do estado inicial. Portanto, ρ_{out} descreve o estado de um feixe de átomos emergentes da colisão, todos com momento angular L' , e que provocaram o espalhamento dos elétrons para a direção θ . Este estado atômico é criado a partir de um estado inicial de momento angular L e é constituído por uma mistura incoerente dos vários subestados magnéticos $|m'\rangle$.

Observe que, com as amplitudes de espalhamento, podemos calcular todos os elementos da matriz densidade ρ_{out} . Portanto, as amplitudes de espalhamento contêm *todas* as informações sobre o estado do átomo após a colisão, dado o seu estado antes do processo.

Note também que a matriz ρ_{out} em geral não será uma matriz proporcional à matriz identidade, mesmo que as matrizes dos feixes eletrônico e atômico antes da colisão o sejam. O processo de colisão faz com que o estado inicial completamente incoerente seja transformado em um parcialmente incoerente, com elementos de matriz de ρ_{out} fora da diagonal não nulos.

Os elementos da matriz densidade serão calculados através da fórmula acima, a partir das amplitudes de espalhamento. Essas amplitudes são calculadas a partir dos elementos da matriz \mathcal{T} , obtidos previamente por F. J. da Paixão. A relação entre as amplitudes de espalhamento e a matriz \mathcal{T} é:

$$f_{m' m}^{(s)}(\theta, 0) = \left(\frac{\pi}{k_i k_f} \right)^{1/2} \sum_{l'} i^{l-l'-1} (2l+1)^{1/2} C_{m' 0 m}^{L' l' L_T} C_{m' m_\mu m}^{L' l' L_T} \mathcal{T}_{m' m}^{(s)} Y_{l'}^{m_\mu}(\theta, 0) \quad (17)$$

Aqui, k_i e k_f são os momenta lineares dos elétrons do feixe incidente e espalhado, respectivamente. Os índices l e l' são os momentos angulares orbitais dos elétrons de cada feixe e m_μ o número quântico magnético correspondente a l' (o correspondente a l é 0). L e L' são os momentos angulares orbitais dos átomos do feixe incidente e do que emerge da colisão e m e m' os números quânticos magnéticos correspondentes. O ângulo θ é o ângulo de espalhamento e $\phi = 0$ porque estamos interessados apenas nas amplitudes sobre o plano de espalhamento. Finalmente, $Y_{l'}^{m_\mu}(\theta, 0)$ são os harmônicos esféricos e $\mathcal{T}_{m' m}^{(s)}$ os elementos da matriz \mathcal{T} .

A partir dos elementos da matriz densidade, pode-se calcular todas as quantidades obtidas experimentalmente no processo de colisão em questão. Em particular, a equação (15) permite mostrar que o traço da matriz densidade é igual à secção de choque diferencial:

$$\begin{aligned} Tr(\rho_{out}) &= \sum_{m'} (\rho_{out})_{m' m'} = \frac{1}{4(2L+1)} \sum_{m'} \sum_{m s} (2s+1) |f_{m' m}^{(s)}|^2 = \\ &= \sum_{m' m} \sigma(m, m') \end{aligned} \quad (18)$$

Onde $\sigma(m' m)$ é a secção de choque dependente dos subestados magnéticos inicial e final dos átomos. A secção σ medida nas experiências de espalhamento em geral não discrimina esses subestados, e é igual a:

$$\sigma = \sum_{m'm} \sigma(m, m') \quad (19)$$

e, portanto:

$$Tr(\rho_{out}) = \sigma \quad (20)$$

Assim, a medida da seção de choque diferencial determina apenas o traço da matriz densidade.

Os elementos individuais dentro e fora da diagonal de ρ podem ser determinados por uma *experiência de coincidência*, utilizada em colisões atômicas nos últimos 25 anos [7]. Nesta experiência, a análise da radiação emitida pelo decaimento dos átomos excitados pela colisão fornece novas quantidades experimentais que, acrescidas à seção de choque diferencial, permitem a determinação parcial desses elementos. Discutiremos a seguir os aspectos gerais desse tipo de experiência.

2.2 Descrição da Experiência de Coincidência

2.2.1 A Técnica de Coincidência Elétron-Fóton

As experiências de espalhamento do tipo coincidência elétron-fóton foram introduzidas, para o caso de colisão entre elétrons e átomos, por Eminyan *et al.* [7], em 1973. Elas permitem obter novas informações sobre o processo de colisão, através do conhecimento mais detalhado sobre a matriz densidade que descreve o estado do feixe atômico espalhado.

Nessa experiência detecta-se, além dos elétrons espalhados, os fótons emitidos no decaimento do estado atômico excitado pela colisão, em coincidência retardada com os elétrons. Através da análise da anisotropia dessa radiação é possível extrair informações sobre o estado atômico que complementam as contidas na secção de choque diferencial. Essa anisotropia pode ser observada na distribuição da intensidade da radiação ou no estado de polarização de um feixe de fótons detectados em uma direção fixa.

A figura 1 mostra um esquema da experiência de coincidência. Os átomos são preparados num feixe totalmente incoerente e colimado, assim como os elétrons. Estes últimos incidem sobre os átomos com um momentum linear k_i determinado. Após o processo de colisão, os elétrons são espalhados para todas as direções. O detector de elétrons observa as partículas que foram espalhadas para um determinado ângulo e seleciona as que têm energia correspondente ao momentum k_f . Esta direção forma com o feixe de elétrons incidentes o *ângulo de espalhamento* θ . O feixe de elétrons incidentes e o feixe de elétrons espalhados detectados definem o *plano de espalhamento*.

No processo de colisão, alguns átomos do feixe sofrem transições (excitações ou deexcitações). Em geral, eles não sofrerão transição para um estado puro, mas para uma mistura incoerente de estados com diferentes momentos angulares, permitidos pela eneregia dos elétrons incidentes, e diferentes números quânticos magnéticos m , que só pode ser descrita por uma matriz densidade.

Subseqüentemente, os átomos decaem, emitindo fótons em todas as direções. O detector de fótons observa a radiação emitida numa determinada direção $(\theta_\gamma, \phi_\gamma)$. O estado de polarização e a distribuição espacial da radiação detectada carregam informações sobre o estado do feixe atômico que emerge da colisão. A figura 1 mostra o caso onde é observado o estado de polarização de um feixe de radiação perpendicular ao plano de espalhamento.

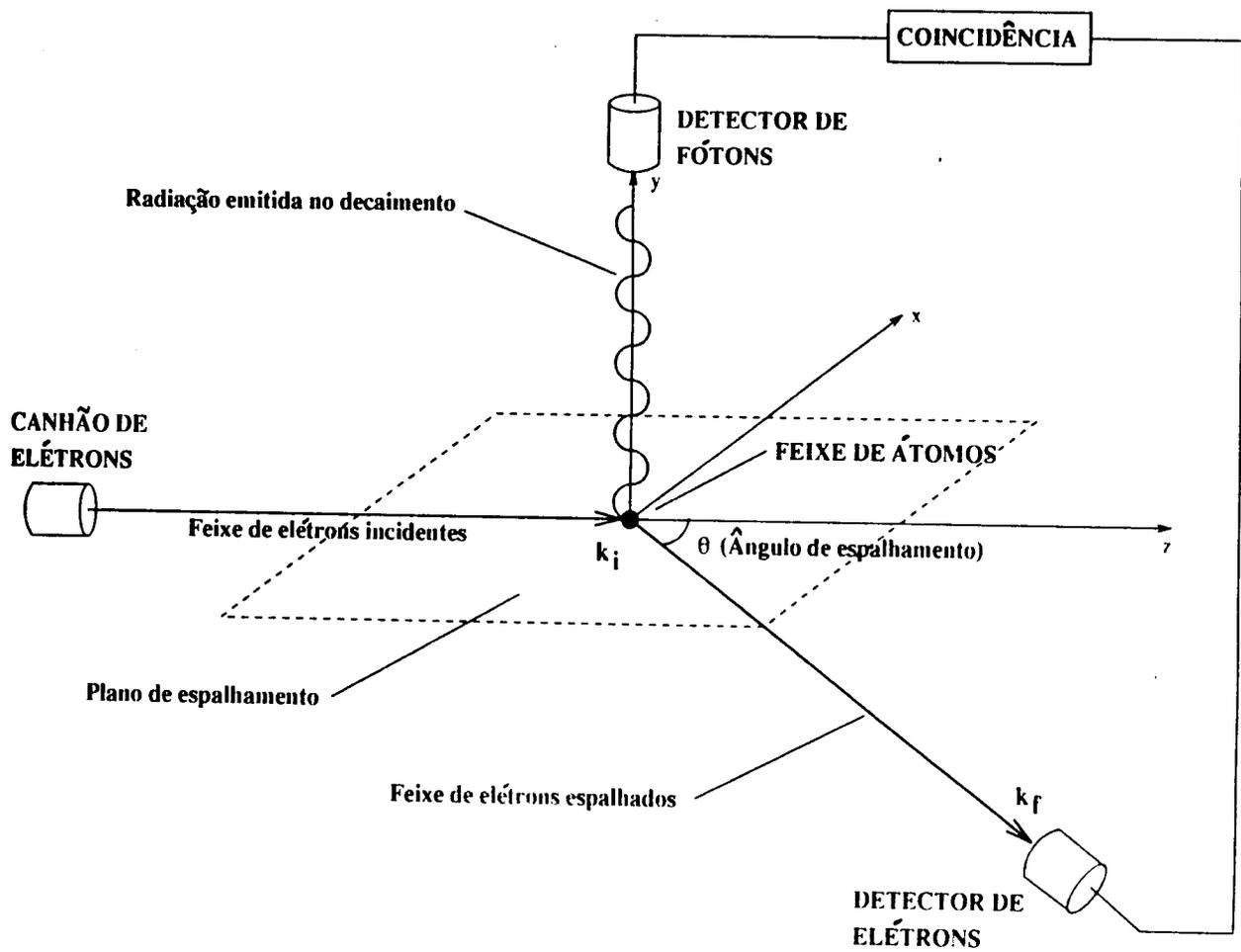


FIGURA 1 - Esquema de uma experiência de coincidência elétron-fóton

Os fótons são detectados *em coincidência retardada* com os elétrons, o que significa que fótons e elétrons produzidos *pelo mesmo evento* são relacionados entre si. Portanto, do feixe atômico contendo átomos que provocaram espalhamento de elétrons para várias direções, serão selecionados para observação aqueles átomos que os espalharam para um determinado ângulo de espalhamento. Nota-se que esse procedimento destrói uma possível simetria cilíndrica da experiência em relação eixo do feixe de elétrons incidentes. Por isso, o estado do feixe atômico não exibirá esta simetria, ao contrário do que acontece quando não é feita a coincidência.

A experiência deve ser repetida para cada ângulo de espalhamento selecionado, variando-se a posição do detector de elétrons sobre o plano de espalhamento.

A detecção dos elétrons é capaz de selecionar a energia das partículas observadas. A diferença entre a energia do elétron incidente e a do elétron espalhado é igual à diferença entre as energias dos níveis atômicos antes e depois da excitação. Com isso, pode-se selecionar apenas os fótons que foram emitidos por átomos excitados para determinado estado F com momento angular L_F , a partir de um estado inicial I com momento angular L_I . Estes fótons são aqueles com energia $E_F - E_I$. Em outras palavras, pode-se selecionar para estudo apenas os átomos do feixe que foram excitados para o estado F , restringindo-se a observação à transição $I \rightarrow F$.

O feixe atômico que emerge da colisão é constituído de átomos que foram excitados para diferentes níveis energéticos e que provocaram espalhamento de elétrons para diferentes direções. A técnica de coincidência permite a seleção, neste feixe, daqueles átomos que sofreram transição para um estado com determinado momento angular L_F e que espalharam elétrons para uma direção específica θ .

Esse feixe ainda será constituído de uma mistura incoerente de subestados magnéticos que deve, em geral, ser descrita por uma matriz densidade. É a informação sobre os elementos dessa matriz que não pode ser obtida simplesmente através da secção de choque diferencial.

A teoria que relaciona a anisotropia da radiação emitida no decaimento dos átomos excitados pela colisão com o estado do feixe atômico foi desenvolvida por Fano e Macek (1973) [8]. Segundo este formalismo, pode-se extrair de uma experiência de coincidência no máximo quatro parâmetros independentes, além da secção de choque. A seguir, mostraremos os aspectos principais desta teoria.

2.2.2 Parâmetros de Fano-Macek e de Stokes

Explicaremos a teoria de Fano e Macek em conexão com os três parâmetros de Stokes. Estes parâmetros são grandezas que caracterizam o estado de polarização de um feixe de radiação e podem ser medidos diretamente. Os resultados de uma experiência de coincidência podem ser escritos em termos dessas quantidades. São definidos por:

$$P_1 = \frac{I(0^\circ) - I(90^\circ)}{I(0^\circ) + I(90^\circ)} \quad (21)$$

$$P_2 = \frac{I(45^\circ) - I(135^\circ)}{I(45^\circ) + I(135^\circ)} \quad (22)$$

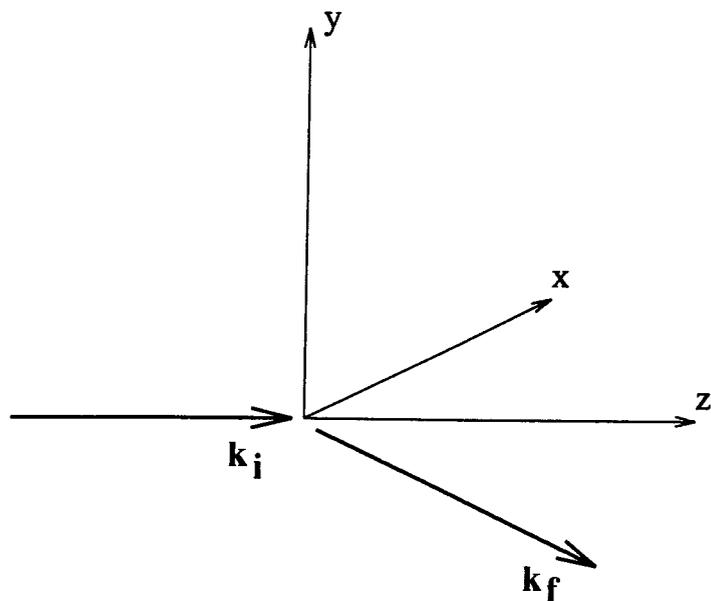
$$P_3 = \frac{I(RHC) - I(LHC)}{I(RHC) + I(LHC)} \quad (23)$$

onde $I(\theta)$ é a intensidade da radiação que atravessa um polarizador linear com o eixo formando um ângulo θ com um eixo x de referência, $I(RHC)$ é a intensidade da radiação que atravessa um polarizador circular à direita e $I(LHC)$ a que atravessa um polarizador circular à esquerda.

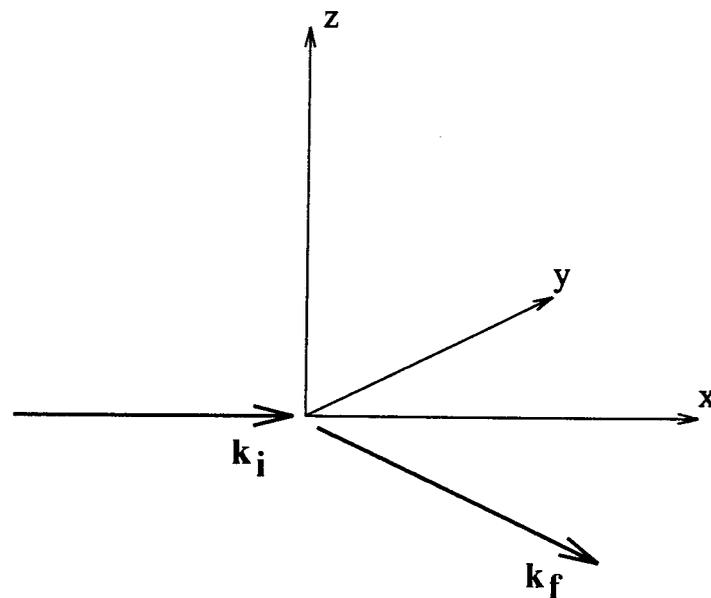
Os parâmetros de Stokes servem igualmente para caracterizar um filtro polarizador. Um filtro com parâmetros de Stokes P_1^D , P_2^D e P_3^D é aquele que deixa passar sem perdas um feixe de radiação descrito por esses parâmetros.

A relação entre os Parâmetros de Stokes da radiação emitida pelos átomos excitados pela colisão e o estado do feixe atômico é dada pela teoria de Fano e Macek [8]. Esses autores trataram o caso geral de uma experiência de coincidência elétron-fóton e encontraram uma expressão para a distribuição espacial da intensidade da radiação emitida no decaimento do feixe atômico em função do estado do mesmo.

Mostraremos esta expressão segundo a versão apresentada em Andersen *et al.* [1]. Considere uma experiência de coincidência na qual o detector de radiação seja aparelhado com um polarizador descrito pelos parâmetros de Stokes P_1^D , P_2^D e P_3^D . Para simplificar os resultados, usaremos aqui o sistema de coordenadas natural, introduzido por Hertel, que tem o eixo z perpendicular ao plano de espalhamento (figura 2). Este sistema será discutido com mais detalhe mais adiante. Considere que os fótons detectados sejam aqueles emitidos perpendicularmente ao plano de espalhamento ($\phi_\gamma = \pi/2$),



(a) Sistema de colisão
Plano de espalhamento: xz



(b) Sistema natural
Plano de espalhamento: xy

FIGURA 2 - Sistemas de coordenadas de colisão e natural

ou seja, paralelamente ao eixo z . A expressão para a distribuição espacial da intensidade da radiação no sistema natural é [1]:

$$I = C \left[1 + L'(L' + 1)(g_2 A_0 - 3P_1^D g_2 A_{2+} - 3P_2^D g_2 A_{2-} + P_3^D g_1 O_0) \right] \quad (24)$$

A derivação desta fórmula pode ser vista no Apêndice A. As quantidades A_0 , A_{2+} , A_{2-} e O_0 são os quatro parâmetros de alinhamento e orientação de Fano e Macek no sistema natural, definidos por:

$$A_0 = \frac{\langle 3L_z^2 - \vec{L}^2 \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (25)$$

$$A_{2+} = \frac{\langle L_x^2 - L_y^2 \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (26)$$

$$A_{2-} = \frac{\langle L_x L_y + L_y L_x \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (27)$$

$$O_0 = \frac{\langle L_z \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (28)$$

A notação $\langle \rangle$ significa, para um operador genérico A :

$$\langle A \rangle = \frac{Tr(\rho^n A)}{Tr(\rho^n)} \quad (29)$$

com ρ^n sendo a matriz densidade do feixe atômico que emerge da colisão calculada no sistema natural.

Os fatores g_1 e g_2 dependem do momento angular orbital dos estados atômicos antes e depois da colisão e sua expressão geral é mostrada no Apêndice A (eq. (158)). A constante C depende da frequência da radiação, da distância do detector de fótons ao átomo-fonte e da eficiência do detector, e também contém toda a dinâmica do processo de *decaimento*.

Os parâmetros de Fano e Macek dependem do estado do feixe atômico através da equação (29) e por isso contém toda a dinâmica do processo de colisão. São proporcionais a médias de tensores irreduzíveis chamadas *multipolos de estado* (Apêndice A). A equação (24) é uma expansão em multipolos da intensidade I . Nota-se que aparece um multipolo de ordem 1, O_0 , e três de ordem 2, A_0 , A_{2+} e A_{2-} . Por isso, a análise da radiação emitida pelos

átomos só permite a determinação experimental de um total de 4 parâmetros, além da secção de choque diferencial. As expressões gerais dos multipolos de estado são dadas pelas equações (148)-(150) e (112), do Apêndice A.

O termo em A_0 depende da direção z do detector e por isso dá uma medida da anisotropia da emissão atômica. Esse termo não depende da polarização do detector. O termo em A_{2+} , por multiplicar P_1^D , representa a contribuição da polarização linear segundo as direções x^n e y^n , porque, para essas polarizações, $P_1^D = \pm 1$ e $P_2^D = P_3^D = 0$. Do mesmo modo, o termo em O_0 representa a contribuição da polarização circular e o termo em A_{2-} a da polarização linear segundo as direções que formam 45° e 135° com o eixo x^n .

A equação (24) portanto evidencia as contribuições de diferentes polarizações à intensidade da radiação.

Cabe aqui uma observação quanto ao sistema de coordenadas. Na análise da polarização da radiação emitida pelo decaimento, os fótons são detectados na direção perpendicular ao plano de espalhamento. No caso mais geral, onde essa detecção é feita numa direção genérica, a equação (24) corresponde ao chamado *sistema do detector*, que possui o eixo z paralelo à direção da radiação detectada. No caso em que se detecta os fótons perpendicularmente ao plano de espalhamento, os sistemas do detector e natural se confundem.

Procedamos agora à determinação dos parâmetros de Stokes da radiação I a partir da expressão para a radiação observada (24), ou seja, em termos dos parâmetros de Fano e Macek. Chamemos I_z à intensidade total da radiação na direção perpendicular ao plano de espalhamento e $I(P_i^D = 1)$ à intensidade que passa por um polarizador com $P_i^D = 1$ e os outros dois parâmetros nulos. A expressão para I_z pode ser obtida a partir da equação:

$$I_z = I(P_i^D = 1) + I(P_i^D = -1) \quad (30)$$

com $i = 1, 2, 3$.

Esta expressão vem do fato de que, dados dois polarizadores ortogonais 1 e 2, a intensidade I_T da radiação que incide sobre eles é igual à soma das intensidades I_1 e I_2 que atravessam cada um:

$$I_T = I_1 + I_2 \quad (31)$$

Polarizadores com parâmetros de Stokes de sinal contrário correspondem a polarizações ortogonais. Para fins de completeza, foi introduzido neste

trabalho um apêndice com alguns resultados sobre polarização de um feixe de radiação (Apêndice B).

Também teremos, pelas expressões (21), (22) e (23):

$$P_i = I(P_i^D = 1) - I(P_i^D = -1) \quad (32)$$

com $i = 1, 2, 3$.

Substituindo a expressão (24) nas equações (30) e (32), obtemos:

$$P_1 = -6 \frac{1}{I_z} L'(L' + 1) g_2 A_{2+} \quad (33)$$

$$P_2 = -6 \frac{1}{I_z} L'(L' + 1) g_2 A_{2-} \quad (34)$$

$$P_3 = \frac{2}{3} \frac{1}{I_z} L'(L' + 1) g_1 O_0 \quad (35)$$

onde:

$$I_z = \frac{2}{3} (1 + L'(L' + 1) g_2 A_0) \quad (36)$$

As equações acima expressam os parâmetros de Stokes da radiação emitida no decaimento dos átomos em termos dos parâmetros de Fano e Macek, que por sua vez são expressos em termos da matriz densidade do feixe atômico pelas equações (25)-(28). Portanto, *elas mostram a relação entre o estado de polarização da radiação detectada e os elementos da matriz densidade atômica.*

Em geral, a técnica de coincidência não permite conhecer *todos* os termos de coerência da matriz, pois dessas experiências é possível extrair um número máximo de quatro quantidades reais, além da secção de choque diferencial. Em alguns casos, como quando os átomos são excitados para um estado P , são suficientes esses cinco parâmetros para descrevê-lo. Nestas situações, a experiência de coincidência fornece meios para uma descrição completa do estado do feixe atômico. Um estado de momento angular mais alto, porém, fica parcialmente determinado.

As quantidades obtidas experimentalmente em uma experiência de coincidência podem ser escritas em termos dos parâmetros de Fano e Macek ou dos parâmetros de Stokes, e através deles relacionadas com o estado do feixe atômico espalhado. A seguir, descreveremos quais são essas quantidades e suas relações com os parâmetros mostrados acima.

2.2.3 Parametrizações para os Resultados Experimentais

As experiências de coincidência já realizadas podem ser enquadradas em dois tipos, dependendo do modo como se relaciona a radiação detectada com o estado do feixe atômico que emerge da colisão. Na *correlação angular*, a informação sobre o estado atômico é obtida pela análise da distribuição espacial da radiação. Na *análise da coerência*, ela procede da observação do estado de polarização do feixe de fótons emitido em uma direção determinada (geralmente perpendicular ao plano de espalhamento).

A correlação angular é útil quando não se pode determinar a polarização da radiação emitida, como, por exemplo, quando se lida com átomos de hélio, que emitem na região ultravioleta. A primeira experiência de coincidência feita com colisões entre elétrons e átomos foi realizada por Eminyán *et al.* [7], onde se observou a transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do hélio através dessa técnica. Os parâmetros escolhidos para a descrição do feixe de átomos no estado P foram a secção de choque diferencial σ e os parâmetros λ e χ . Utilizaremos aqui o chamado *sistema de colisão*, no qual o eixo de quantização z é escolhido na direção do feixe de elétrons incidente e o eixo y é perpendicular ao plano de espalhamento (figura 2). Neste sistema, os parâmetros λ e χ são definidos por:

$$\lambda = \frac{|f_0|^2}{\sigma} \quad ; \quad \chi = \arg(f_1) \quad (37)$$

onde f_0 e f_1 são as amplitudes de espalhamento devidas, respectivamente, às transições $|1^1S\rangle \rightarrow |2^1P, m=0\rangle$ e $|1^1S\rangle \rightarrow |2^1P, m=1\rangle$, e σ é a secção de choque diferencial total. A amplitude f_{-1} é, devido à simetria de reflexão no plano de espalhamento, igual a $-f_1$ (ver item 2.3.1). As definições acima são tais que λ e χ se encontram na faixa $0 \leq \lambda \leq 1$ e $-\pi \leq \chi \leq \pi$.

A transição $1^1S \rightarrow 2^1P$ do hélio pertence a uma situação onde o estado final P é puro. Pode-se mostrar, através da análise da simetria de reflexão, que, nesse caso, apenas esses três parâmetros são suficientes para determinar todos os elementos da matriz densidade [1].

Os valores de λ e χ são determinados experimentalmente a partir da expressão para a distribuição angular, no plano de espalhamento ($\phi_\gamma = 0$), da intensidade da radiação emitida pelo decaimento $2^1P \rightarrow 1^1S$ [3]:

$$I \propto 1 + A \cos 2(\theta_\gamma - \beta) \quad (38)$$

onde:

$$A = |Z| \quad ; \quad \beta = \frac{1}{2} \arg(Z) \quad (39)$$

$$Z = (1 - 2\lambda) - i\sqrt{\lambda(1 - \lambda)} \cos \chi \quad (40)$$

e θ_γ é o ângulo entre a direção do detector de fótons e a do feixe de elétrons incidentes. Esta equação produz uma forma cossenoidal para a distribuição I . Através de um ajuste (*fitting*) de uma cossenóide aos pontos experimentais obtidos das medidas de I em função de θ_γ , determina-se a sua amplitude e a sua fase, e, pelas relações (39-40), os valores de λ e χ (ver figura 3). Este procedimento deve ser repetido para cada ângulo de espalhamento selecionado.

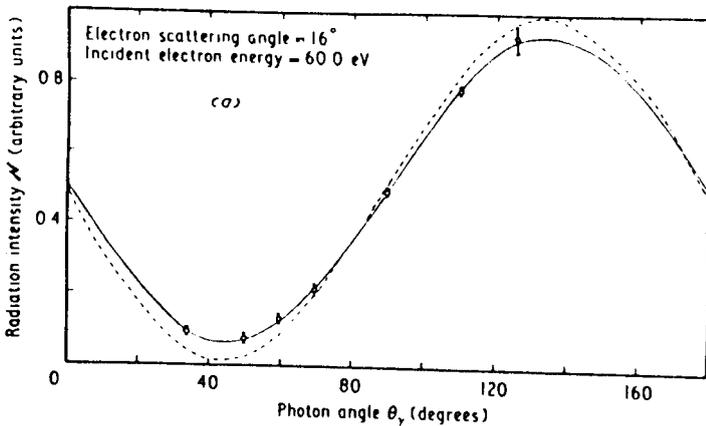


FIGURA 3 - Distribuição angular da intensidade da radiação I em uma experiência de correlação angular [3]. A curva cheia representa o ajuste de uma cossenóide aos pontos experimentais. A curva tracejada dá a previsão da primeira aproximação de Born.

Esse ajuste introduz um erro adicional nos resultados experimentais, o que constitui uma desvantagem da correlação angular em relação à análise da coerência. Além disso, esse método não permite a determinação do sinal de χ . As dificuldades experimentais já inerentes às experiências de espalhamento tornam ainda mais importante essas desvantagens. Por exemplo, na medida da seção de choque diferencial, detecta-se sinais que variam numa faixa

muito extensa. Em ref. [22], foi medida a secção de choque para a excitação $3^2S \rightarrow 3^2P$ do sódio pela colisão com elétrons incidentes a energias de 22.1 eV e 54.4 eV. A secção de choque varia entre aproximadamente 10^{-13} cm^2 e 10^{-18} cm^2 , sendo necessário um arranjo experimental que consiga detectar sinais que variem cinco ordens de grandeza.

Com o intuito de contornar este problema, Hertel introduziu uma parametrização com a propriedade de ser diretamente mensurável, sem a necessidade de ajuste de curvas. Esses parâmetros são usados na análise da coerência (observação da polarização da radiação).

A fim de escrever seus resultados de uma forma simples, Hertel introduziu o *sistema de coordenadas natural*, no qual o eixo de quantização z é perpendicular ao plano de espalhamento e o eixo x é paralelo ao feixe de elétrons incidente (figura 2). Esse sistema reflete melhor a simetria do experimento, anula vários elementos da matriz densidade, simplificando as expressões, e facilita as interpretações físicas. Na secção 2.3, veremos vários exemplos de sua conveniência.

Os parâmetros de Hertel são escritos em termos dos parâmetros de Stokes P_1 , P_2 e P_3 . São eles:

$$L_{\perp} = \langle L_y \rangle = \frac{\text{Tr}(\rho L_y)}{\text{Tr}(\rho)} \quad (41)$$

$$\gamma = \frac{1}{2} \arg(P_1 + iP_2) \quad (42)$$

$$P_l = \sqrt{P_1^2 + P_2^2} \quad (43)$$

onde ρ é a matriz densidade que descreve o estado do feixe de átomos que emerge da colisão.

Os parâmetros de Hertel descrevem o estado de um feixe de átomos no estado P , constituído, como mostrado na secção 2.1, por uma mistura incoerente dos três subestados magnéticos. Essa mistura possui uma densidade de carga tipicamente da forma mostrada na figura 4.

Os parâmetros possuem uma interpretação física simples, relacionada com essa densidade de carga. Por simetria, o momento angular médio transferido do elétron para o átomo tem direção perpendicular ao plano de espalhamento [3]. Portanto, quando os átomos partem de um estado inicial isotrópico, L_{\perp} é igual ao momento angular transferido. Pode ser medido diretamente através da determinação do parâmetro de Stokes P_3 . A relação com P_3

é uma manifestação da conservação do momento angular do sistema. O momento angular médio dos fótons emitidos perpendicularmente ao plano de espalhamento pode ser obtido calculando-se $L_f = Tr(L_z \rho_f) / Tr(\rho_f)$, com ρ_f , a matriz densidade do estado de polarização do fóton, dado pela equação (161) do Apêndice A. O resultado é $L_f = P_3$.

O ângulo de alinhamento γ é a direção na qual a densidade de carga da nuvem eletrônica do estado atômico descrito pela matriz densidade ρ é máxima (figura 4). A mistura incoerente dos três subestados magnéticos do estado P emite radiação como um conjunto de três dipolos elétricos orientados em direções perpendiculares entre si. A intensidade da radiação emitida é mínima na direção onde a densidade de carga é máxima, e vice-versa. Assim, para medir γ , basta percorrer o detector de fótons pelo plano de espalhamento e determinar em qual ângulo a intensidade da radiação detectada é mínima.

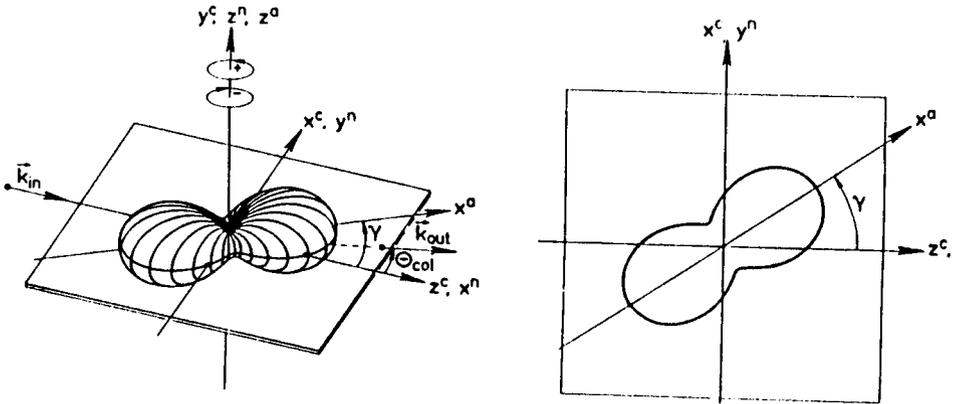


FIGURA 4 - Dependência angular típica de um estado P incoerente. São mostrados também os sistemas de referência natural e de colisão. À direita, um corte da densidade de carga pelo plano de espalhamento, mostrando o ângulo de alinhamento γ .

A polarização linear P_l é a relação entre as densidades de carga \mathcal{P} máxima e mínima:

$$P_l = \frac{\mathcal{P}_{MAX} - \mathcal{P}_{MIN}}{\mathcal{P}_{MAX} + \mathcal{P}_{MIN}} \quad (44)$$

A densidade de carga, proporcional à densidade de probabilidade correspondente a ρ , se relaciona com essa matriz por:

$$\mathcal{P} \propto \langle \vec{r} | \rho | \vec{r} \rangle \quad (45)$$

Com essa relação pode-se demonstrar as interpretações para γ e P_l .

Para determinar P_l experimentalmente, faz-se o detector de fótons percorrer o plano de espalhamento e determina-se a máxima e a mínima intensidade da radiação.

Veremos, na seção 3, como escrever os parâmetros de Hertel em termos dos elementos da matriz densidade do feixe de átomos, realizando a ligação entre os resultados experimentais e o estado atômico.

Os três parâmetros de Hertel mostrados acima são suficientes para descrever completamente um estado P no caso em que os átomos antes da colisão estão num estado S . Para o caso onde o estado P provém de um estado com momento angular mais alto, são necessários quatro parâmetros para descrevê-lo. O quarto parâmetro introduzido por Hertel para complementar os três anteriores foi o elemento ρ_{00}^n da matriz densidade no sistema natural. Este parâmetro possui a propriedade de se anular quando o estado P é obtido a partir de um estado S . Quando ele é obtido a partir de um estado com estrutura magnética, pode ser relacionado diretamente com a intensidade total da radiação na direção perpendicular ao plano de espalhamento (item 2.3.3). Portanto, a medida dessa intensidade fornece o valor de ρ_{00}^n .

Os parâmetros de Hertel são mais convenientes para descrever os resultados experimentais de um estado P . Para um estado com momento angular maior que 1, utilizamos neste trabalho os parâmetros de Fano e Macek no *sistema de colisão* [8]. Lembramos que os parâmetros de Fano e Macek utilizados no item 2.2.2 foram definidos no sistema natural. No sistema de colisão, suas expressões são:

$$A_0 = \frac{\langle 3L_z^2 - \vec{L}^2 \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (46)$$

$$A_{2+} = \frac{\langle L_x^2 - L_y^2 \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (47)$$

$$A_{1+} = \frac{\langle L_x L_z + L_z L_x \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (48)$$

$$O_{1-} = \frac{\langle L_y \rangle}{L'(L' + 1)} \quad (49)$$

Através de uma comparação direta com as relações dos parâmetros no sistema natural, eqs. (25)-(28), podemos mostrar que a relação entre os dois grupos de parâmetros é:

$$A_0^{det} = -\frac{1}{2}(A_0 + 3A_{2+}) \quad (50)$$

$$A_{2+}^{det} = \frac{1}{2}(A_0 - A_{2+}) \quad (51)$$

$$A_{2-}^{det} = A_{1+} \quad (52)$$

$$O_0^{det} = O_{1-} \quad (53)$$

Aplicando essas igualdades às equações (33) e (36), obtemos para os parâmetros de Stokes em termos dos parâmetros de Fano e Macek no sistema de colisão:

$$P_1 = -3 \frac{1}{I_z} L'(L' + 1) g_2 (A_0 - A_{2+}) \quad (54)$$

$$P_2 = -6 \frac{1}{I_z} L'(L' + 1) g_2 A_{1+} \quad (55)$$

$$P_3 = \frac{2}{3} \frac{1}{I_z} L'(L' + 1) g_1 O_{1-} \quad (56)$$

onde:

$$I_z = \frac{2}{3} (1 - L'(L' + 1) g_2 (A_0 + 3A_{2+})) \quad (57)$$

Essas relações nos permitem interpretar fisicamente os parâmetros. A quantidade O_{1-} representa a contribuição da polarização circular à intensidade da radiação detectada I_z . O parâmetro A_{1+} tem a mesma interpretação que A_{2-} , representando a contribuição da polarização linear na direção dos eixos paralelo e perpendicular à direção do feixe eletrônico incidente. Os parâmetros A_{2+} e A_0 representam a contribuição da polarização linear nas direções que formam 45 graus com a direção do feixe incidente, através da

combinação ($A_0 - A_{2+}$). Também determinam a intensidade da radiação detectada I_z , através da combinação ($A_0 + 3A_{2+}$).

Através das equações (33)-(36) é possível relacionar as quantidades obtidas numa experiência de coincidência (os parâmetros de Hertel e os de Fano e Macek) com os elementos da matriz densidade do feixe atômico espalhado. Na próxima secção, escreveremos os parâmetros de Hertel e de Fano e Macek em função dos elementos de ρ , particularizando para as transições $S \rightarrow P$, $S \rightarrow D$ e $D \rightarrow P$ do sódio.

2.3 Parâmetros de Hertel e de Fano e Macek: Aplicação para o Caso do Sódio

Particularizaremos agora o nosso estudo para as transições $3^2S \rightarrow 3^2P$, $3^2S \rightarrow 3^2D$ e $3^2D \rightarrow 3^2P$ do sódio causadas por colisões com elétrons não-polarizados. Estabeleceremos nesta secção a relação entre as quantidades obtidas experimentalmente e o estado do feixe atômico para cada caso e discutiremos algumas diferenças fundamentais que se refletem nas expressões dos parâmetros de Hertel e de Fano e Macek.

2.3.1 Excitação $3^2S \rightarrow 3^2P$ do Sódio

A transição $S \rightarrow P$ é o caso mais simples de colisão inelástica elétron-sódio. Sobre ele existem vários trabalhos experimentais e teóricos, relacionados em ref. [1].

Primeiramente, explicaremos a notação usada nesta secção. O estado inicial dos átomos não possui estrutura magnética, e por isso podemos prescindir do índice m em $f_{m'm}^{(s)}$, que será escrita como $f^s(m')$.

Para o processo de excitação $S \rightarrow P$ temos três amplitudes de espalhamento e três secções de choque diferenciais para cada spin total s . Estas últimas serão denotadas por $\sigma(1)$, $\sigma(-1)$ e $\sigma(0)$, referindo-se, respectivamente, aos processos de excitação $|3^2S\rangle \rightarrow |3^2P, m = +1\rangle$, $|3^2S\rangle \rightarrow |3^2P, m = -1\rangle$ e $|3^2S\rangle \rightarrow |3^2P, m = 0\rangle$. Elas dependem do número quântico magnético m' do estado excitado, do ângulo de espalhamento θ e das energias dos elétrons incidente e espalhado (a diferença entre essas energias é fixa no momento em que escolhemos a transição $S \rightarrow P$ para estudo). Esta notação será a mesma para as duas outras transições estudadas.

a) Simetrias - Matriz Densidade

A matriz densidade que descreve o estado P do átomo excitado pela colisão ($L' = 1$) é, segundo (16):

$$\rho = \begin{pmatrix} \sigma(1) & \langle f(1)f(0)^* \rangle & \langle f(1)f(-1)^* \rangle \\ c.c. & \sigma(0) & \langle f(0)f(-1)^* \rangle \\ c.c. & c.c. & \sigma(-1) \end{pmatrix} \quad (58)$$

onde 'c.c.' significa complexo conjugado (ρ deve ser hermitiana).

Os elementos da diagonal dessa matriz são as secções de choque $\sigma(m')$:

$$\sigma(m') = \langle |f(m')|^2 \rangle \quad (59)$$

Nota-se que essa matriz está normalizada de tal modo que $Tr(\rho) = \sigma$, onde σ é a secção de choque diferencial correspondente a todos os subestados magnéticos juntos:

$$\sigma = \sigma(1) + \sigma(0) + \sigma(-1) \quad (60)$$

Como o estado inicial é do tipo S , não há, nas expressões das médias (16), soma sobre os estados magnéticos iniciais m .

Numa experiência de colisão que só determine a secção de choque só é possível conhecer o traço $\sigma = \sigma(1) + \sigma(0) + \sigma(-1)$, pois os estados atômicos com $m = 1$, $m = 0$ e $m = -1$ são degenerados. Para determinar completamente o estado do átomo excitado pela colisão com o elétron, é necessária a realização das experiências de coincidência elétron-fóton.

Por (58), são necessárias três quantidades reais e três complexas para determinar ρ completamente, totalizando 9 parâmetros. Esse número pode ser reduzido se levarmos em conta a simetria de reflexão no plano de espalhamento.

Supomos que o estado inicial do átomo tenha essa simetria, como ocorre no caso da excitação $3^2S \rightarrow 3^2P$, e que o processo de colisão a preserve. Essa última condição é expressa, no sistema de colisão, pela relação abaixo, cuja derivação pode ser encontrada no Apêndice C:

$$f(m, m') = (-1)^{m+m'} f(-m, -m') \quad (61)$$

que, no caso $S \rightarrow P$ ($L = 0$, $L' = 1$ e $m = 0$), se reduz a:

$$f(m') = (-1)^{m'} f(-m') \quad (62)$$

Com o auxílio das equações (62) e (15), chegamos à relação abaixo para os elementos da matriz densidade:

$$\rho_{m'm''} = (-1)^{m'+m''} \rho_{-m', -m''} \quad (63)$$

O mesmo raciocínio leva também à seguinte relação:

$$\rho_{m', -m''} = (-1)^{m''} \rho_{m', m''} \quad (64)$$

Esta última equação só é verdadeira porque o estado inicial S não possui estrutura magnética.

Usando essas duas relações, a matriz densidade torna-se:

$$\rho = \begin{pmatrix} \sigma(1) & \langle f(1)f(0)^* \rangle & -\sigma(1) \\ c.c. & \sigma(0) & -\langle f(1)f(0)^* \rangle^* \\ c.c. & c.c. & \sigma(1) \end{pmatrix} \quad (65)$$

A matriz ρ pode ser agora caracterizada por 4 parâmetros, que devem ser definidos em termos das quantidades reais $\sigma(1)$ e $\sigma(0)$ e das partes real e imaginária da quantidade complexa $\langle f(1)f(0)^* \rangle$. Com a condição $Tr(\rho) = \sigma$, ficamos com apenas 3 parâmetros para descrever o estado P do feixe atômico, além da secção de choque. Portanto, a experiência de coincidência é capaz de fornecer todas as informações necessárias para a descrição completa do estado do feixe.

Será útil para discussões futuras a respeito da interpretação de nossos resultados a matriz densidade no sistema natural ρ^n . Este sistema, como definido no item 2.2.2, possui o eixo z perpendicular ao plano de espalhamento e o eixo x na direção do feixe de elétrons incidente. Ele é conveniente porque explora melhor a simetria da experiência de coincidência. A matriz densidade no sistema natural é mostrada abaixo, e nota-se que ela possui vários elementos nulos:

$$\rho^n = \begin{pmatrix} \rho_{11}^n & 0 & \rho_{1,-1}^n \\ 0 & 0 & 0 \\ c.c. & 0 & \rho_{-1,-1}^n \end{pmatrix} \quad (66)$$

O número de parâmetros independentes necessários para descrever completamente a matriz densidade pode ser compreendido fisicamente com base no sistema natural, seguindo o raciocínio abaixo.

A paridade da simetria de reflexão do sistema elétron-átomo deve se conservar durante o processo de colisão. Ao mesmo tempo, como o spin do elétron se conserva e esta partícula tem seu momentum linear sempre paralelo ao plano de espalhamento, a paridade da simetria do feixe de elétrons também se conserva. Portanto, a paridade do feixe de átomos deve se conservar durante a colisão.

O estado inicial S é isotrópico e portanto possui simetria de reflexão positiva no plano de espalhamento. Por outro lado, apenas os subestados

magnéticos P com $m = 1$ e $m = -1$ possuem simetria de reflexão positiva (lembrar que o eixo de quantização agora é perpendicular ao plano de espalhamento). Portanto, apenas esses dois subestados serão excitados pela colisão. Como as duas amplitudes de espalhamento correspondentes a essas duas transições são quantidades complexas, são necessários quatro parâmetros para descrever o estado final P . Sendo um deles a seção de choque diferencial, restam três.

Os elementos da linha e da coluna correspondentes a $m = 0$ se anulam em (66). Isso acontece porque, como discutido acima, o subestado com $m = 0$ não é excitado na colisão. Por isso, a amplitude de espalhamento $f^n(0)$ é zero, e, pela equação (16), os elementos referidos são zero.

Usaremos agora a matriz densidade (65) para calcular os parâmetros de Hertel para a transição $S \rightarrow P$.

b) Parâmetros de Hertel

Calculamos os parâmetros de Hertel necessários para descrever o estado do átomo excitado no subnível P a partir das fórmulas (41)-(43), que os expressam em termos dos parâmetros de Stokes. Esses últimos, por sua vez, são calculados segundo as fórmulas (33)-(35).

A matriz densidade (65) deve ser expressa no sistema natural para poder ser utilizada nas fórmulas. A relação entre os elementos de ρ e ρ^n é:

$$\rho_{11}^n = \frac{\sigma}{2} - \sqrt{2} \operatorname{Im}(\rho_{10}) \quad (67)$$

$$\rho_{-1,-1}^n = \frac{\sigma}{2} + \sqrt{2} \operatorname{Im}(\rho_{10}) \quad (68)$$

$$\rho_{1,-1}^n = \frac{1}{2}(\sigma - \rho_{00}) - \sqrt{2} i \operatorname{Re}(\rho_{10}) \quad (69)$$

Os parâmetros de Fano e Macek são calculados a partir das equações (46)-(49) e da matriz densidade (65). Em termos dos elementos de ρ^n , eles têm a forma:

$$A_0 = \frac{1}{2} \quad (70)$$

$$A_{2+} = \operatorname{Re}(\rho_{1,-1}^n) \quad (71)$$

$$A_{2-} = -\operatorname{Im}(\rho_{1,-1}^n) \quad (72)$$

$$O_0 = \frac{1}{2}(\rho_{11}^n - \rho_{-1,-1}^n) \quad (73)$$

Como $A_0 = \frac{1}{2}$, há apenas três parâmetros para descrever o estado atômico P , como determinado no item a.

Os parâmetros de Stokes são obtidos pelas equações (33)-(35). As quantidades g_k que entrarão nessas fórmulas são $g_1(L' = 1) = -3/2$ e $g_2(L' = 1) = 1/2$ (Apêndice A). Os resultados são:

$$P_1 = -\frac{2}{\sigma} \text{Re}(\rho_{1,-1}^n) \quad (74)$$

$$P_2 = \frac{2}{\sigma} \text{Im}(\rho_{1,-1}^n) \quad (75)$$

$$P_3 = -\frac{1}{\sigma}(\rho_{11}^n - \rho_{-1,-1}^n) \quad (76)$$

Os parâmetros de Hertel, definidos por (41)-(43), são:

$$P_l = \frac{2}{\sigma} |\rho_{1,-1}^n| \quad (77)$$

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arg(\rho_{1,-1}^n) \quad (78)$$

$$L_{\perp} = \frac{1}{\sigma}(\rho_{11}^n - \rho_{-1,-1}^n) \quad (79)$$

Essas são as equações que relacionam as quantidades experimentais L_{\perp} , P_l e γ com os elementos da matriz densidade do estado atômico no sistema natural.

Aqui pode-se observar a relação:

$$L_{\perp} = -P_3 \quad (80)$$

que mostra que toda a polarização circular da radiação emitida no decaimento é devida ao momento angular médio diferente de zero. Esta relação é uma manifestação da conservação do momento angular orbital total do sistema durante o processo de colisão. Como o estado S não possui momento angular, todo o momento do estado P terá de ser transferido para o fóton no decaimento $P \rightarrow S$. Como o momento angular médio dos fótons é igual a $-P_3$, segue-se que $L_{\perp} = -P_3$.

Observamos também que a expressão de L_{\perp} é proporcional à diferença entre as populações dos subníveis $m = 1$ e $m = -1$. Isto corresponde ao esperado, porque esses dois subestados contribuem com momentos angulares de sentidos opostos.

Os parâmetros P_l e γ determinam o módulo e a fase do elemento $\rho_{1,-1}^n$, respectivamente. Com a expressão para L_{\perp} (79) e a relação $Tr(\rho^n) = \rho_{11}^n + \rho_{-1,-1}^n = \sigma$, os três parâmetros de Hertel determinam completamente todos os elementos da matriz densidade (66).

Os parâmetros de Fano e Macek no sistema de colisão, que servirão para comparar os resultados da transição $S \rightarrow P$ e $D \rightarrow P$ com $S \rightarrow D$, são:

$$A_0 = \frac{1}{2}(1 - 3\rho_{00}) \quad (81)$$

$$A_{2+} = -\frac{1}{2}(1 - \rho_{00}) \quad (82)$$

$$A_{1+} = \sqrt{2}Re(\rho_{10}) \quad (83)$$

$$O_{1-} = -\sqrt{2}Im(\rho_{10}) \quad (84)$$

Nota-se que A_0 e A_{2+} não constituem parâmetros independentes, pois ambos dependem apenas de ρ_{00} . A parte imaginária de ρ_{10} é determinada por A_{1+} , e a parte real, por O_{1-} . Assim, os quatro parâmetros acima (três independentes) descrevem completamente a matriz densidade do átomo excitado.

2.3.2 Excitação $3^2S \rightarrow 3^2D$ do Sódio

Ao contrário do caso $S \rightarrow P$, a transição $S \rightarrow D$ produz um estado atômico que não pode ser completamente determinado pela técnica de coincidência retardada. Neste caso, usamos os parâmetros de Fano e Macek ao invés dos de Hertel.

a) Matriz Densidade

Daremos para a transição $S \rightarrow D$ a mesma linha de tratamento que no caso anterior. Os elementos da matriz densidade do feixe de átomos excitados para o estado 3^2D a partir do estado fundamental 3^2S são, pela equação (16) com $L = 2$:

$$\rho_{m'm''} = \langle f(m')f(m'')^* \rangle \quad (85)$$

Aplicando as equações (63), que traduz a simetria de reflexão no plano de espalhamento, e (64), sobre a conservação do spin total do átomo, chegamos a:

$$\rho = \begin{pmatrix} \sigma(2) & \rho_{21} & \rho_{20} & -\rho_{21} & \sigma(2) \\ c.c. & \sigma(1) & \rho_{10} & -\sigma(1) & \rho_{21}^* \\ c.c. & c.c. & \sigma(0) & -\rho_{10}^* & \rho_{20}^* \\ c.c. & c.c. & c.c. & \sigma(1) & -\rho_{21}^* \\ c.c. & c.c. & c.c. & c.c. & \sigma(2) \end{pmatrix} \quad (86)$$

Esta equação nos mostra que são necessários nove parâmetros para determinar completamente a matriz densidade do estado D . Com a normalização $Tr(\rho) = \sigma$, chegamos a 8 parâmetros necessários para descrever completamente o estado D do átomo excitado além de σ . Portanto, através de experiências de coincidência, não é possível determinar completamente o estado do átomo excitado, ao contrário do que ocorria no caso da excitação $3^2S \rightarrow 3^2P$.

b) Parâmetros de Fano-Macek

Apresentaremos como parâmetros que descrevem o resultado da experiência de coincidência os quatro parâmetros de Fano e Macek, discutidos no item 2.2.2. Suas expressões são dadas pelas equações (46)-(49). Utilizando a matriz densidade (86) chegamos às expressões:

$$A_0 = 1 - 3\rho_{22} - \frac{1}{2}\rho_{00} - \sqrt{6}Re(\rho_{20}) \quad (87)$$

$$A_{2+} = \frac{4}{\sqrt{6}}Re(\rho_{20}) - \rho_{11} \quad (88)$$

$$A_{1+} = 2Re(\rho_{21}) + \frac{2}{\sqrt{6}}Re(\rho_{10}) \quad (89)$$

$$O_{1-} = -\frac{2}{3}Im(\rho_{21}) - \frac{2}{\sqrt{6}}Im(\rho_{10}) \quad (90)$$

2.3.3 Deexcitação $3^2D \rightarrow 3^2P$ do Sódio

O caso da transição $3^2D \rightarrow 3^2P$ difere dos outros dois por ter o estado inicial D com estrutura magnética. Analisaremos no final deste item os efeitos que isso provoca nos parâmetros de Hertel.

Para essa transição, partimos da matriz densidade (58) para o estado P , mas usamos apenas a relação de simetria (63). A equação (64) não vale neste caso, porque o estado inicial possui vários subníveis magnéticos, como discutido no item 2.3.1.

Com essas considerações, a matriz densidade ρ apresenta a forma dada abaixo:

$$\rho = \begin{pmatrix} \sigma(1) & \langle f(1)f(0)^* \rangle & \langle f(1)f(-1)^* \rangle \\ c.c. & \sigma(0) & -\langle f(1)f(0)^* \rangle^* \\ c.c. & c.c. & \sigma(1) \end{pmatrix} \quad (91)$$

Observamos que esta matriz difere de (65) pelos elementos $\rho_{1,-1}$ e $\rho_{-1,1}$, que são iguais a $-\sigma(1)$ para o caso $3^2S \rightarrow 3^2P$, mas constituem um parâmetro real a mais para o caso $3^2D \rightarrow 3^2P$.

Portanto, ao invés de três, temos agora *quatro parâmetros para descrever completamente o estado do feixe atômico espalhado*.

Procedemos agora da mesma forma que no caso $3^2S \rightarrow 3^2P$. A relação entre os elementos de ρ e ρ^n é:

$$\rho_{11}^n = \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{1,-1} + \rho_{00}) - \sqrt{2}Im(\rho_{10}) \quad (92)$$

$$\rho_{-1,-1}^n = \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{1,-1} + \rho_{00}) + \sqrt{2}Im(\rho_{10}) \quad (93)$$

$$\rho_{1,-1}^n = \frac{1}{2}(\rho_{11} - \rho_{1,-1} - \rho_{00}) + i\sqrt{2}Re(\rho_{10}) \quad (94)$$

$$\rho_{00}^n = \rho_{11} + \rho_{1,-1} \quad (95)$$

Encontramos as seguintes expressões para os parâmetros de Stokes, em função dos elementos da matriz densidade no sistema natural:

$$P_1 = \frac{-2Re(\rho_{1,-1}^n)}{\sigma - \rho_{00}^n} \quad (96)$$

$$P_2 = \frac{2Im(\rho_{1,-1}^n)}{\sigma - \rho_{00}^n} \quad (97)$$

$$P_3 = -\frac{\rho_{11}^n - \rho_{-1,-1}^n}{\sigma - \rho_{00}^n} \quad (98)$$

A intensidade da radiação I_z é, por (36):

$$I_z \propto 1 - \frac{\rho_{00}^n}{\sigma} \quad (99)$$

A constante de proporcionalidade na relação acima depende da frequência da radiação detectada, da distância do detector aos átomos que decaem e da eficiência do detector.

Os parâmetros de alinhamento e orientação são:

$$P_l = \frac{2|\rho_{1,-1}^n|}{\sigma - \rho_{00}^n} \quad (100)$$

$$\gamma = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arg(\rho_{1,-1}^n) \quad (101)$$

$$L_{\perp} = \frac{1}{\sigma}(\rho_{11}^n - \rho_{-1,-1}^n) \quad (102)$$

O quarto parâmetro necessário para descrever os resultados da experiência de coincidência nesse caso é o elemento ρ_{00}^n da matriz densidade no sistema natural, que possui relação direta com a intensidade da radiação total (eq. (99)). No caso $S \rightarrow P$, esse elemento era igual a zero.

Nota-se que a relação entre L_{\perp} e P_3 é:

$$L_{\perp} = -(1 - \frac{\rho_{00}^n}{\sigma})P_3 \quad (103)$$

Esta relação é diferente de (80) e aparentemente contraria a conservação do momento angular. Isso é devido à diferença entre o modo como as médias de momentos angulares L_{\perp} e P_3 são calculadas. O subestado $m = 0$ não emite radiação na direção z^n , e por isso o momento angular médio $-P_3$ é uma média sobre os fótons emitidos pelos subestados $m = 1$ e $m = -1$. Já $L_{\perp} = \langle L_{zn} \rangle$ é uma média sobre todos os três subestados. Portanto, a normalização da média nos dois casos será diferente. A relação entre elas é $(1 - \frac{\rho_{00}^n}{\sigma})$.

A expressão de L_{\perp} em termos dos elementos da matriz densidade, eq. (102), é a mesma que no caso $S \rightarrow P$, porque o subestado $m = 0$, cuja presença constitui a diferença entre os dois casos, não possui momento angular

na direção z^n . Tampouco se altera a expressão de γ , pois o subestado $m = 0$ possui simetria cilíndrica em relação a z^n , não podendo assim influenciar na distribuição da nuvem de carga no plano de espalhamento. O parâmetro P_l muda de valor, pois ele é uma polarização, escrita em termos de P_1 e P_2 , e essas quantidades são definidas em relação à intensidade total da radiação (eq. 21 - 23). Essa intensidade I_z é diferente para as duas transições em questão, o que faz com que P_l também o seja.

Os parâmetros de Fano e Macek são, no sistema de colisões:

$$A_0 = \frac{1}{2}(1 - 3\rho_{00}) \quad (104)$$

$$A_{2+} = \rho_{1,-1} \quad (105)$$

$$A_{1+} = \sqrt{2}Re(\rho_{10}) \quad (106)$$

$$O_{1-} = -\sqrt{2}Im(\rho_{10}) \quad (107)$$

Observa-se alteração nas expressões, em comparação com o caso $S \rightarrow P$, apenas em A_{2+} .

As amplitudes calculadas referem-se não à transição $3^2D \rightarrow 3^2P$, mas à inversa $3^2P \rightarrow 3^2D$. A relação entre as amplitudes nos dois casos pode ser encontrada com o auxílio da simetria de inversão temporal. Essa relação é demonstrada no Apêndice B (equação 196) e tem a forma:

$$f_{m'm}^{(s)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = (-1)^{L+L'+m+m'} f_{-m,-m'}^{(s)}(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i) \quad (108)$$

Nesta equação, os vetores momentum linear do feixe de elétrons incidente, \vec{k}_i , e espalhado, \vec{k}_f , são explicitados. Nota-se que a inversão temporal provoca a troca $\vec{k}_i \rightarrow -\vec{k}_f$ e $\vec{k}_f \rightarrow -\vec{k}_i$. Isto faz com que, depois de realizada a inversão, o eixo x não esteja mais apontando na direção do feixe incidente, mas na direção contrária do feixe espalhado. Isto deve ser levado em conta no cálculo de γ .

As duas simetrias utilizadas nestes cálculos (a simetria de reflexão no plano de espalhamento R e a de inversão temporal T) constituem, juntamente com a identidade I e a sua composição TR , um grupo de simetria geométrico isomórfico ao grupo pontual C_{2v} . No Apêndice D, apresentamos uma discussão sobre esse grupo, em conexão com outro grupo C_{2v} dinâmico,

descoberto por Lee e Fano [17], [18]. Também mostramos como as amplitudes de espalhamento na *base molecular*, constituída pelos orbitais p_x , p_y e p_z , são autovetores dos operadores desse grupo.

As fórmulas para os parâmetros de alinhamento e orientação desenvolvidas nesta secção foram usadas para obter resultados numéricos para os mesmos. Os elementos da matriz densidade são calculados pela expressão (15) e as amplitudes de espalhamento presentes nesta equação são encontradas, a partir dos elementos da matriz \mathcal{T} previamente calculados, através da fórmula (17).

Calculamos os parâmetros para várias energias dos elétrons incidentes, na faixa 2,63 eV – 5,10 eV. Nessa faixa, ocorrem várias ressonâncias. No capítulo seguinte, mostraremos os gráficos com esses resultados e discutiremos seu comportamento, bem como a influência das ressonâncias sobre os parâmetros.

3 Resultados e Comentários

Os valores numéricos obtidos para os parâmetros de Hertel e de Fano e Macek são mostrados nos gráficos no final deste capítulo. Existem resultados experimentais para os parâmetros de Hertel na energia de 5 eV. Apresentamos também os resultados de Bray [4]. Nas legendas estão indicadas as energias dos elétrons incidentes, tomadas em relação à do estado atômico inicial.

O parâmetro P^+ , apresentado nos gráficos, é definido como:

$$P^+ = \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2} \quad (109)$$

Esse parâmetro dá uma medida da coerência do estado atômico [1]. Quando o estado é completamente coerente (puro), $P^+ = 1$, e, quando é completamente incoerente, $P^+ = 0$.

3.1 Transição $S \rightarrow P$

Analisemos primeiramente os gráficos da transição $S \rightarrow P$. Vemos que o parâmetro L_{\perp} se anula para ângulos de 0 e 180 graus. Isto pode ser entendido com o fato de que, para esses ângulos, a simetria cilíndrica da experiência é restituída para outros ângulos ela é quebrada quando é feita a coincidência elétron-fóton). Por isso, não é possível ser transmitido momento angular dos elétrons para os átomos perpendicularmente ao plano de espalhamento.

O parâmetro γ também se anula para 0 (espalhamento frontal) e 180 graus (espalhamento *backward*), o que também é explicado pela simetria cilíndrica do estado atômico excitado para estes ângulos. Sendo γ o ângulo para o qual a densidade de carga é máxima, a simetria cilíndrica implica em que $\gamma = 0$ ou 90 graus.

Nota-se que, próximo de 0 grau, γ apresenta uma inclinação negativa em todas as curvas, e esta inclinação aumenta com a energia. Este comportamento é comum a vários resultados sobre várias excitações com diferentes átomos [1], [4]. Isto pode ser explicado com base no fato de que, para pequenos ângulos, a aproximação de Born fornece bons resultados [9]. Nesta descrição, o orbital do átomo excitado se alinha segundo a direção de $\vec{k}_i - \vec{k}_f$, o *momentum* linear transferido entre o elétron e o átomo na colisão. Assim,

γ parte de 0 e assume próximo desse ângulo valores cada vez mais negativos com o aumento da energia (figura 5). Para ângulos maiores, a aproximação de Born deixa de fornecer bons resultados.

Para ângulos de 0 e 180 graus, o parâmetro P_l tem valor 1. No item 2.3.1-b, mostramos que o subestado magnético com $m = 0$ não é excitado na colisão (considere o eixo de quantização perpendicular ao plano de espalhamento). Também, como em 0 e 180 graus deve haver simetria cilíndrica, o orbital p_y também não é excitado. Portanto, o estado atômico excitado por elétrons que foram espalhados para 0 ou 180 graus da direção de incidência é constituído apenas pelo orbital p_x , orientado na direção dos elétrons incidentes. No centro deste orbital, a densidade de carga \mathcal{P} é nula; portanto, $\mathcal{P}_{MIN} = 0$. Pela equação (44), isto leva a $P_l = 1$.

Para espalhamento frontal e *backward*, o parâmetro $P^+ = 1$, pois, como discutido no parágrafo acima, o estado excitado é um estado p_z puro. Para ângulos intermediários, os valores de P^+ revelam a incoerência dos estados atômicos. Observamos no gráfico que esta incoerência não é muito pronunciada.

Analisemos os parâmetros de Fano e Macek. O parâmetro O_{1-} é proporcional ao momento angular transferido (equação (49)) e portanto seu comportamento já foi analisado nos parágrafos anteriores. O parâmetro A_{2+} é sempre negativo. Além disso, nota-se que, para ângulos de espalhamento de 0 e 180 graus, o parâmetro de alinhamento A_0 vale -1 e A_{2+} e A_{1+} são nulos. Isso pode ser entendido a partir das equações (54)-(57). Sabemos que o estado atômico excitado por colisões frontal e *backward* possui simetria cilíndrica em relação à direção dos elétrons incidentes. Bem, a análise da polarização da radiação emitida perpendicularmente ao plano de espalhamento determina completamente o estado no caso da transição $S \rightarrow P$. Portanto, esta polarização deve ter a mesma simetria, ou seja, só pode sobreviver, para ângulos de espalhamento de 0 e 180 graus, a polarização linear segundo a direção dos elétrons incidentes. Por (21)-(23), isso implica em que $P_2 = P_3 = 0$. Além disso, nos parágrafos anteriores mostramos que o estado atômico excitado para 0 e 180 graus é puro, o que faz com que $(P^+)^2 = P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 = P_1^2 = 1$. Para que essas três condições ocorram, por (54)-(57) devemos ter, além de $O_{1-} = 0$, também $A_{1+} = 0$, $A_{2+} = 0$ e $A_0 = -1$.

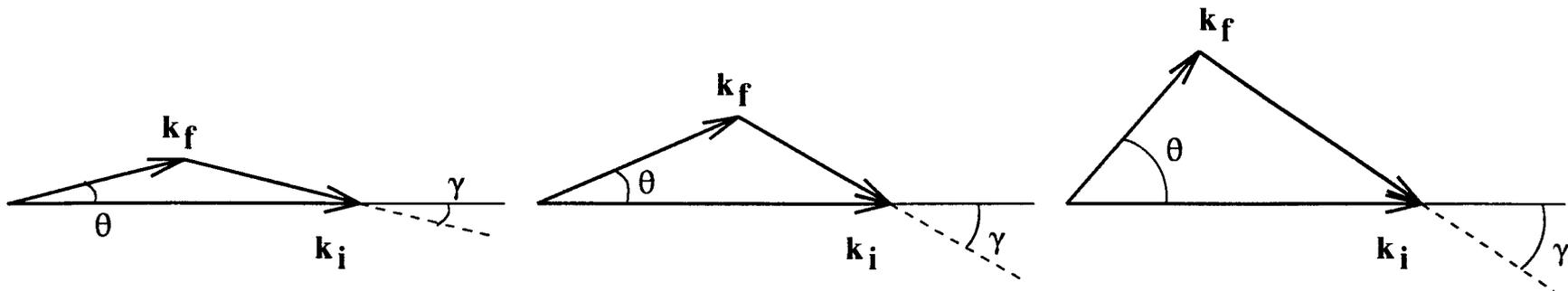


Fig. 5 - Comportamento de γ para pequenos ângulos

3.2 Transição $S \rightarrow D$

No caso $S \rightarrow D$, o parâmetro A_0 se afasta do valor -1 bem menos que na transição $S \rightarrow P$. Os valores $A_{2+} = A_{1+} = 0$ e $A_0 = -1$ implicam, por (54)-(57), que $P_1 = 1/3$ para ângulos de 0 e 180 graus, o que reflete o fato de o estado atômico não ser puro para esses ângulos. Note que, nesse caso, o valor de P_1 para espalhamento frontal e *backward* não depende da energia dos elétrons incidentes.

3.3 Transição $D \rightarrow P$

Algumas modificações importantes são observadas nos gráficos para a transição $D \rightarrow P$. Esta transição difere das anteriores pelo fato de que aqui o estado inicial possui estrutura magnética. Para as energias mais baixas, a secção de choque varia muito pouco com o ângulo de espalhamento e decresce com a energia para todos os ângulos. Nota-se que a orientação L_{\perp} é menos pronunciada.

A polarização linear P_l não atinge o valor 1 para ângulos de espalhamento de 0 e 180 graus, como ocorria em $S \rightarrow P$. Isto acontece porque nesse caso é permitida a excitação do subestado magnético com $m = 0$, ver item 2.3.3 (aqui consideramos o eixo de quantização perpendicular ao plano de espalhamento). Como a simetria de reflexão do estado P é positiva (mantendo a do estado isotrópico inicial D), o orbital p_y não é excitado pela colisão. O estado produzido será então uma mistura incoerente dos orbitais p_x e p_z , resultando numa densidade de carga que em geral não é nula no centro (figura 4). Assim, $\mathcal{P}_{MIN} \neq 0$ e, por (44), $P_l \neq 1$ para estes ângulos.

A figura 6 explica o comportamento de γ para pequenos ângulos de espalhamento, de modo análogo ao que foi feito para a transição $S \rightarrow P$. Para a energia mais baixa, o ângulo de alinhamento parte de -90 graus, com inclinação positiva, e atinge 90 graus para $\theta = 180$. Nesta energia, próximo a $\theta = 0$ a nuvem de carga se alinha com o *momentum* angular transferido, mas sua densidade máxima aparece perpendicularmente a essa direção (a nuvem de carga possui uma forma discóide). Para 5 eV, γ parte de -90 e chega a 0 para espalhamento *backward*. Para as outras energias, vale 0 tanto para espalhamento frontal como *backward*. Note que o comportamento para pe-

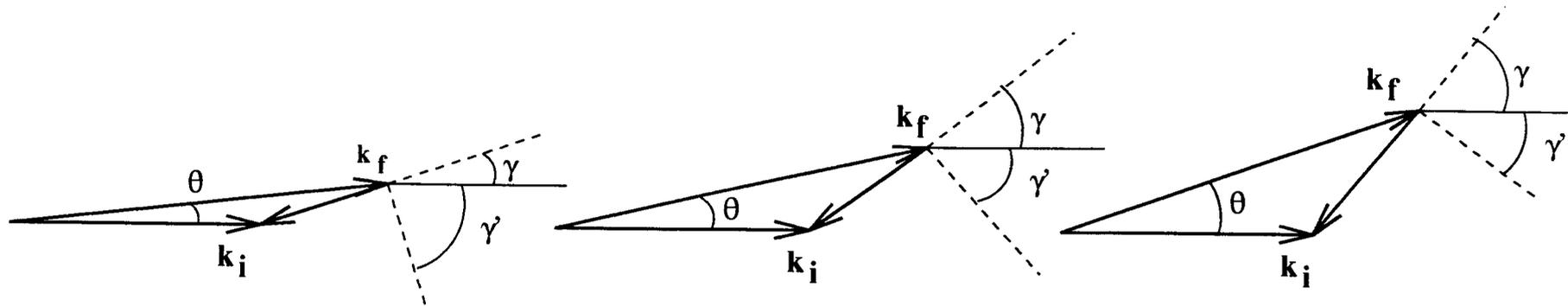


Fig. 6 - Comportamento de γ para pequenos ângulos
no caso da deexcitação $D \rightarrow P$

γ - quando $\gamma(q=0) = 0^\circ$

γ' - quando $\gamma(q=0) = -90^\circ$

quenos ângulos, no caso dessas energias, é oposto ao observado na transição $S \rightarrow P$, apresentando inclinação positiva ao invés de negativa. Por uma explicação análoga à usada no caso $S \rightarrow P$, usando a aproximação de Born, vemos que isso acontece quando a energia do elétron espalhado é maior que a do incidente, ou seja, quando a colisão provoca deexcitação (figura 6).

Vê-se nos gráficos também o parâmetro ρ_{00}^n , necessário para descrever completamente um estado P proveniente de um estado com estrutura magnética.

O parâmetro P_+ varia numa faixa bem maior que no caso $S \rightarrow P$, mostrando que a deexcitação $D \rightarrow P$ por colisão com elétrons é capaz de produzir estados mais incoerentes que a excitação $S \rightarrow P$. Os estados produzidos apresentam coerência máxima para ângulos de espalhamento intermediários.

Na transição $D \rightarrow P$, o parâmetro A_0 é diferente de -1 para 0 e 180 graus. Isso vem do fato de que, nesse caso, o parâmetro P_1 é diferente de 1 , pois o estado atômico para esses ângulos não é puro. O valor $A_{2+} = 0$ ocorre porque, do mesmo modo que o parâmetro A_{2+}^{det} representa a contribuição da polarização linear nas direções x^n e y^n , A_{2+} representa a polarização linear nas direções x^c e y^c (figura 2). Quando há simetria cilíndrica, não deve haver contribuição dessa polarização, de modo que $A_{2+} = 0$. Note que os parâmetros A_{2+} , A_{1+} e O_{1-} serão nulos para 0 e 180 graus sempre que a simetria cilíndrica for restituída nestes ângulos; ou seja, para o caso de espalhamento elétron-átomo, sempre que os feixes eletrônico e atômico incidentes forem não-polarizados. Vê-se também que os parâmetros A_{1+} e A_{2+} assumem apenas valores negativos para quase todas as energias.

Ao contrário dos casos $S \rightarrow P$ e $S \rightarrow D$, que possuem o parâmetro A_0 sempre negativo, o caso $D \rightarrow P$ possui A_0 quase sempre positivo. Pela fórmula (107), isso indica uma pequena população do estado com $m = 0$ (eixo de quantização paralelo ao feixe eletrônico incidente). Isso é compatível, para energias baixas, com o comportamento de γ para espalhamentos frontal e *backward*. Uma pequena população em $m = 0$ implica uma maior população em $m = \pm 1$, que faz com que a densidade de carga fique “achatada” na direção do feixe eletrônico incidente, produzindo $\gamma = 90$ graus para $\theta = 0$ e 180 . As duas energias que apresentam $\gamma = 0$ para esses ângulos ($0,276$ e $0,385$ eV) são justamente as que apresentam A_0 negativo.

Para a energia de 5 eV, aparecem nos gráficos os resultados teóricos de Bray e experimentais de Hermann e Hertel. A concordância com os dados experimentais é maior para os resultados de Bray. Interpretamos esta

diferença como sendo devida à diferença no número de canais incluídos na série de canais acoplados: no nosso trabalho, o número máximo de termos foi 14, enquanto Bray incluiu até 49 termos. Esta interpretação implica em que, para a obtenção de uma boa convergência, é necessária a inclusão de um grande número de termos na série.

Toda a discussão acima referiu-se aos extremos dos gráficos. Para ângulos intermediários, observa-se uma rica estrutura dos parâmetros de Hertel e de Fano e Macek, sensivelmente dependente do ângulo de espalhamento e da energia. A análise dos resultados para ângulos muito pequenos e muito grandes é facilitada pela presença da simetria cilíndrica e da possibilidade de utilizar a primeira aproximação de Born. Fora dessas faixas, considerações físicas simples como essas não são suficientes. Em última análise, os parâmetros de Hertel e de Fano e Macek são escritos em termos de séries de ondas parciais com muitos termos, como as amplitudes de espalhamento (eq. (17)), o que dificulta a sua interpretação física. Na Introdução do Apêndice D, mostramos que mesmo aspectos marcantes como o comportamento de L_{\perp} para ângulos pequenos não pode ser explicado por considerações simples [16], [10], [17], [18]. Nesta faixa, L_{\perp} apresenta valores positivos e crescentes para todas as energias e para vários átomos [1]. Isto coloca a análise dos resultados para ângulos intermediários fora do escopo deste trabalho.

Finalmente, observa-se que as curvas para o caso $D \rightarrow P$ são todas mais simples que para os outros dois casos. Os casos $S \rightarrow P$ e $S \rightarrow D$ são qualitativamente semelhantes, enquanto o caso $D \rightarrow P$ apresenta diferenças qualitativas marcantes. Observa-se também que a secção de choque diferencial é bem menos sensível a variações na energia que os parâmetros de Hertel e de Fano e Macek.

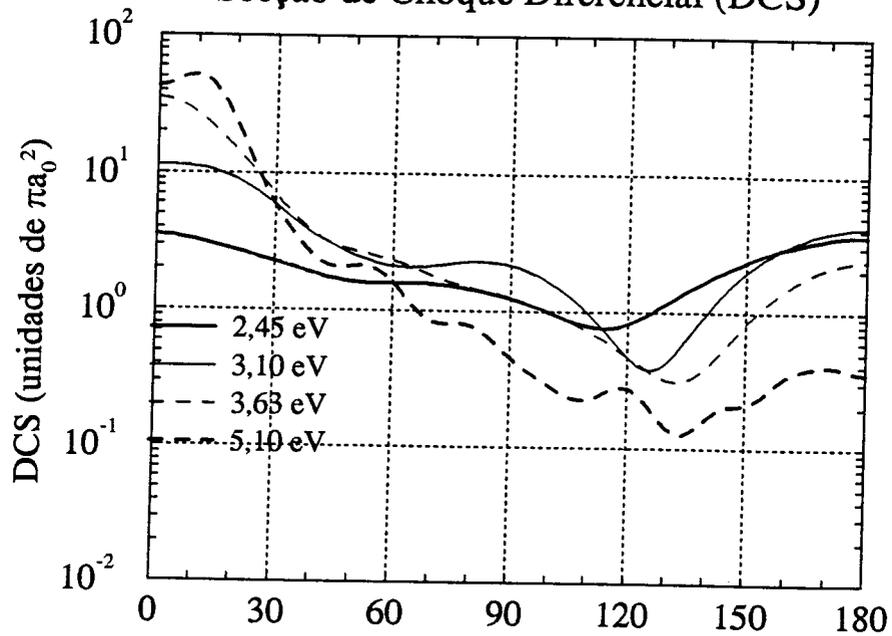
Na faixa de energias que escolhemos, ocorrem ressonâncias para os casos $S \rightarrow D$ e $D \rightarrow P$ [21], [14]. Não são observadas, entretanto, variações grandes na dependência angular dos parâmetros de Hertel e de Fano e Macek que seriam esperadas se a ressonância tivesse uma influência significativa no seu comportamento. Mesmo que a contribuição da onda parcial D seja grande, as outras ondas mascaram seu efeito.

3.4 Conclusão

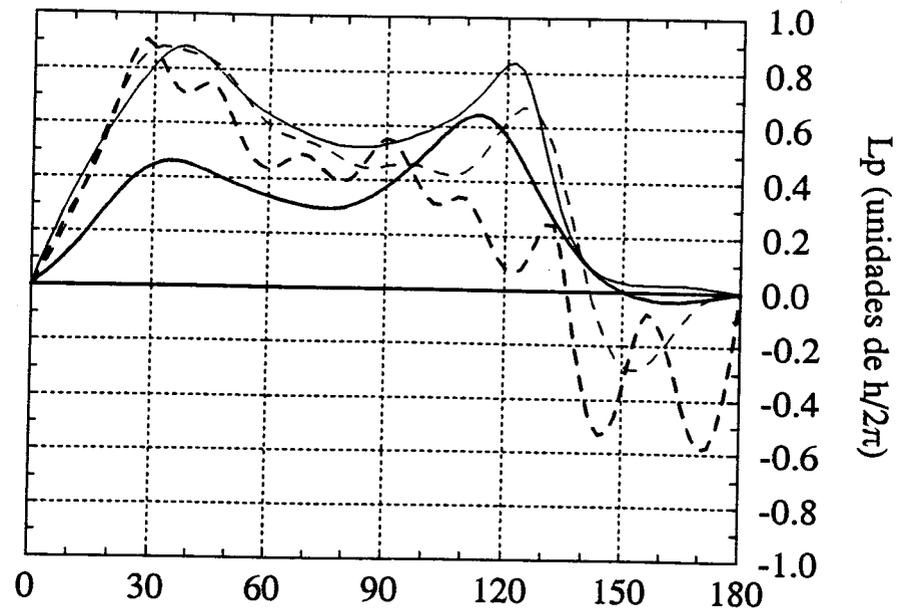
Procuramos neste trabalho fazer um estudo das informações que podem ser extraídas do processo de colisão elétron-átomo de sódio, através de ex-

periências de coincidência elétron-fóton. Mostramos como o estado atômico excitado é influenciado pelas simetrias presentes neste tipo de experiência e como esta influência se manifesta nos parâmetros de Hertel e de Fano e Macek. Mostramos também as diferenças que aparecem quando os estados inicial e final apresentam estrutura fina ou não.

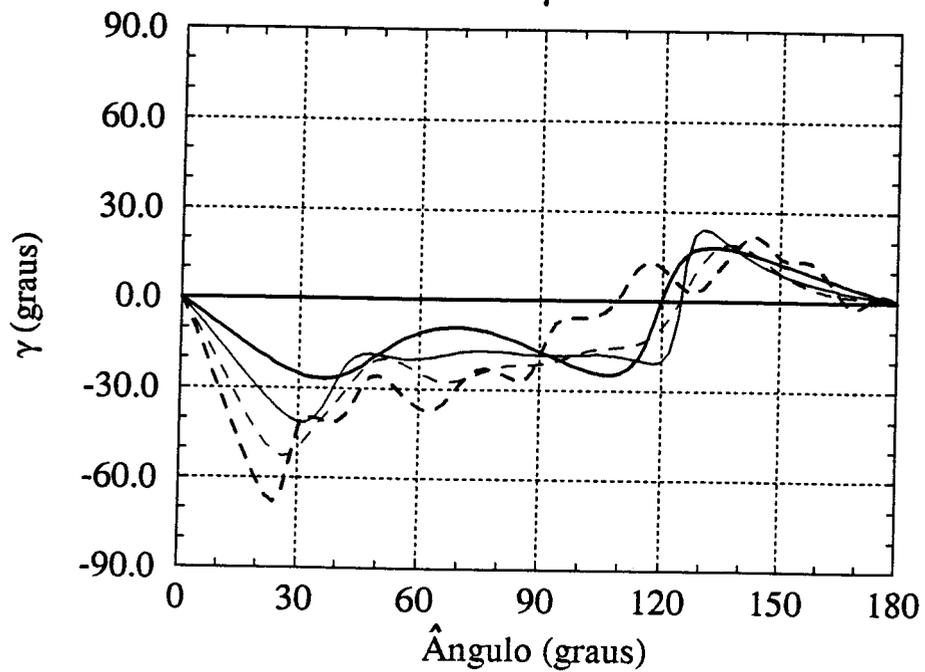
Secção de Choque Diferencial (DCS)

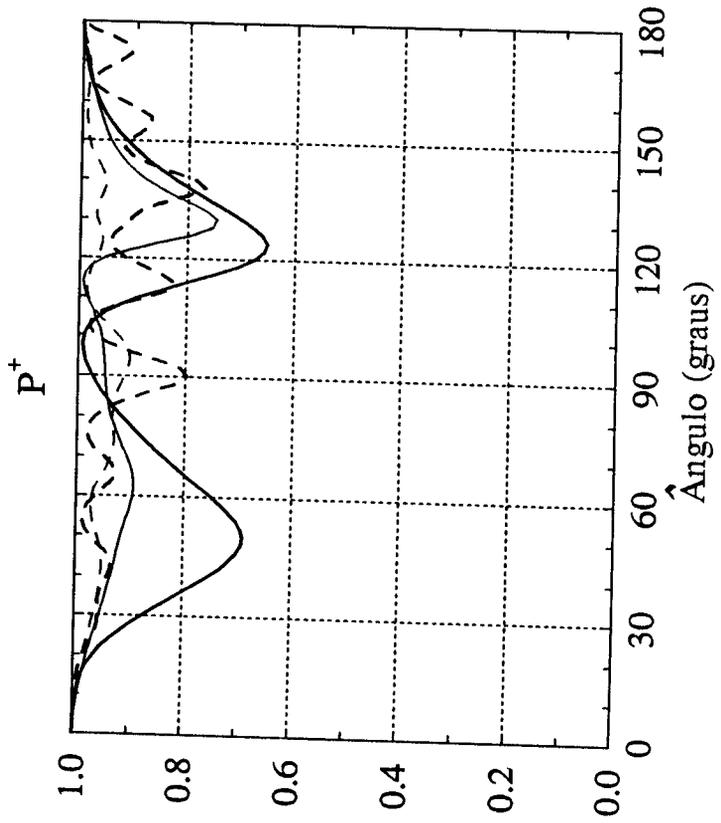
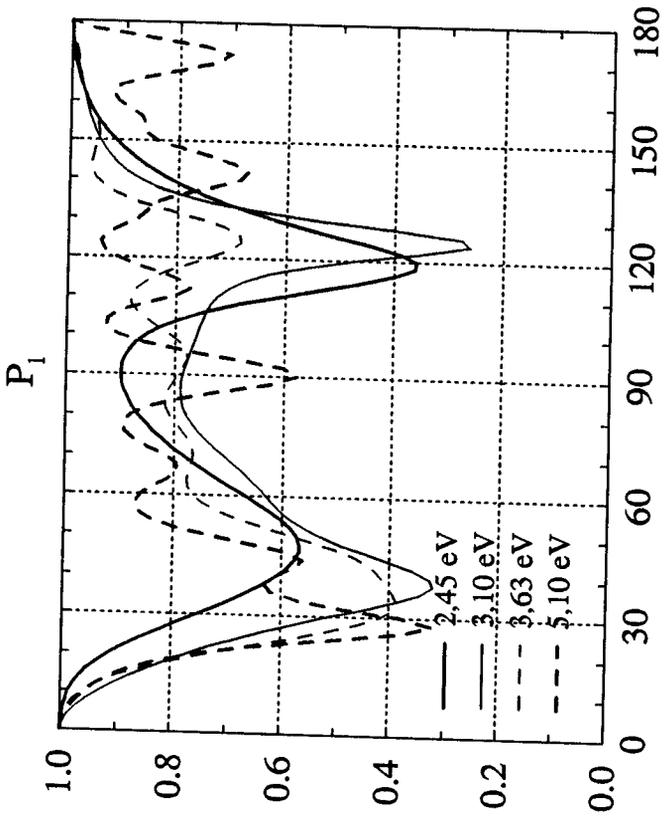


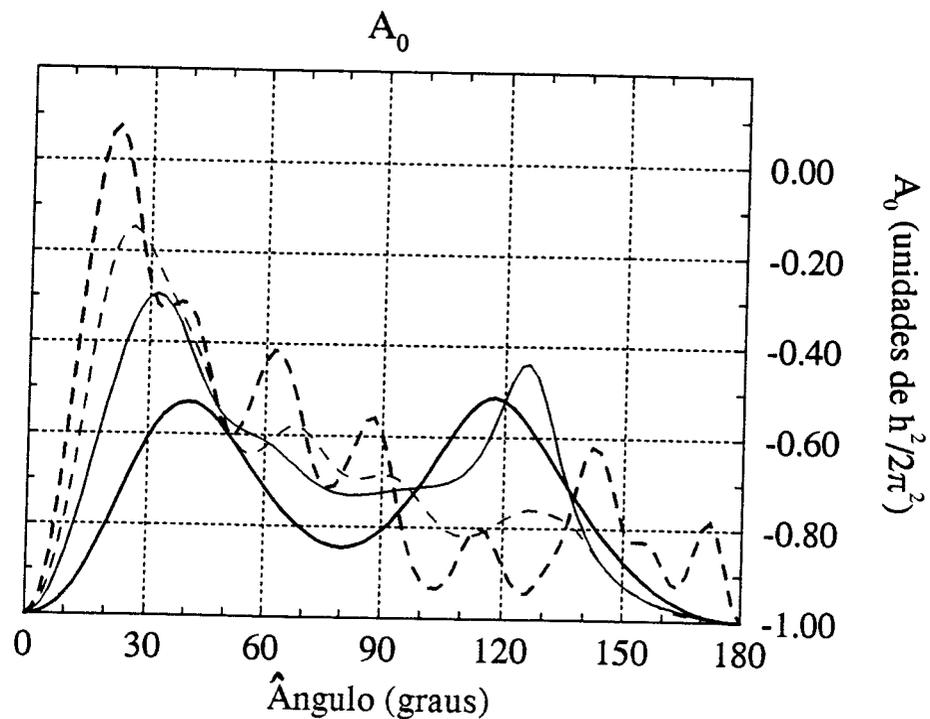
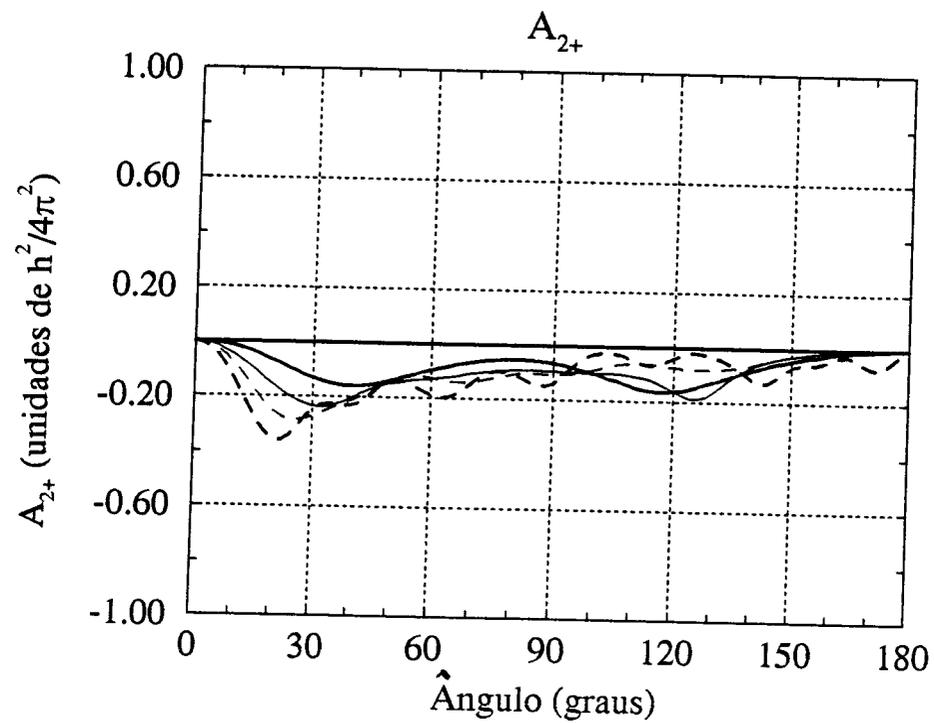
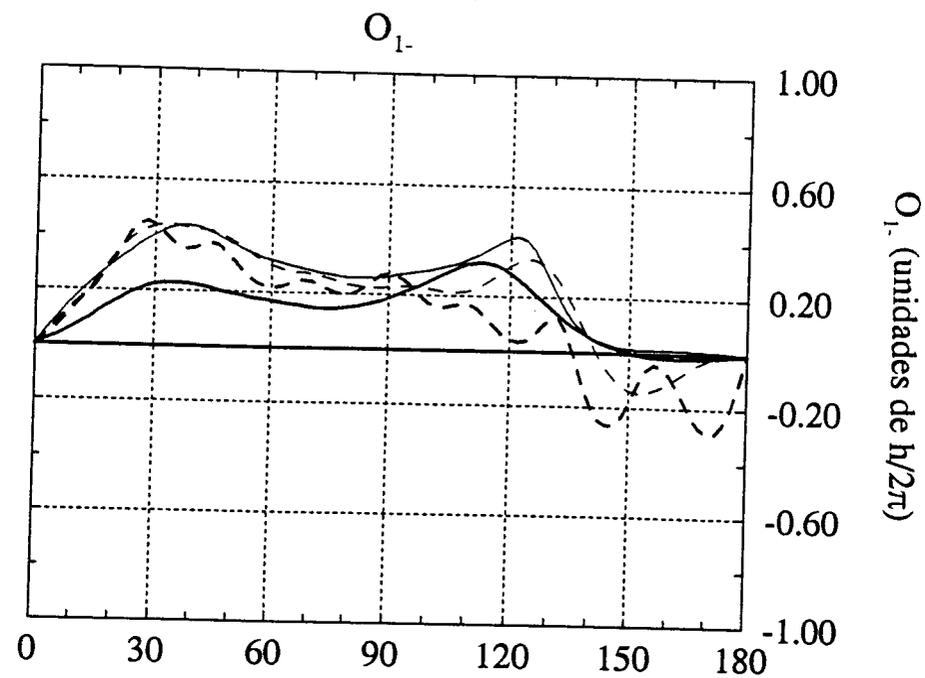
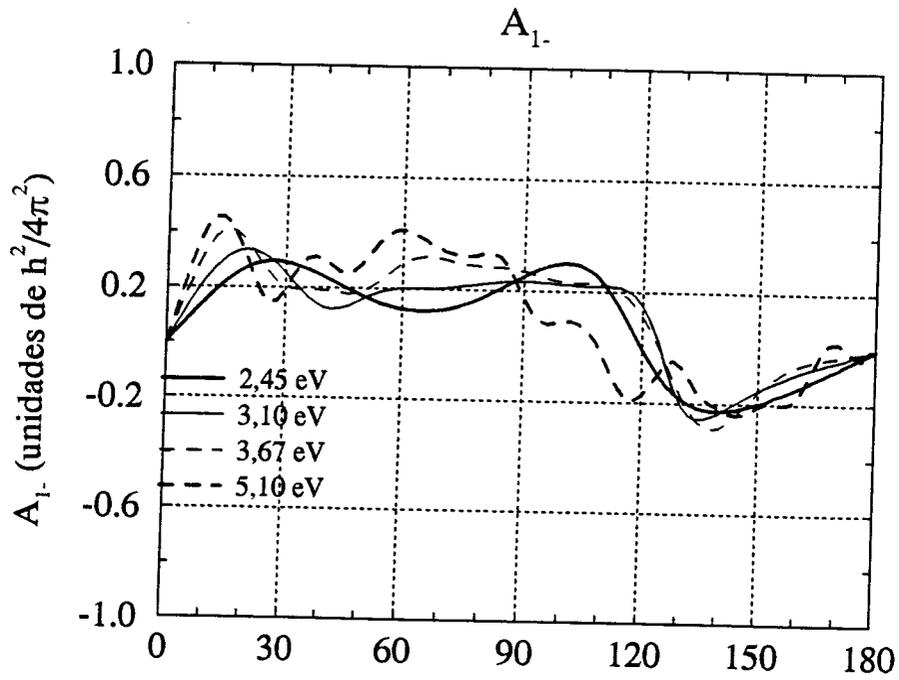
Lp



γ

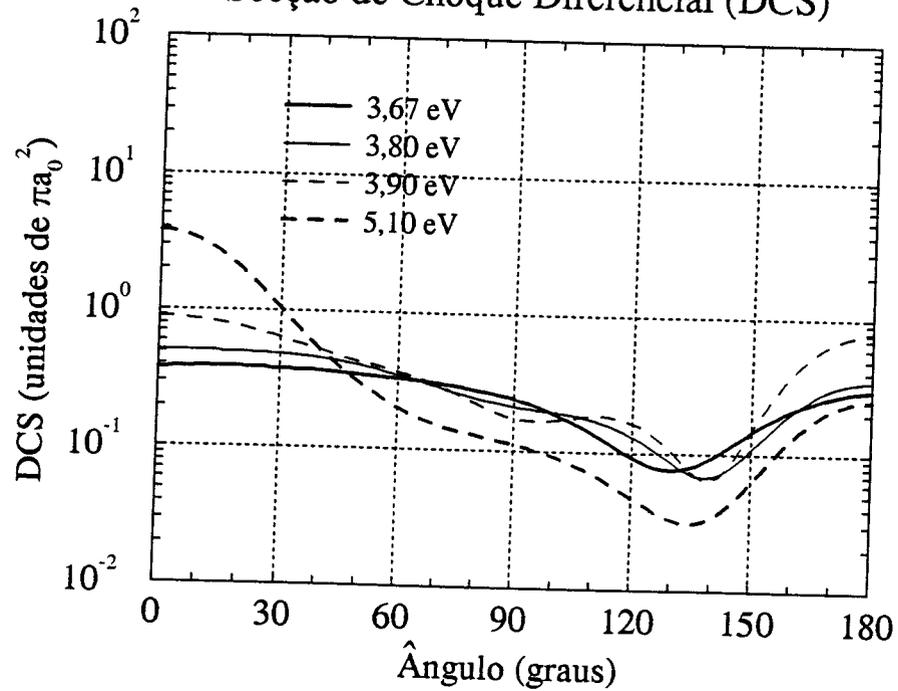


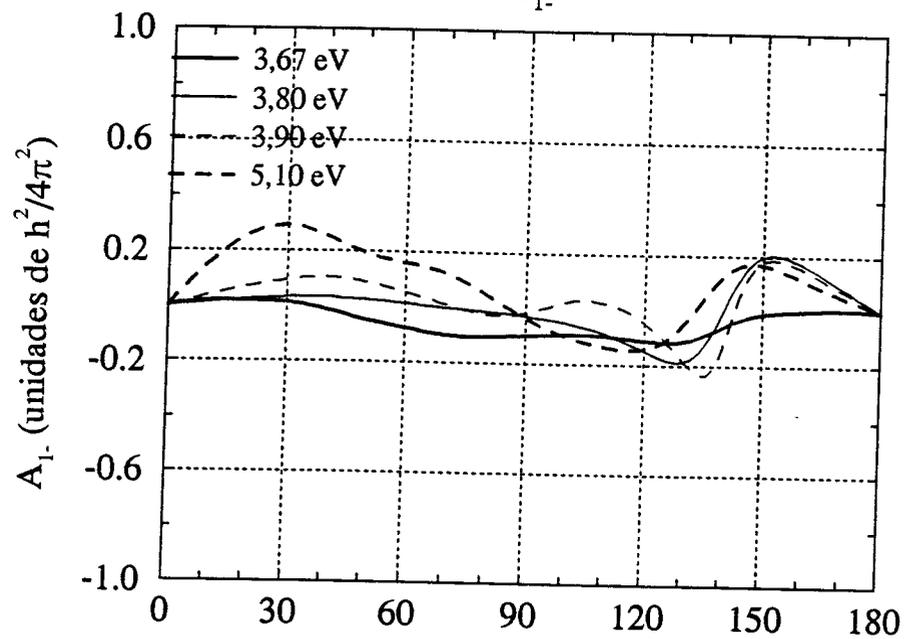
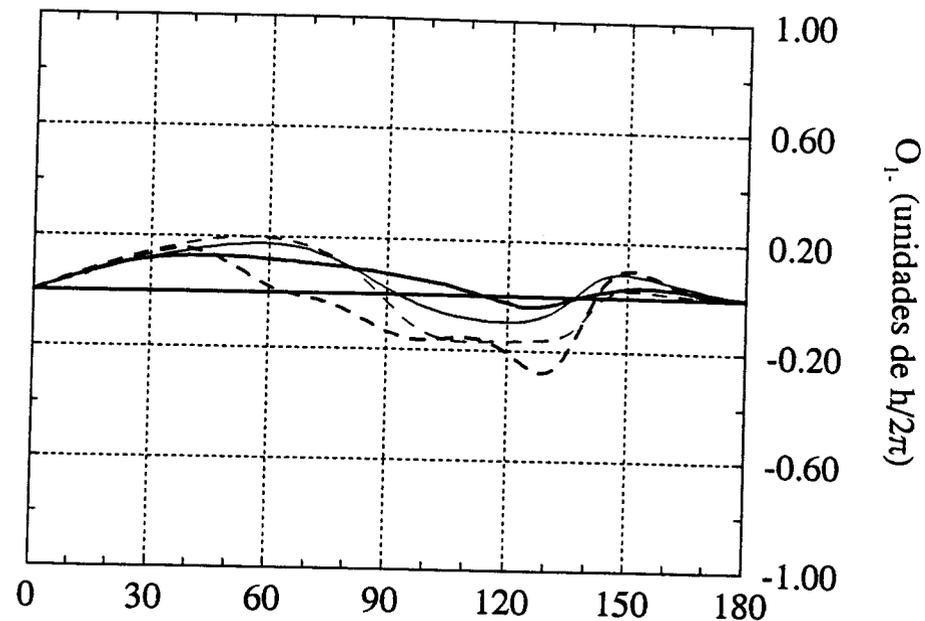
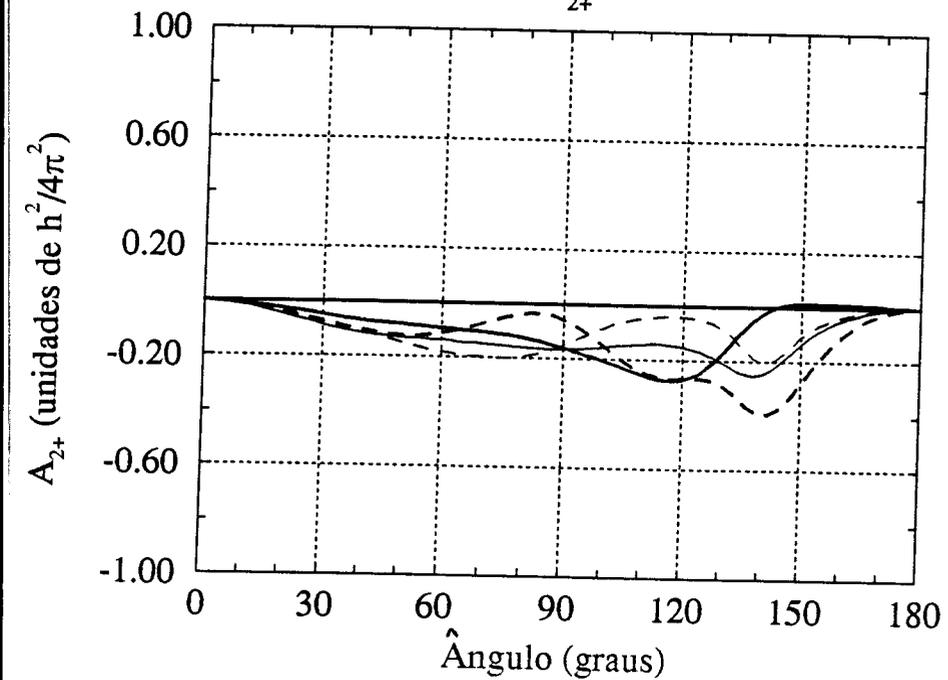
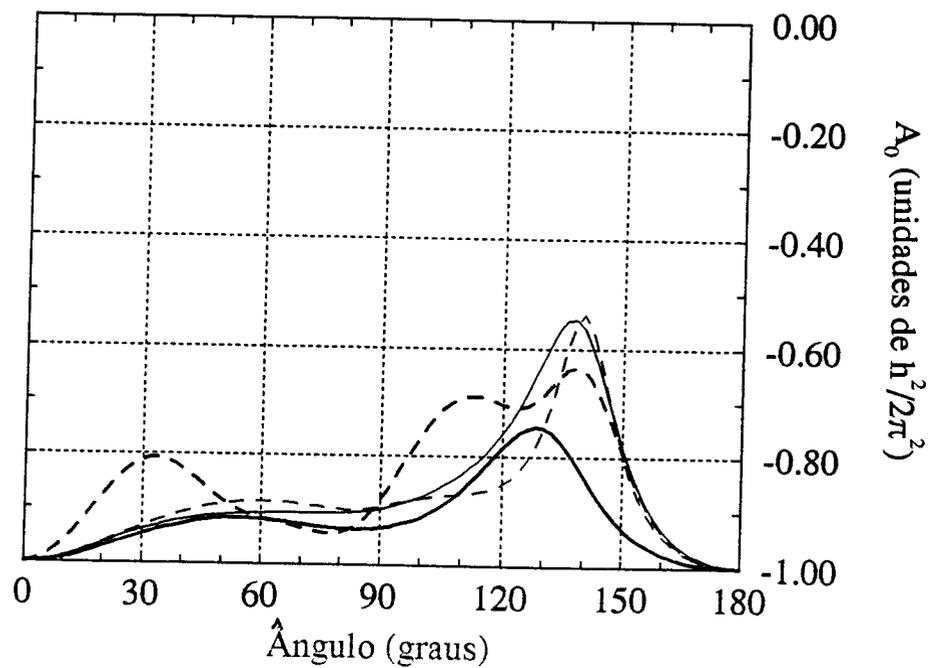




Transição $3^2S \rightarrow 3^2D$

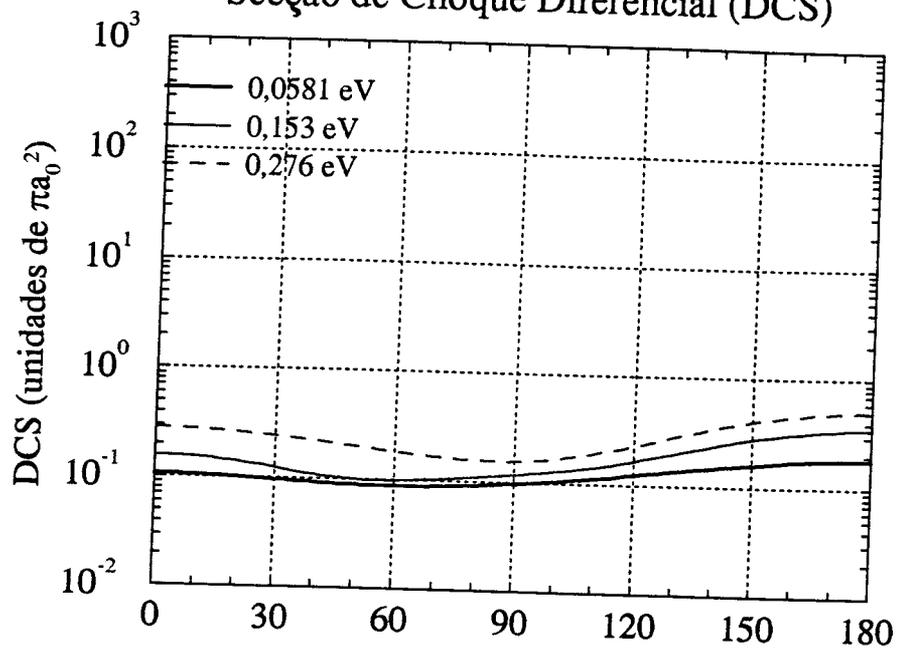
Secção de Choque Diferencial (DCS)



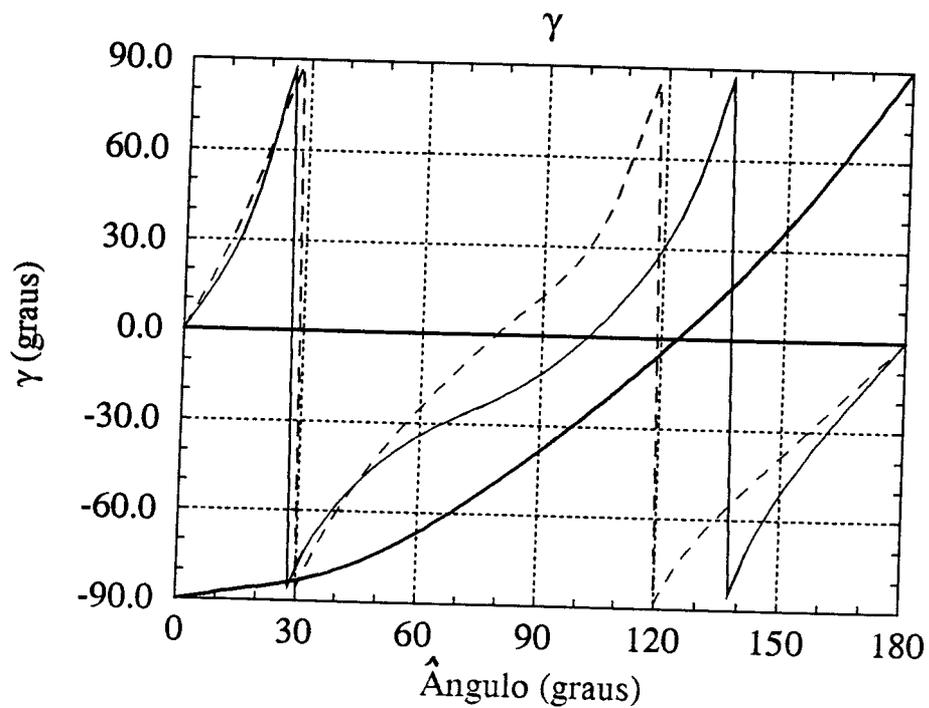
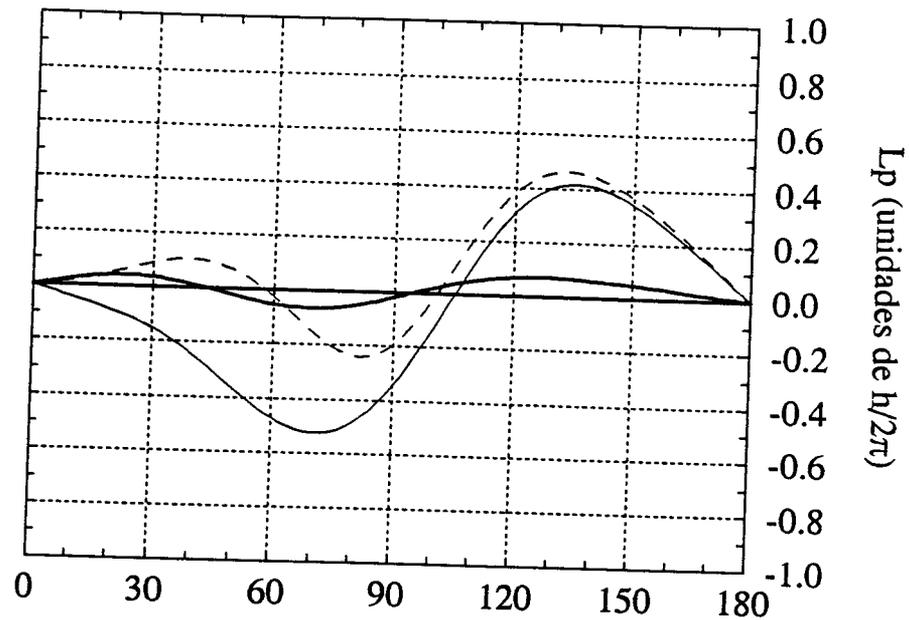
A_{1-}  O_{1-}  A_{2+}  A_0 

Transição $3^1D \rightarrow 3^1P$

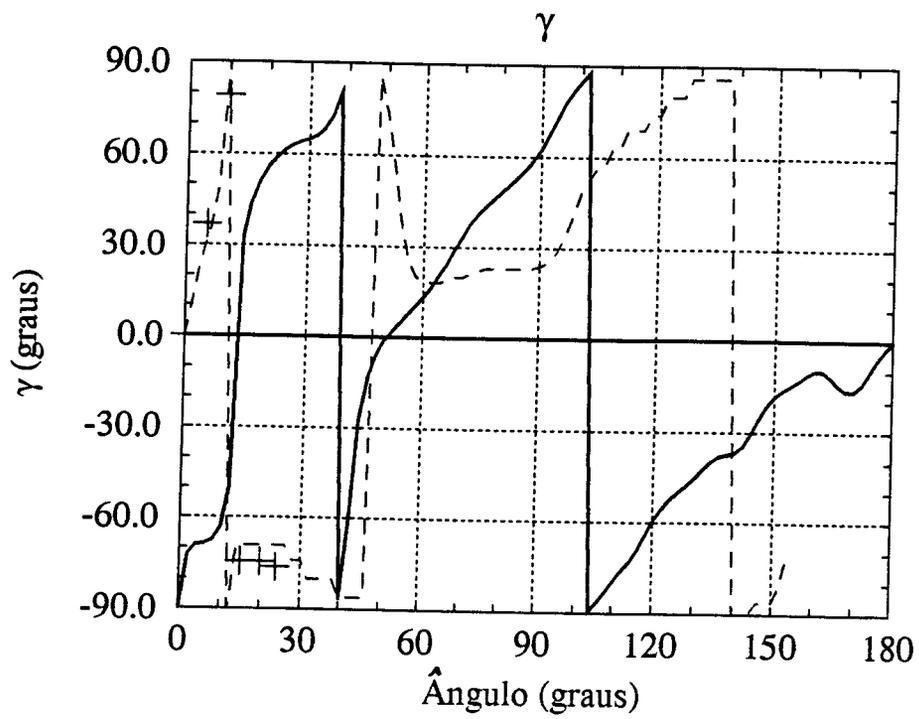
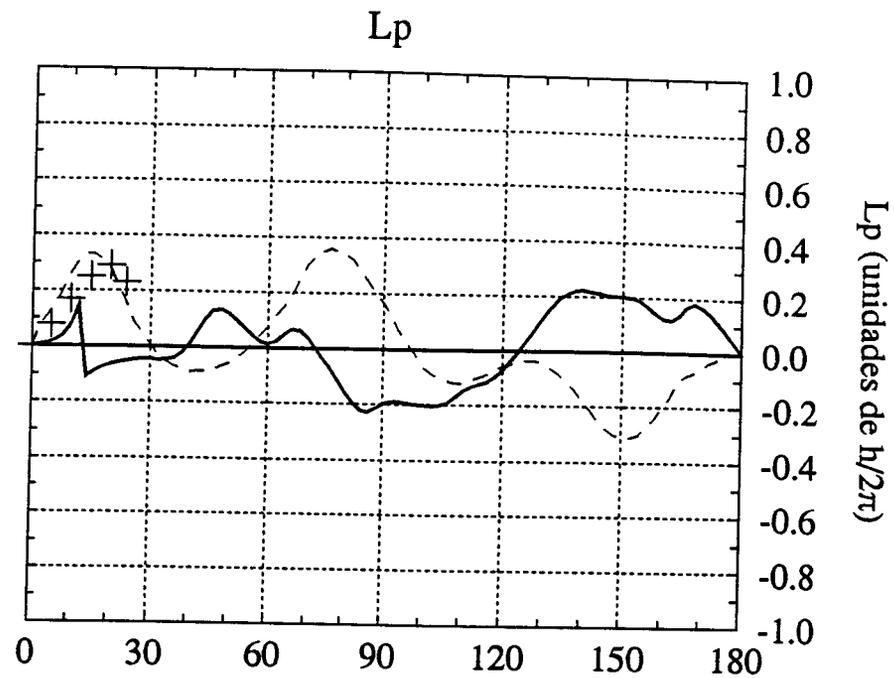
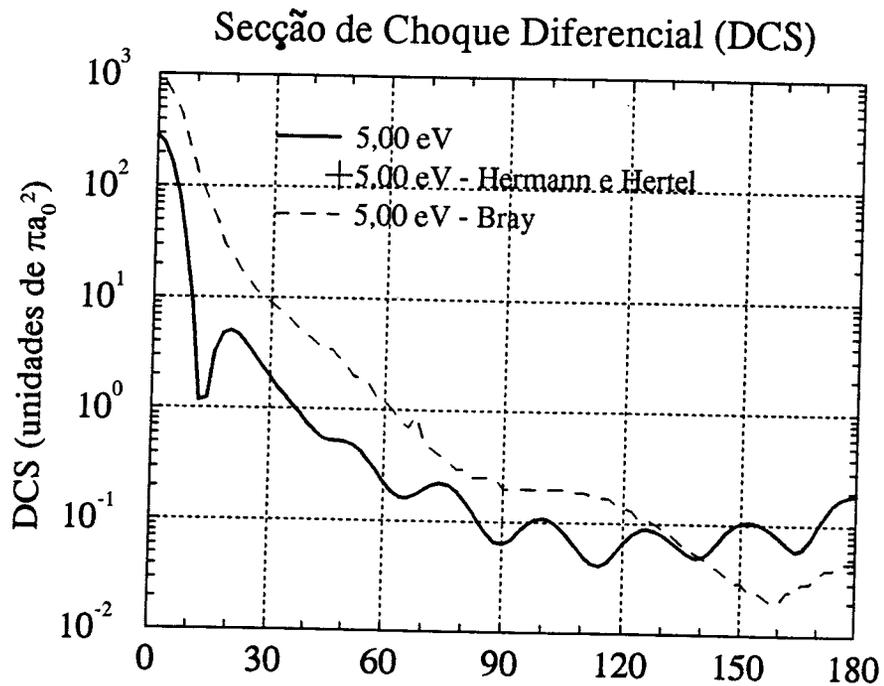
Secção de Choque Diferencial (DCS)



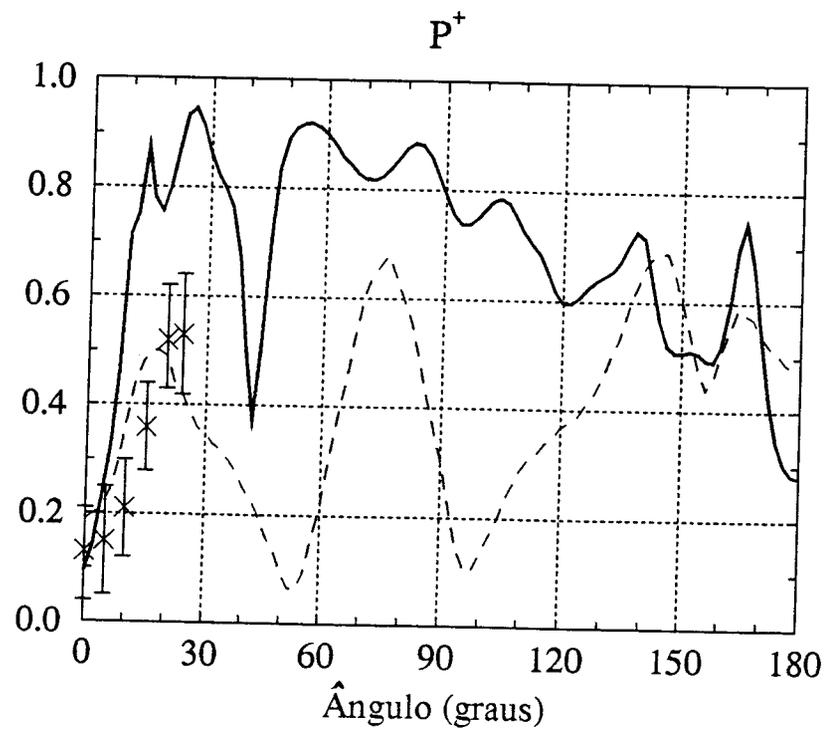
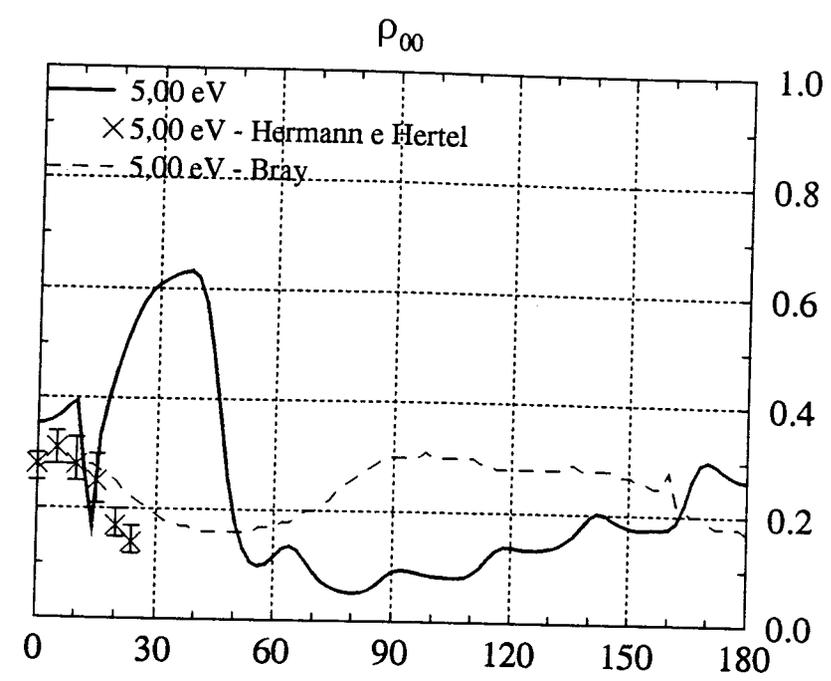
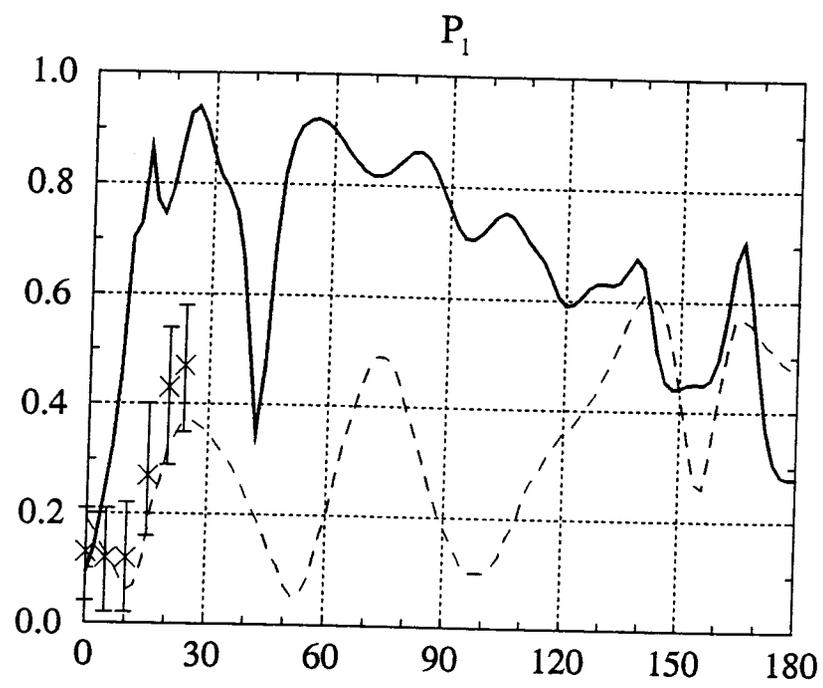
Lp



Transição $3\ ^1D \rightarrow 3\ ^1P$

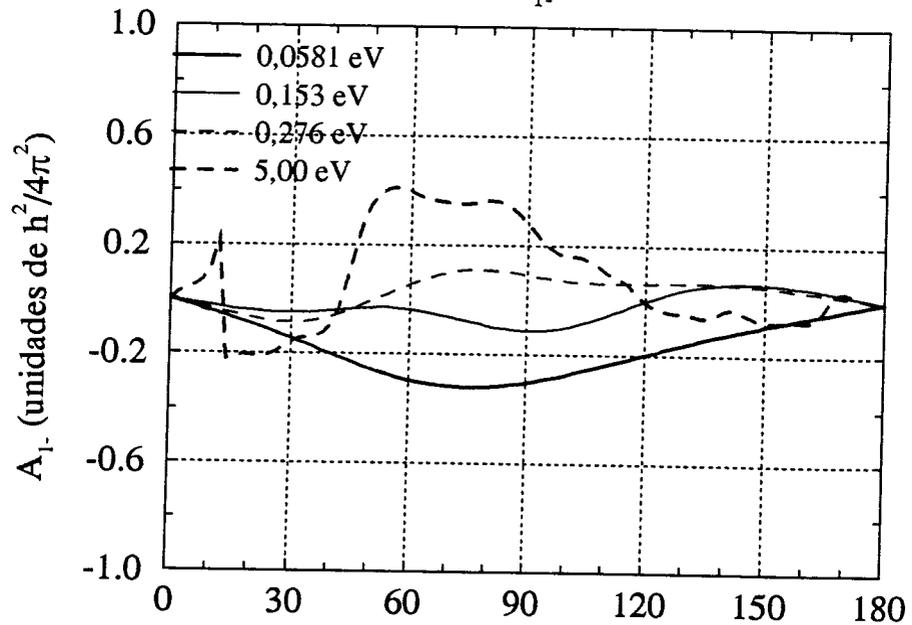


Transição $3\ D \rightarrow 3\ P$

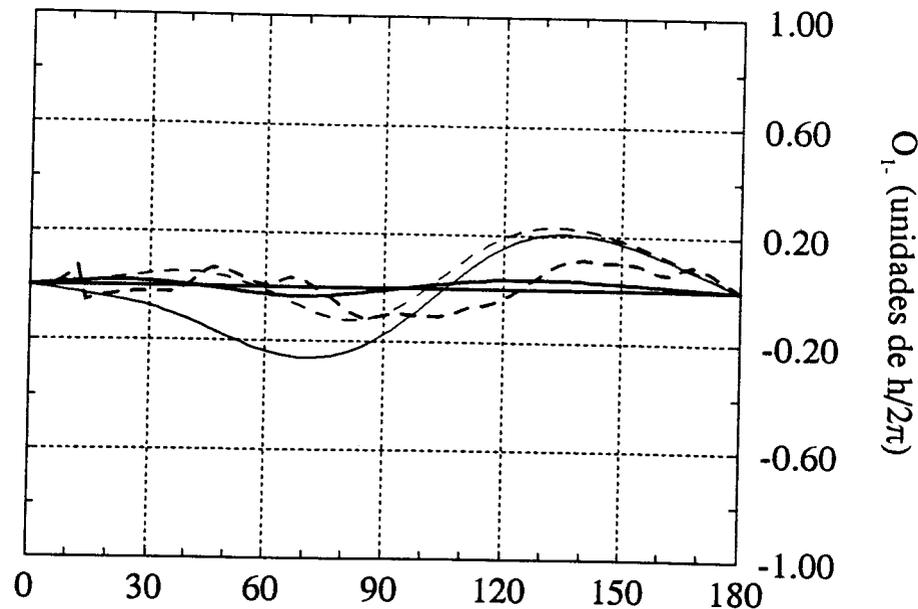


Transição $3\text{D} \rightarrow 3\text{P}$

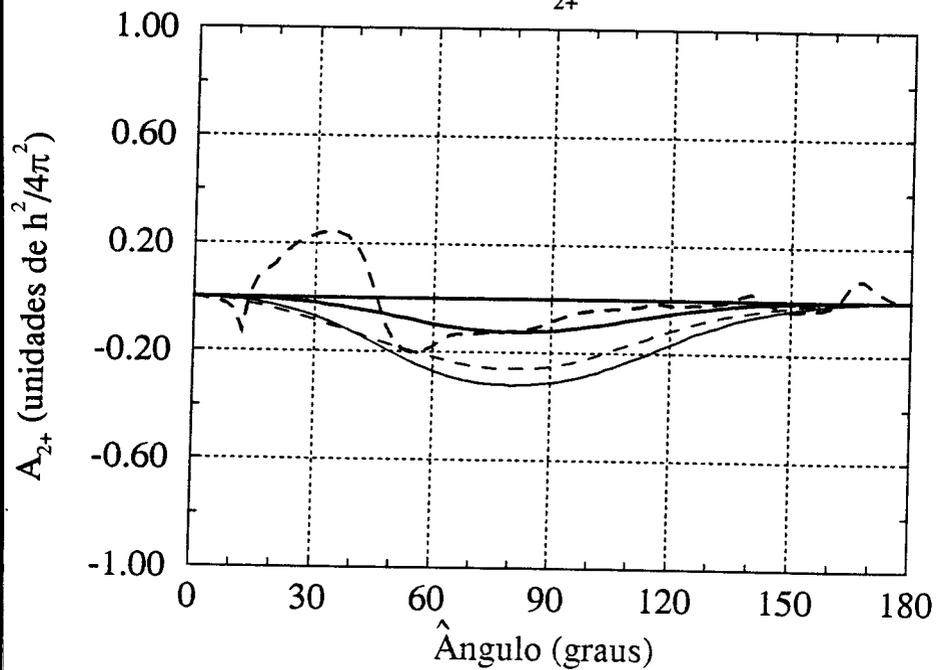
A_{1-}



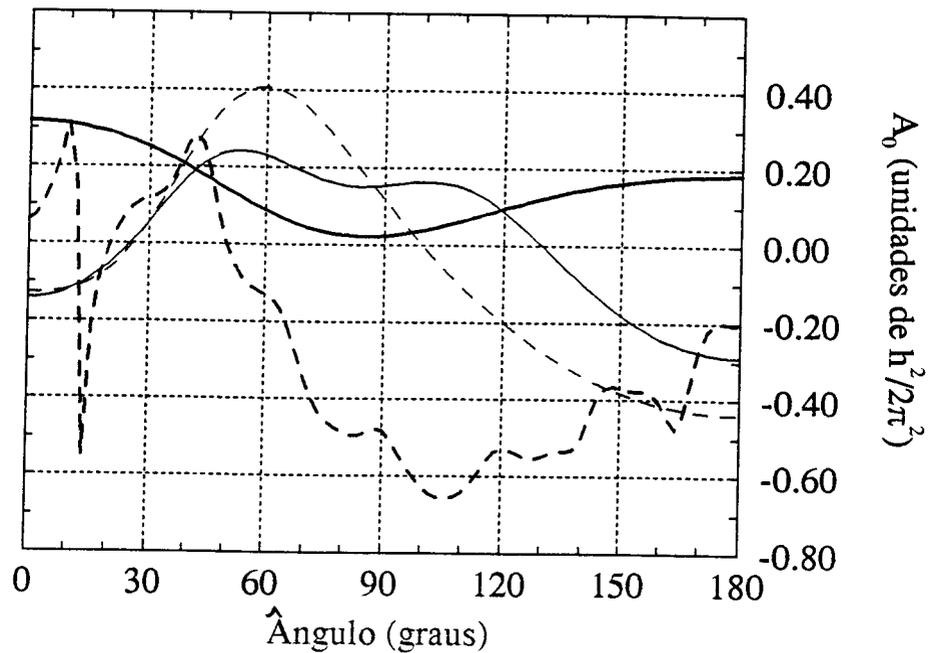
O_{1-}



A_{2+}



A_0



4 APÊNDICES

A Parâmetros de Fano e Macek

Demonstraremos aqui a fórmula (24), que mostra a expressão da intensidade da radiação I , emitida pelos átomos que emergem da colisão, em termos do estado dos mesmos. Partimos da análise da distribuição espacial de I .

A intensidade da radiação emitida (fluxo de potência) no decaimento de um subestado atômico $|L' m' m'_1\rangle$ para outro subestado $|L m m_1\rangle$, após ter passado por um polarizador $\hat{\epsilon}$ (ou seja, a intensidade da radiação detectada), é proporcional a $|\langle L' m' m'_1 | \hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r} | L m m_1 \rangle|^2$ [8] (apresentamos aqui apenas os números quânticos relevantes). O operador \vec{r} é o operador transição dipolar e o vetor complexo $\hat{\epsilon}$ representa o estado de polarização da radiação (ver Apêndice B).

Considere agora o caso de um estado inicial misto incoerente. Sendo ρ a matriz densidade que descreve a *parte orbital* do estado do feixe atômico, a intensidade da radiação detectada é [1]:

$$I = C \text{Tr}[(\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})\rho(\hat{\epsilon} \cdot \vec{r})^\dagger] \quad (110)$$

onde C é uma constante de proporcionalidade que depende da frequência da radiação, da distância do detector ao átomo-fonte e da eficiência do detector. O traço indicado nesta fórmula é invariante frente a uma permutação cíclica dos três operadores entre colchetes, de modo que I pode ser reescrita como:

$$I = C \text{Tr}[\rho (\hat{\epsilon} \cdot \vec{r})^\dagger (\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})] = \text{Tr}(\rho \sigma) \quad (111)$$

onde $\sigma = (\hat{\epsilon} \cdot \vec{r})^\dagger (\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})$ é um operador que descreve a ação do detector de radiação (polarizador). O operador $(\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})$ possui elementos de matriz entre estados orbitais iniciais $|L' m'\rangle$ e finais $|L m\rangle$. O operador σ , por sua vez, possui elementos apenas entre estados iniciais.

Realizaremos agora uma transformação na expressão (111), a fim de evidenciar as contribuições individuais das radiações com diferentes polarizações e de separar a contribuição da dinâmica do processo de decaimento da contribuição da simples geometria do sistema. Primeiramente, exporemos um breve resumo do formalismo matemático utilizado, que envolve o conceito de tensor irreduzível.

A.1 Tensores Irredutíveis e Multipolos de Estado

Colocaremos σ numa forma que explore uma eventual simetria de rotação do sistema. Para isso, escreveremo-lo em termos de *tensores irredutíveis*, que possuem comportamento característico frente a uma operação de rotação: as $(2K + 1)$ componentes de um tensor irredutível de ordem K se transformam sob a rotação como os $(2K + 1)$ esféricos harmônicos de ordem K .

Para a descrição do estado de um sistema quântico caracterizado por um momento angular, os tensores irredutíveis são definidos em termos desta quantidade. Representaremos os tensores de ordem K e componentes $Q = -K, -K + 1, \dots, +K$ por $t(\bar{L}' L')_{KQ}$. Os índices \bar{L}' e L' referem-se ao estado atômico excitado, antes do decaimento. Como no corpo deste trabalho, índices com linha se referirão ao estado atômico antes do decaimento e sem linha ao estado após o mesmo ou ao estado antes da colisão com o feixe de elétrons.

Os tensores irredutíveis $t(\bar{L}' L')_{KQ}$ são definidos pela expressão (referência [2], pág. 88):

$$t(\bar{L}' L')_{KQ} = \sum_{\bar{m}' m'} (-1)^{\bar{L}' - \bar{m}'} \sqrt{2K + 1} \begin{pmatrix} \bar{L}' & L' & K \\ \bar{m}' & -m' & -Q \end{pmatrix} |\bar{L}' \bar{m}'\rangle \langle L' m'| \quad (112)$$

onde os índices apresentados entre parênteses constituem um símbolo $3j$.

Os índices K e Q podem assumir valores que satisfaçam as relações abaixo:

$$|\bar{L}' - L'| \leq K \leq \bar{L}' + L' \quad (113)$$

$$-K \leq Q \leq K \quad (114)$$

A relação (113) traduz a condição triangular para que o símbolo $3j$ não se anule.

Consideraremos aqui os tensores com $\bar{L}' = L'$, que serão representados por $t(L')_{KQ}$.

Para um sistema quântico caracterizado pelo momento angular L' , são definidos tensores irredutíveis com $K = 0$ a $K = 2L'$. Esses tensores têm elementos de matriz entre estados $|L' m'\rangle$ e portanto suas matrizes têm dimensão $2L' + 1$.

Daremos como exemplo expressões para os tensores com $K = 0$ a 2. De (112) segue-se que:

$$t(L')_{00} = \frac{1}{\sqrt{2L'+1}} \mathcal{I} \quad (115)$$

onde \mathcal{I} é a matriz identidade. Este tensor é um escalar, ou seja, é invariante sob uma rotação.

Comparando os elementos de matriz dos tensores com $K = 1$, obtidos a partir de (112), com os elementos das componentes esféricas do operador momento angular L_0 , L_{+1} e L_{-1} , obtemos:

$$t(L')_{1Q} = \left[\frac{3}{(2L'+1)(L'+1)L'} \right]^{1/2} L_Q \quad (116)$$

Os tensores irredutíveis de ordem 1 são portanto proporcionais às componentes esféricas do momento angular. De maneira análoga, com $K = 2$, chegamos a:

$$t(L')_{20} = \frac{N_2}{\sqrt{6}} (3L_z^2 - \vec{L}^2) \quad (117)$$

$$t(L')_{2\pm 1} = \mp \frac{N_2}{2} [(L_x L_z + L_z L_x) \pm i(L_y L_z + L_z L_y)] \quad (118)$$

$$t(L')_{2\pm 2} = \frac{N_2}{2} [(L_x^2 - L_y^2) \pm i(L_x L_y + L_y L_x)] \quad (119)$$

onde:

$$N_2 = \left[\frac{30}{(2L'+3)(2L'+1)L'(2L'-1)(L'+1)} \right]^{1/2} \quad (120)$$

Usaremos os tensores irredutíveis para expandir operadores como σ em termos dos mesmos. Qualquer operador linear A de dimensão $2L'+1$ pode ser representado como uma combinação linear de tensores irredutíveis $t(L')_{KQ}$. No caso do presente estudo, o índice L' se refere ao momento angular. Representaremos esta expansão como:

$$A = \sum_{KQ} t(L')_{KQ} \langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle \quad (121)$$

As quantidades $\langle t(L')_{KQ} \rangle$ são os coeficientes da expansão, chamados *multipolos de estado*.

A expressão inversa, que fornece os multipolos de estado em termos do operador A , é [2]:

$$\langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle = \text{Tr}[A t(L')_{KQ}] \quad (122)$$

Esta equação, para o caso $A = \rho$, explica o porquê de se usar, para os multipolos de estado, a mesma notação que a tradicionalmente usada para valor médio. Desta equação e de (115) segue que:

$$\langle t(L')_{00}^\dagger \rangle = \frac{\text{Tr}(A)}{\sqrt{2L'+1}} \quad (123)$$

Para determinar a expressão dos outros $\langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle$, partimos da seguinte identidade para A :

$$A = \sum_{\bar{m}' m'} \langle L' \bar{m}' | A | L' m' \rangle | L' \bar{m}' \rangle \langle L' m' | \quad (124)$$

O operador $|L' \bar{m}' \rangle \langle L' m'|$ presente em (124) pode ser escrito em termos dos tensores irredutíveis invertendo-se a relação (112), com o auxílio das relações de ortogonalidade dos símbolos $3j$, resultando em:

$$|L' \bar{m}' \rangle \langle L' m'| = \sum_{K Q} (-1)^{L'-\bar{m}'} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} L' & L' & K \\ \bar{m}' & -m' & -Q \end{pmatrix} t(L')_{KQ} \quad (125)$$

Substituindo em (124), obtemos:

$$A = \sum_{K Q} \left[\sum_{\bar{m}' m'} (-1)^{L'-\bar{m}'} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} L' & L' & K \\ \bar{m}' & -m' & -Q \end{pmatrix} \langle L' \bar{m}' | A | L' m' \rangle \right] t(L')_{KQ} \quad (126)$$

Comparando esta expressão com a expansão (121), temos, para $\langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle$:

$$\langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle = \sum_{\bar{m}' m'} (-1)^{L'-\bar{m}'} \sqrt{2K+1} \begin{pmatrix} L' & L' & K \\ \bar{m}' & -m' & -Q \end{pmatrix} \langle L' \bar{m}' | A | L' m' \rangle \quad (127)$$

O operador A pode ser por exemplo a matriz densidade ρ que descreve o estado do feixe atômico no nosso presente estudo. A matriz ρ é completamente determinada pelo conjunto dos multipolos de estado que entram na expansão (121). Portanto, esse conjunto determina completamente o estado do feixe.

Agora usaremos as expressões (121) e (127) para explorar as simetrias de rotação do sistema aplicando-as na equação (111).

A.2 Expressão para a Intensidade da Radiação Emitida

Aplicando a equação (121) para o operador σ , obtemos:

$$\sigma = \sum_{KQ} t(L')_{KQ} S_{KQ} \quad (128)$$

onde definimos $S_{KQ} = \langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle$. Como $\sigma = (\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})^\dagger (\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})$, S_{KQ} descreve o polarizador presente no detector de radiação, caracterizado por $\hat{\epsilon}$. Substituindo essa equação em (111), temos:

$$\begin{aligned} I = C \text{Tr}(\rho\sigma) &= C \sum_{KQ} \text{Tr}[\rho t(L')_{KQ}] S_{KQ} = \\ &= C \sum_{KQ} \text{Tr}[\rho t(L')_{KQ}^\dagger]^* S_{KQ} = \\ &= C \sum_{KQ} \langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle_a^* S_{KQ} \end{aligned} \quad (129)$$

onde $\langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle_a$ são os multipolos de estado correspondentes à matriz densidade atômica ρ .

Os multipolos de estado S_{KQ} são, segundo (127):

$$S_{KQ} = \sum_{\bar{m}' m'} (-1)^{L' - \bar{m}'} \sqrt{2K + 1} \begin{pmatrix} L' & L' & K \\ \bar{m}' & -m' & -Q \end{pmatrix} \langle L' \bar{m}' | \sigma | L' m' \rangle \quad (130)$$

O elemento de matriz $\langle L' \bar{m}' | \sigma | L' m' \rangle$, que aparece nesta relação, é:

$$\begin{aligned}
\langle L' \bar{m}' | \sigma | L' m' \rangle &= \langle L' \bar{m}' | (\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})^\dagger (\hat{\epsilon} \cdot \vec{r}) | L' m' \rangle \\
&= \sum_m \langle L' \bar{m}' | (\hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r})^\dagger | L m \rangle \langle L m | \hat{\epsilon}^* \cdot \vec{r} | L' m' \rangle \quad (131)
\end{aligned}$$

A fim de explorar eventuais propriedades de simetria de rotação do sistema, representaremos esta quantidade em termos das componentes esféricas dos vetores $\hat{\epsilon}$ e \vec{r} . Assim, escrevemos:

$$\hat{\epsilon} = \sum_{q=-1}^1 a_q \hat{\epsilon}_q \quad (132)$$

$$\vec{r} = \sum_{q=-1}^1 r_q \hat{r}_q \quad (133)$$

onde a_q e r_q são as componentes esféricas de $\hat{\epsilon}$ e \vec{r} , e $\hat{\epsilon}_q$ e \hat{r}_q são os versores correspondentes. As componentes r_q são proporcionais aos harmônicos esféricos de ordem 1, como se pode ver escrevendo-se ambos em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ):

$$r_q = |\vec{r}| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^q \quad (134)$$

Com estes resultados, e mais a expressão do produto escalar em termos de componentes esféricas (ref. [20], pág. 81), o elemento de matriz de σ torna-se:

$$\begin{aligned}
\langle L' \bar{m}' | \sigma | L' m' \rangle &= R \sum_{m q q'} \frac{4\pi}{3} (-1)^{q+q'} a_q^* a_{q'} \\
&\langle L m' | Y_1^{-q} | L' m' \rangle \langle L m | Y_1^{-q'} | L' \bar{m}' \rangle^* \quad (135)
\end{aligned}$$

onde R contém as integrais radiais.

Agora passamos à separação em dois fatores entre a dinâmica do processo de colisão e a geometria do sistema. Para isso usamos o *teorema de Wigner-Eckart* (ref. [20], pág. 77). Dado um tensor $T^{(K)}$ de ordem K e componentes T_{KQ} , relativos a um sistema quântico com momento angular J , este teorema pode ser resumido pela relação:

$$\langle \alpha J m | T_{KQ} | \alpha' J' m' \rangle = (-1)^{J-m} \langle \alpha J || T^{(K)} || \alpha' J' \rangle \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \quad (136)$$

Este teorema explicita, para um elemento de matriz de um operador, a sua dependência em m e m' . O símbolo $3j$, que contém essa dependência, é uma contribuição apenas da geometria do sistema. Portanto, o símbolo $\langle \alpha J || T^{(K)} || \alpha' J' \rangle$, chamado *elemento de matriz reduzido* de $T^{(K)}$, contém a contribuição da dinâmica do processo de colisão e independe dos números quânticos magnéticos.

Aqui, por causa do acoplamento LS , o momento angular orbital se conserva separadamente e podemos substituir J por L e incorporar o número quântico S ao índice α , que daqui para a frente não mais será escrito explicitamente. Aplicando o Teorema de Wigner-Eckart aos esféricos harmônicos Y_1^q presentes em (135), obtemos:

$$\langle L m | Y_1^{-q'} | L' \bar{m}' \rangle^* = (-1)^{L-m} \langle L || Y^{(1)} || L' \rangle^* \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -m & -q' & \bar{m}' \end{pmatrix} \quad (137)$$

$$\begin{aligned} \langle L m | Y_1^{-q} | L' m' \rangle &= (-1)^q \langle L' m' | Y_1^{-q} | L m \rangle \\ &= (-1)^{L'-m'+q} \langle L' || Y^{(1)} || L \rangle^* \begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (138)$$

Substituindo estas expressões em (135) e o resultado em (130), obtemos para S_{KQ} :

$$\begin{aligned} S_{KQ} &= \frac{4\pi}{3} R \sum_{q q' m \bar{m}' m'} (-1)^{m'+\bar{m}'+L+m+q'+1} (2K+1)^{1/2} |\langle L || Y^{(1)} || L' \rangle|^2 \\ &\quad a_q^* a_{q'} \begin{pmatrix} L & 1 & L' \\ -m & -q' & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & 1 & L \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L' & L' & K \\ \bar{m}' & -m' & -Q \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (139)$$

A equação acima pode ser simplificada usando-se as propriedades de simetria e a fórmula para contração dos símbolos $3j$ (ref. [20], pág. 69). O resultado é:

$$S_{KQ} = \frac{4\pi}{3} R |\langle L || Y^{(1)} || L' \rangle|^2 (-1)^{1+L'} \begin{Bmatrix} K & L' & L' \\ L & 1 & 1 \end{Bmatrix} \sum_{q q'} \sqrt{2K+1} (-1)^{1+q'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ q & -q' & Q \end{pmatrix} (a_q^* a_{q'}) \quad (140)$$

Nesta expressão, as quantidades $a_q^* a_{q'}$ podem ser vistas como os elementos da matriz densidade que descreve o estado de polarização do feixe de radiação emitida no decaimento: se identificarmos cada um dos três kets $|1\rangle$, $|0\rangle$ e $|-1\rangle$ com os estados de polarização correspondentes aos vetores $\hat{\epsilon}_1$, $\hat{\epsilon}_0$ e $\hat{\epsilon}_{-1}$, o estado $|\hat{\epsilon}\rangle$ descrito pela equação (132) será escrito como:

$$|\hat{\epsilon}\rangle = \sum_{q=-1}^1 a_q |q\rangle \quad (141)$$

A matriz densidade de dimensão três que descreve este estado (puro) será:

$$\rho_f = |\hat{\epsilon}\rangle \langle \hat{\epsilon}| \quad (142)$$

e seus elementos serão:

$$(\rho_f)_{qq'} = a_q a_{q'}^* \quad (143)$$

Posto isso, a soma em q e q' na expressão (140) descreve um multipolo de estado, como se pode ver comparando-a com a expressão (130). Os elementos de matriz de σ em (130) correspondem às quantidades $a_q a_{q'}^*$ em (140), ou seja, aos elementos de (ρ_f) . Esses multipolos portanto descrevem a matriz densidade do estado de polarização do fóton. Sendo a matriz ρ_f de dimensão três, usamos tensores irredutíveis de ordem 1 para expandi-la, como na equação (121):

$$\rho_f = \sum_{KQ} t(1)_{KQ} \langle t(1)_{KQ}^\dagger \rangle_f \quad (144)$$

onde, por (127), com $A = \rho_f$:

$$\langle t(1)_{KQ}^\dagger \rangle_f = \sum_{q q'} (2K+1)^{1/2} (-1)^{1+q'} \begin{pmatrix} 1 & 1 & K \\ q & -q' & -Q \end{pmatrix} (a_q^* a_{q'}) \quad (145)$$

Em termos de $\langle t(1)_{KQ} \rangle_f$, os multipolos S_{KQ} em (140) são escritos como:

$$S_{KQ} = \frac{4\pi}{3} R |\langle L || Y^{(1)} || L' \rangle|^2 (-1)^{1+L'} \left\{ \begin{matrix} K & L' & L' \\ L & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \langle t(1)_{K,-Q}^\dagger \rangle_f \quad (146)$$

Esta expressão para S_{KQ} deve ser substituída na equação (130), que fornece a intensidade luminosa. O resultado é:

$$I = C \frac{4\pi}{3} R \sum_{KQ} \langle t(L')_{KQ}^\dagger \rangle_a^* |\langle L || Y^{(1)} || L' \rangle|^2 (-1)^{1+L'} \left\{ \begin{matrix} K & L' & L' \\ L & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \langle t(1)_{K,-Q} \rangle_f \quad (147)$$

Usaremos, para seguir a notação de Andersen *et al.*[1], ao invés dos multipolos de estado $\langle t(L)_{KQ} \rangle$, os chamados *multipolos de estado reais* $\langle T(L)_{KQ\pm} \rangle$, definidos por:

$$\langle T(L)_{K0} \rangle = \frac{\langle t(L)^\dagger \rangle_{K0}}{V^{(K)}(L)} \quad (148)$$

$$\langle T(L)_{KQ+} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(-1)^Q \langle t(L)_{KQ}^\dagger \rangle^* + \langle t(L)_{K,-Q}^\dagger \rangle^*}{V^{(K)}(L)} \quad (149)$$

$$\langle T(L)_{KQ-} \rangle = \frac{1}{i\sqrt{2}} \frac{(-1)^Q \langle t(L)_{KQ}^\dagger \rangle^* - \langle t(L)_{K,-Q}^\dagger \rangle^*}{V^{(K)}(L)} \quad (150)$$

onde:

$$V^{(K)}(L) = \frac{2^K (2K+1)^{1/2}}{K!} \left[\frac{(2L-K)!}{(2L+K+1)!} \right]^{1/2} (-1)^{2L} \quad (151)$$

Exemplos de expressões dos multipolos reais são dados abaixo:

$$\langle T(L)_{00} \rangle = 1 \quad (152)$$

$$\langle T(L)_{10} \rangle = \langle L_z \rangle \quad (153)$$

$$\langle T(L)_{20} \rangle = \langle 3L_z^2 - \vec{L}^2 \rangle \quad (154)$$

$$\langle T(L)_{22+} \rangle = \langle \sqrt{3}(L_x^2 - L_y^2) \rangle \quad (155)$$

$$\langle T(L)_{22-} \rangle = \langle \sqrt{3}(L_x L_y + L_y L_x) \rangle \quad (156)$$

Escrita em termos dos $\langle T(L)_{KQ\pm} \rangle$, a intensidade emitida I possui a forma abaixo:

$$I = C \frac{4\pi}{3} R \sum_{KQ\pm} (-1)^\epsilon \langle T(L')_{KQ\pm} \rangle_a V^{(K)}(L') \left\{ \begin{matrix} K & L' & L' \\ L & 1 & 1 \end{matrix} \right\} \langle T(1)_{KQ\pm} \rangle_f^* V^{(K)}(1) \quad (157)$$

onde $(-1)^\epsilon$ é igual a 1 para os termos em $Q+$ e para o termo em $Q\pm = 0$, e igual a -1 para os termos em $Q-$. Os fatores $|\langle L || Y^{(1)} || L' \rangle|^2$ e $(-1)^{1+L'}$ foram incorporados à constante C .

O termo da somatória acima correspondente a $K = 0$ é composto de médias de escalares (ver eq. (152)) e por isso não depende das coordenadas angulares de que depende a intensidade I . Por (123), ele é proporcional a $Tr(\rho)$, ou seja, à secção de choque diferencial σ . Portanto, sua contribuição à distribuição de I resume-se em expandi-la ou contraí-la homogeneamente. Por outro lado, numa experiência de coincidência, o estado dos átomos excitados, antes do decaimento, é determinado pela observação da anisotropia da radiação emitida (distribuição angular ou estado de polarização). Por isso, colocaremos os coeficientes de $\langle T(L')_{00} \rangle$ em evidência na somatória e os incorporaremos à constante C .

Definindo ainda:

$$g_K = (-1)^K \frac{V^{(K)}(L') V^{(K)}(1) \left\{ \begin{matrix} K & L' & L' \\ L & 1 & 1 \end{matrix} \right\}}{V^{(0)}(L') V^{(0)}(1) \left\{ \begin{matrix} 0 & L' & L' \\ L & 1 & 1 \end{matrix} \right\}} \quad (158)$$

e:

$$S_{KQ\pm}^\dagger = \langle T(1)_{KQ\pm}^\dagger \rangle_f^* \quad ; \quad T_{KQ\pm} = \langle T(L')_{KQ\pm}^\dagger \rangle_a \quad (159)$$

teremos:

$$I = C \sum_{KQ\pm} (-1)^{K+\epsilon} g_K T_{KQ\pm} S_{KQ\pm}^\dagger \quad (160)$$

Esta equação expressa a intensidade I da radiação emitida no decaimento dos átomos do feixe emergente da colisão em termos dos multipolos de estado que descrevem o estado do feixe atômico ($T_{KQ\pm}$) e dos fótons ($S_{KQ\pm}^\dagger$). As informações sobre o processo de colisão estão contidas em $T_{KQ\pm}$. $S_{KQ\pm}^\dagger$ descreve o detector de radiação. Os fatores g_K compreendem os aspectos geométricos do sistema.

Os fótons detectados podem ser descritos equivalentemente pela sua matriz densidade ρ_f , pelos multipolos de estado $S_{KQ\pm}^\dagger$ ou pelos parâmetros de Stokes do detector P_1^D , P_2^D e P_3^D . Para explicitar a dependência de I com a polarização do detector, escreveremo-la em termos dos parâmetros de Stokes. Usaremos o *sistema de coordenadas do detector*, segundo o qual o eixo z é paralelo à direção de propagação do fóton emitido ($z // \vec{k}_f$). Nesse sistema, $a_0 = 0$, pois não há polarização ao longo da direção de propagação da radiação (ver eq. (132)).

As intensidades de radiação que aparecem nas expressões de P_1^D , P_2^D e P_3^D (21)-(23) podem ser calculadas a partir da fórmula (171) do Apêndice B. Com a equação (132), obtemos a expressão dos parâmetros de Stokes em função dos a_q . Invertendo essa relação, encontramos os elementos $a_q a_q^\dagger$, em função desses parâmetros. O resultado é:

$$\rho_f = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 - P_3^D & 0 & -P_1^D + iP_2^D \\ 0 & 0 & 0 \\ -P_1^D - iP_2^D & 0 & 1 + P_3^D \end{pmatrix} \quad (161)$$

Substituindo os elementos de ρ_f na equação (145), obtemos, para os S_{KQ}^\dagger :

$$S_{00}^\dagger = 1 \quad (162)$$

$$S_{10}^\dagger = -P_3^D \quad (163)$$

$$S_{20}^\dagger = 1 \quad (164)$$

$$S_{22+}^\dagger = -\sqrt{3}P_1^D \quad (165)$$

$$S_{22-}^\dagger = -\sqrt{3}P_2^D \quad (166)$$

Os outros multipolos são todos nulos.

Utilizando estas expressões na equação (160), chegamos a:

$$I = C(1 + g_2 T_{20} - P_1^D g_2 \sqrt{3} T_{22+} - P_2^D g_2 \sqrt{3} T_{22-} + P_3^D g_1 T_{10}) \quad (167)$$

Escreveremos I em termos dos parâmetros de Fano e Macek ao invés dos $T_{KQ\pm}$. Os parâmetros de Fano e Macek no sistema do detector são definidos pelas equações (25)-(27). Em termos desses parâmetros, (167) fica:

$$I = C[1 + L'(L' + 1)(g_2 A_0 - 3P_1^D g_2 A_{2+} - 3P_2^D g_2 A_{2-} + P_3^D g_1 O_0)] \quad (168)$$

Esta é a equação à qual queríamos chegar. Ela expressa a intensidade da radiação emitida pelo decaimento dos átomos que emergem da colisão em termos de quatro parâmetros, que são definidos a partir do estado desses átomos antes do decaimento (eq. 25-28). Esses parâmetros podem ser usados para descrever o estado atômico e a sua determinação pode ser feita pela análise da polarização da radiação emitida no decaimento.

Só aparecem nesta equação multipolos atômicos até de ordem 2 porque a matriz ρ_f tem dimensão 3, o que faz com que todos os $S_{KQ\pm}^\dagger$ com $K > 2$ sejam nulos. Isso acontece porque essa matriz só descreve o estado de polarização da radiação.

Como esse estado de polarização pode ser completamente caracterizado por três parâmetros, podemos extrair da análise da radiação emitida no decaimento um total de 4 parâmetros (3 devido à polarização e 1 devido à intensidade). Por isso aparecem apenas quatro termos em (24) (fora o termo independente '1', que aparece devido à fatoração da secção de choque diferencial σ , segundo a discussão que se segue à equação (157)). Por permitir a determinação de apenas 4 quantidades, a análise da radiação emitida pelo decaimento através da técnica de coincidência elétron-fóton em geral não é capaz de determinar completamente o estado do átomo excitado.

B Polarização de um Feixe de Radiação

A determinação experimental por coincidência do estado do feixe atômico envolve a observação da radiação emitida no seu decaimento. O estado do feixe é relacionado à radiação detectada pelo estado de polarização da mesma. Neste apêndice, apresentaremos uma descrição do estado de polarização da radiação através do vetor polarização e dos parâmetros de Stokes.

A polarização de um feixe de radiação eletromagnética *totalmente polarizado* é caracterizada pelo *vetor de polarização* complexo $\hat{\epsilon}$. Este vetor dá a direção do campo elétrico da radiação em sua forma complexa:

$$\vec{E} = E_o \hat{\epsilon} \quad (169)$$

onde E_o é a amplitude do campo.

A intensidade da radiação é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico e, por isso, podemos considerar uma fase arbitrária em $\hat{\epsilon}$, na medida em que estamos interessados somente nessa grandeza. Esta condição, acrescida da normalização $|\hat{\epsilon}| = 1$, nos permite escrever o vetor de polarização como:

$$\hat{\epsilon} = \cos \beta \hat{x} + e^{i\delta} \sin \beta \hat{y} \quad (170)$$

A radiação com polarização $\hat{\epsilon}$ pode portanto ser caracterizada por dois parâmetros reais: β e δ . A condição $\beta = 0$, por exemplo, produz polarização linear segundo a direção \hat{x} . A polarização circular à direita (esquerda) requer $\beta = \pi/4$ e $\delta = +(-)\pi/2$. Valores diferentes de β e δ produzem polarização elíptica.

Quando um feixe de radiação de polarização $\hat{\epsilon}$ passa por um polarizador de polarização $\hat{\epsilon}^P$, que basicamente constitui o detector de polarização, a intensidade I_T da radiação que dele emerge se relaciona com a intensidade I da radiação incidente por:

$$I_T = I |\hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}^P|^2 \quad (171)$$

Esses resultados são válidos para a radiação totalmente polarizada. Um feixe de radiação *parcialmente polarizado* pode ser decomposto em uma parte polarizada e uma não-polarizada: $I = I_P + I_{NP}$. Isso permite caracterizar seu estado de polarização completamente por três parâmetros: dois devido

à parte polarizada e mais um que corresponde à intensidade da parte não-polarizada. Usamos neste trabalho os *parâmetros de Stokes*, denotados por P_1 , P_2 e P_3 , e definidos pelas equações (21)-(23), que têm relação direta com as quantidades mensuráveis $I(\theta)$.

Finalmente, exporemos aqui o seguinte resultado, que usamos no corpo deste trabalho: sejam I_1 e I_2 as intensidades das radiações que atravessam dois polarizadores ortogonais \hat{e}_1 e \hat{e}_2 , respectivamente (duas polarizações \hat{e}_1 e \hat{e}_2 são ortogonais entre si se e só se $\hat{e}_1 \cdot \hat{e}_2 = 0$). A sua soma é igual à intensidade da radiação incidente nos polarizadores:

$$I = I_1 + I_2 \quad (172)$$

Esta relação subsiste para radiações completa ou parcialmente polarizadas.

Podemos notar, nas fórmulas (21)-(23), que em cada P_i entram pares de polarizações ortogonais. Partindo dessas equações, podemos escrever:

$$I = I(P_i = 1) + I(P_i = -1) \quad (173)$$

C Simetria

Neste apêndice, apresentaremos um estudo das duas simetrias usadas neste trabalho: a simetria de reflexão no plano de espalhamento e a de inversão temporal. Chegaremos às expressões (61) e (108), que mostram o efeito dessas simetrias sobre as amplitudes de espalhamento.

C.1 Simetria de Inversão Temporal

O operador inversão temporal T é definido pelas seguintes relações:

$$\begin{aligned}T\vec{r}T^{-1} &= \vec{r} \\T\vec{p}T^{-1} &= -\vec{p} \\T\vec{J}T^{-1} &= -\vec{J}\end{aligned}\tag{174}$$

onde \vec{r} , \vec{p} e \vec{J} representam, respectivamente, os vetores posição, momento linear e momento angular. As relações acima definem T em termos de sua ação sobre os três operadores.

A autofunção chamada *inversa temporal*, denotada por $\bar{\psi}(\vec{r}, t)$, é encontrada a partir da autofunção original $\psi(\vec{r}, t)$ aplicando-se o operador T e trocando-se o sinal do tempo t :

$$\bar{\psi}(\vec{r}, t) = T\psi(\vec{r}, -t)\tag{175}$$

Pode-se mostrar que o operador T é antiunitário [19].

A afirmação de que um sistema quântico possui *simetria de inversão temporal* significa que, se $\psi(\vec{r}, t)$ é solução da equação de Schrödinger

$$H\psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r}, t)\tag{176}$$

então a inversa temporal também o é, com o mesmo hamiltoniano H .

Deduziremos agora uma relação simples entre a autofunção $\psi(\vec{r}, t)$ e sua inversa temporal $\bar{\psi}(\vec{r}, t)$.

A função $\bar{\psi}(\vec{r}, t)$ é autofunção dos mesmos operadores que $\psi(\vec{r}, t)$, só que com alguns autovalores alterados (o autovalor do hamiltoniano, entretanto, continua o mesmo, pois esse operador é por hipótese independente do tempo).

Portanto, as duas funções devem diferir apenas por uma constante. Se presumirmos que ambas estão normalizadas, essa constante se resumirá a um fator de fase. Como a dependência na energia total do sistema se resume também a um fator de fase, podemos escrever, sobre as soluções da equação de Schrödinger *independente do tempo* $\phi_a(\vec{r})$:

$$\bar{\phi}_a(\vec{r}) = T\phi_a(\vec{r}) = \eta_a\phi_{\bar{a}}(\vec{r}) \quad (177)$$

onde a representa o conjunto dos números quânticos necessários para identificar ϕ , \bar{a} o conjunto dos números quânticos alterados pela inversão temporal e η_a é o fator de fase.

Procedamos agora a avaliar η_a . Utilizaremos os operadores J_+ e J_- , definidos por:

$$J_{\pm} = J_x \pm J_y \quad (178)$$

Esses operadores se transformam da seguinte maneira sob a operação de inversão temporal (ver definição 174):

$$TJ_{\pm}T^{-1} = -J_{\mp} \quad (179)$$

Considere primeiramente um sistema quântico genérico caracterizado pelo seu momento angular total \vec{J} e encontrando-se no estado descrito por $|\alpha J m\rangle$, com α denotando o conjunto dos outros números quânticos necessários para caracterizar completamente esse estado. A ação de J_{\pm} sobre esse autovetor equivale a elevar ou abaixar de uma unidade o número quântico m :

$$J_{\pm}|\alpha J m\rangle = \sqrt{(J \mp m)(J \pm m + 1)} |\alpha J m \pm 1\rangle \quad (180)$$

Considere a equação para J_- . Aplicando o operador T nos dois membros, obtemos:

$$TJ_-T^{-1}T|\alpha J m\rangle = \sqrt{(J + m)(J - m + 1)}T|\alpha J m - 1\rangle \quad (181)$$

Usando (177), (179) e depois (180):

$$\begin{aligned} -\eta_{\alpha J m}\sqrt{(J - \bar{m})(J + \bar{m} + 1)}|\bar{\alpha} J \bar{m} + 1\rangle &= \\ = \sqrt{(J + m)(j - m + 1)}\eta_{\alpha J m-1}|\bar{\alpha} J \bar{m} - 1\rangle & \end{aligned} \quad (182)$$

O conjunto de números quânticos α inclui os momentos lineares do elétron incidente, \vec{k}_i . A operação de inversão temporal o transforma em $-\vec{k}_f$, que aparece em $\bar{\alpha}$.

Da equação (182) obtemos:

$$\bar{m} = -m \quad (183)$$

e:

$$\eta_{\alpha J m} = -\eta_{\alpha J m-1} \quad (184)$$

o que implica em:

$$\eta_{\alpha J m} = (-1)^m \eta_{\alpha J} \quad (185)$$

onde $\eta_{\alpha J}$ compreende a dependência da fase nos números quânticos α e J . Esta dependência é arbitrária e a escolheremos de modo que:

$$\eta_{\alpha J m} = (-1)^{J+m} \quad (186)$$

Esta escolha tem a vantagem de evitar que apareçam expoentes fracionários sobre o número -1 .

A relação entre uma autofunção ϕ e sua inversa temporal $\bar{\phi}$ é portanto dada pela equação (177), com a fase dada por (186).

O estado do sistema elétron-átomo no qual ocorre o fenômeno de colisão estudado neste trabalho é descrito, de acordo com o acoplamento LS e pela hipótese de Percival-Seaton, pelas autofunções:

$$\begin{aligned} & |\alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f \rangle = \\ & = |\alpha_L L m, \vec{k}_i \vec{k}_f \rangle \otimes |\alpha_1 s_1 m_1, \vec{k}_i \vec{k}_f \rangle \otimes |\alpha_2 s_2 m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f \rangle \end{aligned} \quad (187)$$

Esse ket descreve os estados que compõem a mistura incoerente que caracteriza o estado misto do sistema. A experiência de coincidência discriminará o número quântico L e o momento \vec{k}_f .

Como os momentos angulares L , s_1 e s_2 se conservam separadamente, cada um desses três kets em que as autofunções podem ser decompostas transforma-se sob a inversão temporal segundo a mesma teoria exposta acima. Portanto:

$$T|\alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle = (-1)^{L+m+s_1+m_1+s_2+m_2} |\alpha L s_1 -m -m_1 s_2 -m_2, -\vec{k}_f -\vec{k}_i\rangle \quad (188)$$

Esta é a relação entre uma autofunção e sua inversa temporal no caso da validade do acoplamento LS e da hipótese de Percival-Seaton.

Nota-se que a ação do operador inversão temporal troca de sinal os números quânticos magnéticos e acrescenta uma fase de 0 ou 180 graus nas autofunções, dependendo se o expoente sobre -1 for par ou ímpar.

A partir da transformação das autofunções (188), mostraremos como as amplitudes de espalhamento se transformam sob a inversão temporal. Partimos da matriz \mathcal{S} que descreve o processo de colisão e que possui como elementos [19]:

$$\mathcal{S}_{fi} = \langle \phi_{\vec{k}_f}^{(-)} | \phi_{\vec{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (189)$$

Nesta expressão, ϕ indica não apenas a função de onda correspondente aos feixes espalhados, mas a soma das funções correspondentes aos feixes incidentes e espalhados. É esta função que é solução da equação de Schrödinger (176). A onda espalhada, no limite $t \rightarrow \infty$, é uma onda esférica divergente do centro espalhador. A função $\phi_{\vec{k}_f}^{(-)}$ corresponde a uma onda incidente esférica mais uma onda espalhada com a forma da onda incidente original, mas com momento \vec{k}_f . O índice (+) em $\phi_{\vec{k}_i}^{(+)}$ serve apenas para contrapor esta função a $\phi_{\vec{k}_f}^{(-)}$.

A matriz \mathcal{S} relaciona o estado incidente com a onda total (incidente + espalhada). Sua relação com a matriz \mathcal{T} é:

$$\mathcal{T}_{fi} = \mathcal{S}_{fi} - \delta_{fi} \quad (190)$$

Sendo T anti-unitário, podemos escrever:

$$\mathcal{S}_{fi} = \langle T \phi_{\vec{k}_i}^{(+)} | T \phi_{\vec{k}_f}^{(-)} \rangle = \eta_i^* \eta_f \langle \phi_{-\vec{k}_f}^{(-)} | \phi_{-\vec{k}_i}^{(+)} \rangle = \eta_i^* \eta_f \mathcal{S}_{\bar{i}\bar{f}} \quad (191)$$

Pelas equações (190) e (191), encontramos a relação entre a matriz \mathcal{T} e sua inversa temporal:

$$\mathcal{T}_{fi} = \eta_i^* \eta_f \mathcal{T}_{\bar{i}\bar{f}} \quad (192)$$

Substituindo a fase de (188) em (192) e expressando explicitamente as autofunções nos elementos de \mathcal{T} , obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \alpha' L' s_1 m' m'_1 s_2 m'_2 | \mathcal{T} | \alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2 \rangle &= (-1)^{L+L'+m+m'} \\ \langle \bar{\alpha} L s_1 -m -m_1 s_2 -m_2 | \mathcal{T} | \bar{\alpha}' L' s_1 -m' -m'_1 s_2 -m'_2 \rangle &\quad (193) \end{aligned}$$

As amplitudes de espalhamento são definidas como os elementos da matriz \mathcal{T} :

$$f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \langle \alpha' L' s_1 m' m'_1 s_2 m'_2 | \mathcal{T} | \alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2 \rangle \quad (194)$$

A amplitude $f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}$ corresponde ao processo de excitação $|m m_1 m_2\rangle \rightarrow |m' m'_1 m_2\rangle$. Por (193) e (194), a ação do operador \mathcal{T} sobre as amplitudes de espalhamento é:

$$f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = (-1)^{L+L'+m+m'} f_{-m_1 -m_2 -m'_1 -m'_2}^{-m -m'}(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i) \quad (195)$$

Como na secção 2.1, usaremos a amplitude $f_{s' m'_s s m_s}^{m' m}$ ao invés de $f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}$. Essa notação é simplificada para $f_{m' m}^{(s)}$ ao levarmos em conta a conservação do spin total e a aproximação não-relativística.

Substituindo (14) em (195) e utilizando a relação de ortogonalidade dos coeficientes de Clebsch-Gordon, temos:

$$f_{m' m}^{(s)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = (-1)^{L+L'+m+m'} f_{-m, -m'}^{(s)}(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i) \quad (196)$$

Esta é a expressão que relaciona a amplitude de espalhamento da transição inversa com a da transição direta. A relação entre as duas amplitudes é a troca de sinal dos números quânticos magnéticos, a troca de \vec{k}_f por $-\vec{k}_i$ e vice-versa e a fase de 0 ou 180 graus devido ao expoente de -1 .

C.2 Simetria de Reflexão no Plano de Espalhamento

Para mostrarmos como as amplitudes de espalhamento se transformam frente à ação da reflexão no plano de espalhamento, consideramos esse operador como o produto de duas transformações: a inversão espacial \mathcal{I} e a

rotação de π radianos ao redor do eixo perpendicular ao plano de espalhamento. Escrevemos:

$$R = \mathcal{I}\mathcal{R}_y(\pi) \quad (197)$$

Consideremos o estado do sistema representado pelo produto externo entre os estados orbital e de spin do átomo e de spin do elétron, como na equação (187).

A ação da rotação \mathcal{R}_y sobre o estado orbital $|\alpha_L L m, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle$ é:

$$\mathcal{R}_y(\pi)|\alpha_L L m, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle = (-1)^{L-m}|\alpha_L L - m, -\vec{k}_i - \vec{k}_f\rangle \quad (198)$$

Esta relação pode ser demonstrada diretamente através da definição dos esféricos harmônicos. Note que, além da fase de 0 ou 180 graus, o sinal do número quântico m é trocado, bem como as direções de \vec{k}_i e \vec{k}_f .

A ação da inversão espacial sobre $|\alpha_L L m, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle$ é:

$$\mathcal{I}|\alpha_L L m, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle = (-1)^L|\alpha_L L m, -\vec{k}_i - \vec{k}_f\rangle \quad (199)$$

A fase $(-1)^L$ é a paridade do estado. A ação de $R = \mathcal{I}\mathcal{R}_y(\pi)$ é, portanto:

$$R|\alpha_L L m, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle = (-1)^m|\alpha_L L - m, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle \quad (200)$$

A ação de R sobre os outros estados do produto interno (187) é:

$$R|\alpha_1 s_1 m_1, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle = (-1)^{s_1-m_1}|\alpha_1 s_1 - m_1, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle \quad (201)$$

$$R|\alpha_2 s_2 m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle = (-1)^{s_2-m_2}|\alpha_2 s_2 - m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle \quad (202)$$

Pelas últimas três equações e por (187), temos, para o estado do sistema elétron-átomo:

$$\begin{aligned} R|\alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle &= (-1)^m(-1)^{s_1-m_1}(-1)^{s_2-m_2} \times \\ &\times |\alpha L s_1 - m - m_1 s_2 - m_2, \vec{k}_i \vec{k}_f\rangle \end{aligned} \quad (203)$$

Esta equação mostra a ação do operador reflexão no plano de espalhamento R sobre as autofunções do sistema. A reflexão troca o sinal de todos os números quânticos magnéticos e acresce uma fase de 0 ou 180 graus.

Daqui para a frente o raciocínio será análogo ao do caso da inversão temporal. Supomos que o hamiltoniano seja invariante frente a uma operação de reflexão no plano de espalhamento, o que implica que as matrizes \mathcal{S} e \mathcal{T} também o sejam. Portanto:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha' L' s_1 m' m'_1 s_2 m'_2 | \mathcal{T} | \alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2 \rangle = \\ & = \langle \alpha' L' s_1 m' m'_1 s_2 m'_2 | R \mathcal{T} R^{-1} | \alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2 \rangle \end{aligned} \quad (204)$$

ou:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha' L' s_1 m' m'_1 s_2 m'_2 | \mathcal{T} | \alpha L s_1 m m_1 s_2 m_2 \rangle = \\ & = (-1)^{m+m'} \langle \alpha' L' s_1 - m' - m'_1 s_2 - m'_2 | \mathcal{T} | \alpha L s_1 - m - m_1 s_2 - m_2 \rangle \end{aligned} \quad (205)$$

As amplitudes de espalhamento, definidas como os elementos da matriz \mathcal{T} (equação (194)), satisfazem portanto à relação:

$$f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m} = (-1)^{m+m'} f_{-m'_1 -m'_2 -m_1 -m_2}^{-m' -m} \quad (206)$$

Como no caso da inversão temporal, usaremos as amplitudes $f_{s' m'_s s m_s}^{m' m}$ ao invés de $f_{m'_1 m'_2 m_1 m_2}^{m' m}$ e, por causa da conservação do spin total e da aproximação não-relativística, reduziremos a notação para $f_{m' m}^{(s)}$. Teremos:

$$f_{m' m}^{(s)} = (-1)^{m+m'} f_{-m' -m}^{(s)} \quad (207)$$

Esta é a equação que traduz a simetria de reflexão no plano de espalhamento. A ação desse operador nas amplitudes acrescenta uma fase de 0 ou 180 graus e troca o sinal dos números quânticos magnéticos.

D O Grupo C_{2v} de uma Experiência de Coincidência

D.1 Introdução

A interpretação física simples dos parâmetros de alinhamento e orientação de Hertel e a possibilidade de medição direta dessas grandezas facilita a observação de fenômenos físicos envolvidos no processo de colisão. Um desses fenômenos é o comportamento do parâmetro $\langle L_y \rangle$ para pequenos ângulos de espalhamento. Nessa faixa, esse parâmetro cresce a partir do zero, apresentando sempre valores positivos para colisões com átomos bem diferentes, como o hélio, o sódio, o neônio e o argônio. Compare-se, por exemplo, os resultados para o hélio de Hollywood *et al.* [12], para o sódio de Hermann *et al.* [11] e para neônio e argônio de Khakoo *et al.* [15].

Esse comportamento pode ser compreendido a princípio através da equação (41) e do formalismo teórico do fenômeno de colisão. Entretanto, esse procedimento é dificultado pela grande complexidade das equações usadas, que envolvem expressões em termos de séries infinitas (por exemplo, séries de ondas parciais para a representação das amplitudes de espalhamento). Isso faz com que equações como (41) tornem-se de difícil visualização fenomenológica. Tentativas de compreender o comportamento de $\langle L_y \rangle$ para ângulos de espalhamento próximos de zero foram feitas por Kohmoto e Fano [16] e por Hermann e Hertel [10], através da análise da expressão de $\langle L_y \rangle$ em termos de ondas parciais.

A extração de interpretações físicas a partir das equações que envolvem séries de ondas parciais torna-se mais direta se as expressões forem escritas de modo a conter o máximo de contribuição às amplitudes de espalhamento num número mínimo de termos. Isto pode ser feito explorando-se as propriedades de simetria do sistema elétron-átomo e escolhendo-se convenientemente o sistema de coordenadas. Podemos citar tentativas nessa direção para explicar o comportamento de $\langle L_y \rangle$ feitas por Andersen *et al.* (1988) [1], por Hertel e colaboradores [10], [1] e por Lee e Fano [17],[18].

Andersen *et al.* (1988) utilizaram para representar as funções de onda atômicas a *base molecular*, constituída, no caso de orbitais P , pelos estados $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ e $|p_z\rangle$. Nessa base, vários elementos da matriz densidade do estado eletrônico do átomo se anulam, tornando mais simples a descrição

do fenômeno de colisão. Um efeito semelhante é produzido pelo sistema de coordenadas natural, utilizado por Hertel e colaboradores e no qual o eixo de quantização z é escolhido perpendicularmente ao plano de espalhamento.

Lee e Fano investigaram as propriedades de simetria do sistema elétron-átomo ao invés de se aterem à escolha de um sistema de coordenadas. Escreveram as expressões da secção de choque e da orientação em termos de séries de ondas parciais de modo a explorar as simetrias do sistema, com o intuito de entender o comportamento de $\langle L_y \rangle$ em ângulos de espalhamento pequenos. Os autores descobriram, na dinâmica do processo de colisão, um grupo de simetria isomórfico ao grupo pontual C_{2v} . Usando esse grupo, definiram novos números quânticos que exploram as simetrias, a fim de evidenciar o comportamento dos vários termos da série de ondas parciais diante das operações do grupo.

O grupo de Lee e Fano é um grupo *dinâmico* de difícil visualização física. Neste apêndice, apresentaremos um grupo de simetria *geométrico*, também isomórfico a C_{2v} , que possui interpretação física simples e que vale *para qualquer experiência de espalhamento elétron-átomo do tipo coincidência elétron-fóton que tenha simetria de reflexão no plano de espalhamento e na qual os feixes incidentes de elétrons e de átomos sejam não-polarizados*. As simetrias envolvidas são a reflexão no plano de espalhamento R e a inversão temporal T . Juntamente com a sua composição TR e com a operação identidade I , elas constituem um grupo isomórfico a C_{2v} . Os autovetores comuns aos quatro operadores constituem a base de amplitudes de espalhamento que explora ao máximo as propriedades de simetria do sistema. Mostraremos que essa base corresponde, no caso de um estado excitado P , a base molecular citada em Andersen *et al.*

4.2 A Simetria C_{2v} de Lee e Fano

Exporemos neste item um breve resumo da teoria de Lee e Fano, para a seguir apresentarmos o grupo de simetria geométrico.

O estudo de Lee e Fano baseou-se na análise de simetrias dinâmicas presentes nas expressões da secção de choque diferencial e da orientação $\langle L_y \rangle$ em termos de ondas parciais. Mostramos abaixo um esboço da derivação da expressão para a secção de choque em ondas parciais que os autores utilizaram para mostrar a simetria C_{2v} . A demonstração completa está em ref. [16] e segue uma linha ligeiramente diferente.

Considere uma experiência de espalhamento elétron-átomo com técnica de coincidência, onde representamos por L e L' os momentos angulares orbitais inicial e final do átomo, respectivamente, e m e por m' seus números quânticos magnéticos. A secção de choque diferencial $d\sigma/d\Omega$ pode ser expressa pela soma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_i}{k_f} \sum_{m,m'} |f_{m'm}|^2 \quad (208)$$

onde $f_{m'm}$ são as amplitudes de espalhamento correspondentes aos subestados magnéticos m e m' . Os momentos lineares dos elétrons incidentes e espalhados são, respectivamente, k_i e k_f . Esta fórmula representa $d\sigma/d\Omega$ como a soma das seções de choque $|f_{m'm}|^2$ individuais correspondentes a cada subestado magnético. Nesta expressão não está incluído o spin do sistema; há uma função $d\sigma/d\Omega$ para cada spin total s .

Para colocarmos esta equação numa forma que evidencie as simetrias observadas por Lee e Fano, representamos as amplitudes de espalhamento como uma série de ondas parciais, ou seja, por uma série das autofunções do momento angular orbital, representadas pelos harmônicos esféricos $Y_l^m(\theta, \phi)$ (ver eq. (17), secção 2.1):

$$f_{m'm'}(\theta, 0) = \left(\frac{\pi}{k_i k_f} \right)^{1/2} \sum_{l'} i^{l-l'-1} (2l+1)^{1/2} C_{m'0m}^{L'lL'} C_{m'm'm}^{L'l'L} T_{if} Y_{l'}^{m'}(\theta, 0) \quad (209)$$

Aqui, l representa o momento angular orbital do elétron incidente e θ é o ângulo entre a direção dos feixes de elétrons incidente e espalhado (ângulo de espalhamento). Atemo-nos apenas à distribuição das amplitudes no plano de espalhamento ($\phi = 0$). As quantidades T_{if} são os elementos da matriz T , que relaciona os estados do sistema anterior e posterior à colisão:

$$\psi_f = T \psi_i \quad (210)$$

Na equação (209), toda a dinâmica do processo de colisão está contido nos elementos de matriz T_{if} . Os coeficientes de Clebsch-Gordon, os harmônicos esféricos e os outros coeficientes refletem apenas a geometria do sistema.

Os harmônicos esféricos, que constituem as “ondas parciais”, contêm a dependência angular da amplitude de espalhamento.

Substituindo (209) em (208), obteremos uma expressão do tipo:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{m,m'} C_\alpha A(\theta) \mathcal{T}_{if}^\dagger \mathcal{T}_{fi} \quad (211)$$

onde C_α é um coeficiente numérico que depende dos vários números quânticos envolvidos e que contém os coeficientes de Clebsch-Gordon, e $A(\theta)$ contém a dependência angular da secção de choque e inclui produtos dos harmônicos esféricos provindos de (209). Esses produtos podem ser expressos por uma série de harmônicos esféricos simples pela fórmula [13]:

$$Y_l^m(\theta, 0) Y_{l'}^{m'}(\theta, 0) = \sum_{k=|l-l'|}^{l+l'} \sum_{Q=-K}^K \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)}{4\pi(2K+1)} \right]^{1/2} C_{000}^{l l' K} C_{mm'0}^{l l' K} Y_K^Q(\theta, 0) \quad (212)$$

Lee e Fano representaram os elementos de matriz \mathcal{T}_{if} em termos de estados diagonais em j_i , o momento angular transferido do elétron para o átomo durante a colisão:

$$\vec{j}_i = \vec{L}' - \vec{L} = \vec{l} - \vec{l}'_b \quad (213)$$

As regras de seleção impõem que $|j_i| = 1$ ou 0 .

A simetria resultante desta representação permitiu eliminar a soma em m e m' . Com isto e mais a relação (212), a expressão para a secção de choque fica:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_k B_k(\theta) \sum_{l l' \bar{l} \bar{l}'} C_\beta \mathcal{S}_{if}^\dagger \mathcal{S}_{fi} \quad (214)$$

Aqui usamos os elementos da matriz \mathcal{S} , dados por $\mathcal{S}_{fi} = \delta_{fi} - \mathcal{T}_{fi}$. As funções $B_k(\theta)$ contêm a dependência angular da secção de choque e os C_β são coeficientes numéricos. A equação com as expressões de $B_k(\theta)$ e C_β pode ser vista nas expressões (11) e (12) de ref. [17].

A secção de choque acima está escrita em termos de produtos dos elementos da matriz \mathcal{S} do tipo $\mathcal{S}_{if}^\dagger \mathcal{S}_{fi}$. Os autores mostraram, através da análise das

condições de anulamento dos coeficientes de Clebsch-Gordon [17], que os índices que produzem termos não-nulos na equação acima devem obedecer às restrições abaixo:

$$\begin{aligned}
 |l - \bar{l}| &\leq k \leq |l + \bar{l}| \\
 |l' - \bar{l}'| &\leq k \leq |l' + \bar{l}'| \\
 |l - l'| &\leq j_t \leq |l + l'| \\
 |\bar{l} - \bar{l}'| &\leq j_t \leq |\bar{l} + \bar{l}'|
 \end{aligned}
 \tag{215}$$

e:

$$\begin{aligned}
 l + \bar{l} + k &= \textit{par} \\
 l' + \bar{l}' + k &= \textit{par} \\
 l + l' + j_t &= \textit{par} \\
 \bar{l} + \bar{l}' + j_t &= \textit{par}
 \end{aligned}
 \tag{216}$$

Essas relações são invariantes frente às operações de simetria, que agem sobre os números quânticos do elétron-projétil, definidas por:

$$P(l, l') = (\bar{l}, \bar{l}') \quad P(\bar{l}, \bar{l}') = (l, l')
 \tag{217}$$

$$Q(l, \bar{l}) = (l', \bar{l}') \quad Q(l', \bar{l}') = (l, \bar{l})
 \tag{218}$$

São essas as simetrias descobertas por Lee e Fano. As operações I (identidade), P , Q e PQ (a composição de P e Q) constituem um grupo isomórfico ao grupo C_{2v} . Lee e Fano trataram os números quânticos l , l' , \bar{l} e \bar{l}' como uma base para uma representação (reduzível) desse grupo e encontraram a base da sua representação irreduzível, definindo os novos números quânticos σ , τ , ζ e η :

$$\begin{aligned}
\sigma &= \frac{1}{2}(l + l' + \bar{l} + \bar{l}') \\
\tau &= \frac{1}{2}(l + l' - \bar{l} - \bar{l}') \\
\zeta &= \frac{1}{2}(l - l' + \bar{l} - \bar{l}') \\
\eta &= \frac{1}{2}(l - l' - \bar{l} + \bar{l}')
\end{aligned} \tag{219}$$

A seguir, os autores reescreveram as expressões para a secção de choque e para a orientação $\langle L_y \rangle$ perpendicular ao plano de espalhamento em termos dos novos números quânticos e mostraram como, com esses novos índices, chega-se a uma classificação dos termos das somatórias segundo o seu comportamento frente às operações P e Q , e como se pode reagrupar a soma de modo a evidenciar esse comportamento.

4.3 O Grupo C_{2v} de uma Experiência de Coincidência Elétron-Fóton

O grupo de simetria que foi usado para o estudo de Lee e Fano utiliza simetrias dinâmicas, ou seja, que mantêm invariantes as relações dinâmicas (216) e (217), e não possuem uma interpretação física direta. As quantidades mensuráveis, como a secção de choque e a orientação, não são invariantes frente às operações P e Q .

Entretanto, existe outro grupo de simetria, também isomórfico a C_{2v} , que contém operações de simetria *geométrica* de fácil visualização e é válido para qualquer transição que tenha simetria de reflexão no plano de espalhamento. Note que ele não se adequa a experiências que discriminem estados de spin, pois isso quebra a simetria de reflexão. Este grupo é formado pela identidade I , pela reflexão no plano de espalhamento R , pela inversão temporal T e pela composição das duas últimas operações, TR . No Apêndice C, mostramos como as amplitudes de espalhamento se comportam frente a essas operações. Agora, chegaremos a uma base de amplitudes de espalhamento constituída por autovetores dos elementos desse grupo.

4.3.1 O Grupo RT

Consideremos o grupo formado pelas operações I (identidade), R , T e TR . Chamemos esse grupo de RT . As ações de seus elementos sobre as amplitudes de espalhamento $f_{m'm}^{(s)}$ são:

$$\begin{aligned}
 If_{m'm}^{(s)} &= f_{m'm}^{(s)} \\
 Rf_{m'm}^{(s)} &= (-1)^{m+m'} f_{-m',-m}^{(s)} \\
 Tf_{m'm}^{(s)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) &= (-1)^{L+L'+m+m'} f_{-m',-m'}^{(s)}(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i) \\
 TRf_{m'm}^{(s)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) &= (-1)^{L+L'} f_{m,m'}^{(s)}(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i)
 \end{aligned} \tag{220}$$

Pode-se ver que essas quatro operações formam um grupo abeliano não-cíclico. Todos os grupos abelianos não-cíclicos de quatro elementos são isomórficos ao grupo C_{2v} .

4.3.2 Autovetores dos Elementos de RT

Encontraremos as combinações lineares q_i das amplitudes $f_{m'm}^{(s)}$ que satisfaçam a relação:

$$Aq_i = \lambda q_i \tag{221}$$

onde A pode ser qualquer um dos operadores I , R , T ou TR , e λ é um número. Ou seja, encontraremos as combinações lineares que são autovetores simultaneamente dos quatro operadores. Os operadores T e TR não são lineares, mas isto implica apenas em que não podemos nos valer de uma representação matricial para encontrar seus autovetores.

A base constituída pelas amplitudes q_i é a que melhor explora as simetrias contidas em RT , pois seus elementos são invariantes às operações de simetria, a menos de uma constante.

Usaremos como exemplo a transição $S \rightarrow P$ causada por colisão de elétrons. Neste caso, $L = 0$ e $L' = 1$. O fato de o estado inicial S não possuir estrutura fina nos permite abreviar a notação das amplitudes de espalhamento para:

$$f^{(s)}(m') = f_{0,m'}^{(s)} \tag{222}$$

Também abreviaremos:

$$f_{\leftarrow}^{(s)}(m') = f^{(s)}(m')(-\vec{k}_f, -\vec{k}_i) \quad (223)$$

ou seja, o índice \leftarrow diz respeito ao processo de colisão inverso ($P \rightarrow S$).

Representamos as amplitudes q_i genericamente por:

$$q_i = a_1 f^{(s)}(1) + a_0 f^{(s)}(0) + a_{-1} f^{(s)}(-1) + b_1 f_{\leftarrow}^{(s)}(1) + b_0 f_{\leftarrow}^{(s)}(0) + b_{-1} f_{\leftarrow}^{(s)}(-1) \quad (224)$$

Substituindo a expressão acima em (221), obtemos os seis autovetores comuns a I , R , T ou TR (ignorando os coeficientes de normalização):

$$\begin{aligned} q_1 &= f^{(s)}(1) - f^{(s)}(-1) + f_{\leftarrow}^{(s)}(-1) - f_{\leftarrow}^{(s)}(1) \\ q_2 &= f^{(s)}(1) - f^{(s)}(-1) - f_{\leftarrow}^{(s)}(-1) + f_{\leftarrow}^{(s)}(1) \\ q_3 &= f^{(s)}(1) + f^{(s)}(-1) + f_{\leftarrow}^{(s)}(-1) + f_{\leftarrow}^{(s)}(1) \\ q_4 &= f^{(s)}(1) + f^{(s)}(-1) - f_{\leftarrow}^{(s)}(-1) - f_{\leftarrow}^{(s)}(1) \\ q_5 &= f^{(s)}(0) - f_{\leftarrow}^{(s)}(0) \\ q_6 &= f^{(s)}(0) + f_{\leftarrow}^{(s)}(0) \end{aligned} \quad (225)$$

Aqui utilizaremos a simetria de inversão temporal do sistema, que tem como conseqüência a equação (196) do Apêndice C. Os vetores da base se reduzem a três:

$$\begin{aligned} q_1 &= f^{(s)}(1) + f^{(s)}(-1) \\ q_2 &= f^{(s)}(1) - f^{(s)}(-1) \\ q_3 &= f^{(s)}(0) \end{aligned} \quad (226)$$

Essa base coincide com a base molecular usada em [1]:

$$f_x^{(s)} = -\frac{1}{\sqrt{2}}(f^{(s)}(1) - f^{(s)}(-1)) \propto q_2 \quad (227)$$

$$f_y^{(s)} = -i\frac{1}{\sqrt{2}}(f^{(s)}(1) + f^{(s)}(-1)) \propto q_1 \quad (228)$$

$$f_z^{(s)} = f^{(s)}(0) = q_3 \quad (229)$$

Nesta base, as autofunções do estado P são os orbitais $|p_x\rangle$, $|p_y\rangle$ e $|p_z\rangle$.

Referências

- [1] N. Andersen, J. W. Gallagher e I. V. Hertel, *Phys. Rep.* **165**, 1 (1988)
- [2] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York (1981)
- [3] K. Blum e H. Kleinpoppen, *Phys. Rep.* **52**, 204 (1979)
- [4] Bray I., *Phys. Rev. A* **49**, 2667 (1994)
- [5] P. G. Burke e W. Eissner, in *Atoms in Astrophysics*, ed. K. Blum, Plenum Press, New York (1983)
- [6] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, *Quantum Mechanics*, Hermann e John Wiley & Sons, Paris, França (1977)
- [7] M. Emyan, K. B. MacAdam, J. Slevin e H. Kleinpoppen, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 576 (1973); M. Emyan, K. B. MacAdam, J. Slevin e H. Kleinpoppen, *J. Phys. B* **7**, 1519 (1974)
- [8] U. Fano e J. H. Macek, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 553 (1973)
- [9] A. França e F. J. da Paixão, *J. Phys. B* **27**, 1577 (1994)
- [10] H. W. Hermann e I. V. Hertel, *J. Phys. B* **13**, 4285 (1980)
- [11] H. W. Hermann, I. V. Hertel e M. H. Kelley, *J. Phys. B* **13**, 3465 (1980)
- [12] M. T. Hollywood, A. Crowe e J. F. Williams, *J. Phys. B* **12**, 819 (1979)
- [13] C. J. Joachain, *Quantum Collision Theory*, North-Holland Publishing Company (1975)
- [14] A. R. Johnston e P. D. Burrow, *Phys. Rev. A* **51**, 406 (1995)
- [15] M. A. Khakoo e J. W. McConkey, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 679 (1986)
- [16] M. Kohmoto e U. Fano, *J. Phys. B* **14**, L447 (1981)
- [17] C. W. Lee e U. Fano, *Phys. Rev. A* **33**, 921 (1986)

- [18] C. W. Lee, *Phys. Rev. A* **34**, 959 (1986); C. W. Lee e U. Fano, *Phys. Rev. A* **36**, 66 (1987); C. W. Lee e U. Fano, *Phys. Rev. A* **36**, 74 (1987); C. W. Lee, *Phys. Rev. A* **39**, 554 (1989)
- [19] L. S. Rodberg e R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering*, Academic, New York (1967)
- [20] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, Springer-Verlag, Alemanha (1979)
- [21] B. Stumpf e A. Gallagher, *Phys. Rev. A* **32**, 3344 (1985)
- [22] P. J. O. Teubner, J. L. Riley, M. J. Brunger e S. J. Buckman, *J. Phys. B* **19**, 3313 (1986)