

Para Fati, motivo deste
trabalho.

Este exemplar corresponde à
redação final da Tese defendida pelo
aluno e aprovada pela comissão
julgadora.

Campinas 16 de março de 1997

Friedrich

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM FÍSICA

ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELETRONS PELO ÁTOMO DE MAGNÉSIO

ESTUDO DAS EXCITAÇÕES 3^1P E 3^3P .

CESAR JOSÉ BONJUANI PAGAN

Banca Examinadora:

- * Dra. Gilda Dalcanale Meneses (Orientadora) - IFGW,
- * Dr. George Csanak - Los Alamos National Laboratory (USA),
- * Dr. José Carlos Nogueira - UFSCar,
- * Dr. Fernando Jorge da Paixão - IFGW,
- * Dr. Bernardo Laks - IFGW.

CLASSIF.

AUTOR

V. EX

TOMBO BCI 10016

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º classif. UNICAMP

n.º autor P14E

cd. v. 1A.

n.º tombo. TM1323

00101189

CM 000304199

AGRADECIMENTOS

Agradeço

A Deus por criar o Universo,

A Fati, pela força que sempre me deu,

Aos meus pais, por sua amizade,

Ao Dr. Fernando J. da Paixão pelas suas sugestões e
conversas que tivemos,

A pessoas importantes como a Vera e a Ana Lúcia,

Aos meus colegas por estar junto na caminhada,

A FAPESP pela bolsa de Mestrado,

e especialmente à Dra. Gilda D. Meneses por que
mais que física me ensinou à ser um profissional.

Muito Obrigadol

Resumo

A Teoria de Muitos Corpos em primeira ordem foi aplicada ao estudo do impacto inelástico de um eletrón com um alvo de magnésio, nas excitações $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$. Calculamos as Secções de Choque Diferenciais e Integrals, e pela primeira vez para o alvo de Magnésio, os parâmetros da experiência de correlação eletrón-fóton. As energias do eletrón incidente estão na faixa de 10 à 100eV.

INDICE

Agradecimentos	3
Resumo	4
Introdução	7
1. Teoria	10
1.1 Introdução	10
1.2 O Magnésio	11
1.3 A SCD	13
1.4 A Matriz T	15
1.5 Trabalhos Experimentais sobre o Processo de Colisão eletrôn-Magnésio	16
1.6 Trabalhos Teóricos sobre o Processo de Colisão eletrôn-Magnésio	17
1.7 Uso da TMC no Processo de Espalhamento	20
1.8 A Aproximação RPA	24
1.9 As Funções de Onda	27
1. O alvo	28
2. Função de Onda Contínuo	31
3. Comportamento Assintótico	32
4. Os Deslocamentos de Fase	33
5. Multiconfiguração	34
6. Ortogonalidade	36
1.10 A Matriz T^{RPA}	37
1. Obtenção da Matriz T^{RPA}	37
2. Análise de Spin	37
3. Momento Angular	40
1.11 Correlação eletrôn-fóton	41

2. Obtenção dos Resultados. Cálculo Numérico e Resultados Parciais	52
2.1 As Funções de Onda do Magnésio	52
1. Funções na aproximação Hartree-Fock	52
2. Correlação	53
3. Resultados Parciais	55
a. Raio Médio e Alcance dos Orbitais	55
b. Energias de Excitação	55
c. Força do Oscilador	56
2.2 As Funções do Contínuo	59
1. Grade Radial	59
2. Deslocamentos de Fase	61
2.3 Cálculo de T	63
1. T^0	63
2. Termo de Troca	66
3. Integração de R^l e $R^{l'}$	68
4. Somas em l e l'	69
5. Diagrama dos programas de Computador	71
3. Resultados	72
4. Apêndices	
A. Cálculo da Matriz Densidade de Transição na Aproximação Hartree-Fock	105
B. Obtenção das Equações HF de Configuração Simples	111
C. Orbitais do Contínuo na Aproximação HF	114
D. As Equações Hartree-Fock em Multiconfiguração	116
E. Ortogonalidade entre os orbitais do Contínuo e Orbitais Ligados	120

F. Análise de Spin da Matriz T	123
G. Análise de Momento Angular da Matriz T	129
H. Densidade de Probabilidade Angular do Orbital Excitado	132
I. Integração Analítica das Integrais R de dois eletrons	135
J. A Matriz T para o Magnésio	140

Referências	143
-------------	-----

INDICE DE TABELAS

Sistema de Unidades Atômicas	13
Teorema de Levinson	34
Coefficientes de Mistura (outros autores)	35
Desvio da Energia Média	53
Energia de Excitação e Total HF, MCHF e Exp.(2.1)	54
Desvio da Energia Média e Interação de Config.	54
Coefficientes de Mistura (nossos resultados)	55
Raio Médio e Alcance dos orbitais (2.2)	55
Força do Oscilador (nossos resultados e outros autores) (2.3)	58
Grade Radial Utilizada no Cálculo Numérico (2.4)	59
Número de Pontos por Comprimento de Onda (2.5)	60
Cálculo do Deslocamento de Fase em Diferentes va- lores de r	61
Tabela dos Deslocamentos de Fase $l=0,10$ $E_i = 10-$ 100eV	63
Integrais R e R para $E_i=10\text{eV}$	65
Valor de l	66

Integrais de Troca $R^k(3s\ p1 ; q1' \ 3p) \ l, l'=0,7 \ E1=$ 10 eV $3^1S \rightarrow 3^1P$	67
Diagrama dos Programas	71
Secções de Choque Diferenciais 10-100eV $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$	93
Parâmetros λ e χ 10-100eV	93a
Parâmetros $\langle L1 \rangle$ e γ 10-100eV	93b
Parâmetros de Stokes Normalizados P_1 , P_2 e P_3	93c
Máximo a $\theta=0^\circ$ e Relação entre os mínimos θ_1 e θ_2	95
Relação entre γ e $\langle L1 \rangle$ e os pontos de máximo e mínimo da SCD $3^1S \rightarrow 3^1P$	97

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1 Espectro de Energia Perdida (Experimental)	13
1.2 Secção de Choque Diferencial	15
1.3 Parâmetro de Impacto	33
1.4 Feixe de Elétrons da Transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	40
1.5 Experiência de Coincidência Retardada eletrón- fóton	41
1.6 Experiência de Correção Angular eletrón-fó- ton	45
1.7 Experiência de Medida da Polarização dos fó- tons Coincidentes	46
1.8 Densidade de Probabilidade Angular do Orbital P Excitado	49
1.9 Sistemas de Representação	50
Gráfico dos Deslocamentos de Fase $l=0,7 \ E1 = 10 -$ 100 eV	62

3.1	SCD para $E_i=10\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	73
3.2	SCD para $E_i=20\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	74
3.3	SCD para $E_i=30\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	75
3.4	SCD para $E_i=40\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	76
3.5	SCD para $E_i=50\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	77
3.6	SCD para $E_i=100\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	78
3.7	SCD para $E_i=10\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$	79
3.8	SCD para $E_i=20\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$	80
3.9	SCD para $E_i=30\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$	81
3.10	SCD para $E_i=40\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$	82
3.11	SCD para $E_i=50\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$	83
3.12	SCD para $E_i=100\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$	84
3.13	Parâmetros λ , χ , $\langle L_{\perp} \rangle$ e β para $E_i=10\text{eV}$	85
3.14	Parâmetros λ , χ , $\langle L_{\perp} \rangle$ e β para $E_i=20\text{eV}$	86
3.15	Parâmetros λ , χ , $\langle L_{\perp} \rangle$ e β para $E_i=30\text{eV}$	87
3.16	Parâmetros λ , χ , $\langle L_{\perp} \rangle$ e β para $E_i=40\text{eV}$	88
3.17	Parâmetros λ , χ , $\langle L_{\perp} \rangle$ e β para $E_i=50\text{eV}$	89
3.18	Parâmetros λ , χ , $\langle L_{\perp} \rangle$ e β para $E_i=100\text{eV}$	90
3.19	Densidade de Probabilidade Angular $E_i=40\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	91
3.20	Secção de Choque Integral transição $3^1S \rightarrow 3^1P$	92

INTRODUÇÃO

Nesta Tese utilizamos pela primeira vez a Teoria de Muitos Corpos em Primeira Ordem (TMC1) no cálculo das Secções de Choque Diferenciais e Integrais e dos parâmetros da experiência de correlação eletrôn-fóton, para um átomo que não é gas raro.

A Teoria de Muitos Corpos (TMC) foi desenvolvida apartir da Técnica de Funções de Green de Martin e Schwinger(1959), inicialmente por Schneider, Taylor e Yaris (1970) para o espalhamento elástico e por Gy. Csanak, Taylor e Yaris (1971) para a colisão inelástica. Muito se fez desde então e a TMC1 foi aplicada para os gases raros obtendo sempre bons resultados.

Escolhemos o Magnésio como alvo porque este átomo não é gas raro, mas suas subcamadas são fechadas. Além disso, sabemos que este átomo é bem descrito no esquema LS e que o efeito de correlação eletrônica é importante no estado fundamental.

Além de calcular as Secções de Choque Diferenciais obtivemos pela primeira vez para o alvo de Magnésio dos parâmetros da experiência de correlação eletrôn-fóton (λ , χ , τ , $\langle L_1 \rangle$, $\vec{P}$).

A utilidade da obtenção de medidas de Secção de Choque Diferencial e Integral e dos parâmetros da experiência de correlação eletrôn-fóton está, de um lado na quantidade de informação que obtemos à respeito da dinâmica do processo ao comparar nossos resultados com o experimento ou ainda por outro lado, nas aplicações das medidas Secção de Choque Diferencial e Integral em Plasmas e Astrofísica.

A tese está dividida em três partes: A primeira contém a teoria utilizada, as aproximações consideradas e as bases da TMC1, as definições de Secção de Choque Diferencial e Integral e dos parâmetros da experiência de correlação eletrôn-fóton. No segundo capítulo a aplicação e o cálculo numérico, para obtenção de resultados. No capítulo três apresentamos finalmente os resultados e as conclusões da tese.

Campinas, janeiro de 1987

Cesar José Bonjuani Pagan.

1 TEORIA

1.1 Introdução

Nesta tese estudamos o processo de colisão inelástica de um eletrôn por um átomo de Magnésio (Mg), inicialmente em seu estado fundamental.

Utilizamos como ferramenta teórica a Teoria de Muitos Corpos em primeira aproximação (TMC1). A parte teórica da tese é feita neste capítulo partindo da descrição do fenômeno, ou seja: descrevemos o átomo de Mg (sec. 1.2), o processo de colisão (sec. 1.3) definindo as Secções de Choque Diferenciais (SCD) e Secções de Choque Integrals (SCI), e a matriz T (sec. 1.4). Uma vez que as grandezas fundamentais foram definidas (sec. 1.2-1.4) passamos à descrever os trabalhos experimentais (sec. 1.5) e teóricos (sec. 1.6) anteriores ao nosso sobre o mesmo assunto.

A seguir as fórmulas produzidas para a matriz de espalhamento S pela Teoria de Muitos Corpos (TMC) são expostas na sec. 1.7 e a Aproximação de Fase Aleatória (RPA) é descrita na secção seguinte (sec. 1.8) fornecendo a fórmula que utilizamos para a matriz T em nosso cálculo, bem como as aproximações consideradas.

No que segue descrevi detalhes teóricos do cálculo: As funções de onda Hartree-Fock (HF) do alvo e do contínuo (sec. 1.9), e análise de spin e momento angular da matriz T (sec. 1.10). Finalmente na secção 1.11 apresento os parâmetros da experiência de correlação elétron-fóton, que também descrevem a dinâmica e o formato da nuvem eletrônica do átomo excitado na colisão eletrônica.

1.2 O Magnésio: O Mg é um átomo alcalino-terroso (grupo 2A, metálico), de camada fechada (o esquema de acoplamento de momento angular mais conveniente é o LS onde os estados são descritos por $n^{2S+1}L$, onde n é o número quântico principal da última subcamada cheia, L e S os momentos angulares totais orbital e de spin. LS são bons números quânticos porque comutam com a Hamiltoniana já que estamos desprezando a interação spin-órbita ou spin-spin). Possui 12 elétrons distribuídos em 4 subcamadas, quando no estado fundamental. No estado fundamental 3^1S temos:

$$(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2 : 3^1S$$

Os dez elétrons mais internos do Mg tem a estrutura de um átomo de Neônio que é gás raro e portanto são camadas mais estáveis que a camada mais externa. Assim podemos esperar que a maior parte dos efeitos relevantes ao processo de espalhamento ocorrem nas camadas mais externas.

A perda de energia do elétron incidente no processo de colisão inelástica implica num correspondente ganho de energia do átomo que fica num estado excitado energeticamente. Neste trabalho consideramos somente o primeiro e segundo estados excitados do Mg :

$$(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1 3p^1 : 3^3P$$

$$(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1 3p^1 : 3^1P$$

em ordem crescente de energia e que chamamos 3^3P e 3^1P respectivamente.

A primeira transição é opticamente proibida e a segunda opticamente permitida por regra de seleção de dipolo elétrico.

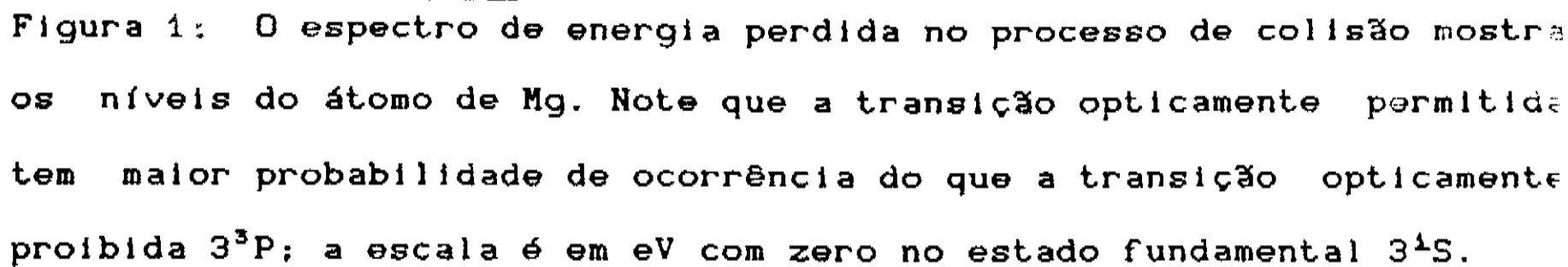
O ganho de energia em cada transição é :

$$\omega(3^3P) = 0.099688 \text{ a.u.}$$

$$\omega(3^1P) = 0.159775 \text{ a.u.}, (2852 \text{ \AA})$$

O primeiro nível iônico do Mg é $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1 : ^2S$ cuja energia de ionização é 7.63 eV.

Abaixo o espectro do Mg obtido por W.Williams e S.Trajmar.



- Seja F_i o fluxo incidente de partículas com energia ϵ

* Usamos nesta tese o sistema de unidades atômicas (a.u.) tal que $\hbar=m=e=1$, onde m é a massa do elétron, e é a carga do elétron e $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π . A unidade de comprimento é o raio de Bohr $a_0 = \hbar^2 / me^2 \cong 0.529 \text{ \AA}$ e a unidade de energia é e^2 / a_0 duas vezes maior que o Rydberg. $1 \text{ (a.u.)} = 27.211608 \text{ eV}$.

$E = K^2/2$, que incide sobre o alvo. A Secção de Choque Diferencial (SCD) $\sigma(\Omega, E)$ é a medida da quantidade de eletrons espalhados numa direcção $\Omega = (\theta, \phi)$ por unidade de fluxo incidente por unidade de tempo por unidade de angulo sólido:

$$dN = F_i \sigma(\Omega, E) d\Omega \quad 1.1$$

A integral

$$\sigma(E) = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta \, d\phi \, \sigma(\Omega, E) \quad 1.2$$

é definida a Secção de Choque Integral (SCI), que é portanto a quantidade de eletrons que são espalhados por unidade de fluxo incidente por unidade de tempo.

Definimos o plano de espalhamento como o plano $\hat{x}\hat{z}$. Nossos resultados são feitos portanto para um detetor neste plano com $\phi = 0$. Como desprezamos a interacção spin-órbita o processo de colisão possui simetria de rotação ao redor do eixo $\hat{z}$ (Joachain, p.387) portanto o valor de ϕ não interfere na medida.

O esquema da experiência seria este:

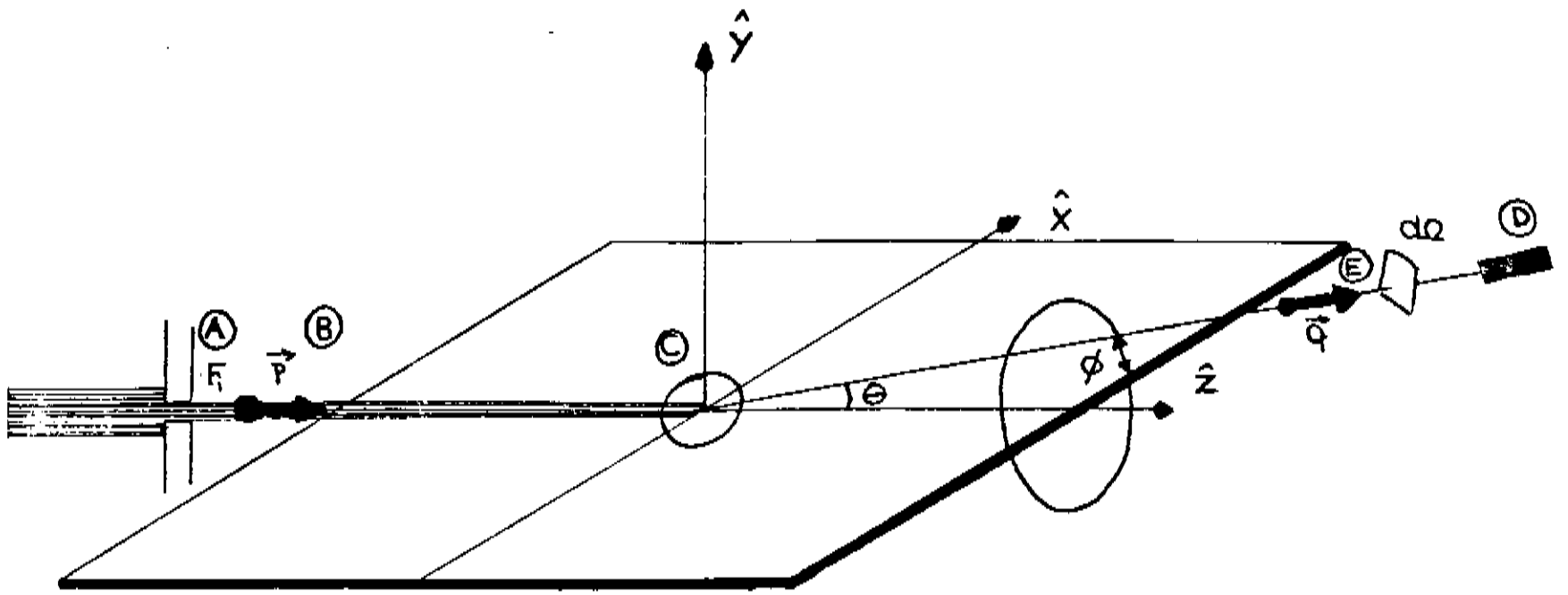


Figura 2 : Os elétrons são colimados formando um feixe incidente (A) de elétrons (F_i) e momento linear $\vec{p}$ (B). Após interagirem com o alvo (C) são espalhados atravessando o elemento de ângulo sólido na direção $\Omega \equiv (\theta, \phi)$ onde está colocado um detector (D), sendo seleccionados os elétrons com momento linear $\vec{q}$ (E). O ângulo θ é medido em relação ao eixo $\hat{z}$, que coincide com a direção de incidência e o ângulo ϕ é em relação à projeção de $\vec{q}$ no plano $\hat{x}\hat{y}$ contado em relação ao eixo $\hat{x}$.

1.4 A MATRIZ T. A SCD inelástica é teoricamente obtida calculando-se a matriz de transição T_{n0} entre o estado fundamental "0" e excitado "n".

Assim:

$$\sigma(\theta, E) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{(2L+1)(2S+1)} \sum_{m_L, m_S} \sum_{m_L', m_S'} |T_{n0}|^2 \quad 1.3$$

é a relação entre a SCD e a matriz T_{no} . Aqui L e S são o momento angular orbital total e spin do estado fundamental. Fazemos a soma em m_L e m_S , dividindo pela degenerescência para tirar a média sobre as projeções do estado inicial e somamos sobre os valores de $m_{L'}$ e $m_{S'}$ do estado final.

Em nosso caso para o sistema total elétron-átomo $S=1/2$ e $L=0$, e assim 1.3 fica:

$$\sigma(\Theta, E) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_L} \sum_{m_{L'}} |T_{no}|^2 \quad 1.3a$$

A independência de φ com $\sigma(\Theta, E)$ mostra a simetria axial que faz com que $\sigma(\Theta, E)$ seja invariante frente à rotações ao redor do eixo $\hat{z}$.

1.5 Trabalhos experimentais sobre o processo de colisão elétron-Mg.

Alguns trabalhos já estudaram o processo de colisão elétron-Mg. Conhecemos dois trabalhos experimentais sobre o fenômeno:

Em 1978, W. Williams e S. Trajmar publicaram as SCD e SCI para o impacto eletrônico com o alvo de Mg, com energias do elétron incidente 10, 20 e 40 eV, para as transições $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$ entre outras.

A SCD foi medida para ângulos à direita do feixe incidente de 10° à 130° , com resolução de 2° extrapolando numericamente para 0° e 140° - 180° . O erro estimado é que o valor da SCD está correto dentro de um fator 2. Pelo seu trabalho observamos também que a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$ opticamente permitida ocorre com maior facilidade que $3^1S \rightarrow 3^3P$ optica-

mente proibida, pela intensidade das linhas obtidas (pag.13).

Outra experiência foi realizada por Brunger et al. em 1985. Este trabalho apresentado na XVII ICPEAC, mediu as SCD para energias de 20 e 40 eV na transição $3^1S \rightarrow 3^1P$.

Mais tarde através de correspondência particular P.J.O. Teubner (1986) forneceu-nos a SCD para 10 eV e os parâmetros da experiência de correlação eletrôn-fóton, λ e $|\chi|$, (ver secção 1.11) para as energias 20 e 40 eV para a mesma transição $3^1S \rightarrow 3^1P$, e para ângulos de 5° à 15° . (Teubner e Brunger fazem parte atualmente do mesmo grupo de física na Austrália.)

O erro relativo estimado no experimento é bem menor, ao redor de 0.05, aumentando para 0.1 quando $\Theta > 100^\circ$.

Os resultados concordam entre si sendo que os resultados de Teubner ficam em geral dentro do erro de Williams e Trajmar.

1.6 Trabalhos teóricos sobre o processo de colisão eletrôn-Mg.

Teoricamente I.I. Fabrikant (1980) usou o método do acoplamento forte e N.B. Avdorim e M. Ya. Amus'ia usando a Teoria de Muitos Corpos calcularam as SCD e SCI para o impacto inelástico com o Mg. Estes trabalhos serão comparados mais tarde com os nossos.

O trabalho de I.I. Fabrikant (I.I. Fabrikant, 1980) usando o método do acoplamento forte (CC) trata o sistema eletrôn-átomo como um todo. Ao contrário das teorias de ondas planas onde a interação do al-

vo com o elétron contínuo é desprezada (ondas não distorcidas pelo alvo) (FBA) na faixa de energias altas, o método CC se aplica na região de baixas energias, abaixo ou um pouco acima do limiar de ionização que no caso do Mg é 7.63 eV.

A idéia do método é expandir as funções de onda do sistema total, elétron incidente e alvo, num conjunto completo de auto-funções do alvo.

Na prática esta expansão deve ser truncada em algumas poucas funções de onda do alvo para tornar o problema numericamente tratável. O número de canais abertos necessários à expansão aumenta com a energia do elétron incidente de forma que o método CC fica inviável após algum limite em energia.

1.1. Fabrikant reteve do Mg apenas os estados 3^1S e 3^1P na expansão do acoplamento forte. Descreveu o estado fundamental através do cálculo multiconfiguracional considerando para o estado 3^1S as configurações $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2 : 3^1S$ e $(1s^2 2s^2 2p^6) 3p^2 : 3^1S$ e para o estado 3^1P somente a configuração $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1 3p^1 : 3^1P$.

1.1. Fabrikant calculou as SCD e SCI para as energias de 10 e 20 eV do elétron incidente para a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$.

O efeito de polarização do alvo foi considerado no cálculo da onda incidente por um potencial de polarização do tipo $\beta^3/(\epsilon r^4)$ de longo alcance. Desprezou o efeito de troca entre os elétrons do contínuo e do caroço do Magnésio ($1s^2 2s^2 2p^6$), a polarização do caroço e as interações spin-órbita.

Obteve bons resultados para a SCD porém a forma das curvas medidas mostra oscilações para ângulos grandes, especialmente para a energia do elétron incidente 20 eV.

O método diagramático da teoria de muitos corpos usado por N.B.Avdorim e M. Ya. Amus'ia (1983) descreve interação entre as partículas através de séries de diagramas o que equivale à uma teoria de perturbação. Assim foram considerados somente os diagramas de 1ª ordem de perturbação. A interação de correlação entre os elétrons foi levada em conta pelos autores fazendo a aproximação Hartree-Fock de Caróço Congelado ou seja o Mg foi calculado autoconsistente no estado fundamental e o orbital 3p excitado foi calculado no campo dos orbitais 1s, 2s, 2p e 3s do estado fundamental. M. Ya. Amusia demonstrou que fazendo isto levamos em conta parte do RPAE (Random Phase Approximation with Exchange) e portanto os efeitos de correlação.

Em seu trabalho a função de onda do elétron incidente foi calculada no campo do alvo no estado fundamental e do elétron no canal espalhado, no campo do Mg $3^{25+1}p$.

O número de ondas parciais utilizado foi até $l=5$ para $E_i=10$ e 20 eV e $l=6$ para $E_i=40$ eV.

Avdorim e Amus'ia calcularam as SCD para as energias 10, 20 e 40 eV para as transições $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$. Para a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$ obteve bons resultados para ângulos grandes $\theta > 40^\circ$.

Para $3^1S \rightarrow 3^3P$ seus resultados foram próximos dos experimentais, porém a forma da curva apresentada não reproduz o comportamento obtido experimentalmente.

1.7 Uso da Teoria de Muitos Corpos (TMC) no processo de espalhamento.

Passamos à aplicação da TMC no estudo do espalhamento elétron-átomo, com a finalidade de obter a matriz T em TMC1.

O elemento da matriz de espalhamento S_{no} é definido para uma colisão inelástica como (Csanak et al. 1971a):

$$S_{no} = \langle \Psi_{n\vec{q}}^{(-)N+1} | \Psi_{o\vec{p}}^{(+)N+1} \rangle \quad 1.4$$

onde $\Psi_{o\vec{p}}^{(+)N+1}$ é a função de onda do sistema átomo - elétron do contínuo cujo átomo de N elétrons está no estado fundamental (0) e o elétron do contínuo incide com momento linear $\vec{p}$ e a função $\Psi_{n\vec{q}}^{(-)N+1}$ é a função de onda do sistema com o átomo excitado (n) e elétron do contínuo com momento linear $\vec{q}$ (a dependência do spin está implícita), com condição de contorno de onda incidente (+) ou espalhada (-) respectivamente. Como S_{no} mede a superposição entre dois estados, 1.4 representa a amplitude de transição por impacto eletrônico de um elétron inicialmente no estado $0\vec{p}$ ser encontrado no estado $n\vec{q}$ após a colisão.

A matriz S_{no} está relacionada com a matriz T_{no} (Csanak et al. 1971a):

$$S = 1 + T, \quad 1.5$$

2. A Matriz S na TMC . Na TMC a matriz S pode ser construída a partir dos operadores de criação (a^+) e destruição (a) (Csanak et al 1971a):

$$S_{no} = \langle \Psi_{n\vec{q}}^{(-)N+1} | \Psi_{o\vec{p}}^{(+)N+1} \rangle$$

$$S_{no} = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ t' \rightarrow -\infty}} \langle \Psi_n^N | a_{\vec{q}}(t) a_{\vec{p}}^{\dagger}(t') | \Psi_o^N \rangle \quad 1.6$$

Os operadores de campo $\psi(n), \psi^\dagger(n)$ que destroem ou criam uma partícula na posição, spin e tempo $n = (\vec{r}_n, \sigma_n, t_n)$, n inteiro, estão relacionados com os operadores de criação e destruição através das séries (Csanak et al 1971a):

$$\psi(1) = \sum_k \varphi_k(1) a_k(t_1)$$

$$\psi^\dagger(1) = \sum_k \varphi_k^*(1) a_k^\dagger(t_1) \quad 1.7$$

ou inversamente *

$$a_k^\dagger(t_1) = \int \psi^\dagger(1) \varphi_k(1) dx_1$$

$$a_k(t_1) = \int \psi(1) \varphi_k^*(1) dx_1 \quad 1.8$$

onde a soma sobre k é sobre o conjunto completo de funções de base de números quânticos k .

Substituindo 1.8 em 1.6 obtemos:

$$S_{no} = \lim_{\substack{t_1 \rightarrow -\infty \\ t'_1 \rightarrow \infty}} \int dx_1 dx'_1 \langle \Psi_n^\dagger | \psi(1) \psi^\dagger(1) | \Psi_0^\dagger \rangle \varphi_q^*(1') \varphi_p(1) \quad 1.9$$

*Na notação desta tese, quando a coordenada é um número inteiro, representa $n = (\vec{r}_n, \sigma_n, t_n)$ onde $\vec{r}_n$, σ_n e t_n são a n -ésima coordenada de posição, spin e tempo respectivamente e a integral $\int dn$ é sobre espaço e tempo e soma sobre a coordenada de spin. Quando a coordenada é a letra x_n , $x_n = (\vec{r}_n, \sigma_n)$ e a integral $\int dx_n$ é sobre a coordenada r_n e soma sobre a coordenada de spin σ_n . $\int d\vec{r}$ representa integração sobre espaço.

e introduzimos o operador de ordenação temporal T de Wick, obtendo a amplitude de Bethe-Salpeter de partícula-buraco $X_n(1' 1)$:

$$S_{no} = \lim_{\substack{t \rightarrow -\infty \\ t' \rightarrow \infty}} \int dx_1 dx'_1 \langle \Psi_0^N | T(\psi(x_1) \psi(x'_1)) | \Psi_0^N \rangle \varphi_q^*(1') \varphi_p(1) \quad 1.10$$

ou seja

$$S_{no} = \lim_{\substack{t \rightarrow -\infty \\ t \rightarrow \infty}} \int dx_1 dx'_1 X_n(1' 1) \varphi_q^*(1') \varphi_p(1) \quad 1.11$$

Para calcular os limites em 1.11 partimos da equação de Bethe-Salpeter para a amplitude de partícula-buraco (ver por ex. Csanak et al. 1971a):

$$X_n(1' 1) = \int d2 d2' d3 d3' G(1' 2) G(2 1) \Xi(2' 3' 2 3) X_n(33') \quad 1.12$$

onde

$$G(12) = -i \langle \Psi_0^N | T(\psi(1) \psi^\dagger(2)) | \Psi_0^N \rangle \quad 1.13$$

é a função de Green de uma partícula e $\Xi(2' 3' 2 3)$ é o potencial óptico efetivo, que é a derivada funcional:

$$\Xi(2' 3' 2 3) = \frac{\delta \Sigma(2' 2)}{\delta G(33')} \quad 1.14$$

e onde Σ é o potencial óptico definido por (Csanak et al. 1971a):

$$\Sigma(11') = -i \int d2d2' V(1-2) G_2(12; 2'2^*) G^{-1}(2'1') \quad 1.15$$

onde $V(1-2)$ é o potencial de interação eletrônica, G_2 é a função de Green de duas partículas:

$$G_2(12; 2'2^*) = -\langle \Psi_0^N | T(\psi(1)\psi(2)\psi_{(2')}^+\psi_{(2^*)}^+) | \Psi_0^N \rangle \quad 1.16$$

$$2^+ \equiv (x_2, t_2 + \epsilon); \epsilon \rightarrow 0^+$$

e G^{-1} é dada por

$$G^{-1} = \Sigma + [G^0]^{-1} \quad 1.17$$

onde

$$[G^0]^{-1} = [i \frac{\partial}{\partial t_1} - h(1)] \delta(1-1')$$

e onde $h(1)$ é a parte de um elétron da Hamiltoniana do sistema.

A amplitude de Feynman-Dyson $f_n(1)$ definida por:

$$f_n(1) = \langle \Psi_0^N | \psi(1) | \Psi_n^{N+1} \rangle \quad 1.18$$

se relacionam com as funções de onda plana através das fórmulas (Csanak et al. 1971a):

$$f_{\vec{p} m_s}^{(+)}(1) = \lim_{t' \rightarrow -\infty} i \int dx' G(11') \varphi_{\vec{p} m_s}(1') \quad 1.19a$$

e

$$f_{\vec{q} m_s}^{(-)*}(1) = \lim_{t \rightarrow +\infty} i \int dx' G(11') \varphi_{\vec{q} m_s}^*(1') \quad 1.19b$$

Substituindo 1.12 em 1.11 e usando as equações 1.19a e 1.19b obtemos uma fórmula de S_{no} independente dos limites de 1.11:

$$S_{no} = - \int f_{\vec{p}_{ms}}^{(+)}(1) f_{\vec{q}_{ms'}}^{(-)*}(2) \Xi(13,24) X_n(4,3) d1 d2 d3 d4 \quad 1.20$$

1.8 A Aproximação RPA. A primeira ordem de aproximação da matriz S em THC é obtida quando consideramos o potencial óptico efetivo de partícula-buraco Ξ na aproximação RPA generalizada GRPA (Csanak et al 1971b):

$$\Xi^{GRPA}(1324) = i \delta(1-4) \delta(2-3) V(1-2) - i \delta(1-2) \delta(3-4) V(1-3) \quad 1.21$$

onde

$$V(1-2) = \delta(t_1 - t_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \quad 1.22$$

Se explicitamos a dependência temporal da matriz densidade de transição (Csanak et al. 1971b):

$$X_n(43) = X_n(x_4 t_4; x_3 t_3) = X_n(x_4 x_3) e^{-i\omega_n t} \quad 1.23$$

e integramos 1.20 nas coordenadas de tempo, obtemos a matriz de espalhamento:

$$S_{no}^{GRPA} = -i \delta(E_{\vec{p}} - E_{\vec{q}} - \omega_n) \times \left\{ \int dx_1 dx_2 V(x_1 - x_2) f_{\vec{p}}^{(+)}(x_1) f_{\vec{q}}^{(-)*}(x_1) X_n^{RPA}(x_2 x_2) - \int dx_1 dx_2 V(x_1 - x_2) f_{\vec{p}}^{(-)}(x_1) f_{\vec{q}}^{(+)*}(x_2) X_n^{RPA}(x_2 x_1) \right\} \quad 1.24$$

(a matriz densidade de transição X_n está relacionada com o potencial óptico efetivo pela fórmula 1.12) onde $\epsilon_{\vec{p}} = p^2/2$ e $\epsilon_{\vec{q}} = q^2/2$ e ω_n é a energia de transição entre o estado fundamental e o estado excitado do alvo. A função δ delta mostra a conservação de energia do sistema durante a colisão. (Consequência da integração temporal que é uma transformada de Fourier.)

A matriz T da relação 1.5 fica:

$$T = i \int dx_1 dx_2 V(x_1 - x_2) f_{\vec{p} m_1}^{(+)}(x_1) f_{\vec{q} m_1'}^{(-)*}(x_1) X_n^{RPA}(x_2 x_2) \\ - i \int dx_1 dx_2 V(x_1 - x_2) f_{\vec{p} m_1}^{(+)}(x_1) f_{\vec{q} m_1'}^{(-)*}(x_2) X_n^{RPA}(x_2 x_1) \quad 1.25$$

A aproximação RPA de T é obtida quando substituímos a aproximação de Hartree-Fock para as amplitudes de Feynman-Dyson $f_{\vec{p} m_1}^{HF}$ e $f_{\vec{q} m_1'}^{(-)* HF}$ em 1.25:

$$T^{RPA} = i \int dx_1 dx_2 V(x_1 - x_2) f_{\vec{p} m_1}^{(+)* HF}(x_1) f_{\vec{q} m_1'}^{(-)* HF}(x_1) X_n^{RPA}(x_2 x_2) \\ - i \int dx_1 dx_2 V(x_1 - x_2) f_{\vec{p} m_1}^{(+)* HF}(x_1) f_{\vec{q} m_1'}^{(-)* HF}(x_2) X_n^{RPA}(x_2 x_1) \quad 1.26$$

onde $X_n^{RPA}(x_1, x_2)$ é a matriz densidade de transição na RPA que é obtida a partir de pares de orbitais de partícula e buraco conforme (Thomas et al. 1974, Schneider et al. 1970):

$$X_n^{RPA}(x_2 x_1) = \sum_{\alpha \kappa} [X_{\alpha \kappa}^n g_{\alpha}^*(x_2) f_{\kappa}(x_1) + X_{\kappa \alpha}^n g_{\kappa}(x_1) f_{\alpha}^*(x_2)] \quad 1.27$$

onde a soma é sobre o conjunto completo de funções de onda.

Os elementos de matriz de transição $X_{\alpha\kappa}^n$ e $X_{\kappa\alpha}^n$ são calculados resolvendo-se a equação RPA de auto-valor dada:

$$\sum_{\beta m} \left\{ [\langle \kappa\beta | \sigma | \alpha m \rangle - \langle \kappa\beta | \sigma | m \alpha \rangle] X_{\beta m}^n + [\langle \kappa m | \sigma | \alpha \beta \rangle - \langle \kappa m | \sigma | \beta \alpha \rangle] X_{m\beta}^n \right\} = (\epsilon_\alpha - \epsilon_\kappa + \omega_n) X_{\alpha\kappa}^n$$

$$\sum_{\beta m} \left\{ [\langle \alpha\beta | \sigma | \kappa m \rangle - \langle \alpha\beta | \sigma | m \kappa \rangle] X_{\beta m}^n + [\langle \alpha m | \sigma | \kappa \beta \rangle - \langle \alpha m | \sigma | \beta \kappa \rangle] X_{m\beta}^n \right\} = (\epsilon_\alpha - \epsilon_\kappa - \omega_n) X_{\kappa\alpha}^n$$

1.28

onde

$$\langle \kappa\beta | \sigma | \alpha m \rangle = \int dx_1 dx_2 f_\kappa^*(x_1) g_\beta^*(x_2) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} g_\alpha(x_1) f_m(x_2)$$

1.29

onde f_κ e f_m são orbitais desocupados (virtuais) de um elétron e g_β e g_α são orbitais ocupados do alvo.

onde

A matriz densidade de transição pode ser calculada usando-se funções de onda Hartree-Fock na aproximação do caroço congelado para descrever o alvo ao invés de se resolver as equações RPA, como foi feito anteriormente para outros átomos (Meneses 1978, Padial et al. 1981 etc). No caso do Magnésio, sabemos que o efeito de correlação eletrônica é importante na descrição do estado fundamental e que a aproximação RPA descreve esse efeito. Amusia et al. (1971) demonstrou teoricamente que um cálculo Hartree-Fock na aproximação do caroço congelado leva parte dos efeitos de correlação em conta, melhor que o cálculo na aproximação Hartree-Fock que só leva em conta o princípio de exclusão de Pauli entre elétrons de mesmo spin como efeito de correlação (Slater, II, 1960, p. 31). Assim o orbital de partícula única 3p do Mg excitado é calculado no campo dos orbitais do estado fundamental. No caso do Mg temos

(veja apêndice A):

$$\begin{aligned}
 X_n^{\text{HF}}(x_1, x_2) &= \langle \Psi_n^{\text{HF}} | \psi^+(x_1) \psi(x_2) | \Psi_0^{\text{HF}} \rangle \\
 &= \int_{3p}^{\text{HF}*}(\vec{r}_1) \int_{3s}^{\text{HF}}(\vec{r}_2) \tilde{C}^{SM_S}(\sigma_1, \sigma_2)
 \end{aligned}
 \tag{1.30}$$

onde $\int_{3s}^{\text{HF}}(\vec{r}_2)$ é o orbital 3s causado pela excitação de um elétron do estado fundamental e $\int_{3p}^{\text{HF}}(\vec{r}_2)$ o orbital excitado. $\tilde{C}^{SM_S}(\sigma_1, \sigma_2)$ é a parte de spin que depende do spin do estado final. Calculamos também o orbital do elétron espalhado no campo do estado 3^1S .

Em resumo, um cálculo da matriz T em TMC1 (ou RPA) com as simplificações de X_n feitas acima, leva em conta a distorção da onda do contínuo no campo do Mg no estado fundamental na aproximação Hartree-Fock e a correlação do estado excitado na aproximação do caroço congelado. Não é levado em conta porém o efeito de distorção do alvo por causa do elétron do contínuo nem a modificação do campo que o elétron do contínuo sente por causa dessa distorção etc (polarização). A TMC1 também não considera os muitos canais abertos no processo de colisão restringindo a dois canais (incidente e espalhado) as possibilidades de arranjo do sistema.

1.9 As funções de onda. Para obter a matriz T^{RPA} precisamos calcular os orbitais de partícula única Hartree-Fock (HF) para o sistema de $N+1$ partículas elétron do contínuo e átomo de Mg, na aproximação do caroço congelado.

Em nosso cálculo não levamos em conta os efeitos de spin órbita e relativístico.

1. O alvo. Os orbitais do estado fundamental foram obtidos através de um cálculo auto-consistente HF. O orbital 3p para os estados excitados 3^1P e 3^3P foram obtidos na aproximação HF de caroço congelado, isto é, mantendo-se os orbitais calculados para o estado fundamental 1s, 2s, 2p e 3s inalterados.

O método HF é uma aproximação de partícula única onde a função de onda anti-simetrizada é escrita na forma de um determinante de Slater (Slater, 1, 1960). As funções de partícula única são separadas em parte radial parte angular e parte de spin (Fischer 1977 ,p.9,10):

$$\psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma) \quad 1.31$$

onde $\frac{1}{r} P_{nl}(r)$ é a parte radial, $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$ é a função esférico-harmônico, auto-função do momento angular orbital L^2 e sua projeção L_z e $\chi_{m_s}^{1/2}(\sigma)$ é a função de spin do elétron, cuja projeção é m_s em S_z .

Os esféricos-harmônicos e as funções de spin são bem conhecidas. A única parte do spin-orbital que não conhecemos é a parte radial $\frac{1}{r} P_{nl}(r)$.

Para obter P_{nl} inicialmente escrevemos a energia do multipletto (Slater (1960), v 1, c.12-14). A Hamiltoniana do átomo é:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left(\nabla_i^2 + \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad 1.32$$

onde ∇_i^2 é o laplaciano para a coordenada i , Z o número de prótons do átomo e $|\vec{r}_i - \vec{r}_j| = r_{ij}$ a distância entre os elétrons de coordenadas i e j . A energia de um estado pode ser escrita em termos das integrais R^k de Slater, definidas como:

$$R^k(\alpha\beta, \alpha'\beta') = \int_0^\infty \int_0^\infty P_\alpha(r) P_\beta(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{\alpha'}(r) P_{\beta'}(r') dr dr' \quad 1.33$$

onde $r_{>}$ é o valor máximo entre r e r' e $r_{<}$ o mínimo entre r e r' , onde além disso

$$R^k(\alpha\beta, \alpha\beta) = F^k(\alpha\beta)$$

$$R^k(\alpha\beta, \beta\alpha) = G^k(\alpha\beta) \quad 1.34$$

Definimos também

$$\frac{1}{r} Y^k(\alpha\beta | r) = \int_0^\infty P_\alpha(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_\beta(r') dr' \quad 1.35$$

Com as expressões da energia total do estado escrita em termos das integrais R^k , aplicamos o princípio variacional para buscar a mínima energia (apêndice B).

Obtemos então as equações para os orbitais ligados:

1. Orbitais ns do estado fundamental:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n \neq n'} \frac{Y^0(n's \ ns | r)}{\langle n's | n's \rangle} - \frac{Y^0(ns \ ns | r)}{\langle ns | ns \rangle} - \frac{6Y^0(2p \ 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right) - \epsilon_{ns} \right] P_{ns}(r) =$$

$$= -\frac{2}{r} \left[\sum_{n \neq n'} \frac{Y^0(ns \ ns | r) P_{n's}(r)}{\langle n's | n's \rangle} + \frac{Y^1(2p \ ns | r) P_{2p}(r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right] \quad 1.36$$

onde

$$\langle n'e | n'e' \rangle = \int_0^\infty P_{n'e}(r) P_{n'e'}(r) dr = \delta_{n'e \ n'e'} \quad 1.37$$

2. Orbital 2p do estado fundamental:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n=1}^3 \frac{Y^0(ns \ ns | r)}{\langle ns | ns \rangle} - \frac{5Y^0(2p \ 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} + \frac{2}{5} \frac{Y^2(2p \ 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right) - \epsilon_{2p} - \frac{2}{r^2} \right] P_{2p}(r) =$$

$$= -\frac{2}{r} \left[\frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \frac{Y^1(ns \ 2p | r) P_{ns}(r)}{\langle ns | ns \rangle} \right] \quad 1.38$$

3. Orbital 3p do estado excitado:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n=1}^2 \frac{Y^0(ns \ ns | r)}{\langle ns | ns \rangle} - \frac{6Y^0(2p \ 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} - \frac{Y^0(3s \ 3s | r)}{\langle 3s | 3s \rangle} \right) - \epsilon_{3p} - \frac{2}{r^2} \right] P_{3p}(r) =$$

$$= -\frac{2}{r} \left[\sum_{n=1}^2 \frac{Y^1(ns \ 3p | r) P_{ns}(r)}{\langle ns | ns \rangle} + \frac{Y^0(2p \ 3p | r) P_{2p}(r)}{\langle 2p | 2p \rangle} - \frac{2}{5} \frac{Y^2(2p \ 3p | r) P_{2p}(r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right.$$

$$\left. - \frac{1}{6} \frac{Y^1(3s \ 3p | r) P_{3s}(r)}{\langle 3s | 3s \rangle} + \frac{1}{3} (-1)^5 \frac{Y^1(3s \ 3p | r) P_{3s}(r)}{\langle 3s | 3s \rangle} \right] + \epsilon_{3p} P_{3p}(r) \quad 1.39$$

onde $\tilde{C}_{2p3p}$ é o multiplicador de Lagrange para garantir a ortogonalidade entre $\langle 3p|2p \rangle$. Para obter $\tilde{C}_{2p3p}$ basta multiplicar 1.39 por $P_{2p}(r)$ e integrar de zero até o infinito, explicitando $\tilde{C}_{2p3p}$:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{2p3p} = & \int_0^\infty P_{2p}(r) \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{24}{r} - \frac{2}{r^2} \right] P_{3p}(r) dr - 4 \sum_{n=1}^2 R^0(n s 2p n s 3p) - 10 R^0(2p 2p 3p 2p) - 2 R^0(3s 2p 3s 3p) \\ & + 2 \sum_{n=1}^2 R^1(n s 2p 3p n s) - 4/5 R^2(2p 2p 3p 2p) - \frac{1}{3} R^1(3s 3p 2p 3s) + \frac{2}{3} (-1)^3 R^1(3s 3p 2p 3s) \end{aligned} \quad 1.40$$

2. Funções de Onda do Contínuo: De maneira análoga os orbitais do contínuo são calculados na aproximação HF. Aqui a função de onda do elétron do contínuo é escrita na base de operadores H , L^2 , L_z , S^2 e S_z . Para o elétron incidente na direção $\hat{z}$, com momento linear $\vec{p}$ na região assintótica, a expansão em ondas parciais produz a fórmula:

$$\begin{aligned} f_{\vec{p} m_s}^{(+)\text{HF}}(x) &= \frac{\sqrt{4\pi}}{pr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{i\delta_l(p)} P_{pe}(r) Y_l^0(\theta\phi) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma) \sqrt{2l+1} \quad 1.41 \\ &= f_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{r}) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma) \end{aligned}$$

e para o elétron espalhado, com momento linear $\vec{q}$ na região assintótica e com simetria de rotação ao redor de $\vec{q}$, encontramos:

$$\begin{aligned} f_{\vec{q} m_{s'}}^{(-)\text{HF}}(x) &= \frac{4\pi}{qr} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l i^l e^{-i\delta_l(q)} P_{qe}(r) Y_l^{m_l*}(\theta\phi) Y_l^{m_l}(\Omega_q) \chi_{m_{s'}}^{1/2}(\sigma) \quad 1.42 \\ &= f_{\vec{q}}^{(-)\text{HF}}(\vec{r}) \chi_{m_{s'}}^{1/2}(\sigma) \end{aligned}$$

onde $\delta_l(k)$ é o deslocamento de fase da l -ésima onda parcial, com energia $E = k^2/2$ e Ω_q é o ângulo esférico na direção de $\vec{q}$, (θ, ϕ) com $\phi_q = 0$.

Os orbitais $f_{\vec{p} m_s}^{(+)\text{HF}}(x)$ e $f_{\vec{q} m_{s'}}^{(-)\text{HF}}(x)$ são calculados no campo do estado fundamental. Para obter as funções $P_{pl}(r)$ e $P_{ql}(r)$, escrevemos a energia do sistema total, cuja configuração é $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2 k l^1 : {}^2L$ em termos das integrais R^k e aplicamos o princípio variacional. Assim obtemos a equação para $P_{kl}(r)$ que é (apêndice C):

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n=1}^3 \frac{Y^0(n\Delta n\Delta | r)}{\langle n\Delta | n\Delta \rangle} - 6 \frac{Y^0(2p2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E \right] P_{ke}(r) =$$

$$= -\frac{2}{r} \left[6 \sum_{j=l-1}^{l+1} g_j(pe) \frac{Y^j(2pke | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} P_{2p}(r) + \frac{1}{2l+1} \sum_{n=1}^3 \frac{Y^e(n\Delta ke | r)}{\langle n\Delta | n\Delta \rangle} P_{n\Delta}(r) \right]$$

1.43

onde o coeficiente $g_j(pe)$ é dado por (Sobelman p. 124):

$$g_j(pe) = \frac{-3 \max(lj)}{(2l+1)(2j+1)} \quad 1.44$$

e onde $\max(lj)$ é o valor máximo entre l e j .

3. Comportamento assintótico. Considerando uma onda parcial distorcida de momento angular l e energia $k^2/2$, observamos que para $r \gg r_0$, onde r_0 é o raio atômico médio (p.ex $r=25a_0$) o potencial de distorção é muito próximo de zero e 1.43 se reduz à:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{k^2}{2} \right] P_{ke}(r) = 0 \quad 1.45$$

As soluções desta equação são funções esféricas de Bessel e Neuman, $j_l(kr)$ e $\eta_l(kr)$ respectivamente vezes kr , ou combinações lineares destas funções.

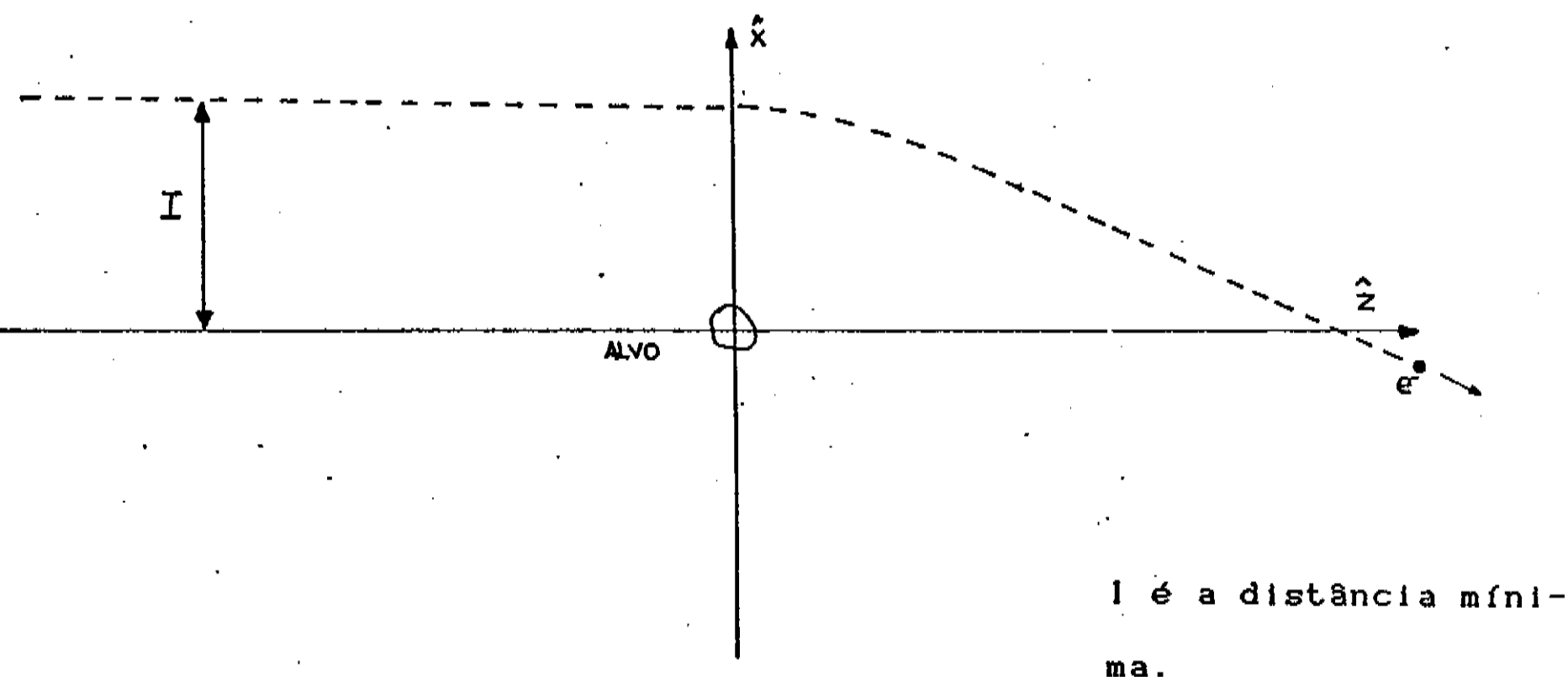
Segue que a fórmula assintótica das ondas do contínuo (Joachain, 1975, p. 87) é:

$$P_{ke}(r) \underset{r \gg r_0}{=} kr \left[\cos \delta_e(k) j_e(kr) - \sin \delta_e(kr) \eta_e(kr) \right] \quad 1.46$$

4. Deslocamento de Fase. O deslocamento de fase é uma boa medida da distorção da onda parcial. Observamos que a medida que o momento angular aumenta para uma dada energia, o valor do deslocamento de fase diminui, com poucas exceções. Isto pode ser compreendido pelo fato de que quando l aumenta, o parâmetro de impacto clássico também aumenta, ou seja:

$$I = \sqrt{l(l+1)} / k \quad 1.47$$

de maneira que a interação eletrôn-átomo diminui. A figura abaixo esquematiza este fenômeno:



Por causa disso quanto maior o valor de l menor será a distorção da onda parcial.

No limite de energia zero, o teorema de Levinson (Joachain, 1975, p. 218) prevê que o número N_l de estados ligados, orbitais, com o mesmo valor de momento angular orbital l da onda do contínuo considerada, está relacionado com $\delta_l(\kappa^2=0)$ por:

$$\delta_l(\kappa^2=0) = N_l \pi \quad 1.48$$

Assim para o Mg 3^1S temos:

l	N_l	$\delta_l(\epsilon=0)$ (rad)
0	3	3π
1	1	1π
2...	0	0

5. Multiconfiguração. Um cálculo multiconfiguracional do estado fundamental do átomo de Magnésio foi realizado para avaliar o efeito de correlação entre os eletrons na função de onda do alvo. Trata-se de uma aproximação auto-consistente HF onde a função de onda do sistema é escrita como uma combinação linear do tipo:

$$\Psi_{\alpha}^{MCNF}(\alpha LS) = \sum_{\beta_i} \omega_{\beta_i} \Psi(\beta_i LS) \quad 1.50$$

e cuja energia total fica escrita:

$$E^{MCNF}(\alpha LS) = \vec{\omega}^t H_M \vec{\omega} \quad 1.51$$

onde

$$\vec{\omega} = \begin{bmatrix} \omega_1 \\ \omega_2 \\ \vdots \\ \omega_N \end{bmatrix} \quad e \quad H_M = \begin{bmatrix} H_{11} & H_{12} & \dots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ H_{N1} & \dots & & H_{NN} \end{bmatrix}$$

e $H_{ij} = \langle \Psi(\beta_i LS) | H | \Psi(\beta_j LS) \rangle$, onde H é a Hamiltoniana, e desta forma o ciclo auto-consistente calcula além da função de onda e parâmetros também os coeficientes de mistura $\omega_{\beta i}$.

Para o Mg, Van Blerkom (Van Blerkom 1970) e R. Zare (Zare 1967) calcularam os coeficientes de mistura para o estado fundamental do Mg. Num cálculo do tipo CI, onde se permite apenas a variação dos coeficientes de mistura, mas não os orbitais, foram obtidos os seguintes resultados:

configuração	() $3s^2$	() $3p^2$
Zare (1967)	0.972	0.206
Van Blerkom(1970)	0.977	0.214

As configurações com $\omega_{\beta} < 0.1$ não foram consideradas por nós, e por isso não estão na tabela.

Assim para o Mg consideramos somente as configurações () $3s^2$: 3^1S e () $3p^2$: 3^1S . Conforme o apêndice D a interação entre configurações neste caso é:

$$\langle 3s^2: 3^1S | H | 3p^2: 3^1S \rangle = -1/\sqrt{3} G^1(3s3p)$$

Na secção 2.1 fazemos o cálculo numérico Multiconfiguracional.

6. Ortogonalidade. A importância de termos orbitais de partícula única do contínuo ortogonais entre si e com os orbitais do alvo foi apontada primeiramente por Madison e Shelton (1973) que observaram através da utilização da aproximação por ondas distorcidas para o espalhamento inelástico eletrônico pelo alvo de He (1^1S+2^1S) que as condições de ortogonalidade determinam fortemente o formato das SCD.

Como nossa fórmula para a matriz T é semelhante a fórmula da aproximação por ondas distorcidas, a ortogonalidade entre os orbitais também deve ser importante em nosso caso.

No apêndice E fazemos um estudo da ortogonalidade entre as funções de onda e verificamos que as funções do contínuo são ortogonais entre si e com os orbitais do Mg 3^1S . Os orbitais do Mg são ortogonais entre si por que para o estado fundamental temos uma camada fechada e para o estado excitado, por causa das condições dos multiplicadores de Lagrange. A única ortogonalidade que não obtivemos foi entre os orbitais $P_{kp}(r)$ ($l=1$) e os orbitais $P_{3p}(r)$ do alvo, já que estes não entram no cálculo das ondas do contínuo.

Gy. Csanak demonstrou (Csanak 1974) que em TMC a condição

$$\langle \Psi_{n\vec{q}}^{(+)} | \Psi_{0\vec{p}}^{(+)} \rangle = \delta_{n0} \delta_{\vec{p}\vec{q}} \quad 1.53$$

é satisfeita. Aqui, $\Psi_{n\vec{q}}^{(+)}$ e $\Psi_{0\vec{p}}^{(+)}$ são as funções de onda do sistema átomo mais elétron do contínuo nos estados excitado (n) com elétron com momento linear $\vec{q}$ e no estado fundamental (0) com o elétron do contínuo

com momento linear $\vec{p}$, com mesma condição de contorno. Do ponto de vista de Teoria geral de espalhamento esta é a única condição de ortogonalidade que as funções do sistema devem obedecer.

1.10 Obtenção da Matriz T^{RPA} . Como vimos, a equação 1.26 fornece a matriz T^{RPA} em termos da matriz densidade de transição X_n^{RPA} (Eq. 1.27) e dos orbitais de Feynman-Dyson $f_{\vec{k}m_s}^{(\pm)}(x)$. Na secção anterior vimos como obter $f_{\vec{k}m_s}^{(+),HF}$ e $f_{\vec{k}m_s}^{(-),HF}$ e as funções ψ_n e ψ_{3p} . Nesta secção vamos fazer a análise de momento angular e spin de T^{RPA} .

A matriz densidade de transição na aproximação HF fica (apêndice A):

$$\begin{aligned} X_n^{HF}(x_1, x_2) &= \langle \psi_{1s^2 3p^1}^N | \psi^+(x_1) \psi(x_2) | \psi_{1s^2 3s^1}^N \rangle \\ &= \frac{1}{r_1} P_{3p}^{HF}(r_1) Y_1^{\mu_1}(\Omega_1) \frac{1}{r_2} P_{3s}^{HF}(r_2) Y_0^0(\Omega_2) \mathcal{E}^{S, MS}(\sigma_1, \sigma_2) \end{aligned} \quad 1.54$$

Nesta equação $\mathcal{E}^{S, MS}(\sigma_1, \sigma_2)$ é a parte de spin e vale:

Para $S=0$, $MS=0$:

$$\mathcal{E}^{00}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_2) - \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_2)) \quad 1.55$$

Para $S=1$, $MS=0, \pm 1$:

$$\mathcal{E}^{1-1}(\sigma_1, \sigma_2) = -\chi_{+1/2}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \quad 1.56$$

$$\mathcal{E}^{10}(\sigma_1, \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_2) - \chi_{+1/2}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{+1/2}^{1/2*}(\sigma_1)) \quad 1.57$$

$$\mathcal{E}^{11}(\sigma_1, \sigma_2) = \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{+1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \quad 1.58$$

2. Análise de Spin da matriz T : Usando 1.26, 1.54, a matriz T fica:

$$T^{RPA} = i \int dx_1 dx_2 f_{\vec{q} m_s'}^{(-)HF*}(x_2) f_{\vec{p} m_s}^{(+)HF}(x_2) \frac{1}{\Gamma_{12}} \frac{1}{\Gamma_1} P_{3p}^{HF}(r_1) Y_1^{m_s*}(\Omega_1) \frac{1}{\Gamma_1} P_{3s}^{HF}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \tilde{C}^{SMS}(\sigma_1 \sigma_1) \\ - i \int dx_1 dx_2 f_{\vec{q} m_s'}^{(-)HF*}(x_1) f_{\vec{p} m_s}^{(+)HF}(x_2) \frac{1}{\Gamma_{12}} \frac{1}{\Gamma_2} P_{3p}^{HF}(r_2) Y_1^{m_s*}(\Omega_2) \frac{1}{\Gamma_1} P_{3s}^{HF}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \tilde{C}^{SMS}(\sigma_2 \sigma_1) \quad 1.59$$

Realizando as somas 1.59 nas coordenadas de spin σ_1 e σ_2 , obtemos para o caso singlet ($3^1S \rightarrow 3^1P$):

$$T_{m_0}^{S=0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (2T^D - T^E) \delta_{m_s m_s'} \quad 1.60$$

e para o caso triplet ($3^1S \rightarrow 3^3P$):

$$T_{m_0}^{S=1} = T^E S_{1m_s}^E \quad 1.61$$

onde $S_{1m_s}^E$ é calculado no apêndice F e vale:

$$S_{1-1}^E = \delta_{m_s -1/2} \delta_{m_s' 1/2} \\ S_{10}^E = \frac{1}{\sqrt{2}} (\delta_{m_s -1/2} \delta_{m_s' 1/2} - \delta_{m_s 1/2} \delta_{m_s' -1/2}) \\ S_{11}^E = \delta_{m_s 1/2} \delta_{m_s' -1/2} \quad 1.62$$

e T^D e T^E são as matrizes T direta e de troca definidas por:

$$T^D = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_2) f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2) \frac{1}{\Gamma_{12}} \frac{1}{\Gamma_1} P_{3p}(r_1) Y_1^{m_s*}(\Omega_1) \frac{1}{\Gamma_1} P_{3s}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \quad 1.63$$

$$T^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_1) f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2) \frac{1}{\Gamma_{12}} \frac{1}{\Gamma_2} P_{3p}(r_2) Y_1^{m_s*}(\Omega_2) \frac{1}{\Gamma_1} P_{3s}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \quad 1.64$$

Usando a regra de ouro de Fermi, obtemos a SCD conforme 1.3a:

$$\sigma^S(E, \theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{3p}} \sum_{\substack{m_s \\ m_{s'}}} |T_{no}^{RPA}|^2 \quad 1.65$$

Assim, para o caso Singlet obtemos:

$$\begin{aligned} \sigma^{S=0}(E, \theta) &= \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{3p}} \sum_{\substack{m_s \\ m_{s'}}} |2T^D - T^E|^2 \delta_{m_s m_{s'}} \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{3p}} |2T^D - T^E|^2 \end{aligned} \quad 1.66$$

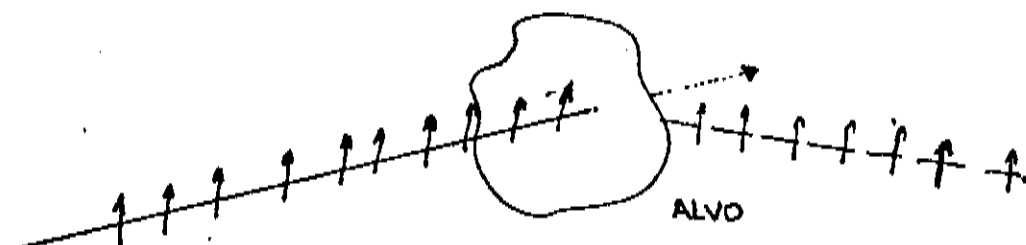
e para o caso Triplet obtemos

$$\begin{aligned} \sigma^{S=1}(E, \theta) &= \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{3p}} \sum_{\substack{m_s \\ m_{s'}}} |T^E|^2 |S^{ms}|^2 \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{3p}} \sum_{\substack{m_s \\ m_{s'}}} |T^E|^2 \left(\delta_{m_s - 1/2}^2 \delta_{m_{s'} 1/2}^2 + \frac{1}{2} (\delta_{m_s m_{s'}}^2) + \delta_{m_s 1/2}^2 \delta_{m_{s'} - 1/2}^2 \right) \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{1}{2} \sum_{m_{3p}} (1+1+1) |T^E|^2 \\ &= \frac{1}{4\pi} \frac{|\vec{q}|}{|\vec{p}|} \frac{3}{2} \sum_{m_{3p}} |T^E|^2 \end{aligned} \quad 1.67$$

Notamos pelas fórmulas 1.60 e 1.62 que para a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$, a projeção do spin do elétron incidente não troca de sinal quando o elétron é espalhado. Já no caso $3^1S \rightarrow 3^3P$ pode ocorrer uma mudança no valor da projeção, que chamamos de spin-flip.

A experiência de se fazer incidir um feixe onde são selecionados spins para cima, resultará num feixe espalhado onde os spins são para cima no caso da transição $3^1S \rightarrow 3^1P$. Isto é consequência da conservação do spin do sistema, isto é se o estado final do átomo tem projeção de spin total zero, igual ao estado inicial 3^1S , então não ocorre spin-flip. Se o estado final tiver projeção de spin ± 1 , então ocorre spin-flip. Abaixo está esquematizada a experiência de fazer passar um

feixe polarizado com excitação do estado 3^1P .



A matriz T^E de troca tem esse nome porque a coordenada do elétron do contínuo no canal incidente é a mesma que a coordenada do elétron do alvo no canal espalhado. Isto é uma consequência de que os elétrons são fermions e que portanto segundo a estatística de Fermi-Dirac sua função de onda deve ser anti-simétrica, surgindo o termo de troca.

3. Análise de Momento Angular. Expandindo $\int_{\vec{q}}^{(+)\text{inc}}(\vec{r})$ e $\int_{\vec{p}}^{(+)\text{inc}}(\vec{r})$ em ondas parciais conforme 1.41 e 1.42, e fazendo a expansão de $1/r_{12}$ em esféricos-harmônicos obtivemos T^D e T^E em termos de integrais R^k , esféricos-harmônicos e símbolos 3j.

Assim (Apêndice G):

$$T^D(E, \theta) = \frac{1}{pq} \frac{(4\pi)^{3/2}}{\sqrt{3}} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\substack{\ell'=\ell-1, \ell, \ell+1 \\ \ell' \geq m_{3p}}}^{\ell+1} e^{i(\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)) + i(\ell - \ell')\pi/2} Y_{\ell'}^{-m_{3p}}(\Omega_q) \hat{\ell}^2 \hat{\ell}'^2 \\ \begin{pmatrix} \ell' & \ell & 1 \\ m_{3p} & 0 & -m_{3p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^1(p, 3p; q, \ell', 3p) \quad 1.68$$

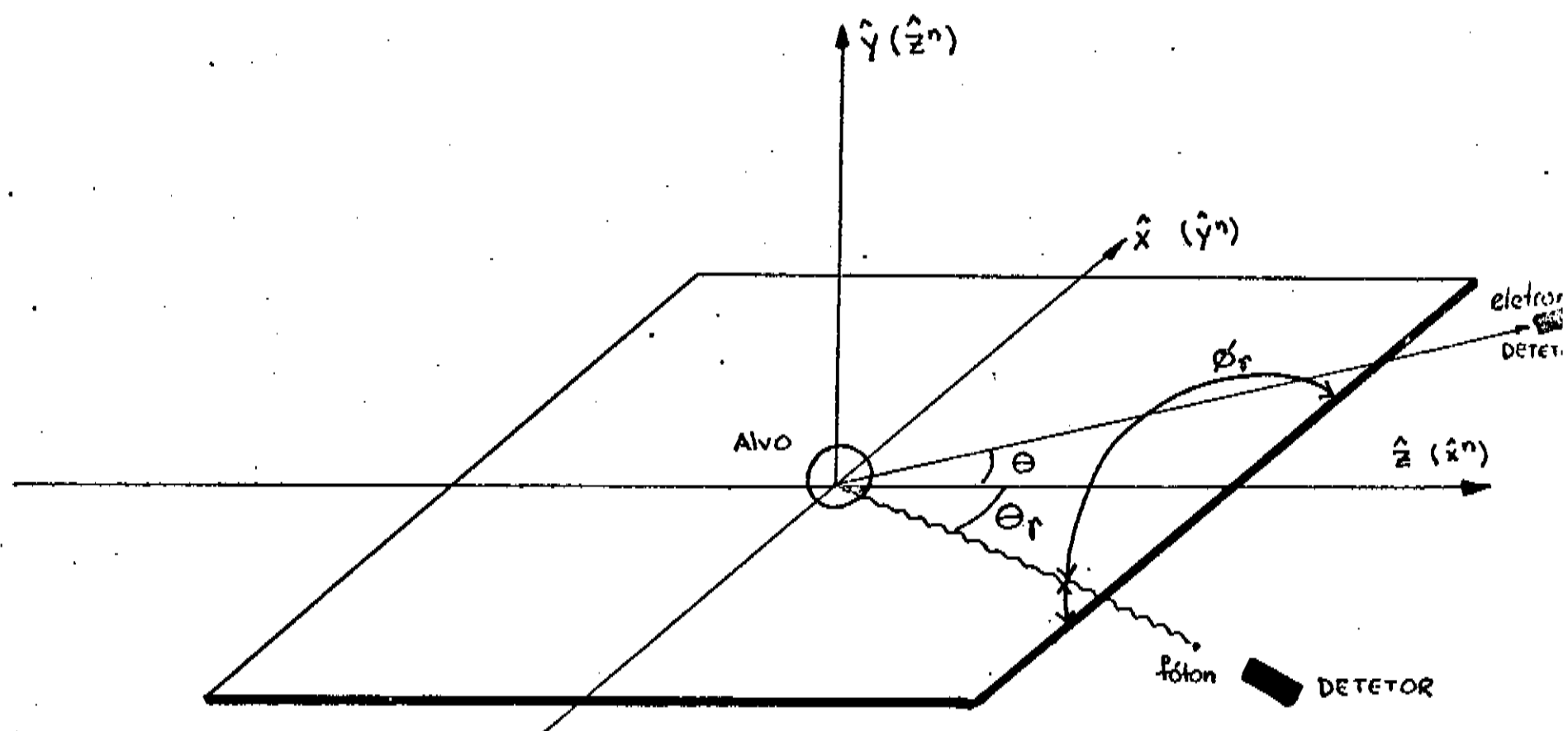
onde $\hat{\ell} \equiv (\ell(\ell+1))^{1/2}$, $\hat{\ell}' \equiv (\ell'(\ell'+1))^{1/2}$ e

$$T^E(E, \theta) = \frac{1}{pq} (4\pi)^{3/2} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{\substack{\ell'=\ell-1, \ell, \ell+1 \\ \ell' \geq m_{3p}}}^{\ell+1} e^{i(\delta_{\ell}(p) + \delta_{\ell'}(q)) + i(\ell - \ell')\pi/2} \frac{\hat{\ell}^2 \sqrt{3}}{\hat{\ell}'} Y_{\ell'}^{m_{3p}}(\Omega_q) \\ \begin{pmatrix} \ell' & \ell & 1 \\ m_{3p} & 0 & -m_{3p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^{\ell'}(3p, p; q, \ell', 3p) \quad 1.69$$

A obtenção de 1.68 e 1.69 dependem da realização das integrais R^k . O principal trabalho computacional é feito em função destas integrais isto é, obter os orbitais HF do alvo e do espalhamento e realizar as integrais, conhecidas como integrais de dois eletrons.

1.11 Correlação eletrôn-fóton - Dinâmica do processo opticamente permitido. Nesta secção, nós discutimos a parte teórica dos experimentos de correlação eletrôn-fóton e a dinâmica do estado excitado e do processo de colisão. Consideramos a colisão inelástica de um eletrôn com um átomo de Mg, na qual este é excitado ao estado 3^1P o qual subsequente-mente decai por emissão de um fóton ($2852 \text{ \AA}$) novamente ao estado fundamental. Observando os fótons emitidos em coincidência com os eletrons espalhados, muita informação sobre as amplitudes de espalhamento (e sobre a matriz T) podem ser obtidas. (Este ponto de vista foi primeiramente enfatizado por Macek e Jaecks 1971).

Um diagrama deste processo é descrito na figura abaixo:



onde Θ_f é o ângulo entre a trajetória do fóton e o eixo $\hat{z}$ de simetria (Este sistema de coordenadas é chamado sistema de colisão).

Descrição do fenômeno

De um ponto de vista de mecânica quântica geral, por causa da independência do spin, podemos descrever o estado excitado como uma função $|\Psi(3P)\rangle$ que é uma superposição linear de subestados magnéticos na forma:

$$|\Psi(3P)\rangle = \int_{ML=-1} |\Psi(3P_{ML=-1})\rangle + \int_{ML=0} |\Psi(3P_{ML=0})\rangle + \int_{ML=1} |\Psi(3P_{ML=1})\rangle \quad 1.70$$

onde as amplitudes f_{ML} estão relacionadas com a matriz T^{ML} (explicitamos a dependência em ML) pela fórmula:

$$T^{ML} = 2\pi f_{ML} \quad 1.71$$

(Esta escolha faz com que a norma de $|\Psi\rangle$ seja $\sigma(\theta, E)$). Com estas amplitudes podemos escrever a matriz densidade ρ do estado excitado.

Os elementos de matriz $\rho_{MLML'}$ são escritos como:

$$\rho_{MLML'} = \int_{ML}^* \int_{ML'} \quad 1.72$$

Os termos diagonais de ρ são as SCD para excitação do subnível magnético (σ^{ML}) (ver eq. 1.3 e 1.71) e o traço de ρ é a SCD, ou seja:

$$\sigma(\theta, \epsilon) = \sum_{M_L=-1}^1 \sigma^{M_L}(\theta, \epsilon) = \text{Tr} \rho. \quad 1.73$$

O número de termos independentes em ρ representa o número de medidas independentes necessárias para uma completa descrição da matriz de densidade e portanto do estado excitado e conseqüente decaimento.

Considerando a simetria de reflexão do estado excitado obtemos (Blum e Kleinpopp, 1979):

$$\rho_{M_L=1} = -\rho_{M_L=-1} \quad 1.74$$

Esta simplificação faz com que a matriz densidade ρ possa ser determinada por um número de três parâmetros. Assim:

$$\rho = \begin{pmatrix} f_{-1}^* f_{-1} & f_{-1}^* f_0 & f_{-1}^* f_1 \\ f_0^* f_{-1} & f_0^* f_0 & f_0^* f_1 \\ f_1^* f_{-1} & f_1^* f_0 & f_1^* f_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1^* f_1 & -f_1^* f_0 & -f_1^* f_{-1} \\ -f_0^* f_1 & f_0^* f_0 & f_0^* f_{-1} \\ -f_{-1}^* f_1 & f_{-1}^* f_0 & f_{-1}^* f_{-1} \end{pmatrix} \quad 1.75$$

e fazendo

$$\lambda = \frac{f_0^* f_0}{\text{Tr} \rho} = \frac{\sigma^{M_L=0}(\theta, \epsilon)}{\sigma(\theta, \epsilon)} \quad 1.76$$

a razão entre as SCD para excitação de $ML=0$ e SCD total e

$$\chi = \text{Arg } f_1 - \text{Arg } f_0 \quad 1.77$$

a fase complexa relativa entre f_1 e f_0 reescrevemos ρ :

$$\rho = \sigma(\theta, E) * \begin{pmatrix} \frac{1-\lambda}{2} & -\frac{[\lambda(1-\lambda)]^{1/2}}{\sqrt{2}} e^{-i\chi} & -\left(\frac{1-\lambda}{2}\right) \\ -\frac{[\lambda(1-\lambda)]^{1/2}}{\sqrt{2}} e^{i\chi} & \lambda & \frac{[\lambda(1-\lambda)]^{1/2}}{\sqrt{2}} e^{i\chi} \\ -\left(\frac{1-\lambda}{2}\right) & \frac{[\lambda(1-\lambda)]^{1/2}}{\sqrt{2}} e^{-i\chi} & \frac{1-\lambda}{2} \end{pmatrix} \quad 1.78$$

ou seja determinando a fase χ e os fatores σ e λ determinamos completamente ρ .

Concluimos assim que três informações experimentais determinam ρ . A primeira é a SCD $\sigma(\theta, E)$. Resta determinar λ e χ ou um conjunto equivalente de parâmetros.

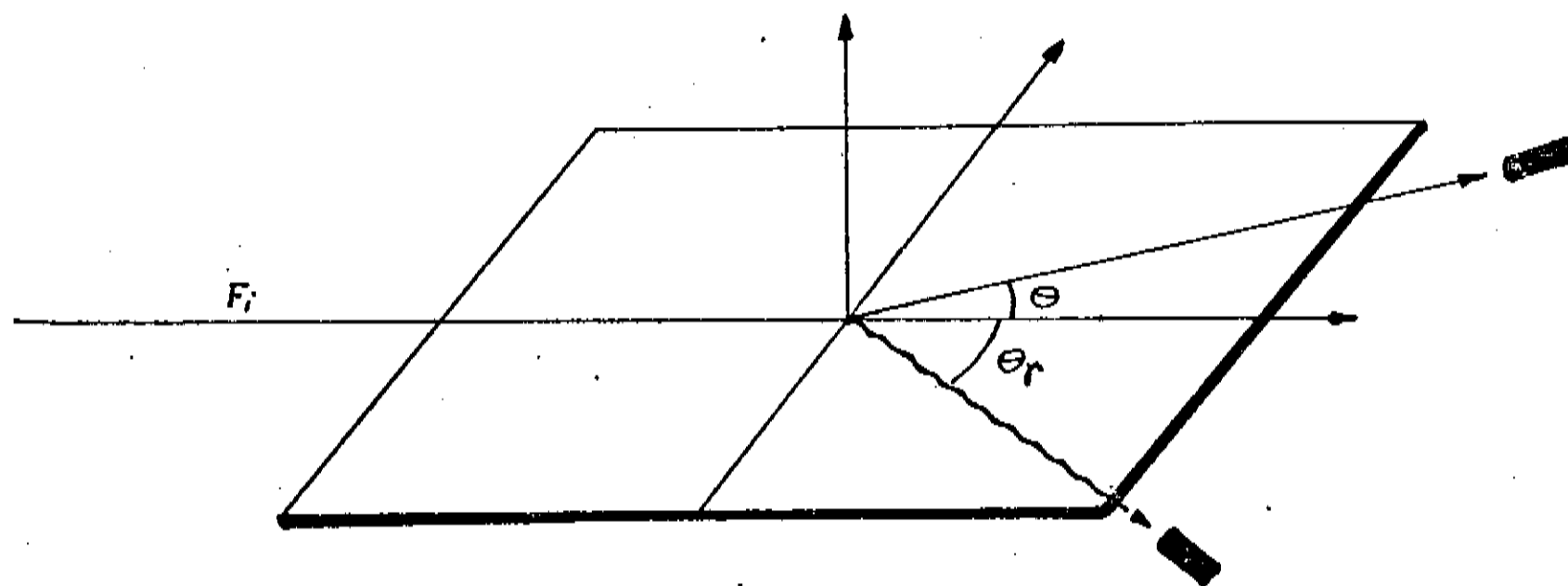
Passamos à descrição dos experimentos que determinam λ e χ .

1. Experiência de correlação eletrôn-fóton.

Após algum tempo o estado excitado 3^1P decai novamente ao estado fundamental emitindo um fóton de $2852 \text{ \AA}$ na região do UV. Supondo que o eletrôn que excitou o alvo tenha sido espalhado numa direção Θ_f , a probabilidade do fóton emitido no decaimento ser detectado na direção Θ_f no plano de espalhamento é (ou seja a intensidade da radiação de dipolo no plano de espalhamento) (Eymann et al. 1974; Macek e Jaecks 1971; Andersen et al. 1984):

$$\frac{dP}{d\Omega_f} = \frac{3}{8\pi} (\lambda \sin^2 \Theta_f + (1-\lambda) \cos^2 \Theta_f - 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos \chi \sin \Theta_f \cos \Theta_f) \quad 1.79$$

onde $dP/d\Omega_f$ é a densidade de probabilidade da emissão de um fóton na direção Ω_f o qual depende de λ e χ . A medida experimental desta correlação é feita fixando-se o detetor de eletrons em Θ e rodando o detetor de fótons em Θ_f conforme a figura: ($\phi_f \equiv \pi$)

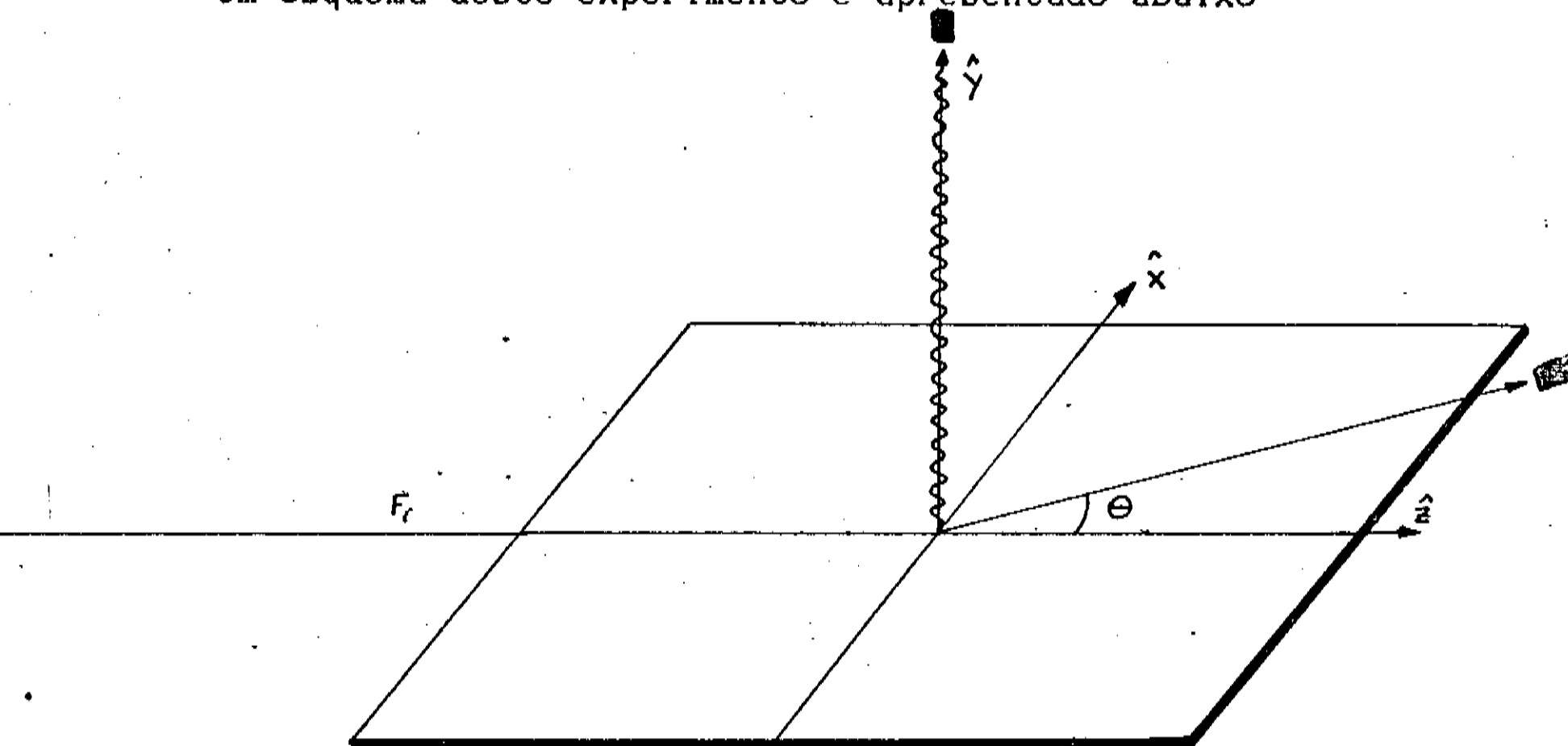


Medindo a correlação angular entre Θ_f e Θ é possível obter através de um ajuste da curva λ e $|\chi|$, porém sem determinar o sinal de χ já que $dP/d\Omega_f$ depende apenas de $\cos \chi$.

2. Medida da polarização dos fótons coincidentes.

Conforme experimento proposto por Standage e Kleinpopp (1976) a medida da polarização do fóton emitido perpendicular ao plano de espalhamento pode esclarecer o sinal de χ .

Um esquema deste experimento é apresentado abaixo



A polarização linear e circular dos fótons medidos pelo detector está relacionada com os parâmetros de Stokes P_i através das relações (Standage e Kleinpopp 1976):

$$P_1 = I(0^\circ) - I(90^\circ) \quad 1.80$$

$$P_2 = I(45^\circ) - I(135^\circ) \quad 1.81$$

$$P_3 = I(RHC) - I(LHC) \quad 1.82$$

onde $I(\alpha)$ representa a intensidade de polarização linear medida à um ângulo α com o eixo $\hat{z}$, e RHC representa a polarização circular à direita e LHC a polarização circular à esquerda. Aqui os parâmetros P_i são normalizados à intensidade total I .

No caso de fótons emitidos perpendicularmente ao plano de espalhamento o vetor de Stokes^{*} $(P_1, P_2, P_3) \equiv \vec{P}$ fica relacionado com λ e χ :

$$P_1 = 2\lambda - 1 \quad 1.83$$

$$P_2 = -2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos\chi \quad 1.84$$

$$P_3 = 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \sin\chi \quad 1.85$$

Portanto a medida da polarização circular determina o sinal de χ .

O Parâmetro de Stokes P_3 está relacionado com o momento angular transferido ao átomo na colisão $\langle L_1 \rangle$ pela fórmula:

$$\langle L_1 \rangle = -P_3 \quad 1.86$$

* Nesta tese usamos o vetor de Stokes Normalizado onde $|\vec{P}| = 1 = \sqrt{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2}$.

Assim três parâmetros experimentais, a medida de SCD, da relação $dP/d\Omega_f$ (radiação de dipolo) e P_3 (ou $\langle L_1 \rangle$) determinam completamente os valores de σ , λ e χ e portanto a matriz de densidade ρ de 3^1P o que equivale à descrição total do processo de espalhamento, isto é a dinâmica do estado excitado (ρ), do eletrôn espalhado (σ e matriz T) e do fóton emitido ($\vec{P}$ e $dP/d\Omega_f$).

Parâmetros γ e $\langle L_1 \rangle$

A núvem eletrônica pode ser determinada de 1.70. Por causa da simetria de reflexão no plano de espalhamento, o momento angular transferido durante o processo de colisão $\langle L_1 \rangle$ deve estar numa direção perpendicular ao plano de espalhamento. Disso segue 1.74.

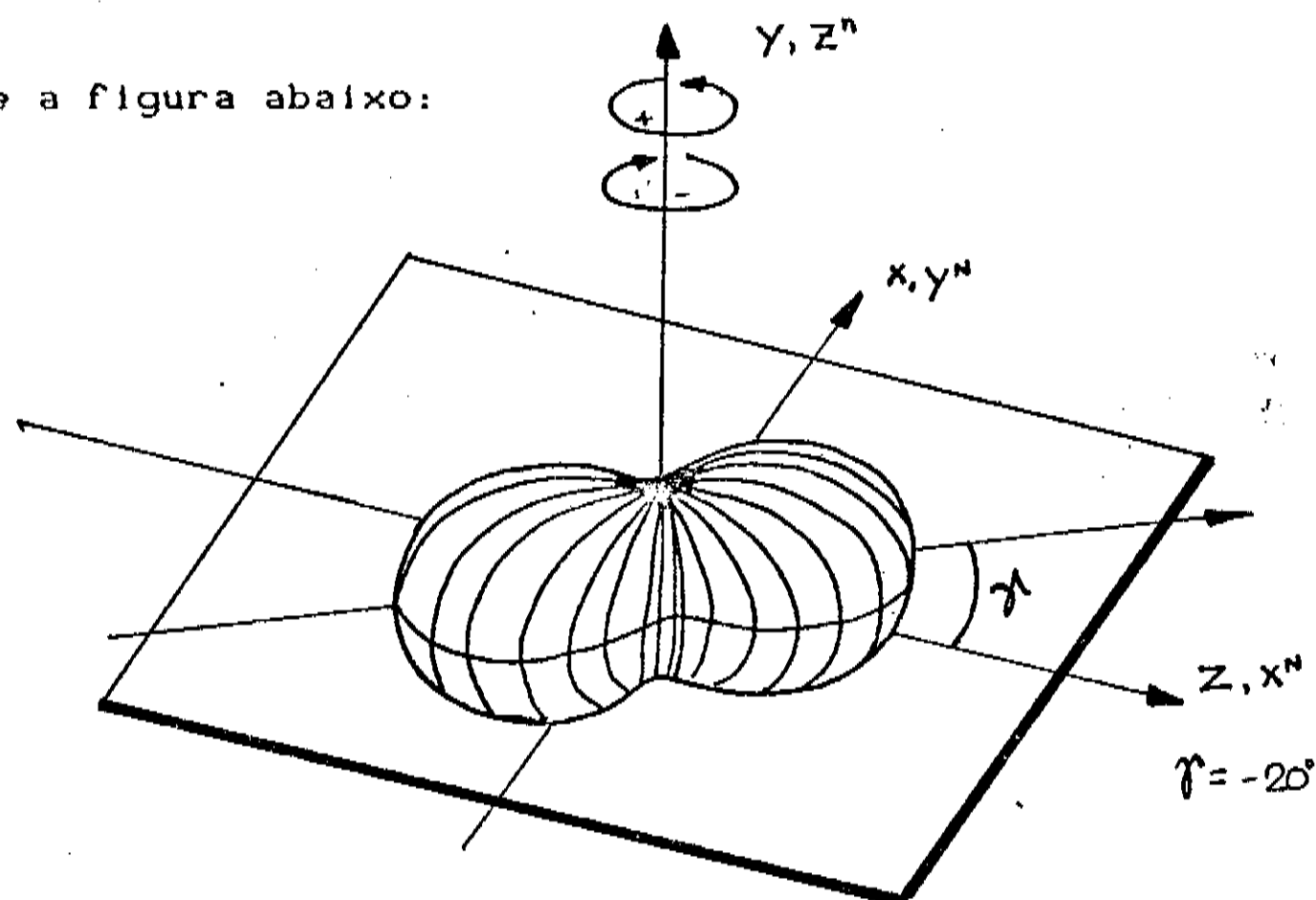
Conforme o cálculo do apêndice H a densidade de probabilidade angular da núvem eletrônica $N(\theta, \theta_n, \phi_n)$ vale ($\phi_n = \pi$):

$$N(\theta, \theta_n, \phi_n) = \frac{3}{4\pi} \sigma(\theta) \left[\lambda \cos^2 \theta_n + (1-\lambda) \sin^2 \theta_n + 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos \chi \sin \theta_n \cos \theta_n \right] \quad 1.87$$

onde (θ_n, ϕ_n) são as coordenadas da núvem eletrônica, que é equivalente à 1.79, porém rodada de $\pi/2$ ($\theta_n = \theta_p + \pi/2$)*. O ângulo de mínimo da função $dP/d\Omega_f$ em 1.79 está relacionado com o ângulo de máximo em $N(\theta, \theta_n, 0)$. O mínimo em 1.79 corresponde à mínima intensidade de fótons θ_{min} e o máximo em 1.87 corresponde ao alinhamento da núvem eletrônica,

* A intensidade do vetor de Poyting que mede o fluxo energético para um dipolo elétrico é proporcional ao $\sin^2 \theta$.

conforme a figura abaixo:



O ângulo de alinhamento é γ . O valor desse ângulo é dado por:

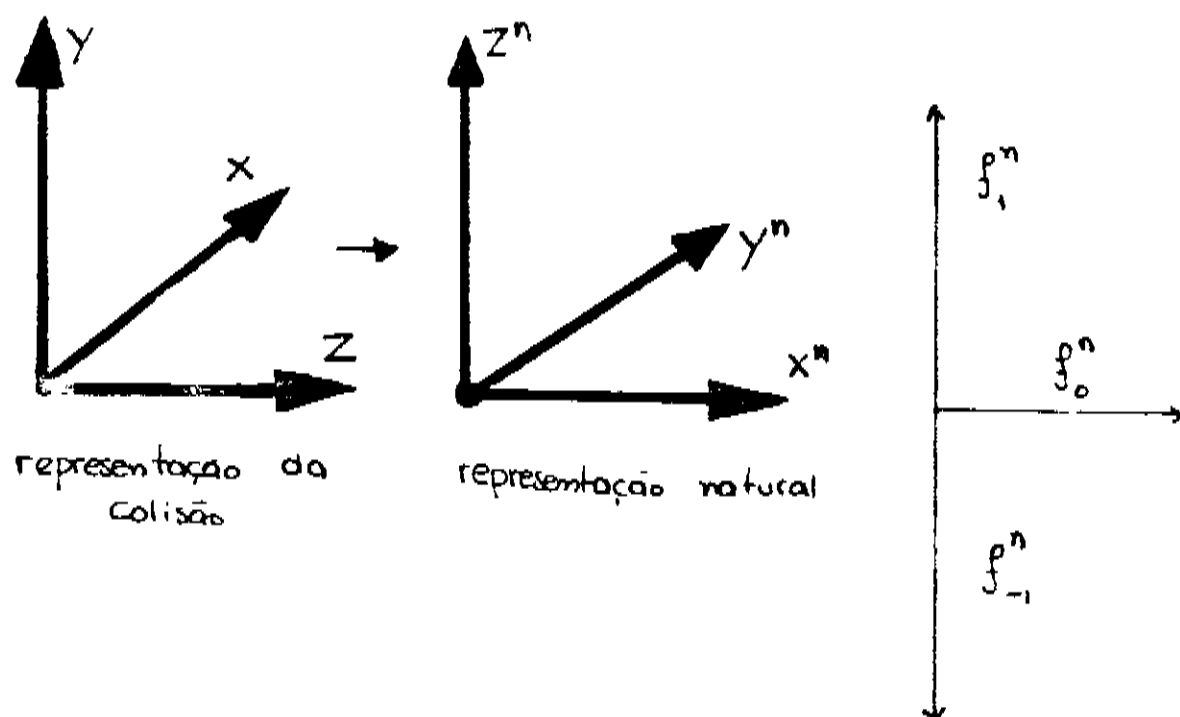
$$\lg 2\gamma = \frac{-2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos\chi}{2\lambda - 1} \quad 1.88$$

$$\text{e } \gamma = \theta_{\min}.$$

No entanto é preferível escolher como eixo de quantização o eixo perpendicular ao plano de espalhamento. A transformação dos coeficientes f_{m_L} escritos na representação da colisão para a representação natural, onde o eixo $\hat{z}$ é perpendicular ao plano de espalhamento é dada por (ver figura acima) :

$$\begin{aligned} f_{m_L=-1}^n &= \frac{1}{\sqrt{2}} f_{m_L=0} - i f_{m_L=1} \\ f_{m_L=0}^n &= 0 \\ f_{m_L=1}^n &= \frac{-1}{\sqrt{2}} f_{m_L=0} - i f_{m_L=1} \end{aligned} \quad 1.89$$

onde o diagrama abaixo mostra os diferentes sistemas de representação (o índice "n" significa grandeza na representação natural.)



Na fórmula 1.89 obtemos $f_{M_L=0}^n = 0$, isto é não há componente do momento angular orbital na direção do plano de espalhamento. O momento angular transferido no processo de espalhamento $\langle L_{\perp} \rangle$ está relacionado com as amplitudes $f_{M_L}^n$, sendo a diferença das probabilidades de excitação dos estados $|\Psi_{M_L=1}\rangle$ na representação natural (Andersen et al. 1984):

$$\langle L_{\perp} \rangle = (f_1^{n*} f_1^n - f_{-1}^{n*} f_{-1}^n) / \sigma(\theta)$$

$$= \frac{f_1^{n*} f_1^n - f_{-1}^{n*} f_{-1}^n}{f_1^{n*} f_1^n + f_{-1}^{n*} f_{-1}^n}$$

$$= \frac{I_1 - I_{-1}}{I_1 + I_{-1}}$$

1.90

com

$$\sigma = \sum_{M_L} f_{M_L}^* f_{M_L} = \sum_{M_L} f_{M_L}^{n*} f_{M_L}^n$$

Concluimos portanto que a determinação dos parâmetros σ , λ e χ teórica ou de σ , $dP/d\Omega_e$ e P_3 experimentais determinam a matriz de densidade e portanto descreve todo o processo. Nesta tese apresentamos resultados para λ , χ , γ , $\langle L \rangle$ e σ para impacto eletrônico do Mg.

2. Obtenção dos resultados: Cálculo Numérico e Resultados Parciais.

A obtenção dos resultados numéricos representou a maior parte do gasto de tempo para realização desta tese.

Estão descritos neste capítulo os procedimentos para obtenção das funções de onda do alvo ($P_{nl}(r)$ - sec. 2.1), do contínuo ($P_{kl}(r)$ - sec. 2.2) e das integrais R^k da matriz T^{RPA} (sec. 2.3), e das somas em T .

2.1 As funções de onda do Mg na aproximação HF: Apresentamos nesta secção a maneira pela qual obtivemos as funções $P_{nl}(r)$ para o alvo de Mg.

O cálculo das funções radiais P_{nl} (eq. 1.31) foi realizado numericamente através do programa MCHF77 de Charlotte Froese Fischer (Fischer 1978) que as obtém através do método auto-consistente HF.

Como dado de entrada fornecemos a energia de cada multiplete em relação à energia média da configuração $(E_{av})^*$. Assim:

* Cada configuração de camada aberta pode ter vários possíveis multipletos. Portanto a energia de cada multiplete pode ser escrita como a energia média (Slater, 1960, v.1) somada com um desvio.

$$E(3^1S) = E_{av}(3s^2)$$

$$E(3^3P) = E_{av}(3s^13p^1) - 1/6 G^1(3s3p)$$

$$E(3^1P) = E_{av}(3s^13p^1) + 1/2 G^1(3s3p) \quad 2.1$$

onde $E(3^1S)$, $E(3^3P)$ e $E(3^1P)$ são as energias de cada estado ($3^1S, 3^3P$ e 3^1P) em termos da energia média da configuração, $E_{av}(3s^2)$ é a energia média da configuração $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2$ e $E_{av}(3s^1 3p^1)$ para a configuração $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^1 3p^1$.

O estado fundamental 3^1S foi calculado auto-consistentemente a partir de uma aproximação inicial de funções hidrogênicas para P_{nl} ($nl = 1s, 2s, 2p$ e $3s$). O cálculo convergiu à solução HF após 4 iterações com 6 casas de precisão na função de onda, conforme o critério de convergência do cálculo. Os estados excitados 3^1P e 3^3P foram calculados na aproximação do caroço congelado, mantendo-se inalterados os orbitais $1s, 2s, 2p$ e $3s$ calculados para 3^1S e fazendo-se auto-consistente somente a função radial do orbital $3p$. Fazendo uma aproximação inicial de função hidrogênica para o orbital $3p$, o cálculo do estado excitado convergiu em 5 iterações para 3^1P e para 3^3P com 4.

Na tabela 2.1 da página seguinte apresentamos os resultados obtidos no cálculo HF de configuração única e Multiconfiguracional (MCHF).

2. Efeito de Correlação: Para verificar a importância do efeito de correlação na descrição do Mg fizemos um cálculo multiconfiguracional para o estado fundamental 3^1S .

E (SL) Energias Totais					
Estado	Nossos Resultados				Experimental
	Energia Total (-199. au)		$\omega(3^1S-3^1P)$ au		$\omega(3^1S-3^1P)$ au
	HF	MCHF	HF	MCHF	
3^1S	-0.6146364	-0.6460688	--	--	--
3^1P	-0.4606270	--	.1540094	.185432	0.159775
3^3P	-0.5456616	--	.0689848	.100400	0.099688

tab 2.1- Nesta tabela as energias de cada estado estão escritas apartir de -199.00 u.a. Na primeira e segunda coluna utilizamos as aproximação HF e MCHF (Multiconfiguracional) para obter a energia total. Na terceira e quarta, as energias de excitação em ambas aproximações.

Consideramos (ver sec. 1.9) as configurações () $3s^2 : 3^1S$ e () $3p^2 : 3^1S$. Como dados de entrada fornecemos o desvio da energia média das configurações para o estado 1S e a energia de interação de configurações:

$$E(3s^2 : 3^1S) = E_{av}(3s^2)$$

$$E(3p^2 : 3^1S) = E_{av}(3p^2) - 12/25 F^2(3p3p)$$

$$\langle 3s^2 : 3^1S | V | 3p^2 : 3^1S \rangle = -1/\sqrt{3} G^1(3s 3p) \quad 2.2$$

Como aproximação inicial consideramos o estado fundamental em () $3s^2 : 3^1S$, em configuração única e para o orbital 3p, funções hidrogênicas. O cálculo convergiu em 6 iterações, mantendo os orbitais 1s, 2s e 2p congelados da aproximação em configuração simples, fazendo auto-consistente as funções 3s e 3p.

Os coeficientes de mistura obtidos foram:

$$\omega_{3s} = 0.9614803$$

e

$$\omega_{3p} = 0.27487381$$

A energia total e as energias de transição estão na tabela 2.1.

3. Resultados Parciais: Os cálculos descritos produziram os seguintes resultados:

a. Resultados para o raio médio $\langle r \rangle$ e alcance (r_{MAX}) de cada orbital: tabela 2.2:

orbital	Estado 3^1S				Estado Excitado		MCHF 3^1S	
	1s	2s	2p	3s	3p 3^1P	3p 3^3P	3s	3p
$\langle r \rangle$	0.1306	0.69033	0.68499	3.25294	6.23996	4.05305	3.19562	3.25941
r_{MAX}	4.0152	7.50143	14.0145	27.8711	48.9154	33.6191	26.1826	24.5962

onde r_{MAX} foi considerado o valor para o qual $|\psi_{\text{re}}(r)|^2 < 10^{-10}$, $r > r_{\text{MAX}}$.

Concluimos que o "tamanho" do alvo de Mg no estado fundamental é ao redor de $28a_0$, quando fazemos um cálculo em configuração simples diminuindo para $26a_0$ no cálculo Multiconfiguracional.

b. Energias de excitação: Verificamos os valores de energia de excitação experimental, $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$.

Conforme a tabela 2.1 a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$ tem energia de excitação experimental de $\omega(3^1P) = 0.159775$ u.a. e a transição $3^1S \rightarrow 3^3P$, $\omega(3^3P) = 0.099688$ u.a. .

A energia de excitação usando configuração simples para 3^1S resultou em $\omega(3^1P) = 0.1540094$ u.a. e $\omega(3^3P) = 0.0689848$ u.a. .

Isto representa um bom resultado para $3^1S \rightarrow 3^1P$, mas um mau resultado para $3^1S \rightarrow 3^3P$.

Usando multiconfiguração no estado fundamental, obtivemos $\omega(3^1P) = 0.18543205$ u.a. e $\omega(3^3P) = 0.1004$ u.a. portanto o desvio de $\omega(3^1P)$ com o experimento aumenta de 3.6% para 13.8% e para $\omega(3^3P)$, diminui de 30.8% para 0.7% passando do cálculo HF de configuração simples para o cálculo de multiconfiguração.

c. Força do oscilador: Uma boa medida da qualidade da função de onda é o cálculo da força do oscilador

$$f = \langle \Psi_n^* | \sum_i e \vec{r}_i | \Psi_0 \rangle \quad 2.3$$

onde $\vec{P} = \sum_i e \vec{r}_i$ é o operador momento de dipolo elétrico do átomo e a soma é sobre todas as coordenadas.

Considerando configurações com dois eletrons fora da última camada fechada, acoplados em $2S+1 L$, Zare (R. Zare 1967) mostrou que a força do oscilador (Oscillator Streng.) é dada pela fórmula:

$$f = \frac{1}{g} \frac{304}{\lambda} S(nl n'l' 2S+1 L; n'l' n''l' 2S+1 L) \quad 2.4$$

onde g é a degenerescência $(2S+1)(2L+1)$ do estado de origem, λ é o comprimento de onda da transição em Å e S é um valor que depende das configurações, e definido:

$$S(nl n'l' 2S+1 L; n'l' n''l' 2S+1 L) = (1 + \delta_{ll'}) [Q, (2S+1)(2L+1)(2L'+1)] \left\{ \begin{matrix} l' & L & l'' \\ L' & l' & L \end{matrix} \right\} R(n'l' n''l') \quad 2.5$$

onde Q é o máximo entre l' e l'' , $()$ é um símbolo 6j (Edmonds, 1974) e $R(n'l', n''l')$ é o fator de forma definido como:

$$R(n'l' n''l') = \int_0^\infty P_{n'l'}(r) r P_{n''l'}(r) \quad 2.6$$

Para a transição opticamente permitida $3^1S \rightarrow 3^1P$, a linha emitida no decimento é 2852Å (Zare, 1967).

O cálculo em configuração simples resultou em:

$$f^{HFSC} (3^1S \rightarrow 3^1P) = 2.17876 \quad 2.7$$

Usando o orbital $3s$ correlacionado, calculamos f . O valor da força do oscilador ficou:

$$f^{MCHF} (3^1S \rightarrow 3^1P) = 1.828 \quad 2.8$$

As funções aqui foram obtidas fazendo um cálculo multiconfiguracionacional para produzir as funções de partícula única $3s$ e $3p$. Feito isso calculamos o estado excitado fazendo configuração simples e mantendo o caroço congelado dos orbitais $1s2s2p$ e $3s$ multiconfiguracio-

nais, fazendo auto-consistente somente o orbital 3p excitado.

A tabela 2.3 mostra para efeito de comparação os resultados disponíveis:

tabela 2.3: $\{3'S-3'P\}$

	Teóricos	Experimental
Conf. Simples HF	2.178	
MCHF	1.828	
Robb (1974)	1.814	1.81 ± 0.005
Norcross (*)	1.835	
Zare (1967)	1.720	

O resultado experimental é de W.U. Smith e A. Galleguer (1966)

Concluimos que nosso cálculo melhora de um erro de 20.3% usando configuração simples para 0.7% usando multiconfiguração (29 vezes menor).

Estes dados mostram como o efeito de correlação eletrônica é importante no cálculo das funções de onda do Magnésio.

2.2 Funções de onda do contínuo:

Conforme vimos em 1.9 calculamos as funções de onda do elétron do contínuo no campo do alvo no estado fundamental, conforme as equações 1.41 e 1.42.

Utilizamos para calcular numericamente a função $P_{kl}(r)$ (Eq.1.36) o código LA de Collins e Schneider (1981) com algumas modificações.

Utilizamos como entrada de dados os orbitais calculados pelo método Hartree-Fock, do Mg 3^4S , configuração simples.

1. Grade Radial: A grade radial utilizada é do tipo Gauss-Legendre dividida em 8 regiões.

A grade utilizada está escrita na tabela 2.4 abaixo:

tab. 2.4

limites

região	nº de pontos	inferior-superior	
1	60	0.00	0.04
2	60	0.04	0.10
3	60	0.10	0.20
4	60	0.20	0.40
5	60	0.40	1.00
6	60	1.00	4.00
7	50	4.00	10.00
8	50	10.00	25.00

com 460 pontos no total.

Para escolher a grade radial mais adequada, colocamos mais pontos na região de r em que a função P_{kl} tem maior curvatura. Para isso estudamos a derivada segunda de $P_{kl}(r)$ através de 1.43 e observamos que isto ocorre próximo de $r=0$, quando o potencial tende à infinito. Depois para encontrar a melhor maneira de distribuir os pontos (no máximo 464 por limitações do computador - VAX 11/780 DIGITAL) foram testadas diversas grades até que obtivemos valores estáveis para o deslocamento de fase $\delta(k^2/2)$ ao se variar a grade (4 algarismos significativos).

Note que o número de pontos da grade radial por comprimento de onda é função da energia da onda ou seja, na região assintótica ($r > 10a$):

$$N(k^2/2) = \frac{2\pi}{k} \frac{50}{15} = \pi/0.15k \quad 2.9$$

de maneira que:

Tab 2.5

Energia	$N(E)$	pontos
10	24.4	
20	17.3	
30	14.1	
40	12.2	
50	10.9	
100	7.7	pontos por unidade de comprimento de onda

Os orbitais do espalhamento elástico foram obtidos para energias de 10, 20, 30, 40, 50 e 100 eV obtendo-se as energias do canal de espalhamento através das energias de excitação experimentais fornecidas na sec. 1.1, ou seja $E_f = E_i - \omega(3^1P)$ ou $E_f = E_i - \omega(3^3P)$, onde E_i é a energia do eletrón incidente. O fator de conversão está dado na página 13, na nota de rodapé.

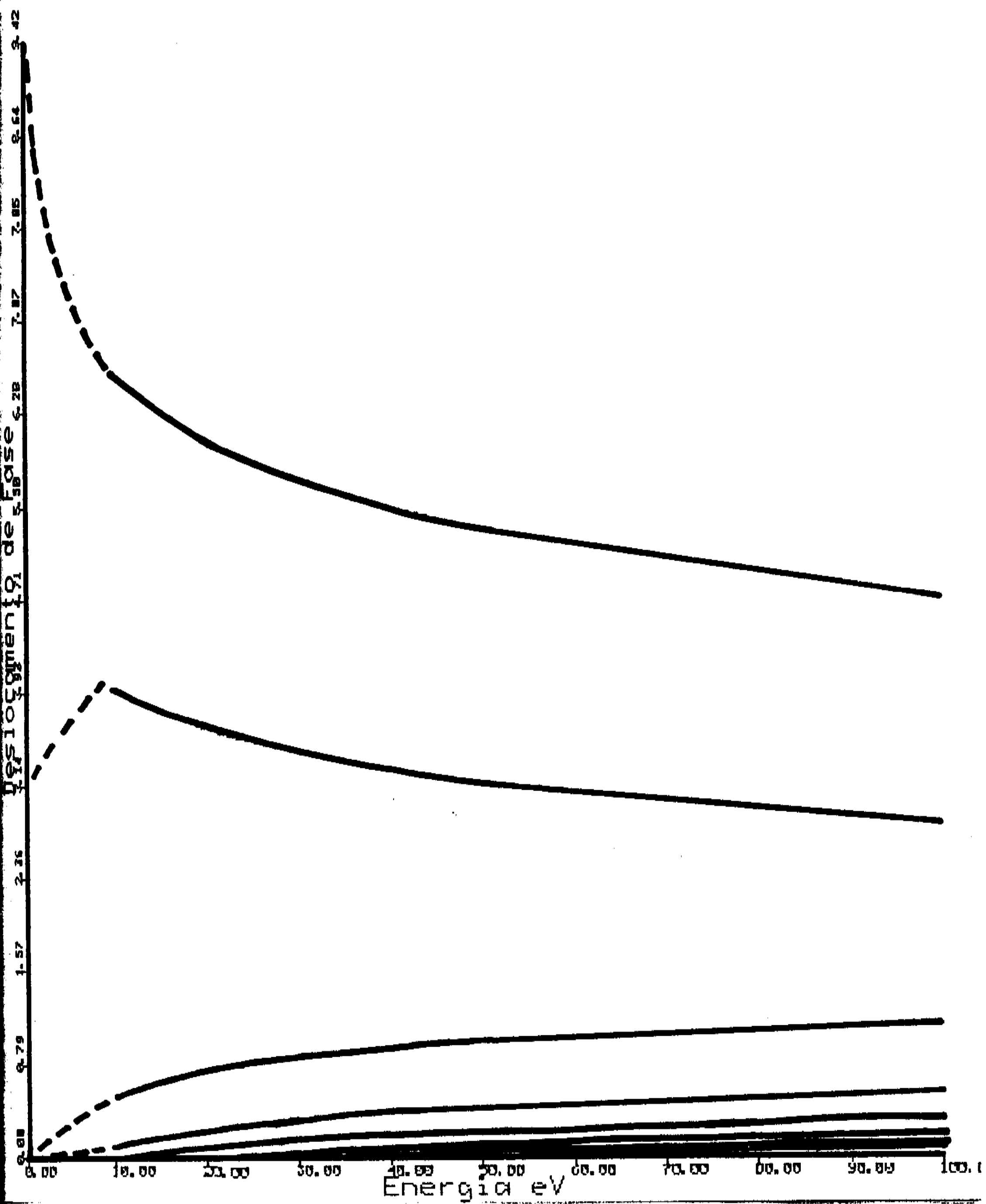
2. Deslocamento de Fase: tendo rodado o programa LA observamos que os deslocamentos de fase calculados para diferentes valores de raio r convergem à um valor constante para cada onda parcial, conforme o exemplo típico na tabela 2.6:

Tabela 2.6 Deslocamentos de Fase para a onda espalhada com $l=2$, $E_i=10\text{eV}$ da transição $3\ S\ 3\ P$.

raio	deslocamento de fase (rad)
13.7	0.52382040
16.3	0.52381898
19.1	0.52581904
21.6	0.52581904
23.6	0.52581906
24.79	0.52581906

A tabela contém deslocamentos de fase com 8 algarismos significativos, apenas para efeito de comparação já que o número de casas de precisão é ao redor de 4 somente.

Os deslocamentos de fase obtidos estão colocados no gráfico 2.7 na página seguinte.



Na tabela abaixo os deslocamentos de fase para onda incidente energias 10, 20, 30, 40, 50 e 100 eV para l até 10.

TABELA DE DESLOCAMENTOS DE FASE

$l =$	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	6.625135	6.074865	5.751565	5.519475	5.336525	4.755486
1	3.950623	3.645883	3.451643	3.307193	3.191702	2.825763
2	0.523820	0.756690	0.872500	0.948400	1.002100	1.136400
3	0.119400	0.257820	0.346930	0.406140	0.448430	0.558910
4	0.030230	0.096062	0.155430	0.202750	0.240040	0.343580
5	0.007801	0.036162	0.070078	0.102130	0.130510	0.223030
6	0.002004	0.013596	0.031515	0.051265	0.070721	0.146030
7	0.000509	0.005079	0.014100	0.025603	0.038125	0.095402
8	0.000000	0.001882	0.006268	0.012714	0.020442	0.062050
9	0.000000	0.000691	0.002767	0.006277	0.010902	0.040178
10	0.000000	0.000252	0.001214	0.003081	0.005784	0.025907

2.3 Cálculo de $T^{RPA} - T^D$:

Com o objetivo de considerar todas as ondas parciais na eq 1.68 para T^D , um artifício já utilizado anteriormente que explora o fato de que a matriz T em Primeira Aproximação de Born (FBA) pode ser calculada sem a expansão em ondas parciais (Sawada et al 1971), foi utilizado.

Separamos a soma em 1.68 em:

$$T^D = \sum_{\ell=0}^{\infty} T_{\ell}^D \approx \sum_{\ell=0}^{\ell_{MAX}} T_{\ell}^D + \sum_{\ell=\ell_{MAX}+1}^{\infty} T_{\ell}^{FBA} \quad 2.10$$

onde

$$T_l^{FBA} = \sum_{\substack{l'=l-1,2 \\ l' \geq m_{3p}}}^{l+1} \frac{(4\pi)^{3/2}}{\sqrt{3}} Y_{e', m_{3p}}^{-1}(\Omega_q) e^{i(e-e')\pi/2} \hat{q} \hat{q}' \times \\ \times \begin{pmatrix} e' & e & 1 \\ m_{3p} & 0 & -m_{3p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e' & e & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^{FBA}(pe\ 3s; qe' 3p) \quad 2.11$$

e

$$R^{FBA}(pe\ 3s; qe' 3p) = \int_0^\infty dr j_l(pr) \hat{r} j_{l'}(qr) \pi Y_l^1(3p\ 3s\ 1r) p \cdot q \quad 2.12$$

e onde $j_l(kr)$ são funções esféricas de Bessel, de maneira que quando l cresce, $R^1 \rightarrow R^{FBA}$ conforme 1.46 (já que quando l cresce a distorção da onda parcial diminui aproximando-se da função de Bessel).

No entanto $T^{FBA} = \sum_{l=0}^{\infty} T_l^{FBA}$ pode ser calculada sem ser feita a expansão em ondas parciais. Desta forma se subtraímos de T^{FBA} , a soma $\sum_{l=0}^{l_{MAX}} T_l^{FBA}$:

$$T^{FBA} - \sum_{l=0}^{l_{MAX}} T_l^{FBA} = \sum_{l=l_{MAX}+1}^{\infty} T_l^{FBA} \quad 2.13$$

e obtemos $\sum_{l=0}^{l_{MAX}} T_l^{FBA}$ substituindo $P_{kl} \rightarrow kr j_l(kr)$ e $\delta_l^{(k)}$ por zero em 2.11.

Obtemos T^{FBA} através de (o cálculo esta feito no apêndice J):

$$T^{FBA} = \frac{1}{4\pi^2} \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_1} \frac{1}{r_{12}} P_{3s}(r_2) P_{3p}(r_1) \quad 2.14$$

onde $\vec{\Delta}$ é o momento linear transferido e r_{12} já foi definido anteriormente (Note que $\int_0^\infty \frac{e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_1}}{r_{12}} dr_1 = \frac{4\pi}{\Delta^2} e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_2}$, e portanto quanto menor o valor do momento linear transferido $\vec{\Delta}$ (espalhamento para frente) maior o valor de $T^{FBA}(\theta=0)$ (Joachain, 1975)).

A expansão de T^D é feita usando ondas distorcidas até l_{MAX} e de $l_{MAX}+1$ até infinito usamos 2.13.

Isto garante a soma de zero até infinito em 1.68. A validade deste procedimento depende portanto dos valores de R^1 , R^{FBA} e l_{MAX} .

Para saber o valor de l_{MAX} comparamos as integrais R^{FBA} e R^1 . Na tabela 2.8 abaixo mostramos os valores de R^1 e R^{FBA} para l , $l'=l+1$, para energia de 10ev.

Tabela 2.8 Comparação das integrais R^{FBA} e R^1 para energia de 10eV

l	$R^1 (3s \rightarrow pl; 3p \rightarrow pl')$	$R^{FBA} (3s \rightarrow pl; 3p \rightarrow pl')$	diferença
0	0.04158690	0.1037809000	0.59920
1	0.09148109	0.0077667858	10.7769
2	0.01576784	-0.0217832200	1.72390
3	-0.01935718	-0.0236815200	0.18260
4	-0.01760656	-0.0181895800	0.03205
5	-0.01237627	-0.0124531100	0.00618
6	-0.008166323	-0.0080811980	0.00170

O erro estimado foi obtido fazendo $(R^1 - R^{FBA}) / (R^1)$.

Observamos que a diferença vai diminuindo com l crescente. Para $l = 6$, $l' = 7$, a diferença é de $1.7/1000$, e assim concluímos que $l_{MAX} = 7$ é uma aproximação razoável.

A tabela 2.9 mostra o número de ondas distorcidas consideradas em cada E_l :

Tabela 2.9 Valor de l_{MAX} :

E_l	l_{MAX}	(rad.)
10	7	5.08E-04
20	11	6.36E-05
30	14	4.23E-05
40	15	8.10E-05
50	20	6.78E-06
100	22	9.64E-05

$1.00E-n = 10^{-n}$

2. Termo de Troca T^E :

Para obter T^E calculamos as integrais de troca:

$$R^{e'}(z_0 p_e; q_e' z_p) = \int_0^\infty P \quad P \quad (r) \quad r \quad Y^{e'}(z_0 q_e' r) \quad 2.15$$

A primeira coisa que observamos é que as funções de onda do contínuo, oscilantes, são integradas com as funções ligadas do alvo.

Ora quando l cresce o parâmetro de impacto I_0 também cresce. Assim a região onde P_{kl} é significativa ($r > I_0$) fica cada vez mais distante da região onde $P_{nl}(r)$ é significativa, ou seja ao redor de $6a_0$.

para 3^1P e $4a_0$ para 3^3P .

As integrais de troca convergem mais rapidamente à zero que as integrais diretas, com aumento de l .

Na tabela abaixo mostramos um exemplo para energia do eletrón incidente 10eV e excitação do alvo 3^1P :

Tabela 2.10

l	$R^{q'}(3s\ p1 ; q1' 3p) - l' = l+1$	$R^{q'}(3s\ p1 ; q1' 3p) - l' = l-1$
0	-0.03862487	-
1	-0.1019670	-0.0850185
2	-0.1167039	-0.3029113
3	-0.0550096	-0.2649633
4	-0.0198139	-0.0953556
5	-0.0065761	-0.0318590
6	-0.0021612	-0.0101843
7	-	-0.0031154

Desta maneira as contribuições de integrais com $l > 7$ já podem ser consideradas desprezíveis no cálculo de T^E .

3. Integração de R^1 e $R^{2'}$:

As integrais diretas são feitas integrando-se inicialmente P_{3s} e P_{3p} com o fator r_k^k / r_l^{k+1} que dá uma função $\frac{1}{r} Y^k(3s3p|r)$. A integral feita à seguir entre P_{p1} e $P_{q1'}$ é ponderada pelo fator $r Y^k(3s3p|r)$, que assintoticamente vai com FF/r^2 , onde FF é o fator de forma (Apêndice 1).

Observamos que à medida que l, l' aumentam os parâmetros de impacto também aumentam, de maneira que a região onde $r < l_1$ e portanto $P_{k1} \ll 1$ fica maior. Isto significa que R^1 diminui, como observamos anteriormente.

As integrais de dois eletrons foram realizadas em três regiões. Na primeira, a integral é realizada numericamente e vai de zero à $25 a_0$. Na segunda, fizemos a aproximação 1.46, pois as funções P_{k1} só são obtidas numericamente até $25 a_0$ e como vimos na tabela 2.6 os deslocamentos de fase já convergiram e portanto a aproximação 1.46 é válida. Esta região vai até $600 a_0$, quando passa à valer a aproximação:

$$\begin{aligned} j_e(kr) &= \frac{1}{kr} \text{Sen} \left(kr - \frac{e\pi}{2} \right) \\ \gamma_2(kr) &= \frac{-1}{kr} \text{Cos} \left(kr - \frac{e\pi}{2} \right) \end{aligned} \quad 2.16$$

e realizamos a integral analiticamente até infinito no apêndice 1.

O resultado da parte análítica da integral é:

$$\begin{aligned} \int_{r_2}^{\infty} P_{pe}(r) P_{qe'}(r) r Y^1(3s3p|r) dr = \\ \frac{1}{\pi r} \frac{1}{\sqrt{pq}} \left[\cos((p-q)r + (a-b)) - \cos((p+q)r + (a+b)) \right. \\ + \frac{1}{2} (p-q) \cos(a-b) \operatorname{Si}((p-q)r) \\ - \frac{1}{2} (p+q) \cos(a+b) \operatorname{Si}((p+q)r) \\ + \frac{1}{2} (p-q) \operatorname{sen}(a-b) \operatorname{Ci}((p-q)r) \\ \left. - \frac{1}{2} (p+q) \operatorname{sen}(a+b) \operatorname{Ci}((p+q)r) \right] \end{aligned} \quad 1.17$$

onde

$$\operatorname{Si}(x) = - \int_x^{\infty} \frac{\operatorname{sen} y}{y} dy$$

$$\operatorname{Ci}(x) = - \int_x^{\infty} \frac{\cos y}{y} dy$$

$$a = \delta_e(p) - e\pi/2$$

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

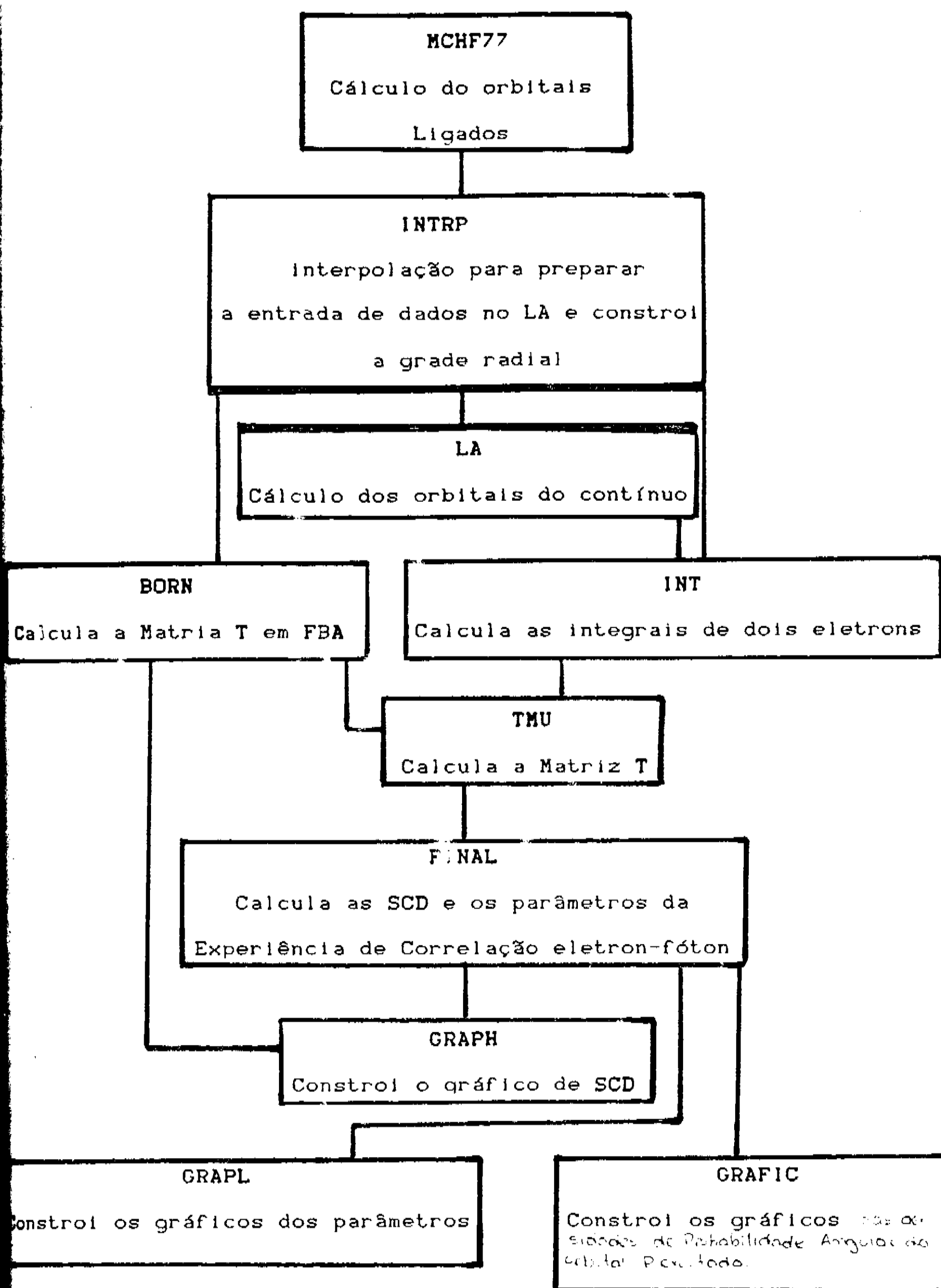
As integrais de troca são realizadas somente até $r=50a_0$, já que as funções $P_{3s}(r)$ e $P_{3p}(r)$ são consideradas zero para $r>50 a_0$.

4. Somas em l, l' : As somas de T^D e T^E são realizadas apartir dos valores de $R^{l'}$, R^l e R^{FBA} (programa INT) e das saídas de T^{FBA} do programa BORN através do programa TMU. Dentro do programa são calculados os símbolos $3j$ da transição e os esféricos harmônicos $Y_{q'}^{m3p}(e, \phi)$.

As SCD e SCI foram obtidas do cálculo de T^D e T^E , os parâmetros λ , χ , $\langle L_1 \rangle$ e γ calculados no programa FINAL, além dos parâmetros de Stokes $\vec{P}$.

Para obter as SCI integramos as SCD usando a regra de Simpson de 1/3.

Diagrama dos Programas



3. RESULTADOS

Neste capítulo apresento os resultados finais, análise e conclusões da tese. Inicialmente apresento os resultados (sec 3.1), em gráficos e tabelas. Depois é feita a análise dos resultados (sec. 3.2) e por fim as conclusões (sec. 3.3).

3.1 Apresentação dos Resultados:

Apresento aqui os resultados finais da tese. Nas páginas seguintes são mostrados os gráficos de SCD para todas as energias e para as transições $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$. Depois apresentamos em forma de gráficos os resultados para λ , χ , $\langle L_1 \rangle$ e χ . A seguir, mostramos o resultado para SCI da transição opticamente permitida e finalmente tabelas dos parâmetros de Stokes $\vec{P}$, SCD, λ , χ , $\langle L_1 \rangle$ e δ .

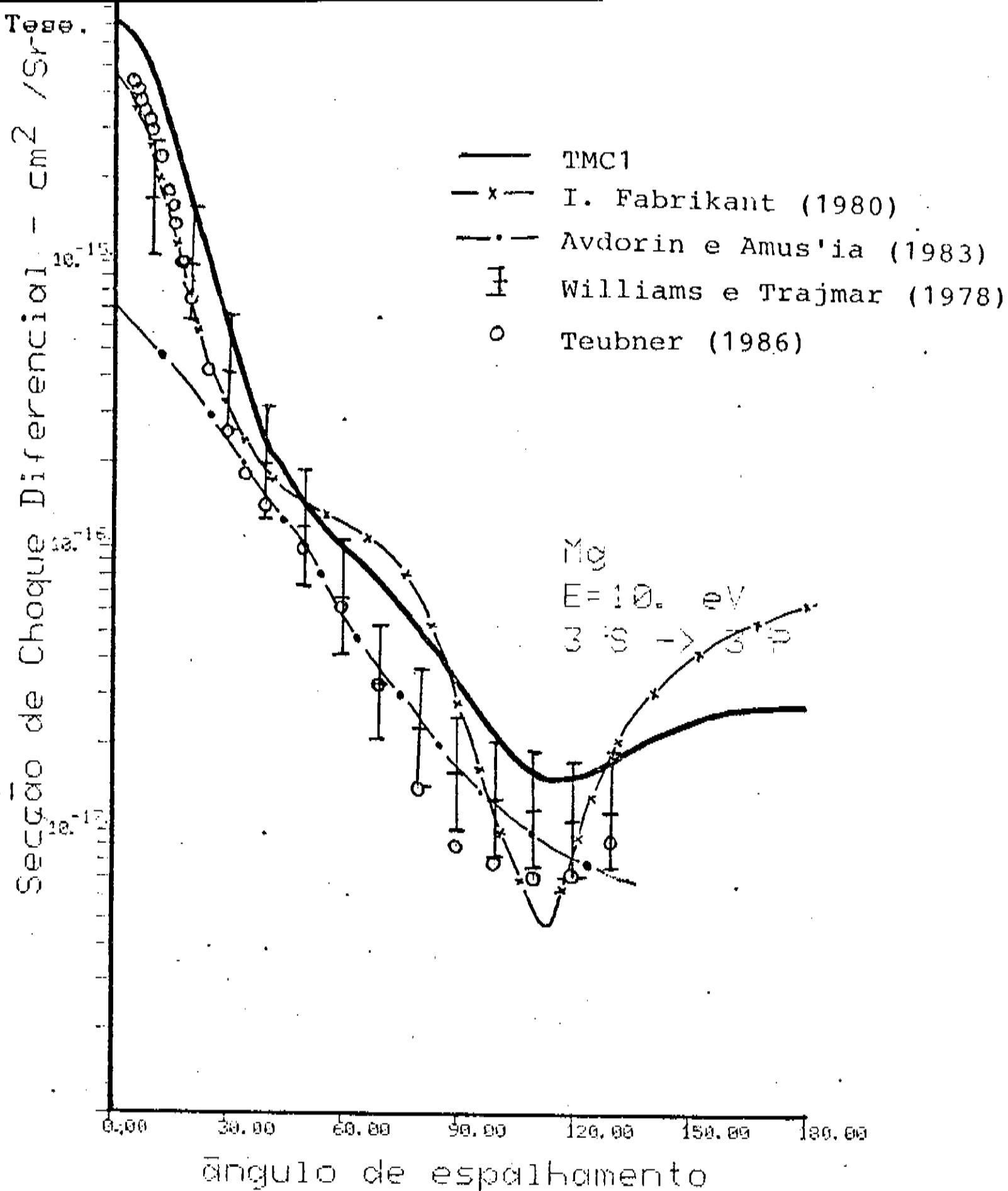


fig. 3.1 SCD para $E_i=10\text{eV}$, transição $3'S-3'P$. Nesta curva observamos um ponto de mínimo à 117° . Para 0° e 180° os pontos são de máximo. A razão entre $\sigma(0^\circ)$ e $\sigma(\theta_i)$ no ponto de mínimo é de 450.

A comparação com os dados experimentais de Teubner(1986) e Williams e Trajmar (1978) mostra boa concordância. A diferença entre nosso cálculo e os dados experimentais é justificada, para ângulos pequenos, principalmente pela não inclusão da polarização do átomo de Magnésio à presença do elétron incidente e para ângulos intermediários pela não inclusão de efeitos de segunda ordem ou por uma descrição do alvo que não inclui efeitos de correlação. Os dados teóricos são de Fabrikant (1980) e Avdorin e Amus'ia (1983).

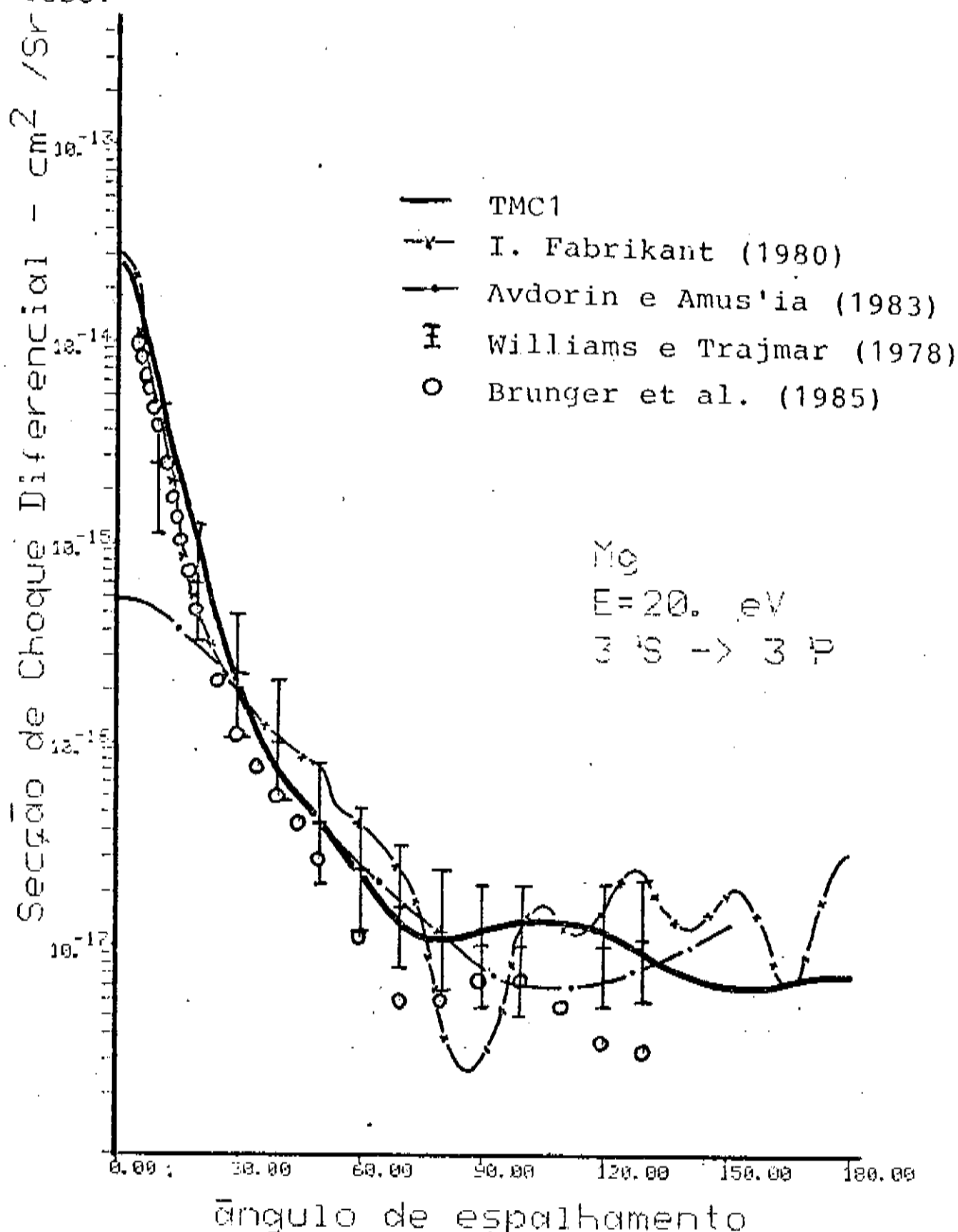


fig 3.2 SCD para $E_i=20\text{eV}$, transição $3'S-3'P$. Observamos três pontos de máximo. Um à zero grau, outro à 104° (Θ'') e outro a 180° , e dois pontos de mínimo, o primeiro à 81° (Θ_1') e o segundo à 153° (Θ_2'). Os dados experimentais são de Williams e Trajmar (1978) e Brunger et al. (1985), apresentando boa concordância com o nosso. Brunger et al. (1985) mostra a mesma estrutura com um ponto de mínimo à 74.7° e outro maior que 130° . As maiores diferenças entre nossos dados e os de Brunger et al. estão na região onde a curva apresenta mínimos para $\Theta > 60^\circ$. Para Θ pequeno o erro diminui comparado com a curva para $E_i=10\text{eV}$ pois quanto maior a energia menor o efeito de polarização do alvo. Os outros dados teóricos são de Fabrikant (1980) e Avdorin e Amusia (1983).

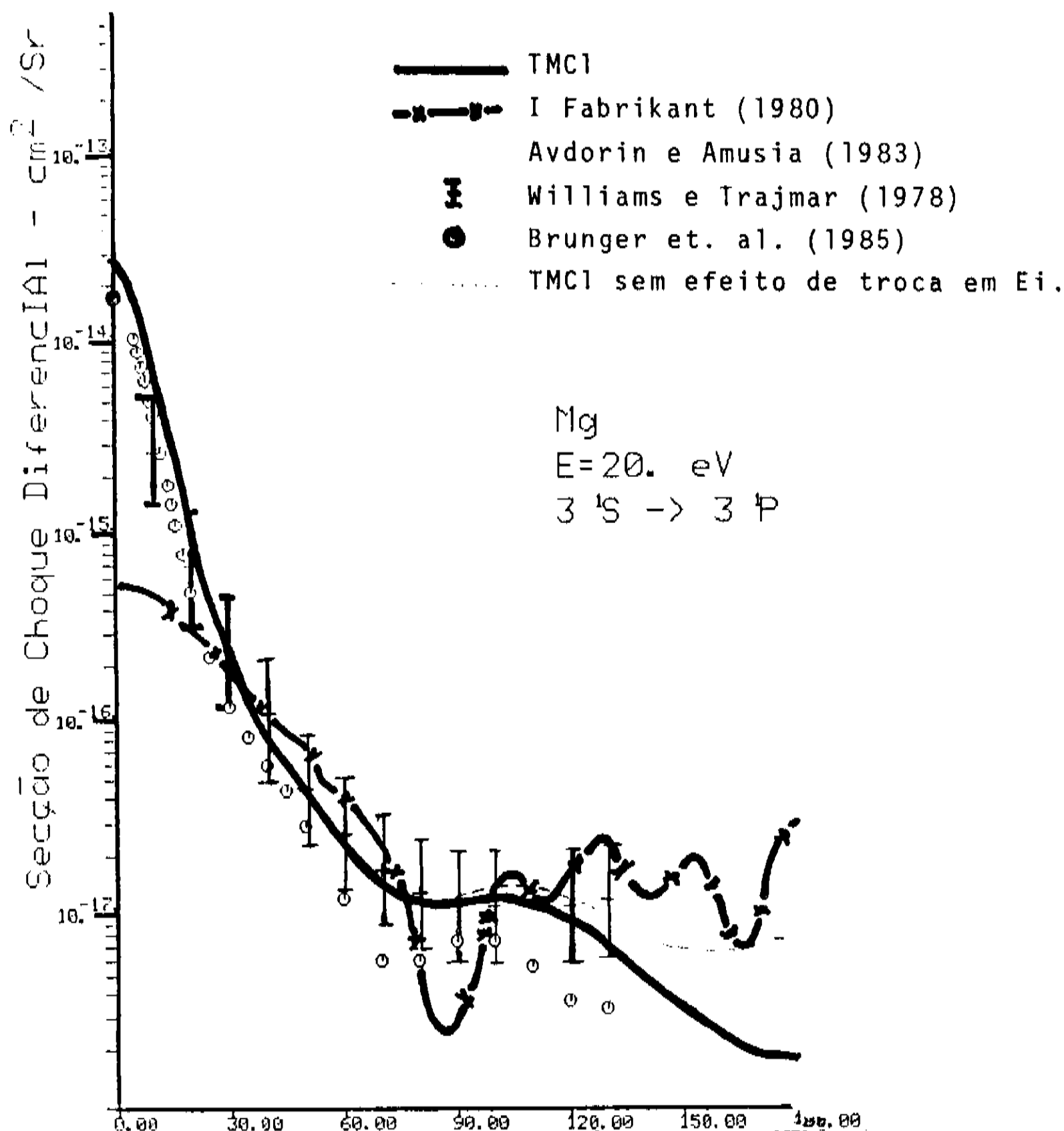


fig 3.2 SCD para $E_i=20\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$. Observamos dois pontos de máximo. Um à zero grau e outro à $97.5^\circ (\Theta^+)$, e dois pontos de mínimo, o primeiro à $85.0^\circ (\Theta^-)$ e o segundo à 180° . Os dados experimentais são de Williams e Trajmar (1978) e Brunger et al. (1985), apresentando boa concordância com o nosso. Brunger et al. (1985) mostra a mesma estrutura com um ponto de mínimo à 74.7° . As maiores diferenças entre nossos dados e os de Brunger et al. estão na região onde a curva apresenta mínimos para $\Theta > 60^\circ$. Para Θ pequeno o erro diminui comparado com a curva para $E_i=10\text{eV}$ pois quanto maior a energia menor o efeito de polarização do alvo. Os outros dados teóricos são de Fabrikant (1980) e Avdorin e Amusia (1983).

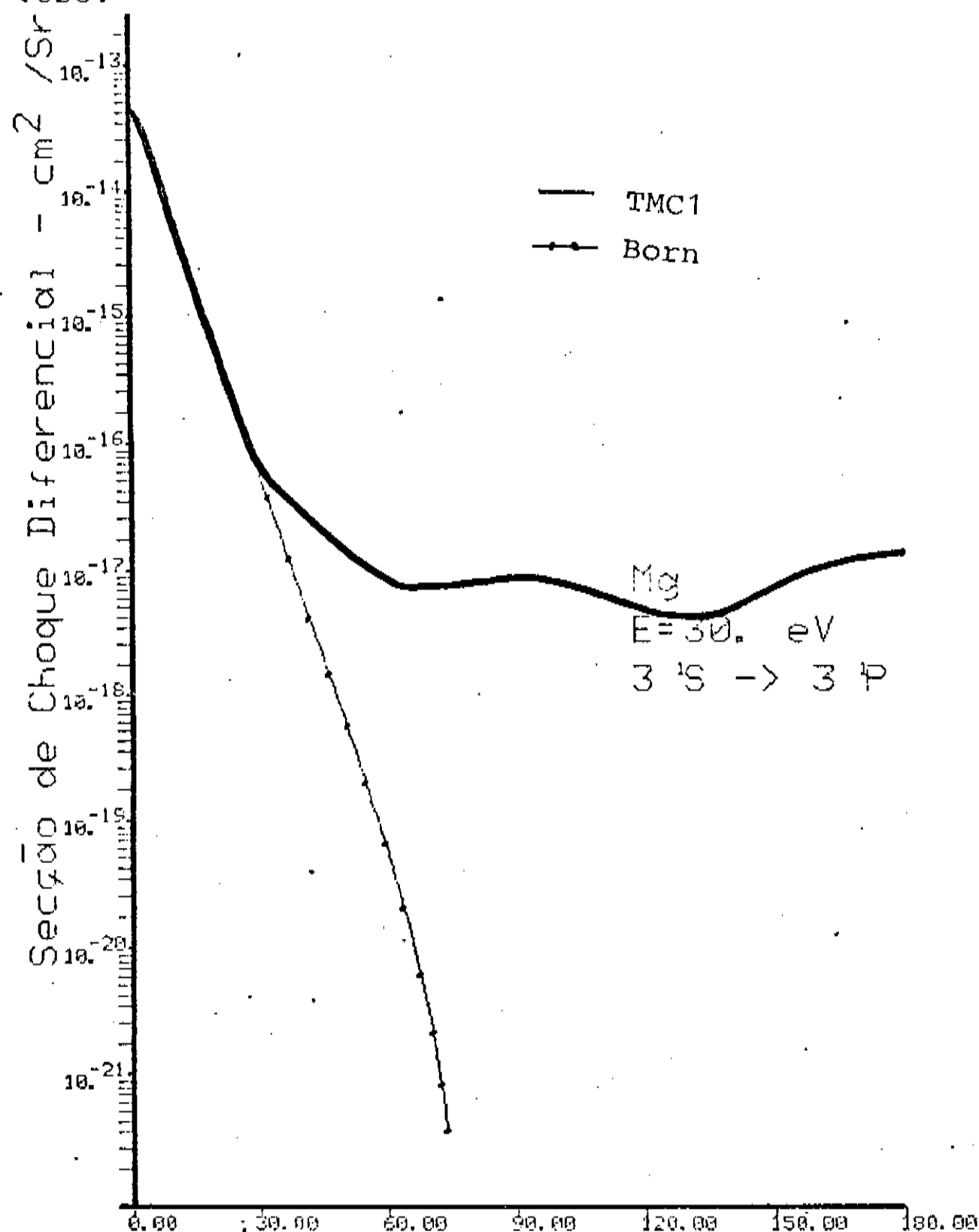


fig. 3.3 SCD para $E_i=30\text{eV}$, transição 3^1S-3^1P . A curva da SCD mostra três pontos de máximo, um ponto de máximo bem pronunciado à 0° , e outros dois em 89.7° e 180° , e dois pontos de mínimo para $67.7^\circ (\theta_1^-)$ e $130^\circ (\theta_2^-)$. O valor da razão entre $\sigma(0)$ e $\sigma(\theta_2^-)$ no ponto de mínimo é de 10061, e está aumentando com a energia.

Não há na literatura, para esta energia, dados experimentais ou teóricos anteriores ao nosso para que possamos comparar os dados de SCD. A comparação da SCD em FBA já mostra boa concordância para ângulos menores que 20° .

Para ângulos pequenos podemos explicar isto porque a principal contribuição a SCD provém de ondas com parâmetros de impacto grande e portanto a distorção da onda parcial é pouco importante.

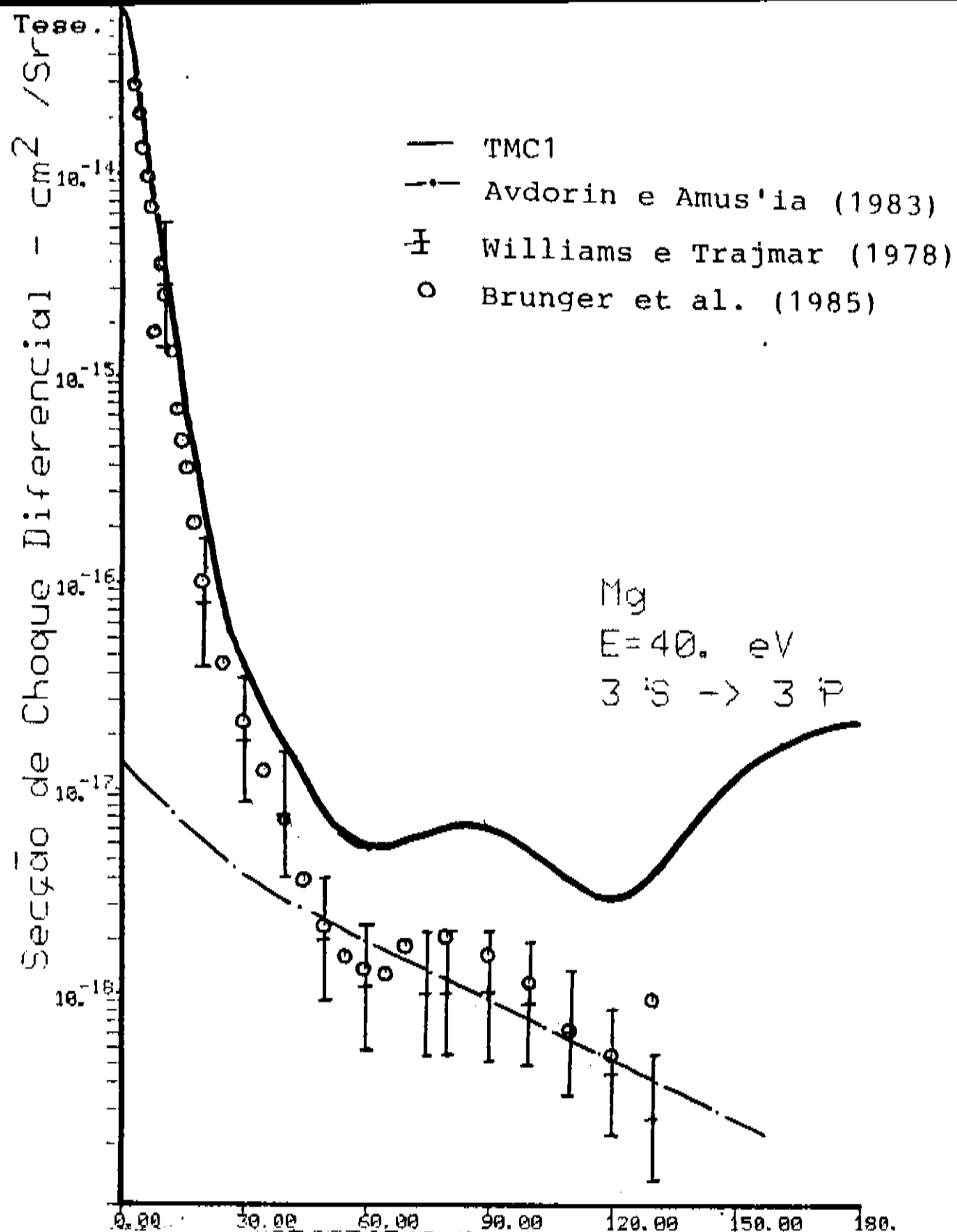


fig. 3.4 $E_i=40\text{eV}$, transição $3^1\text{S} \rightarrow 3^1\text{P}$. Nesta curva observamos novamente três pontos de máximo, um à zero grau, outro à 84° (θ^*) e outro à 180° , e dois pontos de mínimo à 61.7° (θ_1^*) e 119.7° (θ_2^*). A razão entre $\sigma(\theta^*)$ e $\sigma(\theta_1^*)$ aumentou para 22000.

A comparação dos dados experimentais de Williams e Trajamar (1978) e Brunger et al. (1985) é boa para pequenos ângulos. O desvio relativo aumenta conforme o ângulo de espalhamento θ cresce, oscilando entre 69% e 82%, para θ entre 50° e 130° . Para ângulos pequenos o desvio com os dados experimentais está ao redor de 1.4%, o que fica dentro do erro experimental de Brunger et al. que é de 5% para pequenos ângulos, o que é esperado já que a polarização deixa de ser importante para energia E_i crescente.

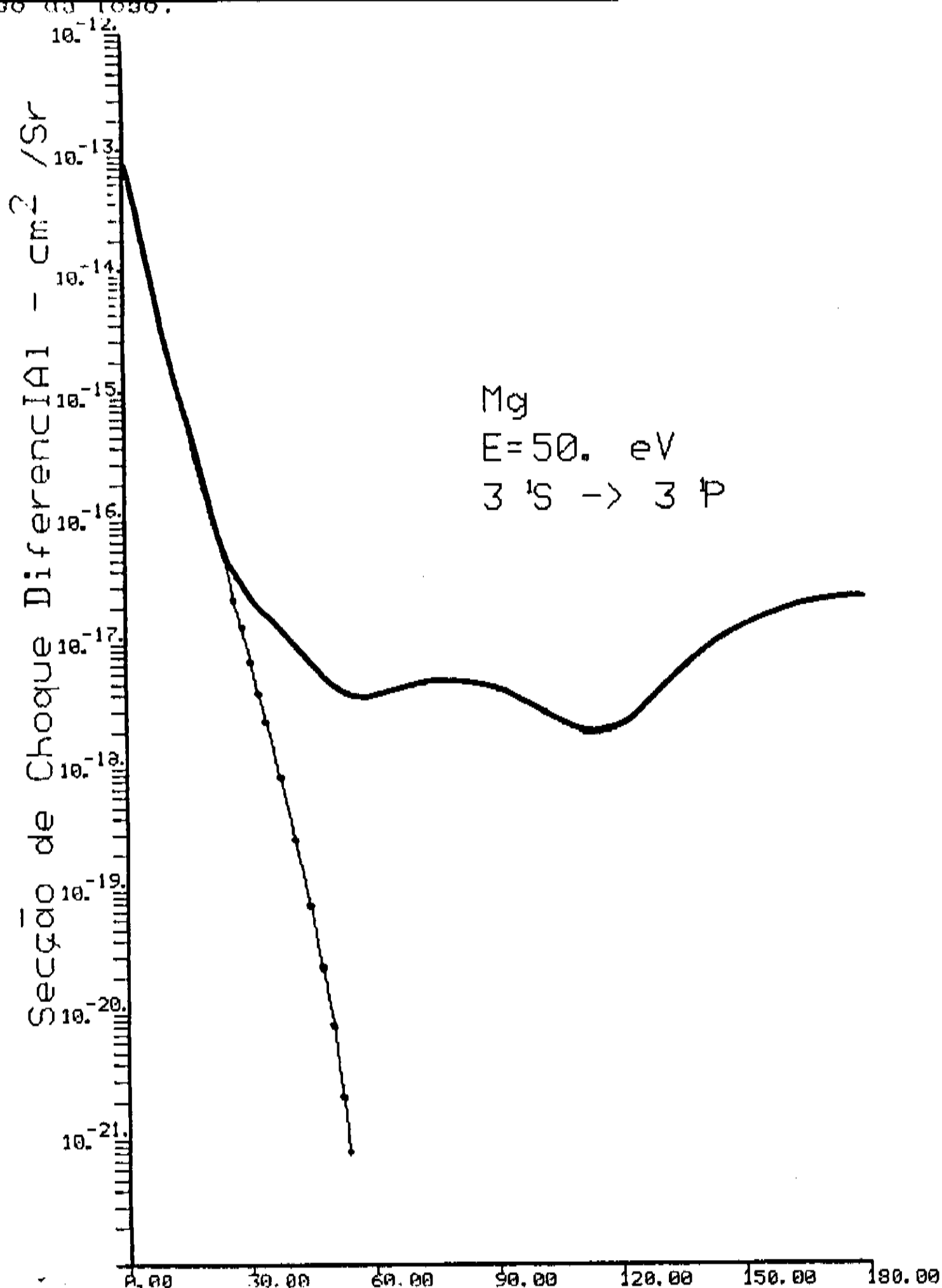


fig. 3.5 SCD para $E=50\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^1P$. Nesta curva observamos outra vez três pontos de máximo, o primeiro à 0° , o segundo à 79.0° (θ_1^+) e o terceiro em 180° e dois pontos de mínimo, um à 58.2° (θ_1^-) e outro à 114.5° (θ_2^-). A razão entre $\sigma(0^\circ)$ e $\sigma(\theta_2^-)$ é de 47487.

Não há dados experimentais para esta energia. A comparação com a SCD em FBA mostra um desvio entre as duas curvas muito pequeno para ângulos pequenos, ao redor de 0.4% aumentando quando cresce passando à mais que duas vezes em $\theta > 40^\circ$.

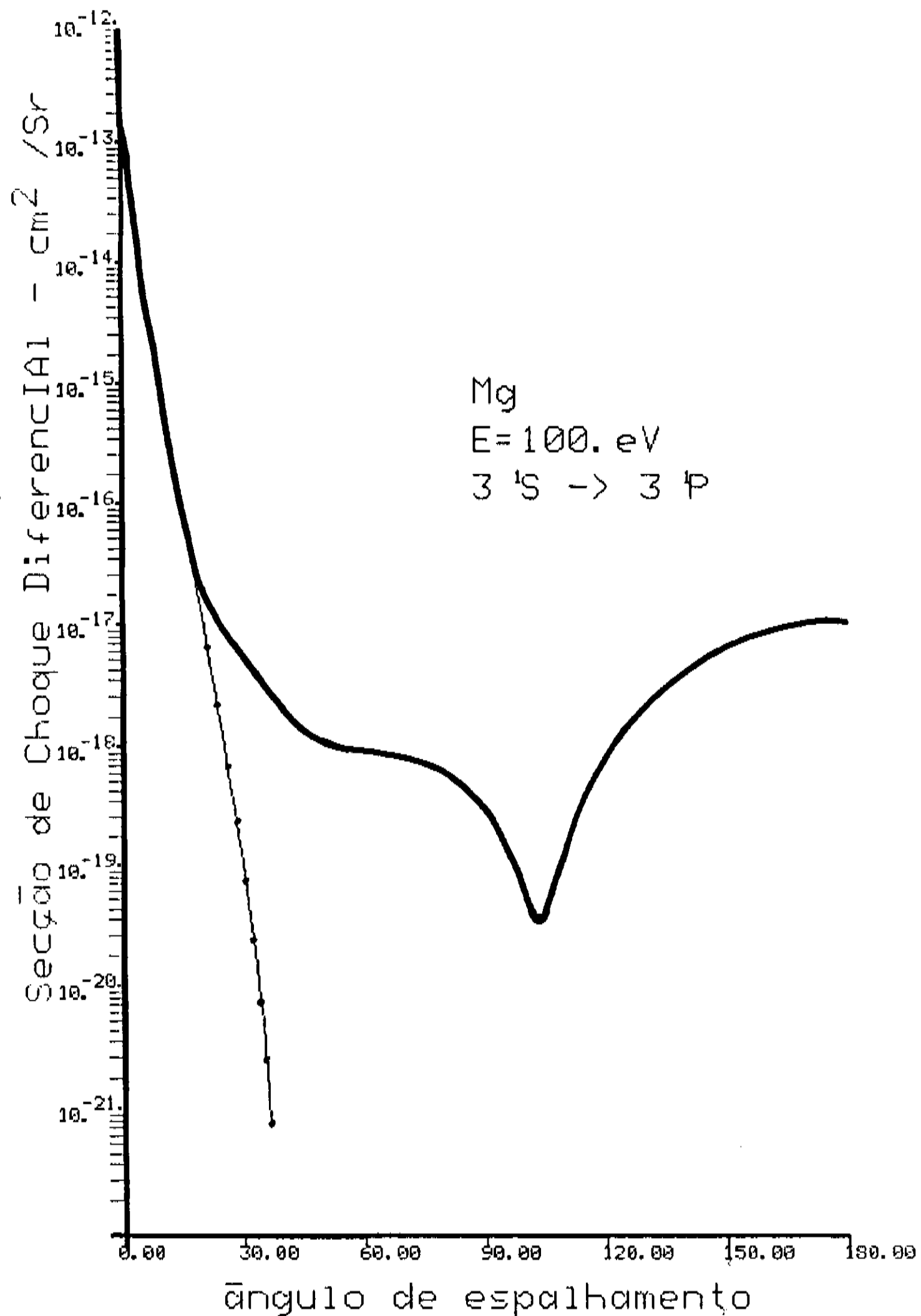


fig 3.6 SCD para $E_i=100\text{eV}$, transição $3^1\text{S} \rightarrow 3^1\text{P}$. Nesta curva observamos dois pontos de máximo, um à zero grau e outro à 180° e um ponto de mínimo à 103.3° . Além disso uma inflexão é apresentada ao redor de 50° , que substitui $\theta_1^\pm$ e $\theta_2^\pm$. A razão entre $\sigma(\theta)$ e $\sigma(\theta_2)$ é de 5.19×10^6 .

Não há dados experimentais para esta energia. Aqui a concordância com a SCD em FBA aumenta mais ainda para pequenos ângulos.

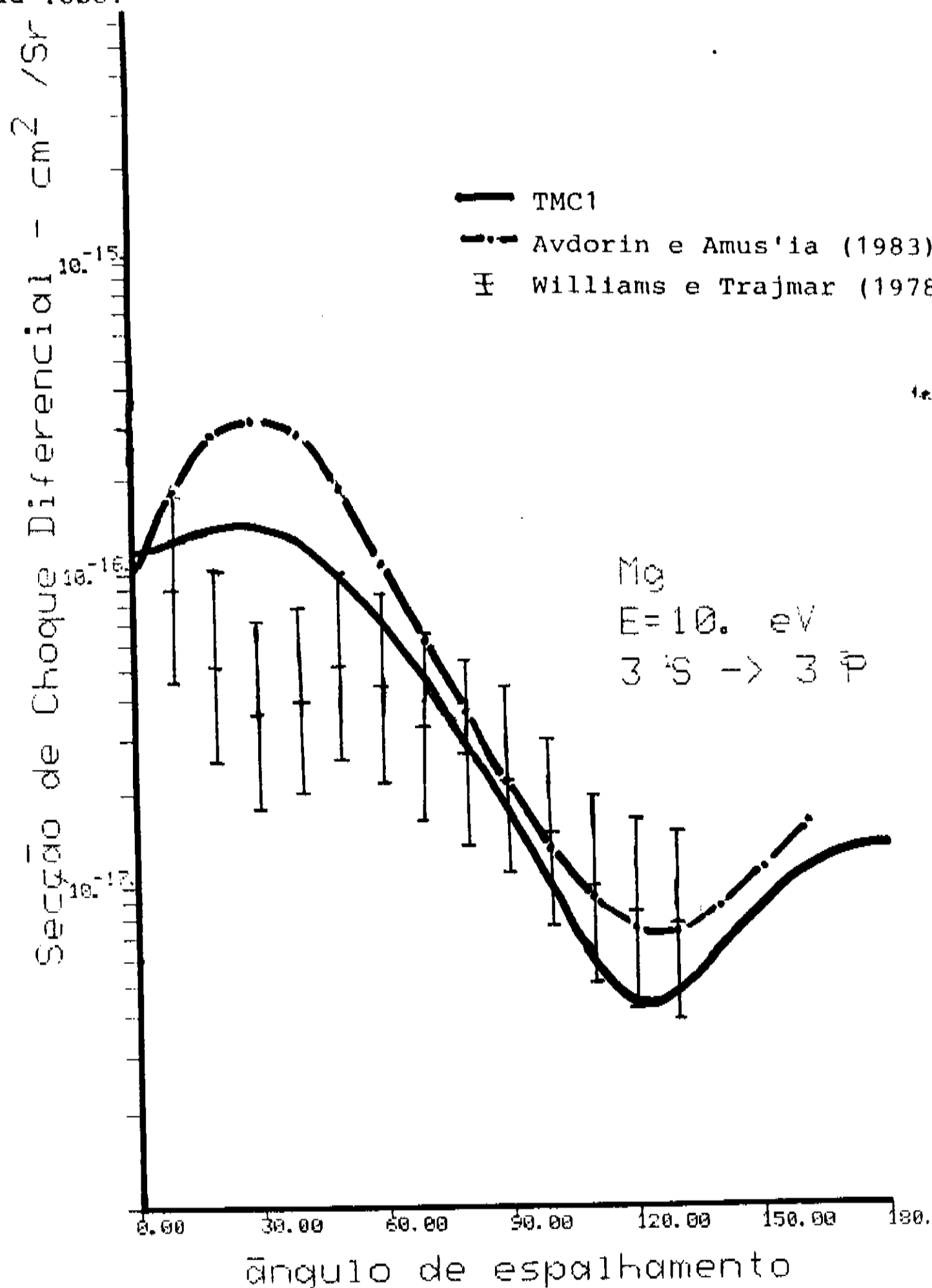


Fig. 3.7 SCD $E_i=10\text{eV}$, transição $3^1\text{S}-3^3\text{P}$. Nesta curva observamos que a perda da SCD é bem menor que para a transição opticamente permitida. Os dados experimentais de Williams e Trajmar. Embora observamos para esta energia uma boa concordância com os dados experimentais, a forma da curva de SCD não concorda em alguns pontos com o experimento, à não ser no fato de que o espalhamento para trás é menos frequente que o espalhamento para frente. Os dados teóricos são de Avdorin e Amus'ia (1983).

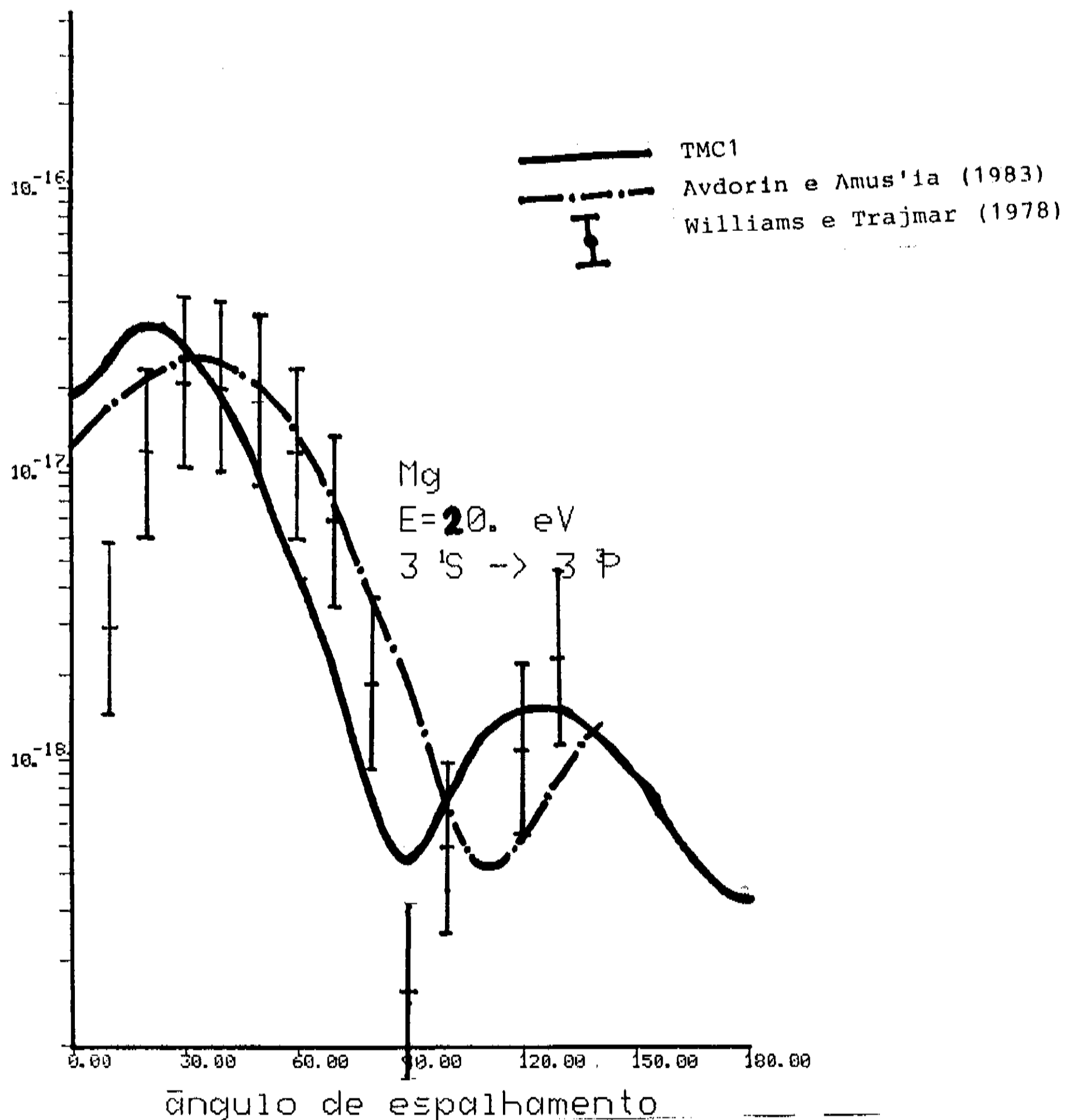


fig.3.8 SCD $E_i=20\text{eV}$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$. Nesta curva observamos alguma concordância entre nossos dados e o experimento de Williams e Trajmar (1978). Uma das diferenças entre o nosso cálculo e o de Avdorin e Amus'ia é enquanto consideramos o orbital eletrôn no campo do estado fundamental, Avdorin e Amus'ia consideraram o orbital do eletrôn espalhado no campo do estado excitado. A TMC1 mostra com precisão o ponto de mínimo à 90° obtido experimentalmente.

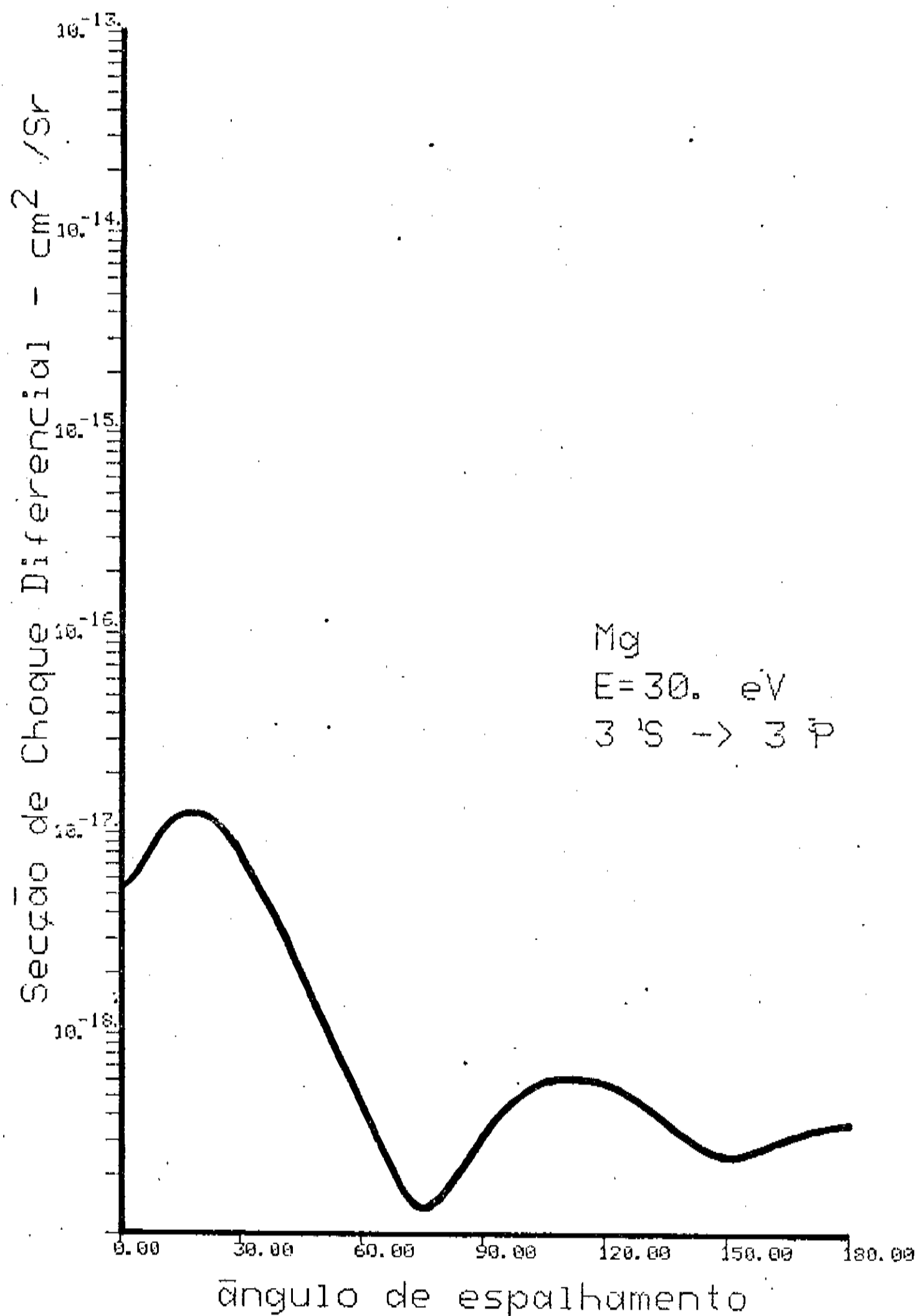


fig. 3.9 SCD para E=30 eV, transição 3¹S-3³P. Não há dados experimentais ou teóricos para esta energia. Observe que o espalhamento para frente é mais frequente que o espalhamento para traz.

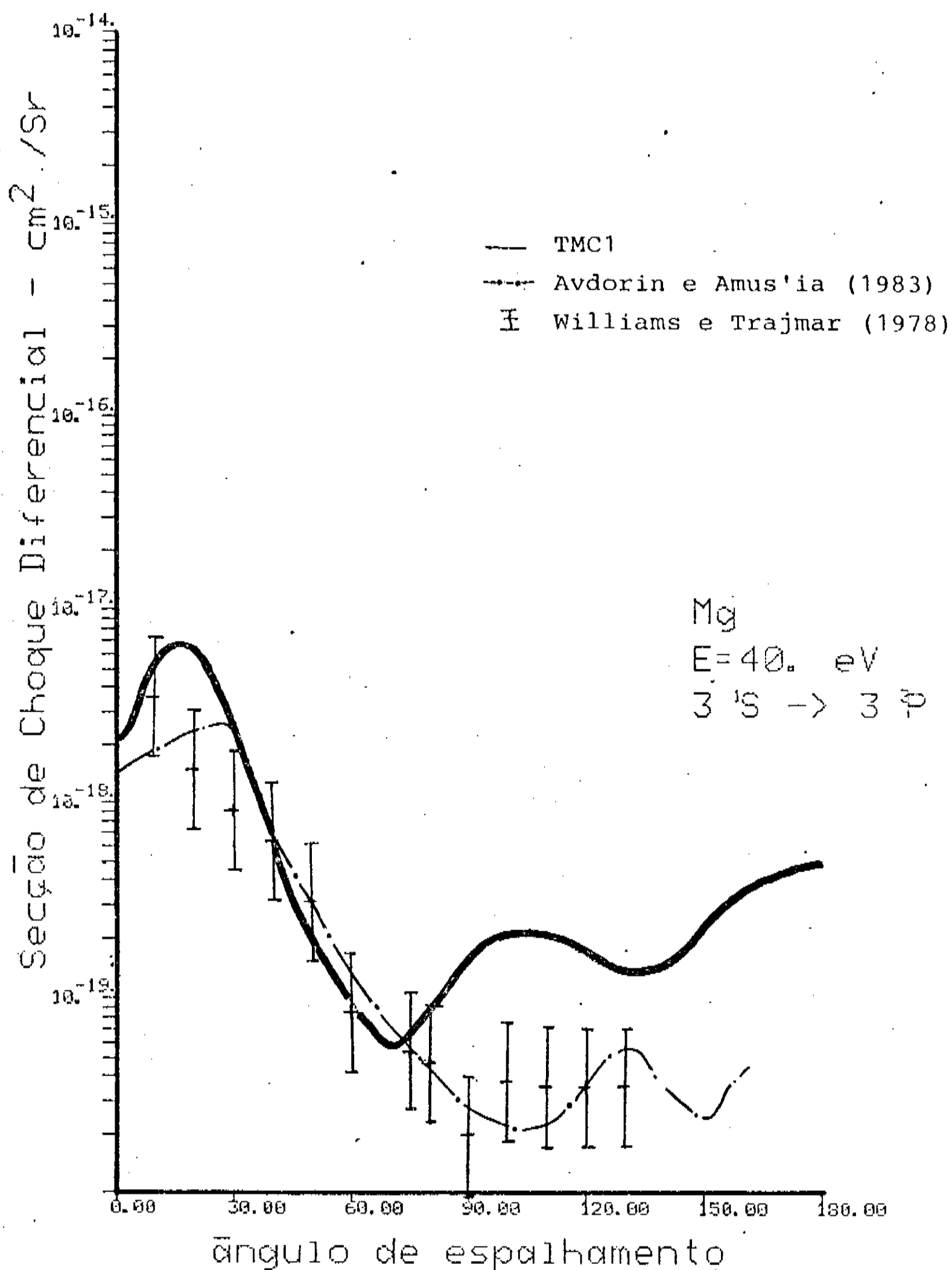


Fig 3.10 SCD para E=40eV, transição 3'S-3'P. Neste gráfico observamos como nossos resultados não reproduzem o comportamento da curva. O fato de que o resultado é melhor para baixas energias sugere que a consideração dos canais abertos deve melhorar nosso resultado nessa energia.

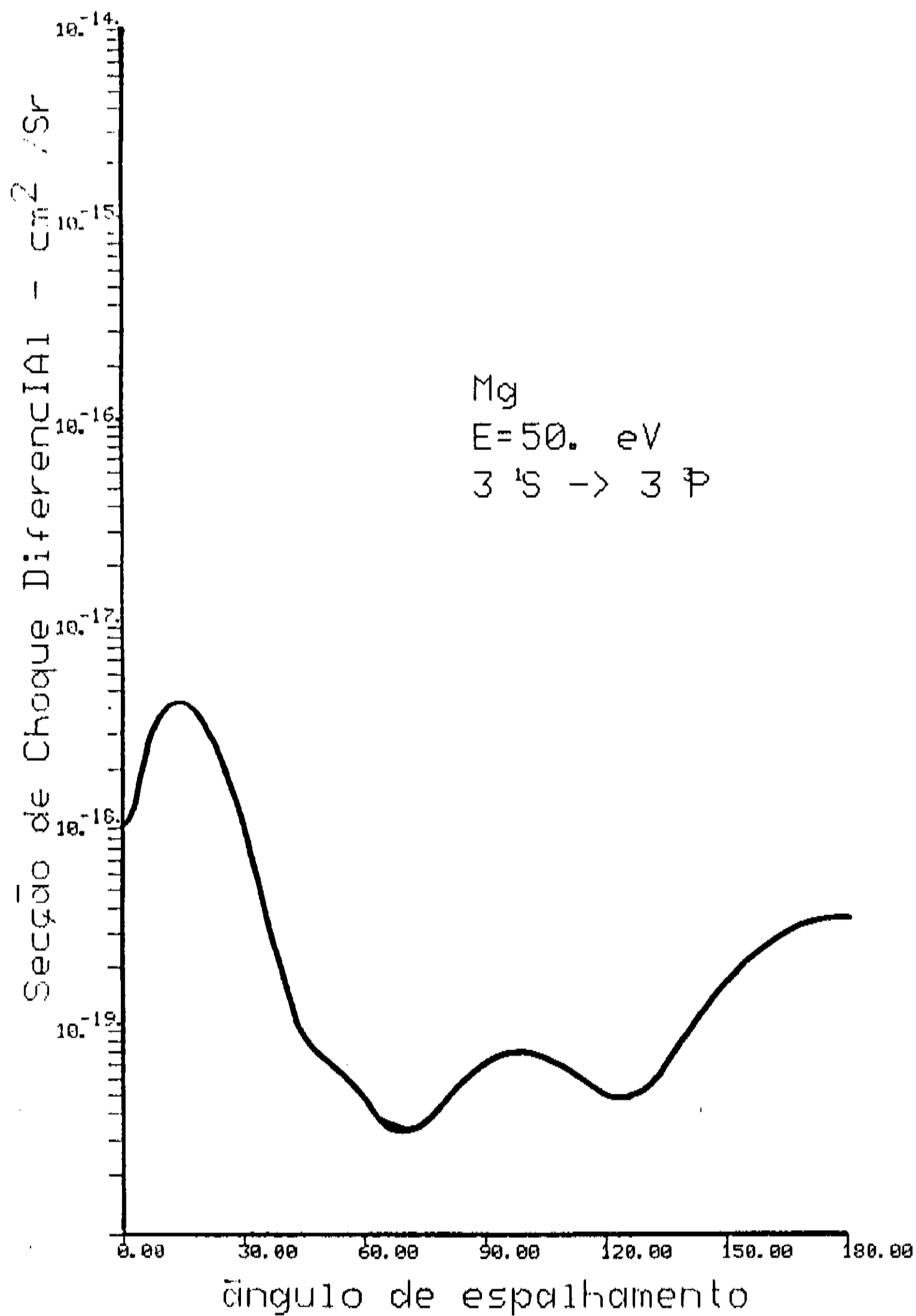


fig 3.11 SCD para $E_i=50$, transição $3^1S \rightarrow 3^3P$. Não há dados experimentais ou teóricos para comparar nossos resultados para essa energia.

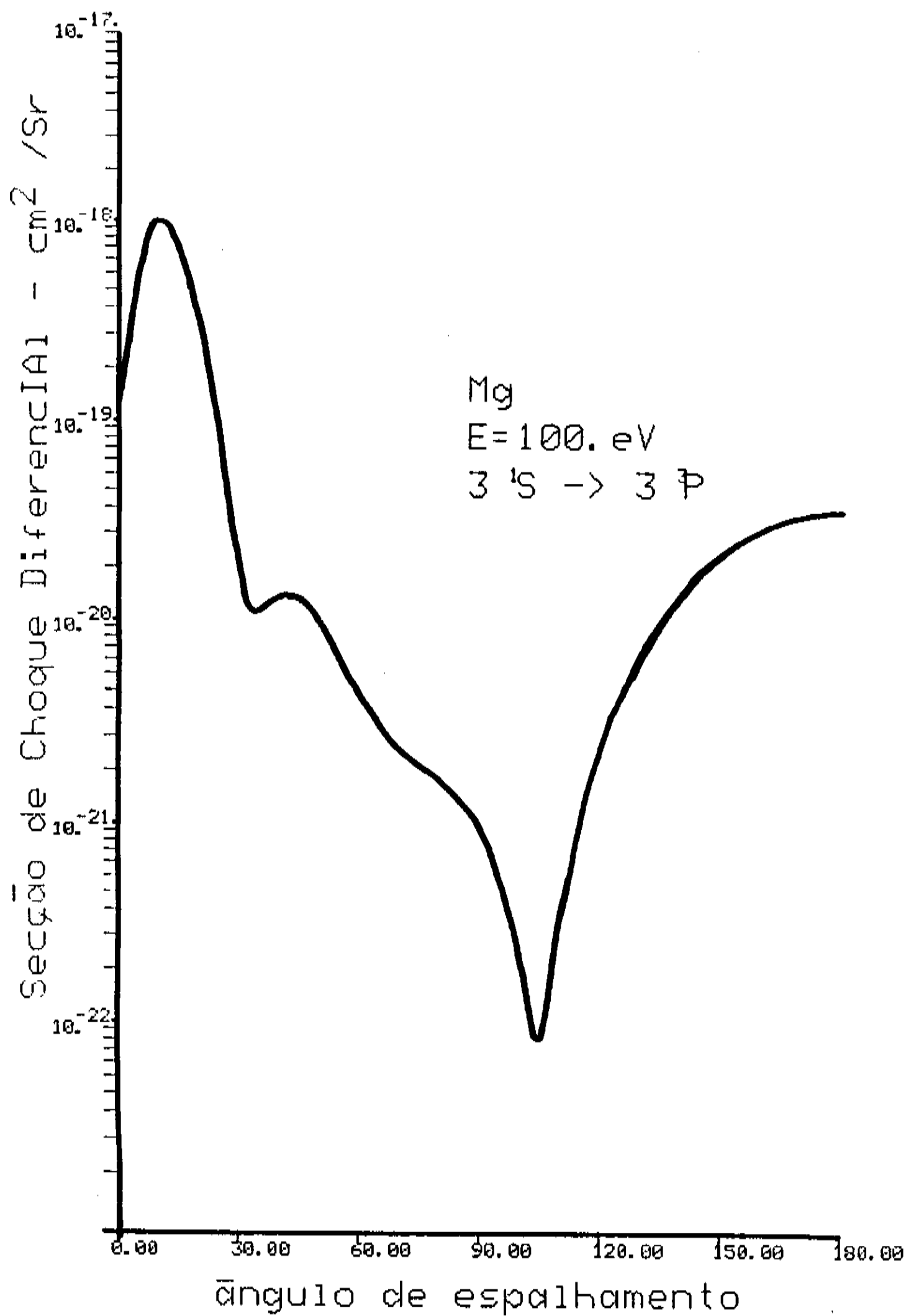


fig. 3.12 SCD para E=100eV, transição 3¹S→3³P. Não há dados experimentais ou teóricos para comparar com essa energia. Observe como a SCD diminui conforme a energia aumenta. Quanto mais rápido o eletrôn incidente menor a probabilidade de que ocorra espalhamento.

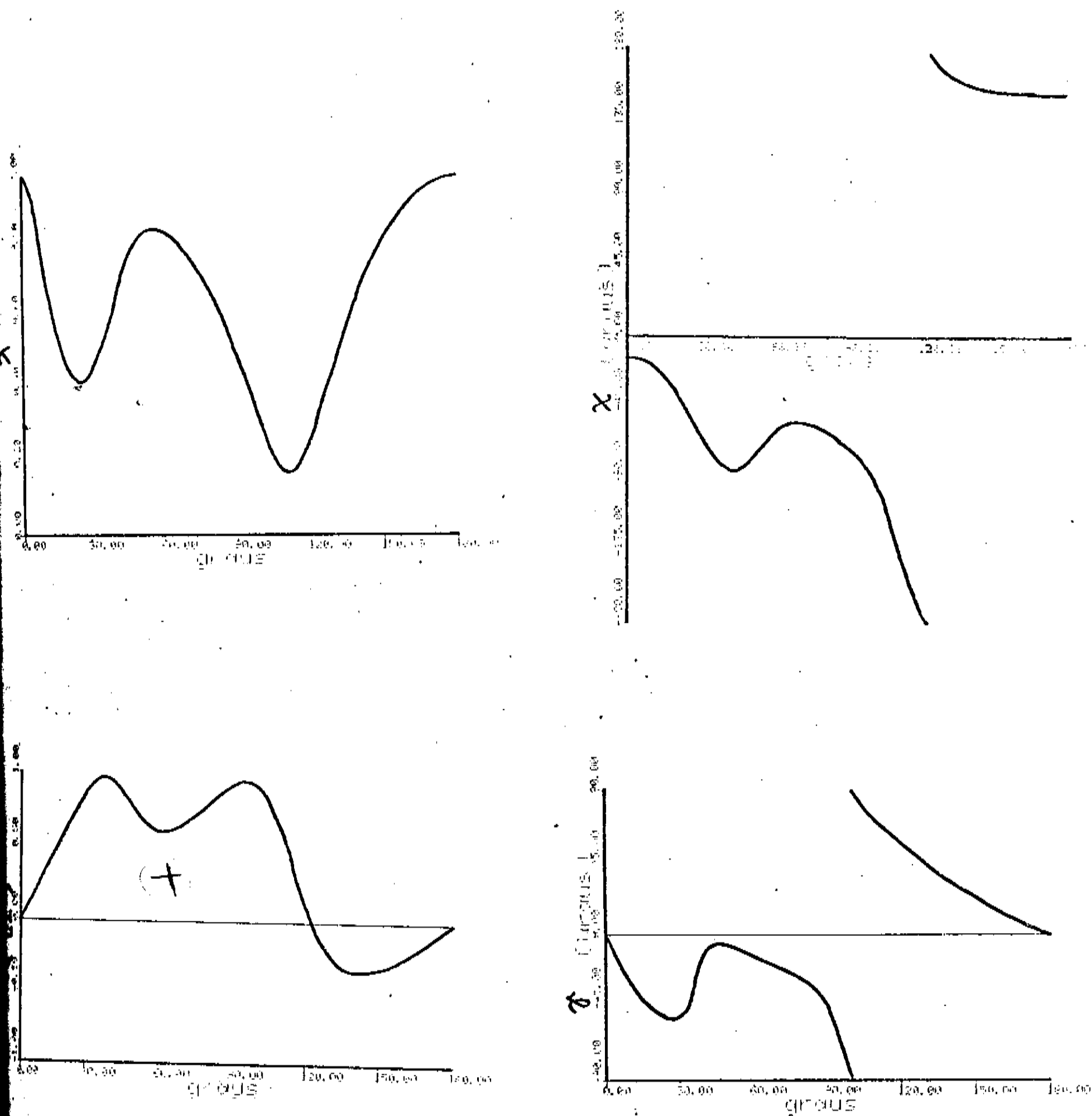


fig 3.13 Parâmetros da experiência de Correlação eletrôn-fóton, $E_i = 10\text{eV}$
 Em cima à esquerda o gráfico de λ e à direita o gráfico para χ . Em
 baixo à esquerda o gráfico de $\langle L_z \rangle$ e à direita gráfico para γ . Ob-
 serve que à 122° o momento angular transferido é zero.

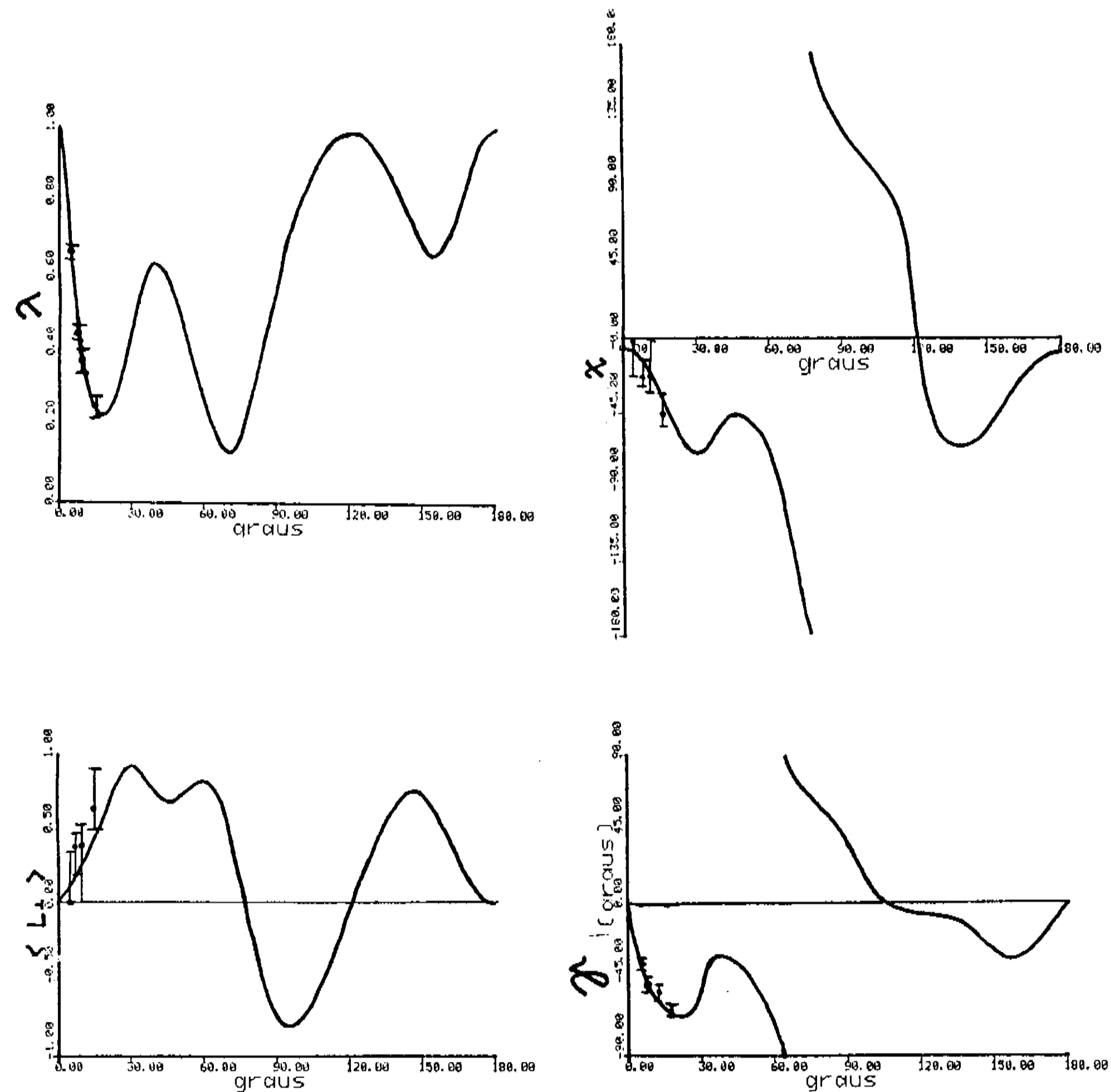


fig 3.14 Parâmetros da Experiência de Correlação eletrôn-fóton, $E1=20\text{eV}$
 O mesmo que na fig. 3.13. Observe que o momento angular orbital transferido é zero à 77.3° que corresponde à um mínimo na SCD, e o parâmetro de alinhamento χ possui um zero à 109.2° , que corresponde à θ^+ . Os dados experimentais são de Teubner (1986).

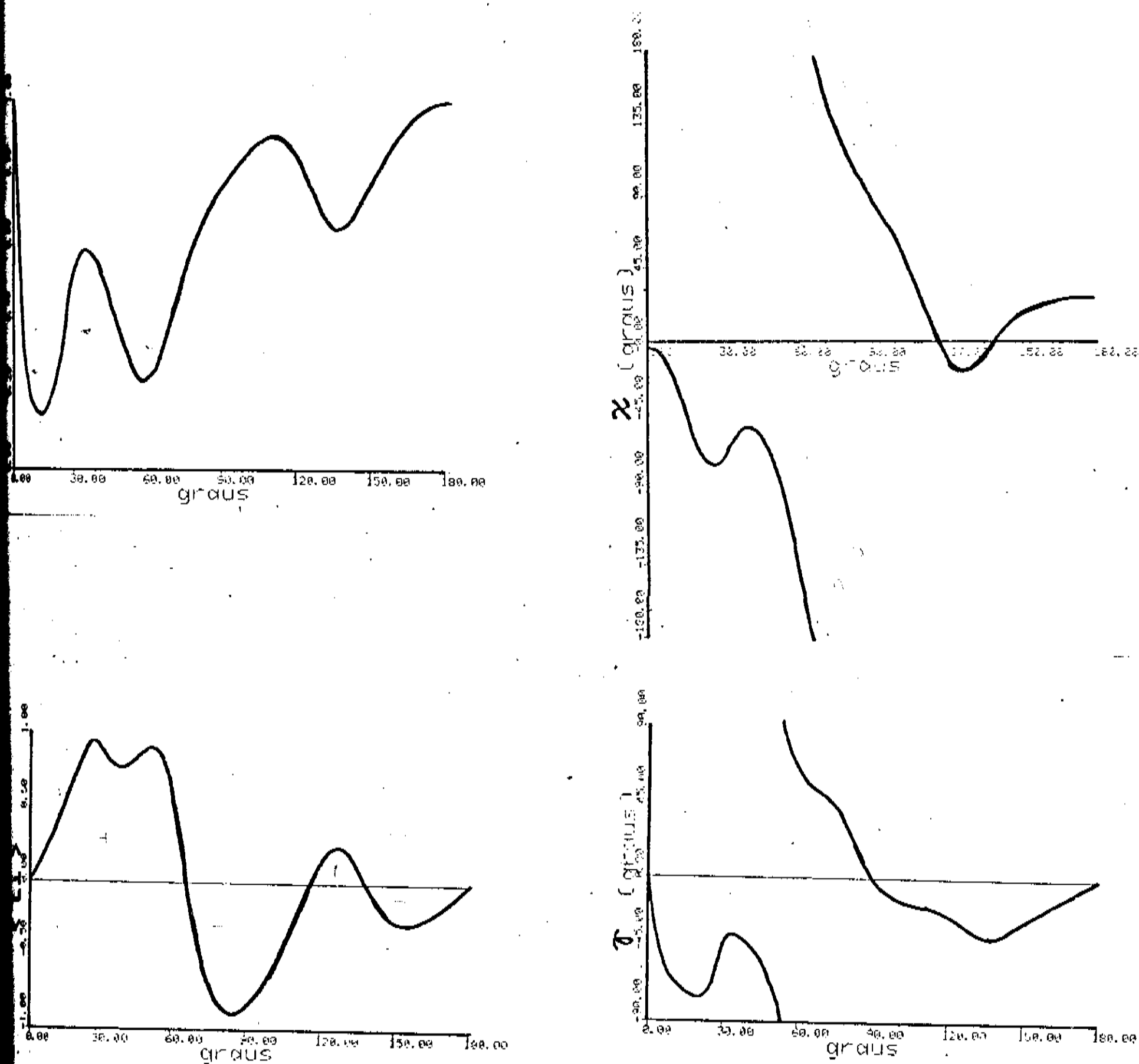


fig 3.15 Parâmetros da Experiência de Correlação eletrôn-fóton, $E_i=30\text{eV}$
 O mesmo que em 3.13. Note que o momento angular orbital transferido possui um zero à 66.5° (θ_1^*) e um máximo em 127° (θ_2^*). O parâmetro de alinhamento é zero para 89.7° que corresponde à θ^* (exatamente).

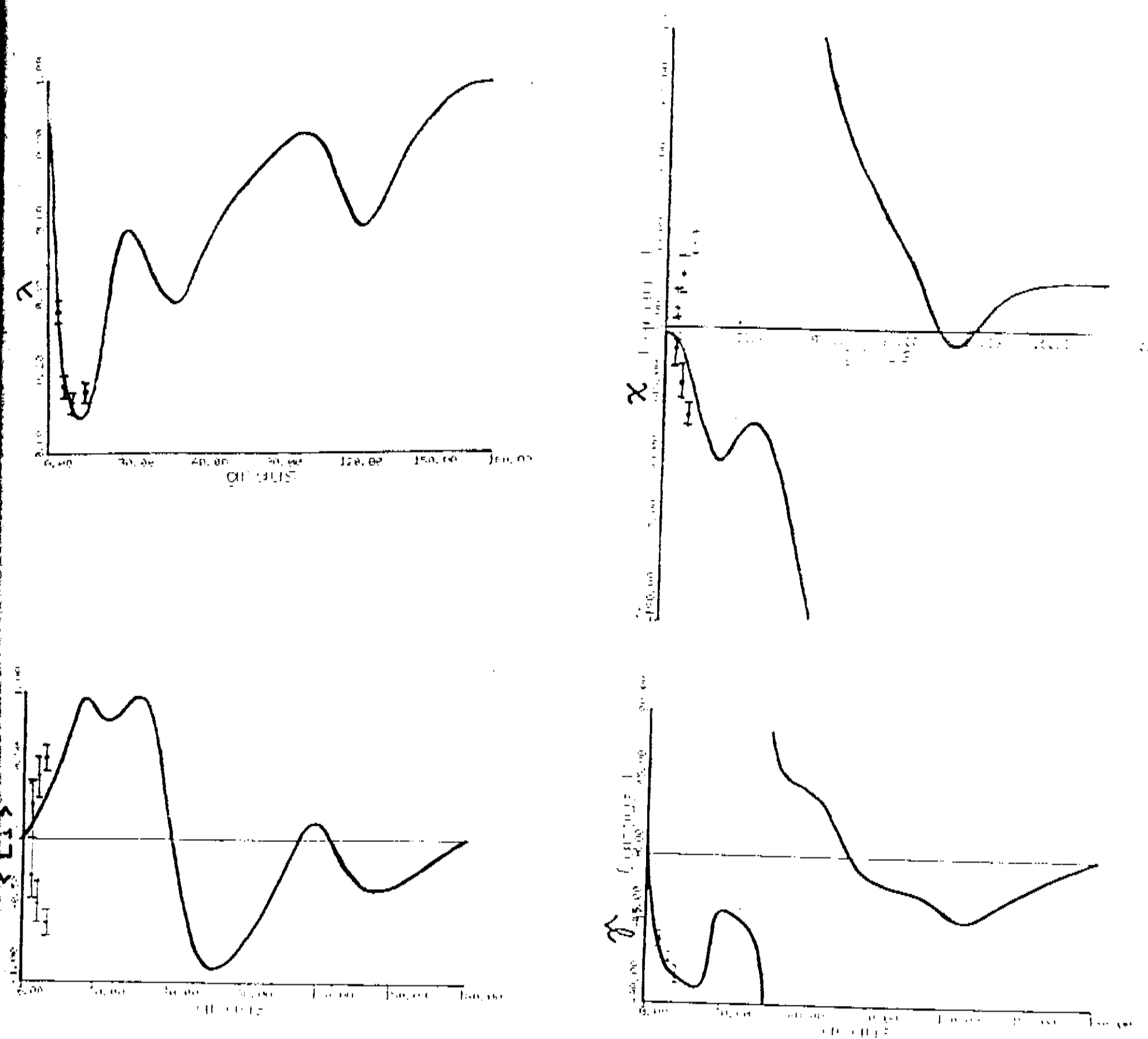


fig 3.16 Parâmetros da Experiência de Correlação elétron-fóton, $E_1=40\text{eV}$
 O mesmo que em 3.13. Observamos que o momento angular orbital l_{orb} possui
 um zero à 61.5° ($\theta_1^+ = 61.7^\circ$) e um máximo em 119.2° (θ_2^-). O parâmetro χ é
 zero à 82° (θ^+). Os dados experimentais são de Teubner (1986).

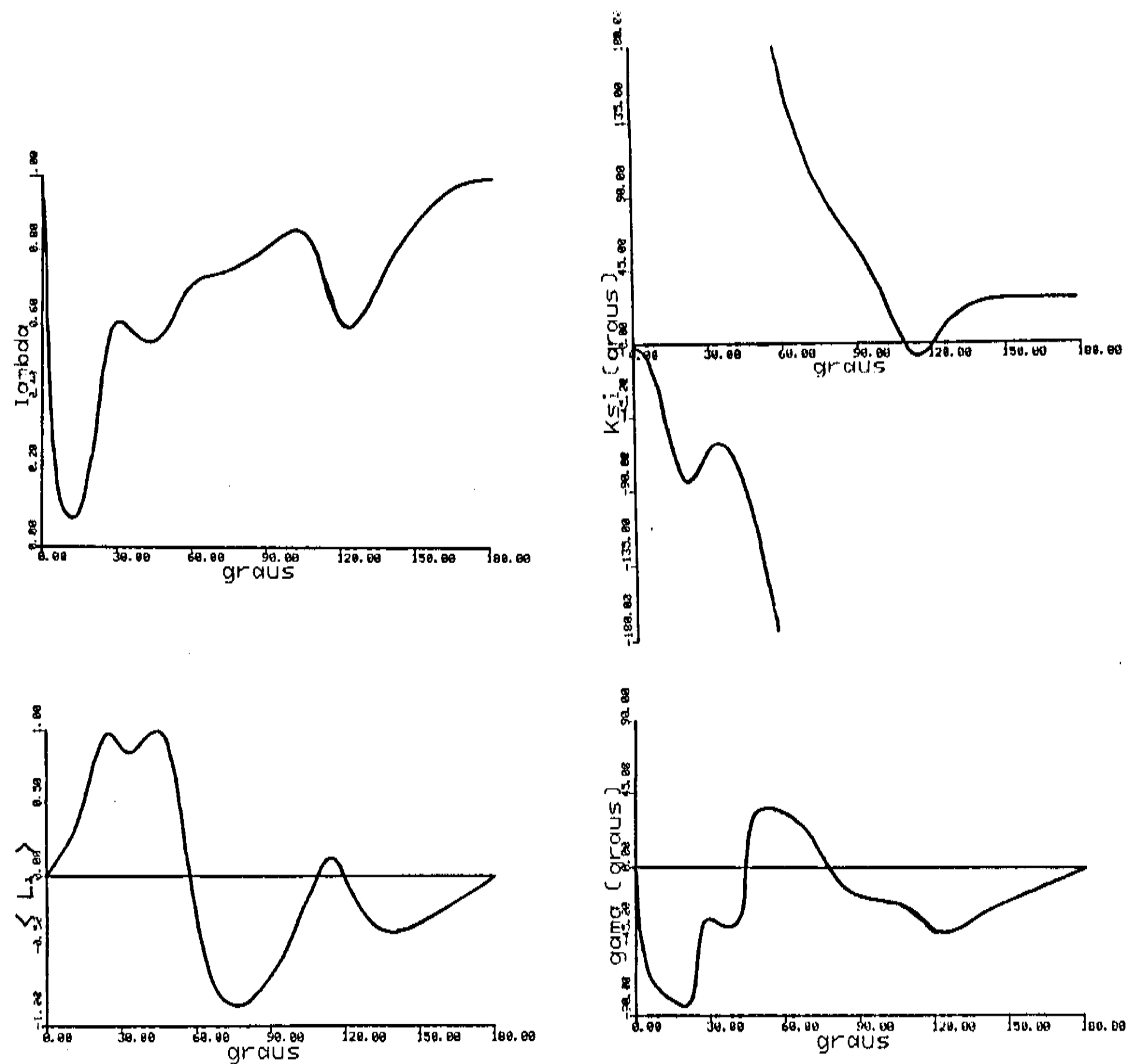


fig 3.17 Parâmetros da Experiência de Correlação eletrôn-fóton, $E_i = 50\text{eV}$
 O mesmo que em 3.13. Notamos que o momento angular orbital transferido
 é zero à 58.1° (θ_1^-) e que tem um máximo para 114.5° (θ_2^-), e que γ é zero
 à 77.3° (θ^+).

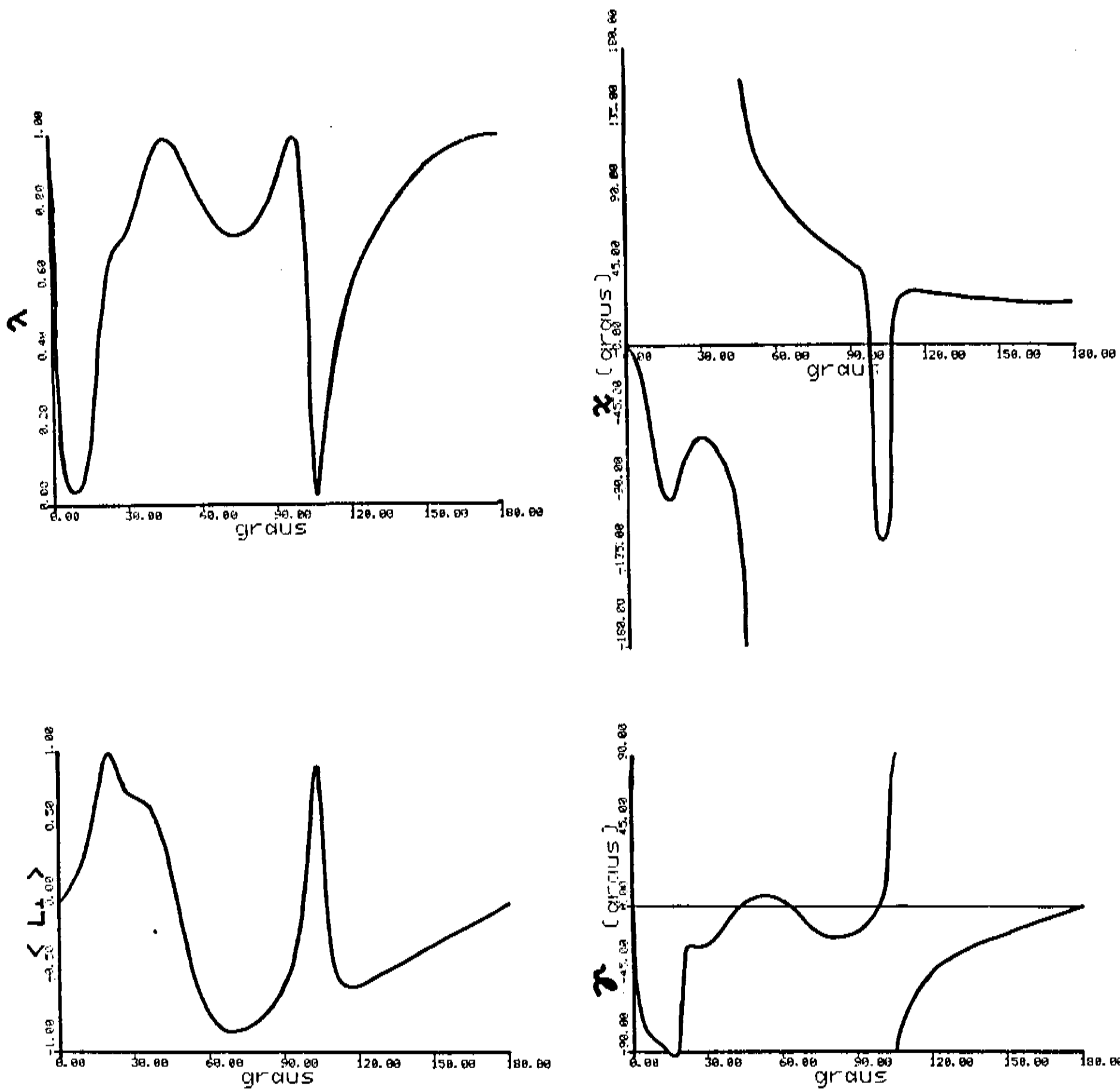


fig 3.17 Parâmetros da experiência de Correlação eletrôn-fóton, $E_i=100$ eV.O mesmo que em 3.13. Em concordância com a SCD observamos que o momento angular transferido possui um máximo em 102.9° ($\theta_2^- = 103.3^\circ$).

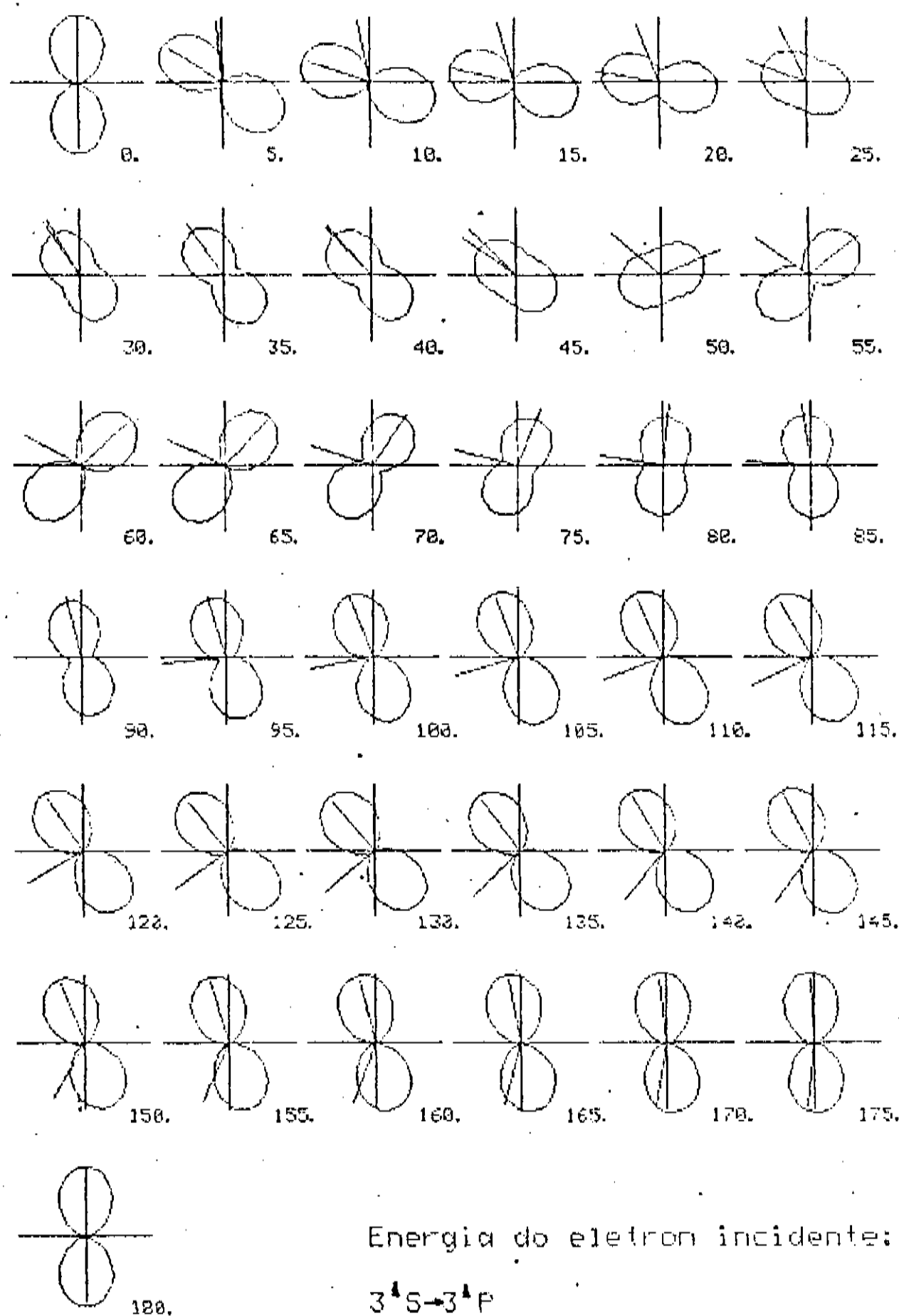


Fig 3.18. Gráfico para o formato dos orbitais excitados, para $E_i=40\text{eV}$ para transição $3^1S \rightarrow 3^1P$. Apresentamos o gráfico das funções $N(\theta, \theta_n, \phi=\pi)$ definidas em 1.87 para a densidade de probabilidade angular do orbital excitado de 5 em 5 graus do ângulo de espalhamento do eletrón do contínuo. Na figura, o número à direita é o ângulo de espalhamento, a linha que acompanha o máximo da função representa o ângulo de alinhamento e a linha à direita é para o ângulo de espalhamento.

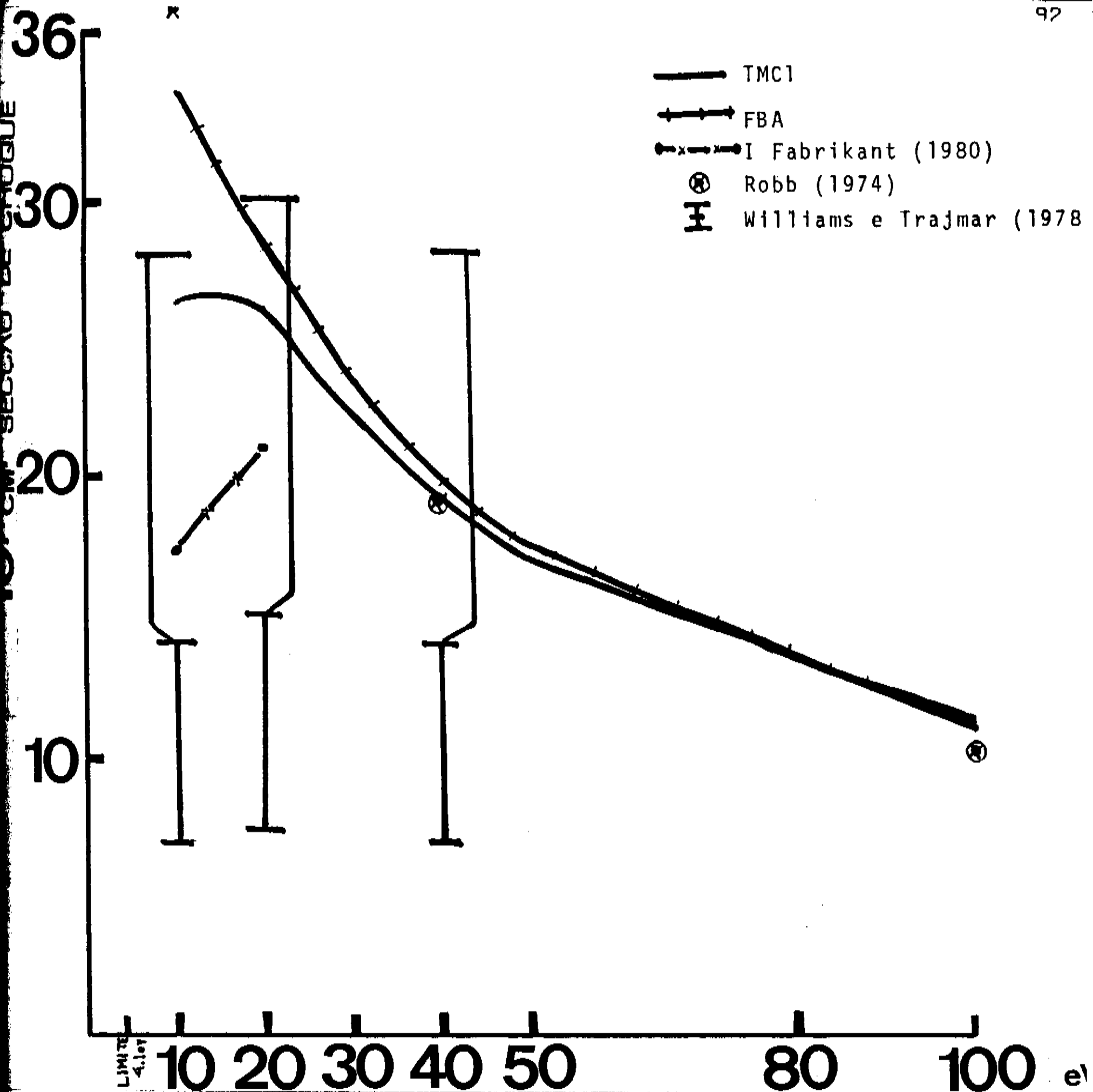


fig. 3.19 Gráfico para SCI, transição $3^4S \rightarrow 3^1P$. As curvas apresentadas são para TMC1, FBA, os resultados de Robb (1974) para aproximação de Born com interação de configuração e o cálculo em acoplamento forte (Fabrikant (1980)). Os dados experimentais são de Williams e Trajmar (1978). Observe que a SCI deve ser zero em 4.2 eV. Observamos um ponto de máximo ao redor de 20eV e depois as curvas vão diminuindo quando a energia cresce. As curvas produzidas em nosso cálculo se aproximam das em FBA para E_1 acima de 50 eV.

TABELA DE SECÇÕES DE CHOQUE INTEGRAIS

Energia	TMC1 (3 ¹ S-3 ¹ P)	TMC1 (3 ¹ S-3 ¹ P)	FBA (3 ¹ P)	CC (3 ¹ P)	Robb (3 ¹ P)	exp (3 ¹ P)
10 eV	26.38979	5.34050673	33.9410337	17.3388	36.9395	14
20 eV	26.03785	0.67813060	28.415463	21.3874	-----	15
30 eV	22.281117	0.18034082	23.3799474	-----	-----	--
40 eV	19.288850	0.07139474	19.9042324	-----	19.1959	14
50 eV	17.022825	0.03548352	17.3855418	-----	-----	--
100eV	10.897375	0.00427610	10.9855451	-----	10.2076	--

unidades em 10^{-16} cm²

CC = I Fabrikant (1980)

Robb = Robb (1974)

exp = Williams e Trajmar (1978)

SECCAO DE CHOQUE DIFERENCIAL PARA TRANSICAO $3s \rightarrow 3p$ (CM**2/s)

raus	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	0. 708E-14	0. 277E-13	0. 492E-13	0. 708E-13	0. 926E-13	0. 202E-12
10	0. 453E-14	0. 699E-14	0. 547E-14	0. 403E-14	0. 300E-14	0. 886E-15
20	0. 173E-14	0. 111E-14	0. 526E-15	0. 269E-15	0. 149E-15	0. 217E-16
30	0. 596E-15	0. 220E-15	0. 848E-16	0. 433E-16	0. 262E-16	0. 644E-17
40	0. 247E-15	0. 825E-16	0. 354E-16	0. 189E-16	0. 111E-16	0. 234E-17
50	0. 145E-15	0. 453E-16	0. 177E-16	0. 864E-17	0. 509E-17	0. 131E-17
60	0. 105E-15	0. 252E-16	0. 998E-17	0. 569E-17	0. 412E-17	0. 110E-17
70	0. 763E-16	0. 152E-16	0. 874E-17	0. 625E-17	0. 491E-17	0. 965E-18
80	0. 525E-16	0. 121E-16	0. 988E-17	0. 720E-17	0. 518E-17	0. 707E-18
90	0. 340E-16	0. 120E-16	0. 105E-16	0. 704E-17	0. 454E-17	0. 343E-18
100	0. 221E-16	0. 122E-16	0. 970E-17	0. 569E-17	0. 323E-17	0. 633E-19
110	0. 164E-16	0. 113E-16	0. 771E-17	0. 400E-17	0. 210E-17	0. 163E-18
120	0. 156E-16	0. 951E-17	0. 571E-17	0. 322E-17	0. 222E-17	0. 925E-18
130	0. 177E-16	0. 720E-17	0. 489E-17	0. 434E-17	0. 429E-17	0. 250E-17
140	0. 210E-16	0. 499E-17	0. 588E-17	0. 765E-17	0. 839E-17	0. 480E-17
150	0. 241E-16	0. 336E-17	0. 849E-17	0. 125E-16	0. 138E-16	0. 748E-17
160	0. 262E-16	0. 240E-17	0. 118E-16	0. 177E-16	0. 193E-16	0. 100E-16
170	0. 273E-16	0. 194E-17	0. 145E-16	0. 217E-16	0. 233E-16	0. 118E-16
180	0. 276E-16	0. 182E-17	0. 155E-16	0. 232E-16	0. 248E-16	0. 125E-16

SECCAO DE CHOQUE DIFERENCIAL PARA TRANSICAO $3s \rightarrow 3p$ (CM**2)

raus	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	0. 118E-15	0. 189E-16	0. 522E-17	0. 204E-17	0. 101E-17	0. 127E-18
10	0. 125E-15	0. 253E-16	0. 978E-17	0. 545E-17	0. 366E-17	0. 110E-17
20	0. 137E-15	0. 325E-16	0. 125E-16	0. 617E-17	0. 315E-17	0. 356E-18
30	0. 142E-15	0. 283E-16	0. 788E-17	0. 269E-17	0. 104E-17	0. 211E-19
40	0. 126E-15	0. 181E-16	0. 326E-17	0. 704E-18	0. 180E-18	0. 139E-19
50	0. 987E-16	0. 962E-17	0. 119E-17	0. 215E-18	0. 746E-19	0. 108E-19
60	0. 702E-16	0. 463E-17	0. 466E-18	0. 101E-18	0. 497E-19	0. 494E-20
70	0. 466E-16	0. 198E-17	0. 183E-18	0. 578E-19	0. 334E-19	0. 264E-20
80	0. 293E-16	0. 734E-18	0. 155E-18	0. 861E-19	0. 469E-19	0. 184E-20
90	0. 176E-16	0. 448E-18	0. 314E-18	0. 159E-18	0. 711E-19	0. 105E-20
100	0. 102E-16	0. 754E-18	0. 516E-18	0. 213E-18	0. 796E-19	0. 236E-21
110	0. 598E-17	0. 123E-17	0. 623E-18	0. 214E-18	0. 675E-19	0. 320E-21
120	0. 432E-17	0. 153E-17	0. 581E-18	0. 172E-18	0. 505E-19	0. 237E-20
130	0. 465E-17	0. 151E-17	0. 444E-18	0. 137E-18	0. 519E-19	0. 702E-20
140	0. 632E-17	0. 125E-17	0. 313E-18	0. 152E-18	0. 969E-19	0. 141E-19
150	0. 867E-17	0. 889E-18	0. 256E-18	0. 231E-18	0. 174E-18	0. 225E-19
160	0. 111E-16	0. 577E-18	0. 284E-18	0. 348E-18	0. 265E-18	0. 304E-19
170	0. 129E-16	0. 393E-18	0. 344E-18	0. 450E-18	0. 338E-18	0. 363E-19
180	0. 136E-16	0. 336E-18	0. 374E-18	0. 487E-18	0. 367E-18	0. 381E-19

PARAMETRO α

ANGULO	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	-0.31420	-0.28956	-0.35099	-0.43202	-0.51769	-0.97706
20	-0.60973	-0.84197	-1.09430	-1.30430	-1.44250	-1.45110
30	-1.07860	-1.19640	-1.21430	-1.18360	-1.13960	-0.93946
40	-1.42500	-0.92728	-0.89015	-1.04650	5.05080	4.97050
50	-1.35790	-0.80510	-1.23620	4.52790	4.13680	2.34680
60	-1.04330	-1.17070	3.94640	3.31260	2.89740	1.68860
70	-0.93426	4.07430	2.78450	2.31580	1.99370	1.35920
80	-1.01350	2.89580	2.06730	1.67040	1.44650	1.11180
90	5.08280	2.29940	1.55500	1.20110	1.03530	0.91773
100	4.74340	1.90750	1.07620	0.72446	0.54910	-1.96160
110	4.03500	1.53540	0.44504	0.12274	-0.04787	0.50588
120	3.24700	0.43819	-0.17932	-0.13894	-0.00695	0.57141
130	2.90150	-0.98937	-0.24699	0.14369	0.32315	0.53640
140	2.76850	-1.11900	0.06127	0.38497	0.45639	0.50331
150	2.71220	-0.93620	0.30930	0.47895	0.49533	0.47813
160	2.68640	-0.56251	0.42470	0.51068	0.50464	0.46087
170	2.67430	-0.24354	0.47020	0.52150	0.50556	0.45060
180	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

PARAMETRO λ

ANGULO	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000
10	0.74951	0.36963	0.19946	0.12345	0.08582	0.03977
20	0.47765	0.24081	0.19121	0.19483	0.22320	0.52002
30	0.44493	0.45788	0.52089	0.57542	0.60639	0.74467
40	0.63435	0.64027	0.54282	0.52080	0.55871	0.92972
50	0.82194	0.50668	0.34156	0.41057	0.59169	0.97437
60	0.84937	0.27918	0.23898	0.48343	0.70120	0.83323
70	0.78360	0.14014	0.41488	0.63095	0.73310	0.74527
80	0.66907	0.28576	0.62853	0.71963	0.75740	0.75586
90	0.50499	0.57566	0.76702	0.78974	0.80488	0.86141
100	0.30379	0.80363	0.86031	0.84845	0.85284	0.94651
110	0.17703	0.94009	0.90493	0.84405	0.79710	0.22212
120	0.26307	0.99227	0.85238	0.69482	0.60767	0.57826
130	0.47548	0.95521	0.70252	0.61530	0.64413	0.73487
140	0.67153	0.83349	0.66460	0.72102	0.77036	0.83617
150	0.81595	0.69451	0.77686	0.84335	0.87347	0.90900
160	0.91641	0.69444	0.89800	0.93160	0.94458	0.95968
170	0.97849	0.87785	0.97460	0.98308	0.98626	0.98993
180	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000	1.00000

PARAMETRO $\langle L \rangle$

ANGULO	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	0.26783	0.27566	0.27478	0.27547	0.27723	0.32394
20	0.57203	0.63791	0.69888	0.76418	0.82594	0.99205
30	0.87592	0.92741	0.93632	0.91539	0.88768	0.70399
40	0.95300	0.76787	0.77431	0.86495	0.93670	0.49431
50	0.74784	0.72083	0.89585	0.96718	0.82464	-0.22558
60	0.61803	0.82631	0.61469	0.17009	-0.22138	-0.74038
70	0.66227	0.59768	-0.34448	-0.70940	-0.80673	-0.85198
80	0.79867	-0.21982	-0.84971	-0.89391	-0.85070	-0.77024
90	0.93213	-0.73753	-0.84535	-0.75992	-0.68165	-0.54884
100	0.91935	-0.74989	-0.61024	-0.47529	-0.36980	0.41609
110	0.59484	-0.47436	-0.25254	-0.08884	0.03949	-0.40285
120	0.09267	-0.07434	0.12654	0.12755	0.00679	-0.53415
130	-0.23747	0.34572	0.22353	-0.13934	-0.30407	-0.45115
140	-0.34240	0.67031	-0.05782	-0.33685	-0.37072	-0.35704
150	-0.32266	0.74187	-0.25346	-0.33500	-0.31604	-0.26467
160	-0.24335	0.49133	-0.24941	-0.24677	-0.22125	-0.17496
170	-0.13071	0.15793	-0.14258	-0.12851	-0.11276	-0.08698
180	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

PARAMETRO $\uparrow$

ANGULO	10eV	20eV	30eV	40eV	50eV	100eV
0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
10	-29.40300	-52.86900	-64.34700	-70.78700	-74.77900	-83.31900
20	-46.56200	-66.15400	-74.85400	-80.56500	-84.55500	-35.72300
30	-51.59900	-51.50800	-41.58300	-33.99700	-31.23900	-23.22400
40	-13.75500	-32.01400	-41.11100	-42.62300	-35.16800	-4.31670
50	-7.04760	-44.44800	-67.74600	67.37400	35.54100	6.56790
60	-13.63100	-70.82200	65.72000	45.96400	32.81500	3.74520
70	-20.39900	75.06000	50.22400	34.09300	18.95600	-10.22900
80	-27.90300	58.02700	30.41000	5.74760	-5.83070	-18.32100
90	-41.21100	38.52600	-0.71473	-13.47000	-16.77600	-15.07600
100	-87.92400	11.68800	-12.27400	-18.81000	-20.28900	5.43250
110	71.73600	-0.54620	-16.58800	-23.15200	-26.75700	-63.69400
120	59.20800	-4.57700	-22.36300	-33.43400	-38.78200	-39.66500
130	46.44700	-7.00650	-32.72300	-38.26700	-36.19300	-29.12100
140	34.29200	-13.00000	-35.37300	-31.00000	-27.19700	-21.98200
150	24.05900	-27.26900	-27.54100	-21.60600	-19.03300	-15.98900
160	15.41900	-31.74100	-17.35800	-13.51700	-12.12600	-10.48600
170	7.57390	-20.03300	-8.23290	-6.51740	-5.91520	-5.19860
180	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Parâmetros de Stokes

	10 eV			20 eV		
	P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3
0	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
10	0.49502	-0.82416	-0.26783	-0.26074	-0.92522	-0.27566
20	-0.04471	-0.91898	-0.57203	-0.51837	-0.56953	-0.63791
30	-0.11015	-0.46972	-0.87592	-0.08424	-0.36443	-0.92741
40	0.26871	-0.13995	-0.95300	0.28054	-0.57591	-0.76787
50	0.64389	-0.16168	-0.74784	0.01336	-0.69298	-0.72083
60	0.69879	-0.36010	-0.61803	-0.44165	-0.34950	-0.82631
70	0.56719	-0.48955	-0.66229	-0.71972	0.41352	-0.55768
80	0.33819	-0.49775	-0.79867	-0.42847	0.87641	0.21982
90	0.00997	-0.36200	-0.93213	0.15132	0.65815	0.73753
100	-0.39241	-0.02849	-0.91935	0.60727	0.26248	0.74989
110	-0.64593	0.47847	-0.59481	0.88017	-0.01678	0.47436
120	-0.47383	0.87573	-0.09267	0.98453	-0.15865	0.07434
130	-0.04905	0.97016	0.23747	0.91041	-0.22721	-0.34572
140	0.34305	0.87469	0.34240	0.66697	-0.32531	-0.67031
150	0.63190	0.70469	0.32266	0.38903	-0.54615	-0.74187
160	0.83281	0.49720	0.24335	0.38888	-0.77934	-0.49133
170	0.95697	0.25907	0.13071	0.75571	-0.63558	-0.15793
180	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
	30 eV			40 eV		
	P_1	P_2	P_3	P_1	P_2	P_3
0	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
10	-0.60109	-0.75046	-0.27478	-0.75309	-0.59747	-0.27547
20	-0.61758	-0.36078	-0.69883	-0.61033	-0.20862	-0.76418
30	0.04179	-0.34865	-0.93632	0.15084	-0.37325	-0.91539
40	0.08563	-0.62699	-0.77431	0.04160	-0.50013	-0.86495
50	-0.31689	-0.31150	-0.89585	-0.17887	0.18044	-0.96718
60	-0.52204	0.59130	-0.61469	-0.03314	0.98487	-0.17009
70	-0.17025	0.92323	0.34443	0.26190	0.65433	0.70940
80	0.25706	0.46035	0.84971	0.43925	0.08933	0.89391
90	0.53405	-0.01333	0.84535	0.57948	-0.29450	0.75992
100	0.72061	-0.32914	0.61024	0.69690	-0.53706	0.47529
110	0.80986	-0.52948	0.25251	0.68809	-0.72017	0.08884
120	0.70476	-0.69807	-0.12654	0.38965	-0.91209	-0.12755
130	0.40504	-0.88655	-0.22353	0.23061	-0.96302	0.13934
140	0.32919	-0.94249	0.05782	0.44204	-0.83134	0.33685
150	0.55372	-0.79319	0.25346	0.68671	-0.64514	0.33500
160	0.79600	-0.55152	0.24941	0.86319	-0.44046	0.24677
170	0.94919	-0.28055	0.14258	0.96615	-0.22367	0.12851
180	1.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000

3.2 Análise dos resultados.

1. A forma das curvas de SCD

Pico à zero grau.

As SCD calculadas em TMC1 para a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$, apresentam para pequenos ângulos o formato esperado para transições opticamente permitidas, isto é um pico pronunciado à $\theta = 0^\circ$. Nesta região, $\sigma(\theta)$ em FBA se aproxima da curva produzida em TMC1, já que a principal contribuição do espalhamento passa à ser a das ondas de parâmetro de impacto grande que são progressivamente mais próximas das funções de Bessel (ver 1.37), e a aproximação de ondas planas começa à valer. Observando a fórmula da matriz T em FBA (eq. J.13 e J.14 apêndice J) percebemos que a SCD é proporcional à potencia negativa de $|\vec{\Delta}|$, momento linear transferido, que apresenta seu menor valor no espalhamento para frente. Logo σ deve ter um máximo à $\theta = 0^\circ$. Além disso para E1 crescente, $|\vec{\Delta}|$ diminui e por isso quanto maior a energia maior o valor de σ em zero grau(FBA).

Forma da SCD.

As curvas de SCD apresentam comportamentos semelhantes para todas as energias calculadas. Para a transição opticamente permitida $3^1S \rightarrow 3^1P$ percebemos que :

a. Conforme a energia aumenta o valor da SCD em $\theta = 0^\circ$ aumenta, enquanto que o valor de σ para ângulos intermediários diminui.

b. As curvas apresentam três pontos de máximo, à 0° , θ^+ e 180° e dois pontos de mínimo à θ_1^- e θ_2^- , à exceção de $E_i=10, 20$ e 100eV , cujas relações encontradas entre θ_1^- , θ_2^- e θ^+ prevêm que estes não existem.

c. Observamos que a relação $\theta_2^-/\theta_1^-=1.9$ permanece aproximadamente constante para todas as energias onde observamos θ_1^- e θ_2^- .

d. Os valores de θ_1^- , θ^+ e θ_2^- diminuem sistematicamente à medida que a energia E_i cresce.

A tabela abaixo descreve estas relações:

E_i	10	20	30	40	50	100
$\sigma(0^\circ)/\sigma(\theta_2^-)$	450	15219*	10061	22000	47787	5.16E6
$\sigma(0^\circ) \cdot \frac{10^{16}\text{cm}^2}{\text{sr}}$	70.8	277	492	708	926	2020
θ_2^-/θ_1^-	--	--	1.884	1.919	1.970	--

tabela 3.2 Na primeira linha a relação entre a SCD à $\theta = 0^\circ$ e θ_2^- . Na segunda linha SCD para $\theta = 0^\circ$, que é crescente com a energia e na terceira a razão entre θ_2^- e θ_1^- que varia menos que 1% entre 30 e 50eV. O ponto θ_2^- foi substituído por $\theta = 180^\circ$ em *.

Para a transição proibida observamos que:

a. O valor da SCD é bem menor que para a transição opticamente permitida, decrescendo à medida que a energia E_i cresce.

b. Apresentam um ponto de mínimo à zero grau, passando por um ponto de máximo que diminui lentamente de 35' à $E_i=10\text{eV}$ para 9° em $E_i=100\text{eV}$ ficando cada vez mais pronunciado à medida que E_i cresce.

c. Observamos nos gráficos que o espalhamento para frente é mais intenso que o espalhamento para trás em todas as energias do elétron incidente.

2. Comparação com os dados experimentais.

Temos dados experimentais para $E_i=10,20$ e 40 eV para as transições $3^1S \rightarrow 3^1P$ e $3^1S \rightarrow 3^3P$. Williams e Trajmar (1978) publicaram as SCD e SCI para $10,20$ e 40 eV para as transições $3^1S \rightarrow 3^3P$. Brunger et al. (1985) e P.J.D.Teubner (1986) mediram as SCD para $10, 20$ e 40 eV para a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$.

As medidas experimentais de Williams e Trajmar estão corretas dentro de um fator de dois e os dados de Brunger et al. e Teubner dão uma margem ao redor de 5%, embora para ângulos maiores que 100° o desvio estimado pode chegar à 18% em $E_i=10\text{eV}$.

No entanto as medidas obtidas por Teubner e Brunger et al. estão dentro dos limites de erro estimado das medidas de Williams e Trajmar. Considerando que as medidas de Teubner e Brunger et al. são mais recentes, apresentam desvios estimados menores e estão dentro dos limites de erro de Williams e Trajmar, assumimos que as medidas de Teubner e Brunger et al. são mais precisas que as de Williams e Traj-

mar. É com os dados de Teubner e Brunger et al. que passamos à comparar nossos resultados.

A comparação dos dados experimentais disponíveis com os nossos cálculos mostra uma boa concordância geral para todas as energias para a transição $3^1S \rightarrow 3^1P$, e uma concordância razoável para $3^1S \rightarrow 3^3P$.

Em geral nossos cálculos para a transição opticamente permitida ficam dentro do erro experimental de Williams e Trajamar e próximas dos dados de Brunger e Teubner.

A estrutura das SCD obtidas por Teubner e Brunger et al. concorda de maneira excelente com o nosso cálculo para a transição opticamente permitida $3^1S \rightarrow 3^1P$.

Na tabela 3.3 abaixo apresentamos os ângulos Θ_1^- , Θ^+ e Θ_2^- calculados em TNC1 comparados com os dados experimentais, e com valores de ângulos de espalhamento para os quais $\langle L_{\perp} \rangle = 0$, $\gamma = 0^\circ$ e $\langle L_{\perp} \rangle$ é máximo. respectivamente (ver pag 101-103).

EI	$\langle L_{\perp} \rangle = 0$			$\gamma = 0$			máximo		
eV	graus	Θ_1^-	EXP*	graus	Θ^+	EXP*	$\sin \langle L_{\perp} \rangle$	Θ_2^-	EXP*
10	122.0	117.0	116.0	---	---	---	---	---	---
20	77.3	85.0	74.7	109.2	98.0	95.3	147.2	---	---
30	66.6	67.7	---	89.7	89.7	---	127.0	130.0	---
40	61.5	61.7	62.7	82.0	84.0	76.0	119.2	119.7	118.3
50	58.1	58.2	---	77.3	79.0	---	114.5	114.5	---
100	--	---	---	--	---	---	102.9	103.3	---

* Os dados experimentais foram interpolados por nós para obter o valor de Θ_1^- , Θ_2^- e Θ^+ .

Algumas regiões apresentam maior margem de desvio do dado experimental que outras. As maiores diferenças ocorrem para ângulos intermediários ao redor de θ_1 e θ_2 , na excitação $3^1S \rightarrow 3^1P$. No caso da transição $3^1S \rightarrow 3^3P$ os desvios estão na maioria dos ângulos medidos.

3. Análise dos resultados de SCD e SCI.

a. SCD Transição $3^1S \rightarrow 3^1P$.

Observamos que os dados experimentais para ângulos pequenos estão abaixo da curva obtida por nós usando TMC1, porém o desvio diminui à medida que a energia E_i aumenta.

Nesta região sabemos que ondas parciais de parâmetro de impacto grande são importantes no processo. Logo a inclusão de polarização em nosso cálculo, que é um potencial de longo alcance ($\beta^2/(\epsilon r^4)$), provavelmente melhore nosso resultado.

Note que os resultados teóricos de I. Fabrikant que inclui a polarização do alvo, estão mais próximos dos dados experimentais que os nossos para pequenos ângulos.

As discordâncias com os dados experimentais na região de ângulos intermediários estão relacionadas à interações de curto alcance e ao termo de troca. Assim, o efeito de correlação dos elétrons do alvo (Multiconfiguração), de distorção da função do alvo pela presença do elétron do contínuo, e da função de onda do elétron do contínuo pela presença do alvo distorcido etc passa à ser mais importante no cálculo de T e das SCD. Além disso o número de canais abertos aumenta conforme a energia cresce.

Notamos que à medida que E_i aumenta o desvio para ângulos intermediários aumenta. Ora, o efeito que deve se tornar mais importante à medida que a energia aumenta é o número de canais não considerados e abertos, gerando erros no cálculo.

Para melhorar a **SCD** na região de ângulos intermediários devemos introduzir efeitos de segunda ordem em nosso cálculo já que em **THC** o problema de acoplar vários canais é substituído pela determinação exata do potencial óptico Σ (elástico) e do potencial de transição (Gy. Csanak e H S Taylor 1973).

Os efeitos de segunda ordem são basicamente polarizações diretas e de troca.

Podemos especular ainda que a estrutura das **SCD** apresentada corretamente em nosso cálculo depende apenas dos efeitos levados em conta, ou seja da estrutura do átomo de Mg .

b. **SCD** para transição $3^1S \rightarrow 3^3P$.

Embora uma aproximação razoável se apresente nos gráficos para **SCD** $3^1S \rightarrow 3^3P$, a estrutura das curvas obtidas concorda com o experimento.

Observamos que experimentalmente o espalhamento para trás é menos frequente que o espalhamento para frente e que a **THC1** prevê este fato.

No espalhamento da transição 3^1S-3^3P as interações de curto alcance dominam o processo (lembrando que neste caso temos a dependência da matriz T ^{somente} com o termo de troca).

Provavelmente efeitos de segunda ordem são mais importantes aqui para uma correta determinação das SCD, porém uma correta descrição do alvo deve melhorar o resultado.

c. SCI para transição 3^1S-3^1P .

O gráfico 3.19 apresenta as curvas de SCI para energias entre 0 e 100eV (E_1).

A energia de corte corresponde à energia de excitação do nível 3^1P .

Observamos que as curvas apresentam um máximo ao redor de 20 eV, aproximando-se da curva em FBA conforme a energia cresce.

A medida que a energia cresce podemos interpretar que a SCI diminui porque a interação do elétron do contínuo e o átomo fica mais fraca, já que as ondas com maior parâmetro de impacto começam a se

tornar importantes no processo.

A predominância do espalhamento para frente neste processo, a diminuição da SCD para ângulos intermediários na transição $3^1S \rightarrow 3^1P$, onde as interações de curto alcance são mais importantes reforçam essa afirmativa.

Além disso a curva em **FBA** que não leva em consideração a distorção das ondas do contínuo se aproxima da curva em **TMC1**.

Conforme apontou Fabrikant (1980) na região de máximo da SCI, o efeito da interação de configurações deve ser importante. Assim a SCI deve baixar, como já vimos, se considerarmos o efeito de correlação eletrônica através da interação de configurações melhorando nosso resultado.

d. Parâmetros da Experiência de Correlação eletron-fóton.

Parâmetros λ e χ .

O parâmetro χ calculado por nós apresenta um comportamento semelhante a todas as medidas, que garante que γ e $\langle L_1 \rangle$ tenham um zero em θ^* e θ_1 . Conforme os gráficos χ começa negativo e decresce ^{o mais} pelo menos ^{de} no intervalo de 0° à 180° . Este parâmetro possui significado físico: como χ prevê $\langle L_1 \rangle$ seu desvio de zero dá o quanto que está orientado o estado excitado produzido.

O parâmetro λ mede razão entre a SCD para excitação do sub-nível $\sigma^{ML=0}$ e a SCD total.

O que observamos é que para pequenos ângulos a excitação do subnível $\sigma^{ML=0}$ dá lugar rapidamente à excitação dos subníveis $\sigma^{ML=\pm 1}$. Para o espalhamento para trás a excitação do subnível $\sigma^{ML=0}$ domina o processo em todas as energias à exceção de $E_i=10\text{eV}$.

Os resultados de λ comparados com os dados experimentais mostram uma boa concordância com os dados de Teubner e Brunger et al. χ apresenta melhor concordância para a energia de 20eV. Para 40eV seu resultado (curva crescente) está qualitativamente correto.

Parâmetros $\langle L_1 \rangle$ e γ .

Conforme observamos para pequenos ângulos o valor de $\langle L_1 \rangle$ é positivo em todas as energias. Além disso em todas as energias observamos a variação no sinal de $\langle L_1 \rangle$, conforme cresce.

Observamos uma correlação entre Θ_1^- e o valor de $\langle L_1 \rangle$. Para energias entre 10 e 50 eV, onde Θ_1^- se apresenta, o valor do momento angular orbital transferido é nulo em algum ângulo ao redor de Θ_1^- , como podemos verificar na tabela 3.3. Para a energia de 20 eV não temos os pontos Θ_1^- , Θ_2^- e Θ^* bem definidos, conforme o gráfico na pag. 74.

Outra correlação é obtida para Θ_2^- e $\langle L_1 \rangle$.

Em algum ponto ao redor de Θ_2^- , $\langle L_1 \rangle$ atinge um ponto de máximo e a SCD atinge um segundo mínimo. Neste caso quando a produção do subnível $ML=1$ na representação natural atinge um máximo, obtemos um

mínimo da SCD, no espalhamento para traz.

O parâmetro γ corresponde ao alinhamento do orbital excitado do Mg.

Observamos que ao redor do ângulo Θ^* , o parâmetro γ é zero. Assim para energias entre 20 e 50 eV, quando a SCD atinge um máximo o orbital P produzido está alinhado com o eixo $\hat{z}$. Esse comportamento se repete para todos os pontos de máximo que ocorrem na curva de SCD, para 0° e 180° e em todas as energias calculadas com melhor ou pior precisão.

A figura 3.18 reproduz os formatos da densidade de probabilidade angular do orbital P produzido, para diferentes ângulos de espalhamento com $E_i=40\text{eV}$.

Os resultados experimentais são para ângulos menores que 15° . Como já colocamos nesta região a principal contribuição ao espalhamento vem de ondas de parâmetro de impacto grande, e portanto a aproximação FBA começa a valer. No entanto a aproximação FBA prevê que $\langle L_z \rangle = 0$ e que $-\gamma$ deve estar na direção do momento linear transferido $\vec{\Delta}$.

O ângulo de alinhamento γ calculado na TMC1 concorda com o experimento, e o momento angular orbital transferido $\langle L_z \rangle$ mostra boa concordância com os dados de Teubner e Brunger et al. para ambas energias (20 e 40 eV).

Observamos uma concordância qualitativa geral entre as curvas experimentais e teóricas produzidas por nós.

CONCLUSÃO

A TMC1 foi aplicada ao cálculo da SCD para excitação do estado 3^1P do Mg obtendo bons resultados, tanto quantitativamente como na forma obtida para as SCD. Na excitação $3^1S \rightarrow 3^3P$, observamos uma boa concordância quantitativa entre a TMC1 e o experimento, embora a forma da curva produzida não concorde em parte com os dados experimentais. Obtivemos também uma precisão razoável para os parâmetros da experiência de correlação elétron-fóton. As SCI ficaram dentro do desvio experimental previsto.

Para melhorar nossos resultados a inclusão de Multiconfiguração e a inclusão dos efeitos de segunda ordem no cálculo devem melhorar bastante nossos resultados em ambas as transições.

APÊNDICE A. Cálculo da Matriz Densidade de Transição na Aproximação Hartree-Fock

Nosso objetivo neste apêndice é calcular a matriz X_n independente do tempo

$$X_n(x_1, x_2) = \langle \Psi_n^* | \psi^\dagger(x_1) \psi(x_2) | \Psi_0 \rangle \quad A.1$$

na aproximação Hartree-Fock dada por:

$$X_n^{HF}(x_1, x_2) = \langle \Psi_n^{HF} | \psi^\dagger(x_1) \psi(x_2) | \Psi_0^{HF} \rangle \quad A.2$$

onde HF indica que a função é determinantal na aproximação Hartree-Fock. Para calcular esse elemento de matriz escrevemos Ψ_n^{HF} conforme fizeram Altick e Glassgold (1964):

$$|\Psi_n^{HF}\rangle = e^{i\pi/2} \sum (-1)^{m_d - m_{s_d}} \times C(l_\alpha l_\beta L; -m_\alpha m_\beta M_L) C(1/2 \ 1/2 \ S; -m_{s_\alpha} m_{s_\beta} M_S) a_\beta^\dagger a_\alpha |\Psi_0^{HF}\rangle \quad A.3$$

onde C são coeficientes de Clebsh-Gordan, $a_\beta^\dagger$ é um operador de criação que cria um orbital de Hartree-Fock de números quânticos β , e a_α um operador que destrói um orbital α , ocupado do estado fundamental, e $l_\alpha, l_\beta, m_\alpha, m_\beta$ são os momentos angulares orbitais e projeções dos or-

bitais α e β . $m_{s\alpha}$ e $m_{s\beta}$ são as projeções de spin dos elétrons em α e β .

Feito isso substituímos A.3 em A.2 e obtemos a expressão:

$$X_n^{HF}(x_1, x_2) = i \sum (-1)^{m_\alpha + m_{s\alpha}} C(l_\alpha l_\beta L; -m_\alpha m_\beta M_L) C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) \langle \Psi_0^{HF} | a_\beta a_\alpha^\dagger \psi(x_1) \psi(x_2) | \Psi_0^{HF} \rangle \quad A.4$$

Neste ponto expandimos os operadores de campo $\psi(x)$ e $\psi^\dagger(x)$ na base de orbitais de partícula única Hartree-Fock f_i^{HF} sendo:

$$\psi(x) = \sum_i a_i f_i^{HF}(x) \quad A.5a$$

e

$$\psi^\dagger(x) = \sum_j a_j^\dagger f_j^{HF*}(x) \quad A.5b$$

onde a soma é sobre o conjunto completo de orbitais HF. Substituindo A.5a e A.5b em A.4 obtemos:

$$X_n^{HF}(x_1, x_2) = i \sum (-1)^{m_\alpha + m_{s\alpha}} C(l_\alpha l_\beta L; -m_\alpha m_\beta M_L) C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) \sum_{ij} \langle \Psi_0^{HF} | a_\beta a_\alpha^\dagger a_j^\dagger a_i | \Psi_0^{HF} \rangle f_j^{HF*}(x_1) f_i^{HF}(x_2) \quad A.6$$

Calculamos o elemento de matriz à direita de A.6 da seguinte forma:

$$\langle \Psi_0^{HF} | a_\beta a_\alpha^\dagger a_j^\dagger a_i | \Psi_0^{HF} \rangle =$$

$$\langle \Psi_0^{HF} | a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger | \Psi_0^{HF} \rangle$$

A.7

$$\langle \Psi_0^{HF} | \Psi_0^{HF} \rangle \quad A.8$$

ou seja, este valor só é diferente de zero de $\beta=j$ e $\alpha=i$. Logo:

$$\langle \Psi_0^{HF} | a_\beta a_\alpha^\dagger a_j^\dagger a_i | \Psi_0^{HF} \rangle = \delta_{\beta j} \delta_{\alpha i} \quad A.9$$

Assim a eq. A.6 fica:

$$\begin{aligned} X_n^{HF}(x_1, x_2) &= i \sum (-1)^{m_\alpha + m_{s\alpha}} C(l_\alpha l_\beta L; -m_\alpha m_\beta M_L) C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) \\ &\quad \times \sum_{ij} f_j^{HF*}(x_1) f_i^{HF}(x_2) \delta_{\beta j} \delta_{\alpha i} \\ &= i \sum (-1)^{m_\alpha + m_{s\alpha}} C(l_\alpha l_\beta L; -m_\alpha m_\beta M_L) C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) f_\beta^{HF*}(x_1) f_\alpha^{HF}(x_2) \end{aligned} \quad A.10$$

Os números quânticos α e β são determinados na equação A.3, onde um elétron do orbital α é excitado (n) para o orbital β .

No caso específico do Mg temos $\alpha = 3s$ e $\beta = 3p$, para as excitações 3^1P e 3^3P ou seja $L=1$ e $S=0$ ou 1 .

Assim $X_n^{HF}(x_1, x_2)$ para o alvo de Mg $3^1S \rightarrow 3^1,3P$ é dado por:

$$\begin{aligned} X_n^{HF}(x_1, x_2) &= i \sum (-1)^{m_\alpha + m_{s\alpha}} C(l_\alpha l_\beta L; -m_\alpha m_\beta M_L) C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) f_\beta^{HF*}(x_1) f_\alpha^{HF}(x_2) \\ &= i \sum (-1)^{m_{s\alpha}} C(0 1 1; 0 m_\beta m_\beta) C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) f_{3p}^{HF*}(x_1) f_{3s}^{HF}(x_2) \end{aligned} \quad A.11$$

2. Cálculo de X_n para o Magnésio:

Calculamos A.11 para os casos Singlet e Triplet. Antes de particularizarmos cada caso convém fazer algumas substituições.

Os orbitais HF podem ser separados em parte de Spin e parte espacial, ou seja

$$\int_{3s0 m_{s\alpha}}^{HF} (x) = \int_{3s0}^{HF} (\vec{r}) \chi_{m_{s\alpha}}^{1/2}(\sigma) \quad A.12a$$

$$\int_{3p m_{\beta} m_{s\beta}}^{HF} (x) = \int_{3p m_{\beta}}^{HF} (\vec{r}) \chi_{m_{s\beta}}^{1/2}(\sigma) \quad A.12b$$

e o coeficiente de Clebsh-Gordan à direita vale $C(011; 0 m_{\beta} m_{\beta}) = \delta_{m_{\beta} M_L}$, e assim, a eq. A.11 se simplifica:

$$\begin{aligned} X_n^{HF}(x_1 x_2) &= i \sum \int_{3p m_{\beta}}^{HF*} (\vec{r}_1) \int_{3s0}^{HF} (\vec{r}_2) (-1)^{m_{s\alpha}} C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) \chi_{m_{s\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{m_{s\beta}}^{1/2*}(\sigma_1) \\ &= \int_{3p m_{\beta}}^{HF*} (\vec{r}_1) \int_{3s0}^{HF} (\vec{r}_2) i \sum_{m_{s\alpha} m_{s\beta}} (-1)^{m_{s\alpha}} C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} m_{s\beta} M_S) \chi_{m_{s\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{m_{s\beta}}^{1/2*}(\sigma_1) \end{aligned} \quad A.13$$

A parte de spin é colocada explicitamente:

$$\begin{aligned} X_n^{HF}(x_1 x_2) &= \int_{3p m_{\beta}}^{HF*} (\vec{r}_1) \int_{3s0}^{HF} (\vec{r}_2) i \sum_{m_{s\alpha}} (-1)^{m_{s\alpha}} C(1/2 1/2 S; -m_{s\alpha} M_S + m_{s\alpha} M_S) \chi_{m_{s\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{m_{s\alpha}}^{1/2*}(\sigma_1) \\ &= \int_{3p m_{\beta}}^{HF*} (\vec{r}_1) \int_{3s0}^{HF} (\vec{r}_2) \mathcal{E}^{S M_S}(\sigma_1 \sigma_2) \end{aligned} \quad A.14$$

com

$$\mathcal{E}^{SMS}(\sigma_1, \sigma_2) = i \sum_{m_{S\alpha}} (-1)^{m_{S\alpha}} C(1/2, 1/2, S; -m_{S\alpha}, m_{S\alpha}, MS) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \quad A.15$$

Particularizamos $\mathcal{E}^{SMS}$ para cada caso: Singlet e Triplet.

Caso Singlet:

No caso Singlet temos $S=0$ e $MS=0$.

Assim $\mathcal{E}^{\infty}$ vale:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{\infty}(\sigma_1, \sigma_2) &= i \sum_{m_{S\alpha}} (-1)^{m_{S\alpha}} C(1/2, 1/2, S; -m_{S\alpha}, +m_{S\alpha}, 0) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \\ &= \frac{i}{\sqrt{2}} \left[\chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_2) + \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_2) \right] \quad A.16 \end{aligned}$$

que é a parte de spin neste caso.

Caso Triplet:

No caso Triplet temos $S=1$ e $MS=\pm 1$.

Assim para $MS=-1$ temos:

$$\mathcal{E}^{T-1} = i \sum_{m_{S\alpha}} (-1)^{m_{S\alpha}} C(1/2, 1/2, S; -m_{S\alpha}, -1+m_{S\alpha}, -1) \chi_{m_{S\alpha}-1}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2}(\sigma_2)$$

$$\mathcal{E}^{T-1} = - \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_2)$$

A.17

para $MS=0$ nós obtemos:

$$\begin{aligned}\tilde{E}^{10} &= i \sum_{m_{S\alpha}} (-1)^{m_{S\alpha}} C(1/2, 1/2, 1; -m_{S\alpha}, m_{S\alpha}, 0) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \\ &= i \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_2) - \chi_{+1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{+1/2}^{1/2}(\sigma_2) \right)\end{aligned}\quad A.18$$

e finalmente $MS=1$:

$$\begin{aligned}\tilde{E}^{11} &= i \sum_{m_{S\alpha}} (-1)^{m_{S\alpha}} C(1/2, 1/2, 1; -m_{S\alpha}, 1+m_{S\alpha}, 1) \chi_{m_{S\alpha}+1}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_{S\alpha}}^{1/2}(\sigma_2) \\ \tilde{E}^{11} &= i \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2)\end{aligned}\quad A.19$$

Com estes resultados podemos proceguir o cálculo da matriz T .

APÊNDICE B: Obtenção das Equações Hartree-Fock em Configuração Simples.

A obtenção das equações para $P_{nl}(r)$ é feita escrevendo-se a energia do estado em termos das integrais R^k de Slater, aplicando-se o princípio variacional em P_{nl} na fórmula da energia de forma que minimizemos a energia do sistema. Assim o primeiro passo na obtenção das equações para P_{nl} é escrever a energia do estado.

1. Estado Fundamental. Para o estado $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2 : 3^1S$ fundamental a energia é (Fischer 1977a):

$$\begin{aligned} E(3^1S) = & 2I(1s) + 2I(2s) + 2I(3s) + 6I(2p) \\ & + F^0(1s1s) + F^0(2s2s) + F^0(3s3s) + 15F^0(2p2p) - 6/5 F^2(2p2p) \\ & + 4F^0(2s1s) - 2G^0(2s1s) + 4F^0(3s1s) - 2G^0(3s1s) + 4F^0(3s2s) - 2G^0(3s2s) \\ & + 12F^0(2p1s) - 2G^1(2p1s) + 12F^0(2p2s) - 2G^1(2p2s) \\ & + 12F^0(2p3s) - 2G^1(2p3s) \end{aligned}$$

B.1

que é a própria energia média da configuração. Definimos aqui:

$$I(ne) = \int_0^\infty dr P_{ne}(r) \left[-\frac{d^2}{dr^2} - \frac{12}{r} + \frac{e(e+1)}{2r^2} \right] P_{ne}(r)$$

B.2

Quando variamos $P_{nl}(r)$ obtemos os resultados (Slater,

II, 1960):

$$1. \quad \delta R^k(nl, n'l'; n''e''', n''''e'''') \\ = \int_0^\infty P_{n''e'''} Y^k(n'l', n''e''', r) \delta P_{n''e'''}(r) dr \quad B.3$$

$$2. \quad \delta F^k(nl, n'l') = 2 \int_0^\infty P_{n'l'}(r) Y^k(n'l', n'l', r) \delta P_{n'l'}(r) dr \quad B.4$$

$$3. \quad \delta F^k(nl, nl) = 4 \int_0^\infty P_{nl}(r) Y^k(nl, nl, r) P_{nl}(r) dr \quad B.5$$

$$4. \quad \delta G^k(nl, n'l') = 2 \int_0^\infty P_{n'l'}(r) Y^k(nl, n'l', r) \delta P_{n'l'}(r) dr \quad B.6$$

$$5. \quad \delta I(nl) = 2 \int_0^\infty \left[\delta P_{nl}(r) \right] \left[-\frac{d^2}{2dr^2} - \frac{12}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] dr \quad B.7$$

Variamos $P_{ns}(r)$ $n=1, 2, 3$ em $E(3^1S)$ e obtemos:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n' \neq n} \frac{Y^0(n's, n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} - \frac{Y^0(n's, n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} - 6 \frac{Y^0(2p, 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right) - \epsilon_{n's} \right] P_{n's}(r) = \\ = -\frac{2}{r} \left[\sum_{n' \neq n} \frac{Y^0(n's, n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} P_{n's}(r) + \frac{Y^1(2p, n's | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} P_{2p}(r) \right] + \sum_{n' \neq n} \epsilon_{n's n's} P_{n's}(r) \quad B.8$$

fazendo variar $P_{2p}(r)$ obtemos:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n=1}^3 \frac{Y^0(n's, n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} - \frac{5Y^0(2p, 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} + \frac{2}{5} \frac{Y^2(2p, 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right) - \epsilon_{2p} - \frac{2}{r^2} \right] P_{2p}(r) = \\ = -\frac{2}{r} \left[\frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 \frac{Y^1(n's, 2p | r)}{\langle n's | n's \rangle} P_{n's}(r) \right] \quad B.9$$

2. Estado Excitado. Para obter as equações que descrevem os estados excitados escrevemos a energia do estado:

$$\begin{aligned}
 E(3^{2S+1}P) = & 2I(1s) + 2I(2s) + 6I(2p) + I(3s) + I(3p) \\
 & + F^0(1s1s) + F^0(2s2s) + 15F^0(2p2p) - \frac{6}{5}F^2(2p2p) \\
 & + 4F^0(1s2s) - 2G^0(1s2s) + 2F^0(1s3s) - \frac{5}{3}G^0(1s3s) + 2F^0(2s3s) - G^0(2s3p) \\
 & + 2F^0(1s3p) - \frac{1}{3}G^1(1s3p) + 2F^0(2s3p) - \frac{1}{3}G^1(2s3p) + 6F^0(2p3p) - G^0(2p3p) - \frac{2}{5}G^2(2p3p) \\
 & - 2G^1(1s2p) + 12F^0(1s2p) - 2G^1(2s2p) + 12F^0(2s2p) + F^0(3s3p) \\
 & + (-1)^S/3 G^1(3p3s) \quad \text{B.10}
 \end{aligned}$$

Na aproximação do caroço congelado o orbital 3p é calculado no campo dos orbitais do caroço ($1s^2 2s^2 2p^6$) $3s^1$, que foram calculados auto-consistentemente para o estado fundamental.

Desta forma vamos obter P_{3p} fazendo uma variação em B.10, usando B.3, B.4, B.5, B.6 e B.7, e colocando a condição de contorno entre 2p e 3p, $\langle 2p|3p \rangle = 0$, obtemos:

$$\begin{aligned}
 & \left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n=1}^2 \frac{Y^0(n\lambda n\lambda|r)}{\langle n\lambda|n\lambda \rangle} - 6 \frac{Y^0(2p2p|r)}{\langle 2p|2p \rangle} - \frac{Y^0(3s3s|r)}{\langle 3s|3s \rangle} \right) - \frac{2}{r^2} - \epsilon_{3p} \right] P_{3p}(r) = \\
 & = -\frac{2}{r} \left[\sum_{n=1}^2 \frac{Y^1(n\lambda 3p|r)}{\langle n\lambda|n\lambda \rangle} P_{n\lambda}(r) + \frac{Y^0(2p3p|r)}{\langle 2p|2p \rangle} P_{2p}(r) - \frac{2}{5} \frac{Y^2(2p3p|r)}{\langle 2p|2p \rangle} P_{2p}(r) \right. \\
 & \quad \left. + (-1)^S \frac{1}{3} \frac{Y^1(3p3s|r)}{\langle 3s|3s \rangle} P_{3s}(r) \right] + \epsilon_{2p3p} P_{2p}(r) \quad \text{B.11}
 \end{aligned}$$

onde ϵ_{2p3p} é o multiplicador de Lagrange.

Os multiplicadores de Lagrange que aparecem em B.8 são iguais à zero (ver apêndice E).

APÊNDICE C: Orbital do Contínuo na Aproximação Hartree-Fock.

O procedimento para se obter a equação de Hartree-Fock, para o orbital do contínuo é semelhante ao do apêndice B. Escrevemos inicialmente a fórmula para a energia do sistema.

No caso de um elétron no contínuo com energia $K^2/2$ e momento angular orbital l , na presença de um átomo de Mg no estado fundamental podemos escrever a energia em termos de integrais de Slater R^k .

Assim (Fischer 1977a, p.18):

$$\begin{aligned}
 E(k, l) = & 2 \sum_{n=1}^3 I(n\lambda) + 6I(2p) + I(ke) + \sum_{n=1}^3 F^0(n\lambda n\lambda) + 15F^0(2p2p) - \\
 & - \frac{6}{5} F^2(2p2p) + 4 \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq l}}^3 F^0(n\lambda n'\lambda) + 12 \sum_{n=1}^3 F^0(n\lambda 2p) + 2 \sum_{n=1}^3 F^0(n\lambda ke) \\
 & + 6F^0(2pke) - 2 \sum_{n=1}^3 G^1(n\lambda 2p) - 2 \sum_{\substack{n'=1 \\ n' \neq l}}^3 G^0(n\lambda n'\lambda) \\
 & - \frac{1}{2l+1} \sum_{n=1}^3 G^l(n\lambda ke) - 3 \sum_{j=l-1, 2}^{l+1} \frac{\max(l, j)}{(2j+1)(2l+1)} G^j(2pke)
 \end{aligned}$$

C.1

onde $\max(l, j)$ é o máximo de l e j .

O passo seguinte é aplicar o princípio variacional à eq. C.1 acima, para obter a mínima energia. Usando B.3, B.4, B.5, B.6 e B.7,

fazendo variar P_{kl} , obtemos:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \left(12 - 2 \sum_{n=1}^3 \frac{Y^0(n_0 n_0 | r)}{\langle n_0 | n_0 \rangle} - \frac{6 Y^0(z_p z_p | r)}{\langle n_0 | n_0 \rangle} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \epsilon_{ke} \right] P_{ke}(r) =$$

$$= -\frac{2}{r} \left[\sum_{j=1}^{e+1} \frac{3 \max(e_j)}{(2e+1)(2j+1)} Y^j(z_p k e | r) P_{zp}(r) + \frac{1}{2e+1} \sum_{n=1}^3 \frac{Y^e(n_0 k e | r) P_{n_0}(r)}{\langle n_0 | n_0 \rangle} \right] C.2$$

$$+ \delta_{e0} \sum_{n=1}^3 \epsilon_{n_0 k_0} P_{n_0}(r) + \delta_{e1} \epsilon_{z_p k_1} P_{z_p}(r).$$

Mostramos no apêndice E que $\epsilon_{n_0 k_0} = \epsilon_{z_p k_1} = 0$.

APENDICE D: As Equações Hartree-Fock em Multiconfiguração.

O cálculo Multiconfiguracional Hartree-Fock (MCHF) (Fischer 1977a) introduz os efeitos de correlação dos eletrons na função de onda. O método consiste em descrever o estado do sistema por uma superposição linear de configurações acopladas num mesmo valor de momento angular (spin e orbital).

Conforme 1.9-5 as configurações que mais contribuem na descrição do estado fundamental do Mg são:

$$(3s^2) = (1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2; 3^1S$$

e

$$(3p^2) = (1s^2 2s^2 2p^6) 3p^2; 3^1S$$

A energia do sistema (Eq. 1.43) é :

$$E(3^1S) = \omega_{3s^2}^2 \langle 3s^2 | H | 3s^2 \rangle + 2\omega_{3s^2}\omega_{3p^2} \langle 3s^2 | H | 3p^2 \rangle + \omega_{3p^2}^2 \langle 3p^2 | H | 3p^2 \rangle. \quad D.1$$

Escrevemos o termo diagonal de D.1 usando B.1 para a configuração $(1s^2 2s^2 2p^6) 3s^2$:

$$\begin{aligned} E(3s^2; 3^1S) = & 2I(1s) + 2I(2s) + 2I(3s) + 6I(2p) \\ & + \sum_{n=1}^3 F^0(n\lambda n\lambda) + 15F^0(2p2p) - 6/5 F^2(2p2p) \\ & + 4F^0(1s2s) - 2G^0(1s2s) + 4F^0(1s3s) - 2G^0(1s3s) \\ & + 4F^0(2s3s) - 2G^0(2s3s) + 12F^0(1s2p) - 2G^1(1s2p) \\ & + 12F^0(2p3s) - 2G^1(2p3s) + 12F^0(2s2p) - 2G^1(2s2p) \quad D.2 \end{aligned}$$

e usamos (Fischer 1977a) para a configuração $(1s^2 2s^2 2p^6) 3p^2$:

$$\begin{aligned}
 E(3p^2; 3^1S) = & 2I(1s) + 2I(2s) + 6I(2p) + 2I(3p) \\
 & + F^0(1s1s) + F^0(2s2s) + 15F^0(2p2p) - 6/5 F^2(2p2p) + \\
 & + F^0(3p3p) - 2/25 F^2(3p3p) + 4F^0(1s2s) - 2G^0(1s2s) \\
 & + 4F^0(1s3p) - 2/3 G^1(1s3p) + 4F^0(2s3p) - 2/3 G^1(2s3p) + 12F^0(1s2p) \\
 & - 2G^1(1s2p) + 12F^0(2s2p) - 2G^1(2s2p) + 12F^0(2p3p) - 2G^0(2p3p) - 4/5 G^2(2p3p) \\
 & + 12/25 F^2(3p3p)
 \end{aligned} \quad D.3$$

Vamos obter o segundo termos de D.1 que é fora da diagonal, a partir de integrais R^k . Isto é feito trabalhando os momentos angulares de spin e orbital.

Vários artigos (Zare (1966), U.Fano (1965), Sobelman (1977)) mostram como tratar a interação de configurações. R. Zare fornece a seguinte fórmula para configurações com dois elétrons fora da última camada cheia:

$$\langle n l_a n l_b S L | H | n l_c n l_d S L \rangle = (-1)^{l_a + l_c} \frac{[2 \hat{l}_a \hat{l}_b \hat{l}_c \hat{l}_d]}{\sqrt{N_{ab} N_{cd}}}$$

$$\sum_{k=0}^{\infty} \left[(-1)^L \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L \\ l_d & l_c & k \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_a & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & k & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^k(n l_a n l_b; n l_c n l_d) \right]$$

$$+ (-1)^S \begin{Bmatrix} l_a & l_b & L \\ l_c & l_d & k \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} l_a & k & l_d \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_b & k & l_c \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^k(n l_a n l_b; n l_d n l_c) \quad D.4$$

onde $N_{ab}=2$ se $n l_a \neq n l_b$

$N_{ab}=4$ se $n l_a = n l_b$

$N_{cd}=2$ se $n l_c \neq n l_d$

$N_{cd}=4$ se $n l_c = n l_d$

$$\hat{l}_n \equiv (2l_n + 1)^{1/2}$$

e $()$ são símbolos 6j e $()$ são 3j.

Aplicando-se esta fórmula ao Mg, temos

$$nl_a = nl_b = 3s$$

$$nl_c = nl_d = 3p$$

Finalmente:

$$\begin{aligned} \langle 3s^2:3'S | H | 3p^2:3'S \rangle &= -\frac{3}{2} \left(\begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^1(3s3p) \right. \\ &\quad \left. + \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} G^1(3s3p) \right) \\ &= -3 \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G^1(3s3p) \\ &= -1/\sqrt{3} G^1(3s3p) \end{aligned}$$

Assim de substituindo D.2, D.3 e D.5 em D.1 obtemos a energia total do sistema correlacionado. Aplicando-se o princípio variacional, obtemos para o orbital 3s a equação:

$$\begin{aligned} \omega_{3s}^2 \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \left[12 - 2 \sum_{n=1}^2 \frac{Y^0(n's n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} - \frac{Y^0(3s 3s | r)}{\langle 3s | 3s \rangle} - \frac{6 Y^0(2p 2p | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} \right] - \epsilon_{3s} \right] P_{3s}(r) \\ = \omega_{3s}^2 \frac{(-2)}{r} \left[\sum_{n=1}^2 \frac{Y(3s n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} P_{n's}(r) + \frac{Y^1(2p 3s | r)}{\langle 2p | 2p \rangle} P_{2p}(r) \right] \\ - \frac{2 \omega_{3s}^2 \omega_{3p}^2}{r} \frac{1}{\sqrt{3}} Y^1(3s 3p | r) P_{3p}(r) + \sum_{n=1}^2 \epsilon_{n's} P_{n's}(r) \end{aligned}$$

D.6

e para o orbital 3p:

$$\begin{aligned} \omega_{3p}^2 \left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} \left[12 - 2 \sum_{n=1}^2 \frac{Y^0(n's n's | r)}{\langle n's | n's \rangle} - \frac{Y^0(3p 3p | r)}{\langle 3p | 3p \rangle} - \frac{2}{5} \frac{Y^2(3p 3p | r)}{\langle 3p | 3p \rangle} \right. \right. \\ \left. \left. - 6 Y^0(2p 2p | r) \right] - \epsilon_{3p} - \frac{2}{r^2} \right] P_{3p}(r) = \\ = \omega_{3p}^2 \frac{(-2)}{r} \left[\frac{1}{3} \sum_{n=1}^2 Y^1(n's 3p | r) P_{n's}(r) + Y^0(3p 2p | r) P_{2p}(r) + \frac{2}{5} Y^2(3p 2p | r) P_{2p}(r) \right] \\ - \frac{2}{r} \omega_{3p}^2 \omega_{3s}^2 \frac{1}{\sqrt{3}} Y^1(3s 3p | r) P_{3s}(r) + \epsilon_{2p} P_{2p}(r) \end{aligned}$$

D.7

APÊNDICE E: Ortogonalidade entre os Orbitais do Contínuo e Orbitais ligados.

Este apêndice verifica a ortogonalidade entre os orbitais do estado fundamental do Mg e os orbitais do contínuo.

Para verificar esta propriedade do estado fundamental fazemos o procedimento usual: multiplicar a eq. para P_{nl} por P_{kl} e integrar de zero a infinito, e multiplicar a eq. para P_{kl} por P_{nl} e integrar até infinito.

Mostramos primeiro a ortogonalidade entre orbitais s. Assim multiplicamos a equação B.8 para P_{ns} por $P_{kl}=P_{ko}$, e integramos até infinito. Obtemos assim:

$$\begin{aligned} I(k, n) &= 4 \sum_{n' \neq n} R^0(n' n; n' k) - 2R^0(n n n k) - 12R^0(2p n 2p k) \\ &- \epsilon_n \langle n | k \rangle = -2 \sum_{n' \neq n} R^0(n' n; n k) - 2R^1(2p 2p n k) \quad E.1 \\ &\quad + \sum_{n' \neq n} \epsilon_n n' \langle n' | k \rangle \end{aligned}$$

e multiplicamos a eq. C.2 para P_{ko} por P_{ns} :

$$\begin{aligned} I(k, n) &= 4 \sum_{n' \neq 1}^3 R^0(n' n n' k) - 12R^0(2p n 2p k) - \epsilon_k \langle n | k \rangle = \\ &- 2R^1(2p 2p n k) - 2 \sum_{n' \neq 1}^3 R^0(n' n k o n') + \epsilon_n n k \quad E.2 \end{aligned}$$

Subtraindo E.2 de E.1 obtemos:

$$\epsilon_n n k = (\epsilon_n - \epsilon_k) \langle n | k \rangle + \sum_{n' \neq n} \langle n' | k \rangle \quad E.3$$

Se todos os multiplicadores de Lagrange são colocados zero (os multiplicadores $\epsilon_{n\lambda}$ são zero porque fazem parte de um estado fundamental de camada fechada - ver Slater II, 1960, p.6), então E.3 se reduz à:

$$0 = (\epsilon_{n\lambda} - \epsilon_{k\lambda}) \langle n\lambda | k\lambda \rangle \quad \text{E.4}$$

e como $\epsilon_{n\lambda} \neq \epsilon_{k\lambda}$, logo:

$$\langle n\lambda | k\lambda \rangle = 0 \quad n = 1, 2 \text{ ou } 3. \quad \text{E.5}$$

De maneira semelhante, multiplicamos a eq. B.9 para P_{2p} por P_{k1} e integramos:

$$\begin{aligned} I(2p k p) - 4 \sum_{n=1}^3 R^0(n\lambda 2p n\lambda k p) - 10 R^0(2p 2p 2p k p) + 4/5 R^2(2p 2p 2p k p) \\ - \epsilon_{2p} \langle 2p | k p \rangle = - 2/3 \sum_{n=1}^3 R^1(n\lambda n\lambda 2p k p) \end{aligned} \quad \text{E.6}$$

e multiplicamos a equação C.2 para P_{k1} por P_{2p} e integramos:

$$\begin{aligned} I(2p k p) - 4 \sum_{n=1}^3 R^0(n\lambda 2p n\lambda k p) - 12 R^0(2p 2p 2p k p) - \epsilon_{k p} \langle 2p | k p \rangle = \\ = - 2/3 \sum_{n=1}^3 R^1(n\lambda n\lambda 2p k p) - 2 R^0(2p 2p 2p k p) - 4/5 R^2(2p 2p 2p k p) + \epsilon_{2p k p} \end{aligned} \quad \text{E.7}$$

Subtraindo E.7 de E.6 obtemos:

$$\begin{aligned} \epsilon_{2p k p} &= \langle 2p | k p \rangle (\epsilon_{2p} - \epsilon_{k p}) \\ &= 0 \end{aligned} \quad \text{E.8}$$

onde para termos devemos fazer $\epsilon_{2p k p} = 0$.

Assim todos os multiplicadores de Lagrange entre os orbitais do contínuo e orbitais ligados são zero.

Os orbitais do contínuo são ortogonais entre si porque são auto-funções da mesma equação.

APÊNDICE F: Análise de Spin da Matriz T

Neste apêndice realizamos as somas nas coordenadas de spin da matriz T para os casos Singlet ($S=0$) e Triplet ($S=1$). A matriz T fica escrita em termos das matrizes T^D e T^E definidas em 1.63 e 1.64.

A matriz T em 1.59 é:

$$T_{no}^{RPA} = \int dx_1 dx_2 f_{\vec{q} m_D}^{(-)HF*}(x_2) f_{\vec{p} m_S}^{(+)HF}(x_2) \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_1^{m_{3p}*}(\Omega_1) \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \mathcal{E}_{(\sigma_1 \sigma_2)}^{SMS} \\ - \int dx_1 dx_2 f_{\vec{q} m_D}^{(-)HF*}(x_1) f_{\vec{p} m_S}^{(+)HF}(x_2) \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_2} P_{3p}(r_2) Y_1^{m_{3p}*}(\Omega_2) \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \mathcal{E}_{(\sigma_2 \sigma_1)}^{SMS}$$

F.1

Explicitando as somas em σ_1 e σ_2 temos, com auxílio de 1.41 e 1.42:

$$T_{no}^{RPA} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_2) f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_1^{m_{3p}*}(\Omega_1) \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \\ \times \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_D}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_S}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}_{(\sigma_2 \sigma_1)}^{SMS} \\ - \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_1) f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_2} P_{3p}(r_2) Y_1^{m_{3p}*}(\Omega_2) \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) \\ \times \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_D}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_S}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}_{(\sigma_2 \sigma_1)}^{SMS}$$

F.2

Definimos:

$$S_{SMS}^D = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}^{SMS}(\sigma_1, \sigma_1) \quad \text{F.3}$$

$$S_{SMS}^E = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}^{SMS}(\sigma_2, \sigma_1) \quad \text{F.4}$$

e assim, através das fórmulas 1.63 e 1.64 obtemos:

$$T_{no}^{RPA} = S_{SMS}^D T^D - S_{SMS}^E T^E \quad \text{F.5}$$

Passamos agora ao cálculo de F.3 e F.4 para cada caso.

1. Caso Singlet (S=0):

Calculamos S_{00}^D :

$$S_{00}^D = \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}^{00}(\sigma_1, \sigma_1) \quad \text{F.6}$$

usando 1.55:

$$\begin{aligned} &= \sum_{\sigma_1, \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1) - \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_1) \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \cdot \left(\sum_{\sigma_1} \chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1) - \sum_{\sigma_1} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_1) \right) \end{aligned} \quad \text{F.7}$$

Usando a propriedade de $\chi_m^{1/2}$:

$$\sum_{\sigma_1} \chi_m^{1/2*}(\sigma_1) \chi_m^{1/2}(\sigma_1) = \delta_{mm'} \quad \text{F.8}$$

a eq. F.7 fica:

$$S_{00}^D = \frac{2}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{m_s'}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{2}} \delta_{m_s, m_s'}$$

F.9

Isto é a projeção de spin do eletrón não muda durante a colisão.

Para o caso de troca temos S_{00}^E :

$$S_{00}^E = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_s'}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}^{00}(\sigma_2 \sigma_1)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_s'}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \left[\chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1) + \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_1) \right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \sum_{\sigma_1} \chi_{m_s'}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1) + \text{F.10}$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \sum_{\sigma_1} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s'}^{1/2}(\sigma_1) \quad \text{F.11}$$

usando F.8:

$$S_{00}^E = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \delta_{m_s' 1/2} + \text{F.12}$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \delta_{m_s' -1/2} \quad \text{F.13}$$

$$S_{00}^E = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\delta_{m_s 1/2} \delta_{m_s' 1/2} + \delta_{m_s -1/2} \delta_{m_s' -1/2} \right)$$

logo

$$S_{00}^E = (1/\sqrt{2}) \cdot \delta_{m_s m_s'}$$

F.14

portanto a projeção de spin se conserva.

2. Caso Triplet ($S=1$):

Calculamos o caso direto:

Para $S=1$ temos:

$$\begin{aligned} S_{1MS}^D &= \sum_{\sigma_2 \sigma_1} \chi_{m_s}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}^{1MS}(\sigma_1 \sigma_1) \\ &= \sum_{\sigma_2} \chi_{m_s}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \mathcal{E}^{1MS}(\sigma_1 \sigma_1) \end{aligned} \quad \text{F.15}$$

e calculamos primeiro $\sum_{\sigma_1} \mathcal{E}^{1MS}(\sigma_1 \sigma_1)$.

Para $MS=\pm 1$ temos, usando 1.56 e 1.58:

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma_1} \mathcal{E}^{1\pm 1}(\sigma_1 \sigma_1) &= \\ &= \mp \sum_{\sigma_1} \chi_{\pm 1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{\mp 1/2}^{1/2}(\sigma_1) \\ &= \mp \delta_{1/2 \mp 1/2} = 0 \end{aligned}$$

F.16

Para $MS=0$, partindo de 1.57 temos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_1} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{+1/2}^{1/2}(\sigma_1) - \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_1} \chi_{+1/2}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_1) \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{-1/2 \ 1/2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{1/2 \ -1/2} = 0 \end{aligned} \quad \text{F.17}$$

Assim não há contribuição do termo direto para a transição triplete.

Para o termo de troca, S_{1ms}^E , vale:

$$S_{1ms}^E = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \delta^{1ms}(\sigma_2 \sigma_1) \quad \text{F.18}$$

Calculamos neste caso, primeiro $MS=\pm 1$ usando 1.56 e 1.58:

$$S_{1\pm 1}^E = \mp \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{\mp 1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{\pm 1/2}^{1/2}(\sigma_1) \quad \text{F.19}$$

$$= \mp \sum_{\sigma_2} \chi_{\mp 1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \cdot \sum_{\sigma_1} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{\pm 1/2}^{1/2}(\sigma_1) \quad \text{F.20}$$

usando F.8:

$$S_{1\pm 1}^E = \mp \sum_{\sigma_2} \chi_{\mp 1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \delta_{m_{s'} \pm 1/2} \quad \text{F.21}$$

$$= \mp \delta_{\mp 1/2 m_s} \delta_{m_{s'} \pm 1/2} \quad \text{F.22}$$

Isto é, o sinal da projeção se inverte durante a colisão.

Para $MS=0$, usamos 1.57:

$$S_{10}^E = \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_1) - \chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1) \right]$$

$$= \frac{1}{(2)^{1/2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \cdot \sum_{\sigma_1} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{-1/2}^{1/2}(\sigma_1)$$

$$- \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \sum_{\sigma_1} \chi_{m_{s'}}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{1/2}^{1/2}(\sigma_1)$$

F.23

usando F.8 temos:

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{-1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \delta_{m_s' - 1/2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{\sigma_2} \chi_{1/2}^{1/2*}(\sigma_2) \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \delta_{m_s' + 1/2}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_s - 1/2} \delta_{m_s' - 1/2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_s + 1/2} \delta_{m_s' + 1/2}$$

F.24

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_s m_s'} (-1)^{\frac{1}{2} + m_s}$$

F.25

Assim $T_{no}(3'S \rightarrow 3'P) = S_{00}^D T^D - S_{00}^E T^E$

onde $S_{00}^D = \frac{2}{\sqrt{2}} \delta_{m_s m_s'}$ e $S_{00}^E = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_s m_s'}$ portanto:

$$T_{no}(3'S \rightarrow 3'P) = [2T^D - T^E] \delta_{m_s m_s'} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

F.26

e

$$T_{no}(3'S \rightarrow 3'P) = S_{1M_S}^D T^D - S_{1M_S}^E T^E$$

$$= -S_{1M_S}^E T^E$$

F.27

onde $S_{1M_S}^E$:

$$S_{1-1}^E = \delta_{m_s + 1/2} \delta_{m_s' - 1/2}$$

F.28

$$S_{10}^E = \frac{1}{\sqrt{2}} \delta_{m_s m_s'} (-1)^{\frac{1}{2} + m_s}$$

F.29

e

$$S_{11}^E = -\delta_{m_s - 1/2} \delta_{m_s' + 1/2}$$

F.30

APÊNDICE G: Análise de Momento Angular das Amplitudes T^D e T^E

Neste apêndice fazemos o cálculo analítico da parte angular da matriz T^D direta e T^E de troca. Após alguma álgebra (que apresentamos aqui) estas matrizes, passam a ser escritas em termos de somas de coeficientes vezes integrais R^k e funções esféricas-harmônicas.

Iniciamos nosso cálculo com a expansão da matriz T^D direta.

Análise de T^D :

Pela fórmula 1.63 T^D é definida como:

$$T^D = \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_2) f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_2} \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_1) Y_{1,3p}^*(\Omega_1) P_{3\lambda}(r_1) Y_{0,0}(\Omega_1)$$

G.1

Iniciamos nosso cálculo fazendo as expansões em ondas parciais de $f_{\vec{q}}^{(-)HF}(\vec{r}_2)$ e $f_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2)$ e expandindo o potencial $1/r$ em esféricos-harmônicos.

Assim temos:

$$f_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_2) = \frac{4\pi}{q r_2} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m_{\ell'}=-\ell'}^{\ell'} i^{-\ell'} e^{i\delta_{\ell'}(q)} P_{q\ell'}(r_2) Y_{\ell',m_{\ell'}}^*(\Omega_2) Y_{\ell',m_{\ell'}}^*(\Omega_q) \quad (1.41)$$

$$\int_{\vec{p}}^{(+)\text{HF}}(\vec{r}_2) = \frac{\sqrt{4\pi}}{p r_2} \sum_{l=0}^{\infty} \hat{l} i^l e^{i\delta_e(p)} P_{pe}(r_2) Y_l^0(\Omega_2) \quad (1.42)$$

onde $\hat{l} = (2l+1)^{1/2}$.

E expandimos:

$$1/r_{12} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{4\pi}{\hat{k}^2} \sum_{m=-k}^k \frac{r_k^k}{r_2^{k+1}} Y_k^m(\Omega_1) Y_k^{m*}(\Omega_2)$$

G.2

onde r_{12} , r_1 e r_2 estão definidos na página 29.

Substituímos G.2 em G.1 e obtemos a expansão:

$$T^D = \frac{(4\pi)^2 \sqrt{4\pi}}{pq} Y_0^0(\Omega_1) \sum_{l'm_e'} \sum_l \sum_{k,m} i^{l-l'} \frac{\hat{l}}{\hat{k}^2} e^{i(\delta_e(p) + \delta_{e'}(q))} Y_{l'm_e'}^*(\Omega_q) \\ \cdot \int d\Omega_1 Y_k^m(\Omega_1) Y_{l'm_e'}^*(\Omega_1) \cdot \int d\Omega_2 Y_l^0(\Omega_2) Y_k^m(\Omega_2) Y_{l'm_e'}^*(\Omega_2) \cdot \\ \cdot \iint d\tau_1 d\tau_2 P_{3p}(r_1) P_{q_{e'}}(r_2) \frac{r_k^k}{r_2^{k+1}} P_{3\lambda}(r_1) P_{pe}(r_2) \quad (1.43)$$

G.3

onde colocamos $Y_0^0(\Omega_1)$ fora da integral pois Y_0^0 é uma função constante e vale $Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$ (Edmonds, 1974, p.22-24).

Além disso temos:

$$Y_l^{-m}(\Omega) = (-1)^m Y_l^{m*}(\Omega) \quad (1.44) \quad (\text{Edmonds, 1974, p.21, f. 2.5.6})$$

$$\int d\Omega Y_l^{m*}(\Omega) Y_{l'm'}(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (1.45) \quad (\text{Edmonds, 1974, p.21, f. 2.5.4})$$

* qualquer símbolo com acento circunflexo vale por exemplo $\hat{l} = (2l+1)^{1/2}$.

$$\int d\Omega Y_{e_1}^{m_1}(\Omega) Y_{e_2}^{m_2}(\Omega) Y_{e_3}^{m_3}(\Omega) =$$

$$[1/(4\pi)^{1/2}] \hat{e}_1 \hat{e}_2 \hat{e}_3 \begin{pmatrix} e_1 e_2 e_3 \\ m_1 m_2 m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_1 e_2 e_3 \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \quad \text{G.6} \quad (\text{Edmonds, 1974, p.63, f. 4.6.3})$$

Usando G.4, G.5 e G.6 obtemos:

$$T^D = \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \sum_{e' m_{e'}} \sum_e \sum_{k m} \delta_{k1} \delta_{m_{3p}}^{e-e'} e^{i(\delta_e(p) + \delta_{e'}(q))} \frac{\hat{e}^2 \hat{e}'}{\hat{k}} (-1)^{m_{3p}} Y_{e'}^{m_{e'}}^*(\Omega_q)$$

$$\begin{pmatrix} e & e' & k \\ 0 & m_{e'} & m_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e & e' & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^1(3p \ q e'; 3s \ p e) \quad \text{G.7}$$

Os coeficientes $(\)_{3j}$ devem ser tais que $m_{e'} + m_e = 0$, $e + e' + k = \text{par}$ e $e + e' \geq k \geq |e - e'|$. A integral em R^k é definida em 1.33. Com estas relações obtemos T^D :

$$T^D = \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{e=0}^{\infty} \sum_{\substack{e'=1e-1,2 \\ e' \geq |m_{3p}|}}^{e+1} e^{i(\delta_e(p) + \delta_{e'}(q))} i^{e-e'} Y_{e'}^{-m_{3p}}(\Omega_q)$$

$$\hat{e}^2 \hat{e}' \begin{pmatrix} e' & e & 1 \\ m_{3p} & 0 & -m_{3p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e' & e & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^1(p e \ 3s; q e' \ 3p) \quad \text{G.8}$$

Análise de T^E :

Substituímos em T^E (1.64):

$$T^E = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \int_{\vec{q}}^{(-)HF*}(\vec{r}_1) \int_{\vec{p}}^{(+)HF}(\vec{r}_2) \frac{1}{r_2} \frac{1}{r_1} P_{3p}(r_2) Y_{1, m_{3p}}^*(\Omega_2) \frac{1}{r_1} P_{3s}(r_1) Y_{0,0}(\Omega_1)$$

as fórmulas 1.41, 1.42 e G.2 e obtemos:

$$T^E = \frac{(4\pi)^2 \sqrt{4\pi}}{pq} Y_0^0(\Omega_1) \sum_{e' \mu_{e'}} \sum_e \sum_{\kappa \mu} i^{e-e'} \frac{\hat{q}}{\hat{k}^2} e^{i(\delta_e(p) + \delta_{e'}(q))} Y_{e' \mu_{e'}}^*(\Omega_q) \int d\Omega_1 Y_{e' \mu_{e'}}^*(\Omega_1) Y_{\kappa \mu}(\Omega_1) \cdot \int d\Omega_2 Y_{1 \mu_{3p}}^*(\Omega_2) Y_{\kappa \mu}(\Omega_2) Y_0^0(\Omega_2) \cdot \int dr_1 dr_2 P_{3p}(r_1) P_{pe}(r_2) \frac{r_1^{\kappa}}{r_1^{\kappa+1}} P_{3p}(r_2) P_{qe'}(r_2) \quad G.10$$

Usando as relações G.4, G.5 e G.6 e que $Y_0^0(\Omega_1) = 1/\sqrt{4\pi}$ obtemos:

$$T^E = \frac{(4\pi)^{3/2}}{pq} \sum_{e' \mu_{e'}} \sum_e \sum_{\kappa \mu} \delta_{e' \kappa} \delta_{\mu_{e'} \mu} \delta_{\mu_{3p} \mu} i^{e-e'} e^{i(\delta_e(p) + \delta_{e'}(q))} \frac{\hat{q}}{\hat{k}^2} \sqrt{3} Y_{e' \mu_{e'}}^*(\Omega_q) (-1)^{\mu_{3p}} \begin{pmatrix} \kappa & e & 1 \\ \mu & 0 & -\mu_{3p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \kappa & e & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^{\kappa}(3p e; q e' 3p) \quad G.11$$

onde usamos a fórmula 1.33 para a integral R^{κ} .

Como já dissemos os coeficientes 3_j devem ser tais que $\mu = \mu_{3p}$,

$\kappa + \ell + 1 = \text{par}$ e $\ell + 1 \geq \kappa \geq |\ell - 1|$ e portanto, a matriz T^E de troca é escrita como:

$$T^E = \frac{1}{pq} (4\pi)^{3/2} \sum_{e=0}^{\infty} \sum_{\substack{e'=\ell-1, 2 \\ e' \geq |\mu_{3p}|}}^{e+1} e^{i(\delta_e(p) - \delta_{e'}(q))} i^{e-e'} Y_{e' \mu_{e'}}^*(\Omega_q)$$

$$\frac{\hat{q}}{\hat{k}^2} \sqrt{3} \begin{pmatrix} e' & e & 1 \\ \mu_{3p} & 0 & -\mu_{3p} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e' & e & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} R^{e'}(3p e; q e' 3p) \quad G.12$$

APÊNDICE H: Cálculo da Densidade de Probabilidade Angular do Orbital Excitado.

A densidade de Probabilidade angular da nuvem eletrônica do estado excitado é obtida a partir do projetor $|\Omega\rangle\langle\Omega|$, ou seja:

$$N(\theta, \theta', \phi) = \langle \Psi_n | \Omega \rangle \langle \Omega | \Psi_n \rangle = \left[f_1^* \langle M_L=1 | + f_0^* \langle M_L=0 | + f_{-1}^* \langle M_L=-1 | \right] [|\Omega\rangle \langle \Omega|] \left[f_1 |M_L=1\rangle + f_0 |M_L=0\rangle + f_{-1} |M_L=-1\rangle \right] \quad H.1$$

$$= \left[f_1^* Y_1^*(\Omega) + f_0^* Y_0^*(\Omega) + f_{-1}^* Y_{-1}^*(\Omega) \right] \left[f_1 Y_1(\Omega) + f_0 Y_0(\Omega) + f_{-1} Y_{-1}(\Omega) \right] \quad H.2$$

$$= \left[f_0^* Y_0^* + f_1^* [Y_1^*(\Omega) - Y_{-1}^*(\Omega)] \right] \left[f_0 Y_0(\Omega) + f_1 [Y_1(\Omega) - Y_{-1}(\Omega)] \right] \quad H.3$$

como $Y_l^{m*} = (-1)^m Y_l^{-m}$

$$= \left[f_0^* Y_0^* + f_1^* [Y_1^* - (-1)^1 Y_{-1}(\Omega)] \right] \left[f_0 Y_0(\Omega) + f_1 [Y_1(\Omega) - (-1)^1 Y_{-1}^*(\Omega)] \right] \quad H.4$$

$$= \left[f_0^* Y_0^*(\Omega) + f_1^* [Y_1^* + Y_{-1}] \right] \left[f_0 Y_0(\Omega) + f_1 [Y_1 + Y_{-1}^*] \right] \quad H.5$$

além disso $f_1(2\lambda)^{1/2} = [1-\lambda]^{1/2} e^{i\chi} f_0$ e (Edmonds, 1974, p. 23-24):

$$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad H.6$$

$$Y_{-1}^1 = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \quad H.7$$

Substituindo H.6 e H.7 em H.5 obtemos:

$$N(\theta, \theta', \phi) = \sigma(\theta) \frac{3}{4\pi} \left[\lambda^{1/2} \cos \theta' - [1-\lambda]^{1/2} e^{-i\chi} \sin \theta' \cos \phi \right] \times \left[\lambda^{1/2} \cos \theta - [1-\lambda]^{1/2} e^{i\chi} \sin \theta \cos \phi \right] \\ = \sigma(\theta) \frac{3}{4\pi} \left[\lambda \cos^2 \theta' + [1-\lambda] \sin^2 \theta' \cos^2 \phi - 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos \theta' \sin \theta \cos \phi \right] \quad H.8$$

escolhendo $\phi = \pi$ obtemos a distribuição:

$$N(\theta, \theta', \phi) = \langle \Psi | \Omega \rangle \langle \Omega | \Psi \rangle$$

$$= \frac{3}{4\pi} \sigma(\theta) \left[\lambda \cos^2 \theta' + [1-\lambda] \sin^2 \theta' + 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos \theta \sin \theta \right] \quad \text{H.9}$$

Note que se rodamos H.9 de 90° , produzimos:

$$I'(\theta, \theta'', \phi'') = \frac{3}{4\pi} \sigma(\theta) \left[\lambda \sin^2 \theta'' + [1-\lambda] \cos^2 \theta'' - 2[\lambda(1-\lambda)]^{1/2} \cos \theta \sin \theta'' \right] \quad \text{H.10}$$

que é idêntica à eq. 1.79.

APENDICE I: Integração Analítica das Integrais R^1 de Dois Elétrons.

Na matriz T^D temos as integrais R^1 :

$$R^1(3s\ p1 ; 3p\ q1') = \int_0^\infty \int_0^\infty P_{3s}(r') P_{p1}(r) \frac{r_<}{r_s^2} P_{3p}(r') P_{q1'}(r) dr dr'$$

$$= \int_0^\infty P_{p1}(r) P_{q1'}(r) Y^1(3s3p|r) dr \quad 1.1$$

onde

$$Y^1(3s3p|r) = \int_0^\infty dr' P_{3s}(r') P_{3p}(r') \frac{r_<}{r_s^2} \quad 1.2$$

com $r_<$ o mínimo entre r e r' e r_s o máximo.

Quando r' é grande o produto $P_{3s}(r')P_{3p}(r')$ vai à zero, de maneira que nesta região a integral é nula. Assim se reescrevemos 1.2:

$$Y^1(3s3p|r) = \int_0^\infty P_{3s}(r') P_{3p}(r') \frac{r_<}{r_s^2} dr'$$

$$= \frac{1}{r^2} \int_0^r P_{3s}(r') P_{3p}(r') r' dr' + r \int_r^\infty P_{3s}(r') P_{3p}(r') \frac{1}{r'^2} dr' \quad 1.3$$

para r grande teremos:

$$Y^1(3s3p|r) \underset{r \gg a_0}{\approx} \frac{1}{r^2} \int_0^\infty P_{3s}(r') P_{3p}(r') r' dr' \quad 1.4$$

Chamando FF de:

$$FF = \int_0^{\infty} dr' P_{3s}(r') P_{3p}(r') r' \quad 1.5$$

temos:

$$Y^1(3s3p|r) \underset{r \gg a_0}{\equiv} FF / r^2 \quad 1.6$$

A integral $R^1(3s\ p1 ; 3p\ q1')$ é realizada numericamente até um valor r no qual a simplificação da fórmula 1.6 seja válida.

A integral continua numericamente usando a simplificação 1.6.

No entanto é impossível integrar numericamente até o infinito (à menos é claro, que seja feita alguma modificação analítica por exemplo uma mudança de variável etc). Assim, apartir de um valor r' quando passa à valer a fórmula

$$j_e(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{kr} \text{sen}(kr - e\pi/2) \quad 1.7$$

e

$$y_e(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{=} -\frac{1}{kr} \cos(kr - e\pi/2) \quad 1.8$$

é possível integrar analiticamente até o infinito.

Aproximação analítica da região assintótica da integral R^1 direta:

Partimos de 1.46 e de 1.7 e 1.8 para obter a expressão assintótica de P_{kl} :

$$P_{ke}(r) = kr [\cos \delta_e(k) j_e(kr) - \sin \delta_e(k) y_e(kr)]$$

$$= \cos \delta_e \sin(kr - e\pi/2) + \sin \delta_e \cos(kr - e\pi/2) \quad 1.9$$

Assim usando 1.1, 1.5 e 1.9 obtemos:

$$I = \int_{r_0}^{\infty} P_{pe}(r) P_{qe}(r) Y'(3s_3 p_1 r) dr$$

$$I = \int_{r_0}^{\infty} \frac{FF}{r^2} [\cos \delta_e \sin(pr - e\pi/2) + \sin \delta_e \cos(pr - e\pi/2)] \times$$

$$\times [\cos \delta_{e'} \sin(qr - e'\pi/2) + \sin \delta_{e'} \cos(qr - e'\pi/2)] dr$$

1.10

Usando a relação $\cos(a)\sin(b) + \sin(a)\cos(b) = \sin(a+b)$ obtemos:

$$I = \int_{r_0}^{\infty} FF [\sin(pr + \delta_e - e\pi/2) \sin(qr + \delta_{e'} - e'\pi/2)] \frac{1}{r^2} dr$$

$$= \int_{r_0}^{\infty} FF \frac{\sin(pr + a) \sin(qr + b)}{r^2} dr$$

1.11

onde $a = \delta_e(p) - e\pi/2$ e

$b = \delta_{e'}(q) - e'\pi/2$.

Usando $\sin(c)\sin(d) = 1/2(\cos(c-d) - \cos(c+d))$ obtemos:

$$I = \frac{FF}{2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{\cos[(p-q)r + (a-b)]}{r^2} dr - \frac{FF}{2} \int_{r_0}^{\infty} \frac{\cos[(p+q)r + (a+b)]}{r^2} dr \quad 1.12$$

Cada um desses termos pode ser integrado por partes como segue:

$$\int_{r_0}^{\infty} dr \frac{\cos(\mu r + n)}{r^2} = -\cos(\mu r + n) \frac{1}{r} \Big|_{r_0}^{\infty} - \mu \int_{r_0}^{\infty} \frac{\sin(\mu r + n)}{r} dr$$

$$= \frac{\cos(\mu r_0 + n)}{r_0} - \mu \cos n \int_{r_0}^{\infty} \frac{\sin(\mu r)}{r} dr - \mu \sin n \int_{r_0}^{\infty} \frac{\cos(\mu r)}{r} dr \quad 1.13$$

Fazendo $\mu r = x$,

temos:

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{\sin \mu r}{r} dr = \int_{\mu r_0}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx = -\text{Si}(\mu r_0) \quad 1.14$$

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{\cos \mu r}{r} dr = \int_{\mu r_0}^{\infty} \frac{\cos x}{x} dx = -\text{Ci}(\mu r_0) \quad 1.15$$

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{\cos(\mu r + n)}{r^2} dr = \frac{\cos(\mu r_0 + n)}{r_0} + \mu \cos n \text{Si}(\mu r_0) + \mu \sin n \text{Ci}(\mu r_0) \quad 1.16$$

Colocando os resultados de 1.14, 1.15 e 1.16 em 1.12, obtemos:

$$\begin{aligned}
 I = \frac{FF}{r_0} \frac{1}{2} \left\{ \cos((p-q)r_0 + (a-b)) - \cos((p+q)r_0 + (a+b)) \right. \\
 + (p-q) \cos(a-b) \chi((p-q)r_0) \\
 - (p+q) \cos(a+b) \chi((p+q)r_0) \\
 + (p-q) \sin(a-b) Ci((p-q)r_0) \\
 \left. - (p+q) \sin(a+b) Ci((p+q)r_0) \right\} \quad 1.17
 \end{aligned}$$

que utilizamos no cálculo da parte assintótica de $R^1(3s\ p1 ; 3p\ q1')$.

APENDICE J: A Matriz T^{FBA} para o Magnésio

A matriz T é dada pela expressão:

$$T^{FBA} = \langle \phi_{\vec{q}} | V | \phi_{\vec{p}} \rangle \quad J.1$$

onde

$$\langle \phi_{\vec{q}} | x \rangle = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \chi_{m_s'}^{1/2*}(\sigma) \quad J.2$$

$$\langle x | \phi_{\vec{p}} \rangle = e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}} \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma) \quad J.3$$

Considerando a ortogonalidade entre o estado inicial e o estado final, o potencial de transição V se reduz à:

$$V(r) = \int \psi_{3s}(x) \frac{1}{r_{12}} \psi_{3p}^*(x) dx \quad J.4$$

Assim:

$$T^{FBA} = \int dx_1 dx_2 e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_2} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_1} \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_1^2} P_{3s}(r_1) P_{3p}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) Y_1^{m_{3p}*}(\Omega_1) \\ * \chi_{m_s}^{1/2}(\sigma_2) \chi_{m_s'}^{1/2*}(\sigma_1) \chi_{m_{3a}}^{1/2}(\sigma_1) \chi_{m_{3b}}^{1/2*}(\sigma_1) \quad J.5$$

Integrando no spin :

$$T^{FBA} = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}_2} \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{r_1^2} P_{3s}(r_1) P_{3p}(r_1) Y_0^0(\Omega_1) Y_1^{m_{3p}*} \delta(m_{3a} m_{3b}) \delta(m_{3a} m_{3b}) \quad J.6$$

e explicitando as integrais e substituindo $Y_0^0(\Omega)$ obtemos:

$$I = \int d^3r_1 \frac{1}{r_1^2} P_{3s}(r_1) P_{3p}(r_1) \frac{1}{\sqrt{4\pi}} Y_{1, m_{3p}}^*(\Omega_1) \int d^3r_2 \frac{e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_2}}{r_{12}} \quad J.7$$

Usando a integral de Bethe:

$$\int d^3r_2 \frac{e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_2}}{r_{12}} = \frac{4\pi}{\Delta^2} e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}} \quad J.8$$

Integramos J.7 que resulta:

$$\int d^3r_1 (4\pi)^{1/2} \frac{1}{\Delta^2} e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}_1} \frac{1}{r_1^2} P_{3s}(r_1) P_{3p}(r_1) Y_{1, m_{3p}}^*(\Omega_1) \quad J.9$$

Considerando a expansão de $e^{i\vec{\Delta} \cdot \vec{r}}$ em funções de Bessel e esféricos-harmônicos:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{e,m} i^l j_e(kr) Y_{e,m}^*(\Delta) Y_{e,m}(\Omega_1) \quad J.10$$

e substituindo em J.9 obtemos:

$$= \sum_{e,m} \frac{i^l (4\pi)^{3/2}}{\Delta^2} Y_{e,m}^*(\Delta) \int d\Omega_1 Y_{1, m_{3p}}^*(\Omega_1) Y_{e,m}(\Omega_1) \int_0^\infty P_{3s}(r_1) P_{3p}(r_1) j_e(\Delta r) \delta_{m_3 m_1} \delta_{m_{3p} m_1} dr \quad J.11$$

a qual integrando:

$$\begin{aligned}
 I &= \sum_{em} i^2 \frac{(4\pi)^{3/2}}{\Delta^2} Y_e^{m*}(\Delta) \delta_{em} \delta_{m_a m_b} \delta_{m_a m_b} \\
 &\quad \int_0^\infty P_{3s}(r) P_{3p}(r) j_e(\Delta r) dr \\
 &= (-1)^{m_{3p}} i \frac{(4\pi)^{3/2}}{\Delta^2} Y_1^{-m_{3p}}(\Delta) \int_0^\infty P_{3s}(r) \left[\frac{\sin(\Delta r)}{(\Delta r)^2} - \frac{\cos(\Delta r)}{\Delta r} \right] P_{3p}(r) \\
 &\quad \times \delta_{m_a m_b} \delta_{m_a m_b} dr.
 \end{aligned} \tag{J.12}$$

onde obtemos finalmente T^{FBA} analítica para $m_L = 0$:

$$T_{m_{3p}=0}^{FBA} = i \sqrt{3} 4\pi \frac{\cos(\Delta)}{\Delta^2} I_1(3s3p) \delta_{m_a m_b} \delta_{m_a m_b} \tag{J.13}$$

e para $m_{3p} = \pm 1$:

$$T_{m_{3p}=\pm 1}^{FBA} = -i \sqrt{\frac{3}{2}} 4\pi \frac{\sin \Delta}{\Delta^2} I(3s3p) \delta_{m_a m_b} \delta_{m_a m_b} \tag{J.14}$$

que utilizamos no cálculo da matriz T em Primeira Aproximação de Born, onde definimos:

$$I(3s3p) = \int_0^\infty P_{3s}(r) \left[\frac{\sin(\Delta r)}{(\Delta r)^2} - \frac{\cos(\Delta r)}{\Delta r} \right] P_{3p}(r) dr$$

Referências

- P.L. Altick e A. Glassgold (1964) Phys. Rev. **133** A632-A646
- M.Ya. Amus'la, N.A.Cherepkov e L.V.Chernysheva (1971) Sov. Phys. JEPT **33** , 90
- N.B. Avdorin , M.Ya. Amus'la (1983), J. Tech. Phys. **53** 341
- K. Blum e H. Kleinpoppen (1975) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **8** 922
- K. Blum e H. Kleinpoppen (1979) Phys. Rep. **52** 283
- M.J. Brunger, S.J. Buckman, J.L. Riley, R. Scholten e P.J.O. Teubner (1985) Abstracts os contributed pap. 14^o ICPEAC
- L.A. Collins e B.J. Schneider (1981) Phys. Rev. A **24** 2387
- Gy. Csanak, H.S. Taylor e R Yaris (1971a) Adv. Atom. Molec. Phys.:Z 287-361
- Gy. Csanak, H.S. Taylor e R.Yaris (1971b) Phys. Rev. A **3** 1322
- Gy. Csanak, e H.S. Taylor (1973) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **6** 2055
- Gy. Csanak (1974) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **Z** L203
- A.R. Edmonds (1974) "Angular Momentum in Quantum Mechanics" Princeton University , Princeton .
- M. Eminyan, K.B. MacAdam, J. Slevin e H. Kleinpoppen (1974) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **Z** 1519
- I. Fabrikant (1980) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **13** 603
- U. Fano, K. Berrington e A. Kingston (1973) Rev. Modern. Phys. **45** 553
- C.F. Fischer (1977) "The Hartree-Fock Method for Atoms", Jon Willey e Sons NY
- C.F. Fischer (1978) Compt. Phys. Commun. **14** 145
- W.C. Fon, K.A. Berrington e A. Kingston (1979) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. **12** L171

- C.J. Joachain (1975) "Quantum Collision Theory" North-Holland Co. Amsterdam
- J. Macok e D.H. Jacks (1971) Phys. Rev. A 4 2288
 D.H. Modison e W.N. Shelton (1973) Phys. Rev. A 7 499
 P.C. Martin e J. Schwinger (1959) Phys. Rev. 115 1342
 G.D. Meneses (1978), Tese de Doutorado - UNICAMP.
 I.E. McCarthy, J.D. Thomas e A. Stelbovics (1985) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 18 2509
- Norcross (*) como citado por W.D. Robb (1974)
- N.T. Padial, G.D. Meneses, F.J. da Paixão, Gy. Csanak e D.C. Cartwright (1981) Phys. Rev. A 23 2194
- W.D. Robb (1974) J. Phys. B ; Atom. Molec. Phys. 7 , 1006
- S. Sawada, J. Purcel e A. Green (1971) Phys. Rev. A 4 , 193
- B. Schneider, H.S. Taylor e R. Yaris (1970) Phys. Rev. A 1 855
- L.I. Schiff (1968) "Quantum Mechanics" 3. ed. Mc Graw-Hill Kogakusha Tokyo
- J.C. Slater (1960) "Quantum Theory of Atomic Structure", Mc Graw-Hill NY, v. I e II.
- W.U. Smith e Gallagher (1966) Phys. Rev. 145 , 26
- I. Sobelman (1979) "Atomic Spectra and Radiative Transitions", Springer-Verlag Berlin , Berlin
- M.C. Standage e H. Kleinpoppen (1976) Phys. Rev. Lett. 36 577
- P.J.D. Teubner (1986) Comunicação pessoal
- L.D. Thomas, B.S. Yarlagadda, Gy. Csanak e H.S. Taylor (1974a) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 7 1719
- L.D. Thomas, B.S. Yarlagadda, Gy. Csanak e H.S. Taylor (1974b) Comp. Phys. Com. 6 316
- J.K. Van Blerkom (1970) J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 3 936
- W. Williams e S. Trajmar (1978). J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 11 2021
- R. Zare (1966) J. Chem. Phys. 45 1966
- R. Zare (1967) J. Chem. Phys. 47 3561