



Dissociação de Estados Duplamente Excitados da Molécula de Hidrogênio Visando  
a Produção de Átomos Gêmeos

Aline Medina dos Santos

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Orientadores: Nelson Velho de Castro Faria  
e Jacques Robert

Co-orientadora: Ginette Jalbert

Rio de Janeiro  
Novembro de 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



S237 Medina, Aline

Dissociação de Estados Duplamente Excitados da Molécula de Hidrogênio Visando a Produção de Átomos Gêmeos/ Aline Medina - Rio de Janeiro, UFRJ / IF, 2009.

xiii, 79f.: il.;31cm.

Orientador: Nelson Velho de Castro Faria e Jacques Robert  
Tese (doutorado) - UFRJ / Instituto de Física / Programa de Pós-graduação em Física, 2009.

Referências Bibliográficas: f.73-79.

1. Átomos Gêmeos. 2. Dissociação do H<sub>2</sub> por impacto eletrônico. 3. Estados duplamente excitados do H<sub>2</sub>. I. de Castro Faria, Nelson V. II. Robert, Jacques. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Programa de Pós-graduação em Física. IV. Dissociação de Estados Duplamente Excitados da Molécula de Hidrogênio Visando a Produção de Átomos Gêmeos.

**RESUMO****Dissociação de Estados Duplamente Excitados da Molécula de Hidrogênio Visando a Produção de Átomos Gêmeos**

Aline Medina dos Santos

Orientador: Nelson Velho de Castro Faria e Jacques Robert

Co-orientadora: Ginette Jalbert

Resumo da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Trata-se de um trabalho experimental na área de espectrometria molecular de estados metaestáveis, utilizando dissociação da molécula de  $H_2$  por feixe de elétrons, espectrometria por tempo de voo e detecção dos átomos pela radiação Lyman- $\alpha$  emitida pelos mesmos. A experiência consiste do cruzamento de um jato supersônico (frio) de  $H_2$  com um feixe intenso de elétrons, cujas energias variaram de 9,75 a 126 eV. Os fragmentos neutros  $H(2s)$  produzidos são analisados em energia por um espectrômetro de tempo de voo. A detecção desses átomos se dá após a mistura dos estados  $2s-2p$ , produzida por um campo elétrico, seguida de emissão da radiação Lyman- $\alpha$ . A ótima resolução, junto com a análise cuidadosa dos efeitos da cinemática da colisão na forma dos picos, nos permite definir ou confirmar os níveis correspondentes aos átomos lentos e aos rápidos presentes no espectro de energia. Foi também, pela primeira vez, observada a produção de pares  $H(2s)$  vindos de um mesmo estado molecular por intermédio de medida de coincidência temporal. A motivação do trabalho, a análise das condições para manter a coerência de spin entre

dois fragmentos resultantes do mesmo estado molecular (par EPR), deu origem a uma proposta de experiência apresentada nessa tese.

Palavras-chave: átomos gêmeos, dissociação de  $H_2$  por impacto de elétrons, estados duplamente excitados do  $H_2$ .

Rio de Janeiro

Novembro de 2009

***ABSTRACT***Double Excited States of Hydrogen Molecule Towards Twin  
Atoms

Aline Medina dos Santos

Supervisor: Nelson Velho de Castro Faria and Jacques Robert

Co-supervisor: Ginette Jalbert

*Abstract* da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

The present thesis reports is an experimental work in the field of molecular spectrometry of metastable states, using the dissociation of H<sub>2</sub> molecule by an electron beam, time of flight spectrometry and detection of the atoms by the Lyman- $\alpha$  radiation emitted by them. The experiment consists of a supersonic H<sub>2</sub> jet (cold) crossing a high intensity electron beam, with energies ranging from 9.75 to 126 eV. The neutral H(2s) fragments produced are analyzed in energy by a time of flight spectrometer. The detection of these atoms happens after mixing the 2s-2p states by an electric field, followed by Lyman- $\alpha$  radiation. The very good resolution, together with a careful analysis of the kinematics effects on the peak shapes, allow us to assign or confirm the levels corresponding to the slow and fast atoms of our energy spectrum. It was also observed, for the first time, the production of H(2s) pairs coming from the same molecular state by a time coincidence measurement. The motivation of our work, the analysis of the conditions to maintain the spin coherence between two fragments resulting from the same molecular state (EPR

pair), gave origin to an experiment proposal presented in this thesis.

Key-words: twin atoms,  $H_2$  dissociation by electron impact, double excited states of  $H_2$ .

Rio de Janeiro

November 2009

**RESUME**Etats doublement excités de la molécule d'hydrogène visant  
l'obtention d'atomes jumeaux

Aline Medina dos Santos

Superviseur: Nelson Velho de Castro Faria and Jacques Robert

Co-superviseur: Ginette Jalbert

*Resumé* da Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Física, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências (Física).

Ce travail expérimental est relié au domaine de la spectroscopie moléculaire d'états métastables qui met en jeu la dissociation de la molécule d'hydrogène par bombardement électronique, la technique de spectroscopie de temps de vol et la détection des ces atomes par la radiation Lyman- $\alpha$  qu'ils émettent. Un jet supersonique de molécules d'hydrogène est croisé par un faisceau intense d'électrons dont l'énergie varie de 9.75 à 126 eV et les fragments H(2s) neutres produits sont analysés en énergie par un spectromètre de temps de vol. La détection de ces atomes neutres n'est possible que grâce à un mélange 2s-2p, induit par un champs électrique, produisant une radiation Lyman- $\alpha$  qui est détectée. Une très bonne résolution des spectres alliée à une analyse détaillée des effets cinématiques, nous ont permit de désigner ou confirmer les niveaux électroniques correspondants aux atomes lents et rapides. En utilisant la technique de coincidence, nous avons aussi observé, pour la première fois, la production d'une pair d'atomes H(2s) provenant d'un même état moléculaire: atomes jumeaux. L'enjeu de ce travail consiste à explorer les conditions

du maintien de la cohérence de spin entre les deux fragments atomiques issus d'un même état moléculaire (pair EPR) et nous proposons une expérience qui vise cet objectif.

Mots clé: atomes jumeaux, dissociation du  $H_2$  par bombardement électronique, états doublement excités du  $H_2$ .

Rio de Janeiro

Novembre 2009

## AGRADECIMENTOS

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Molécula de H<sub>2</sub></b>	<b>10</b>
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	12
2.2	Estados simplesmente e duplamente excitados . . . . .	16
2.3	Excitação e dissociação . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Cinemática da dissociação do H<sub>2</sub></b>	<b>30</b>
3.1	Conservação de momentum e energia - diagrama de Newton . . . . .	31
3.2	Simulação da colisão com elétrons . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Dissociação do H<sub>2</sub> por impacto de elétrons</b>	<b>41</b>
4.1	Procedimento experimental . . . . .	42
4.1.1	Jato Supersônico . . . . .	43
4.1.2	Detector . . . . .	51
4.2	Espectros de tempo de voo e energia do H(2s) . . . . .	52
4.3	Análise do espectro . . . . .	61
4.3.1	H(2s) lentos . . . . .	64
4.3.2	H(2s) rápidos . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Átomos gêmeos: perspectivas futuras</b>	<b>84</b>

---

5.1	Experiência preliminar: medida em coincidência . . . . .	85
5.1.1	Alinhamento das moléculas . . . . .	90
5.1.2	Seção de choque . . . . .	92
5.2	Experimento hipotético de Einstein, Podolsky e Rosen - EPR . . . . .	96
5.3	Interferometria atômica . . . . .	101
5.3.1	Interferômetro Stern-Gerlach . . . . .	104
5.4	Proposta de experiência . . . . .	112
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>120</b>
<b>A</b>	<b>Dissociação do H<sub>2</sub> por impacto de íons</b>	<b>124</b>
A.0.1	Simulação da colisão pelo Diagrama de Newton . . . . .	124
A.0.2	Produção dos íons no LaCAM . . . . .	128

# Capítulo 1

## Introdução

No sentido histórico e filosófico do termo, uma tese é um conjunto organizado de hipóteses, argumentos, conclusões, resumindo a posição do autor sobre certo assunto. Essa não tem sido exatamente a definição universitária, na qual uma tese é mais um texto resumindo um trabalho de pesquisa acadêmica, a ser defendida diante de uma banca, com a finalidade de obtenção de um diploma universitário. Essa tese pretende ser um pouco de cada uma dessas definições. Mas qual é o assunto e a posição do autor a ser defendida?

A observação direta do comportamento ondulatório da matéria em experiências do tipo fenda dupla macroscópica de Young, realizada em 1801 com luz visível, foi tentada somente em 1961, por Jönsson [1], com elétrons ao invés de luz. Como a experiência foi realizada com fonte intensa, não estava necessariamente satisfeita a condição de partícula única. Com essa condição satisfeita, como disse Dirac em 1930, cada fóton (ou elétron) interferiria consigo mesmo. Possivelmente desconhecendo esta dificuldade, ou mesmo não sabendo de sua existência, a maioria dos físicos consultados numa enquete publicada em 2002 na *Physics World* [2] opinou que “a famosa demonstração das fendas com elétrons individuais era o mais bonito experimento da Física”. Esta opinião foi certamente influenciada pela discussão re-

alizada por Feynman no seu livro *Lectures on Physics* de 1963 [3], onde ele advertia que se tratava de um experimento de “pensamento”!

De forma semelhante, David Bohm no seu livro didático *Quantum Theory* [4], propôs como um experimento de “pensamento” a produção de um par de átomos originados da fragmentação de uma molécula, baseado no artigo de Einstein, Podolsky e Rosen (EPR) [5]. Embora esse experimento de “pensamento” utilizasse um par de átomos, experimentos EPR reais nunca foram feitos com átomos, na forma proposta por David Bohm. De fato, o primeiro experimento com pares EPR foi feito por Wu e Shakhnov em 1950 e era com fótons produzidos pela aniquilação do positrônio [6]. Mais tarde, Clauser e Shimony [7], Aspect, Dalibard e Roger [8] e Aspect, Grangier e Roger [9], entre outros, utilizaram também pares de fótons.

O assunto e a pergunta que queremos responder nessa tese é se seria possível realizar uma experiência real com átomos originários de uma mesma molécula, os “átomos gêmeos”, e como isso poderia ser feito. Também, como os resultados obtidos após manipulação dos estados atômicos poderiam ser interpretados.

A proposta da tese, formulada a partir de uma ideia apresentada pelo Professor Jacques Robert do *Laboratoire Aimé Cotton* (LAC - Universidade Paris 11, Orsay - França), é complementar a essas diversas abordagens com outras partículas, já que no caso de um par de átomos a interação irá varrer o complexo campo das interações moleculares desde pequenas distâncias (interação eletrostática e de troca) até grandes distâncias (Casimir-Polder entre átomos em movimento). Em outras palavras, essa abordagem pode também ser considerada um teste da visão molecular de colisões atômicas, que essencialmente vê a dinâmica de um sistema de dois átomos como aquela de uma molécula considerada para todas as distâncias internucleares, entre o limite “átomos unidos” até “átomos separados”.

Em se tratando do estudo de um par de átomos provenientes da fragmentação de uma molécula, o primeiro ponto a ser considerado ao se propor uma experiência é a

---

escolha da molécula e, em seguida, como excitá-la para um nível que forneça como estado final dois átomos gêmeos que precisam ser estáveis ou metaestáveis (de vida longa) para que ocasionalmente possam ser polarizados, manipulados e analisados por interferômetros atômicos, por exemplo.

Embora um número muito grande de opções seja possível na escolha da molécula, devemos visar a simplicidade e a possibilidade, tanto teórica quanto experimental, da molécula poder ser estudada. Apesar da molécula de hidrogênio  $H_2$  ser a mais simples, pois é composta de quatro corpos (o íon molecular  $H_2^+$  é mais simples, mas só tem um elétron, logo não pode formar dois átomos neutros), ela apresenta dificuldades intrínsecas, tais como a própria descrição pela aproximação de Born-Oppenheimer e as devidas à complexidade de simetrias por permutação dos dois prótons e dos dois elétrons. De fato, os núcleos (prótons) dessa molécula são relativamente leves fazendo com que as aproximações usuais feitas no cálculo das curvas de energia potencial e níveis de energia (aproximações adiabáticas e de Born-Oppenheimer) tendam a estar erradas, dificultando cálculos *ab initio*. Efeitos adicionais causados pela pequena massa são as grandes distâncias entre níveis vibracionais e rotacionais, a ponto do espectro ótico do  $H_2$  não ter nenhuma regularidade obviamente discernível. Por estas razões a maioria das linhas de emissão, como observadas em espectros de descarga e tabeladas no atlas de Dieke [10], ainda não foram determinadas. Uma outra possível dificuldade é que estados duplamente excitados do  $H_2$ , que poderiam formar os dois átomos gêmeos metaestáveis, podem interagir com o contínuo de dissociação do  $H_2^+$  [11]. Assim, a configuração iônico-covalente pode intervir na dinâmica e dependendo da situação pode levar a perda de coerência entre os átomos gêmeos. Pelo lado favorável, a estrutura e a dinâmica da molécula de hidrogênio são assuntos de interesse atual, tanto experimental, por radiação síncrotron, elétrons ou técnicas de laser, quanto teórico, por cálculos *ab initio* ou métodos baseados no defeito-quântico molecular [12]-[15]. Recentemente

foram feitas correções de parâmetros básicos dessa molécula, como cálculos para seu estado fundamental [16] e determinação das energias de ionização e dissociação [17].

A excitação da molécula para um estado que leve a formação de dois átomos no estado final pode ser feita por radiação eletromagnética, elétrons ou íons. Embora haja argumentos quantitativos, baseados em vantagens e desvantagens de cada processo de excitação, na verdade a escolha acaba sendo baseada principalmente na instrumentação existente nos laboratório envolvidos, Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LaCAM-IF-UFRJ) e Laboratório de Átomos Gêmeos (LAC-PSUD), e na experiência dos pesquisadores dos dois grupos. Entretanto, se a radiação eletromagnética sintonizável (radiação síncrotron ou laser) apresenta algumas vantagens, as regras de seleção podem dificultar a obtenção dos estados que interessam; ocasionalmente, a excitação multifotônica pode ser necessária [18, 19]. De fato, a experiência de Kligler e Rhodes em 1978 [18] foi a primeira a utilizar o mecanismo de dois fótons para excitar seletivamente um estado *gerade* da molécula de  $H_2$ .

Com elétrons pode-se obter intensidades altas de feixes, que como veremos na tese, são necessárias para a produção de átomos gêmeos, mas outros problemas, tais como ruídos de fundo, podem aparecer. Já íons, tais como prótons e íons positivos e negativos, tem algumas vantagens sobre elétrons no que se refere ao ruído e também desvantagens, pelas menores intensidades de feixe. Embora a escolha da proposta de experiências com elétrons em Orsay e íons no Rio tenha sido essencialmente pelas razões expostas, ela na realidade transformou o problema inicial também num interessante problema de colisões atômicas, como veremos na tese. A cinemática da colisão de elétrons e íons com a molécula de hidrogênio será detalhadamente discutida na tese, pois tem papel fundamental no projeto da experiência. Adiantando o assunto, a distribuição de velocidade dos fragmentos no sistema de referência do laboratório, devido ao recuo da molécula, é inteiramente diferente se o projétil é um elétron ou um íon.

---

Por que é difícil detectar e determinar a energia de fragmentos provenientes de uma óbvia dissociação de uma molécula diatômica em dois átomos? A resposta é muito simples: porque os átomos são neutros e de baixa velocidade! Tradicionalmente, por razões técnicas, só se detecta e analisa fragmentos carregados e elétrons [20]. Há evidentemente técnicas complexas de se detectar fragmentos neutros [21, 22], mas o que domina os trabalhos experimentais é a extração dos fragmentos carregados produzidos na região de colisão por campos elétricos seguido de análise de energia e/ou massa por tempo de voo ou deflexão por campos elétricos e/ou magnéticos. A técnica utilizada nessa tese não é original, mas muito provavelmente é inédita no país. Uma linha de pesquisa, medições de seções de choque de produção de fragmentos metaestáveis com moléculas diatômicas orientadas, inclusive excitadas por luz síncrotron, está sendo proposta.

Quanto à escolha dos estados internos dos átomos gêmeos, a condição é que esses átomos existam por tempo suficiente para serem manipulados, ou seja, devem ser estados estáveis ou de vida longa (metaestáveis). O par de átomos estáveis  $H(1s) + H(1s)$  poderia ser formado a partir da excitação do estado fundamental  $X^1\Sigma_g^+$  para o estado repulsivo  $b^3\Sigma_u^+$  e sua posterior dissociação, caso a excitação seja feita por elétrons [23] ou íons. A vantagem é que a excitação seria para um único estado bem definido, simplificando o estudo teórico posterior. Entretanto, a detecção direta de um átomo de hidrogênio no estado fundamental, com alguns eV de energia cinética, é muito difícil de ser feita, mesmo assim não podemos descartar a possibilidade de realizar medidas desse tipo no futuro.

O candidato seguinte seria o correspondente aos metaestáveis  $H(2s) + H(2s)$ , que tem vida média de 122 ms e que se originariam de transições para estados repulsivos duplamente excitados. O  $H(2s)$  pode sofrer um *quenching* [24] num campo elétrico localizado, dando origem a átomos de hidrogênio no estado 2p que rapidamente decaem para o fundamental, emitindo um fóton (Lyman- $\alpha$ ) que pode ser

---

detectado. Isso facilita a detecção e identificação do átomo. Para que a região de colisão das moléculas com os elétrons seja bem definida, é melhor que as moléculas sejam produzidas sob a forma de um jato. Como mostraremos na tese, é conveniente que este jato seja supersônico para garantir que essencialmente todas as moléculas estão frias, no mais baixo nível vibracional, mas essa prescrição não é única.

Visando a análise experimental dessa possibilidade, um estudo sistemático e geral da produção de átomos no estado  $H(2s)$ , incluindo os vários canais de dissociação da molécula de  $H_2$ , foi realizado e medido por técnica de tempo de voo com alta resolução em energia. É uma vantagem experimental poder separar o que são chamados fragmentos rápidos e lentos. De fato, fragmentos metaestáveis  $H(2s)$  resultantes da dissociação de  $H_2$  induzida por elétrons foram estudados desde 1967 [25] até hoje [26]. No artigo de M. Leventhal, R. T. Robiscoe e K. R. Lea [25] a técnica de tempo de voo já era empregada. Eles foram os primeiros a observar a existência de um grupo de átomos rápidos com energias em torno de 5 eV e um grupo de átomos lentos com energias em torno de 0,3 eV.

A ótima resolução do nosso espectro nos permitiu realizar um estudo espectroscópico da molécula de  $H_2$ . Obtivemos conclusões relevantes ao compararmos os resultados experimentais com aqueles provenientes de tratamento realizado a partir de cálculos teóricos. Além de identificar os estados excitados da molécula que dissociam ou pré-dissociam em átomos  $H(2s)$ , um outro ponto importante foi descobrir as origens das larguras de cada pico do espectro. Para os lentos, a largura dos picos é causada por efeitos cinemáticos devido ao recuo da molécula na colisão, enquanto a largura do pico dos rápidos é devido essencialmente à excitação da molécula para estados repulsivos, onde a curva de energia potencial ocupa um trecho largo na região de Franck-Condon, o que se reflete numa distribuição de energia cinética dos fragmentos. Contamos com a preciosa colaboração do Professor Gabriel Rahmat, do *Laboratoire Aimé Cotton* (Universidade Paris 11, Orsay - França), para estudarmos

esses átomos.

Suponhamos em seguida que dois átomos gêmeos foram produzidos. O primeiro passo é saber se eles foram de fato produzidos, ou seja, há necessidade de um espectrômetro de energia para garantir que cada átomo foi produzido e tem a energia correta. Isso foi feito com a medida do tempo de voo de cada fragmento. Em seguida, é preciso garantir que os dois átomos foram produzidos simultaneamente; para isso é necessário o que se chama de sistema de medida em coincidência. Pelo fato dos dois átomos saírem com velocidades de mesmo módulo e direções opostas no centro de massa da molécula, é necessário posicionar os detectores corretamente levando em conta, além disso, o recuo da molécula na colisão com o elétron. Esse recuo depende das condições de impacto do elétron em relação à molécula. Esse cálculo é essencial para a realização da experiência. Uma parte importante do trabalho dessa tese foi garantir que a coincidência é possível de ser feita no laboratório, pois ela define a exequibilidade ou não da experiência EPR-Bohm. Até que os resultados apresentados nessa tese fossem obtidos, não se poderia afirmar que a experiência era factível.

Como perspectiva futura, nesta tese será descrita a interferometria atômica Stern-Gerlach aplicada aos átomos gêmeos bem como apresentados alguns resultados desenvolvidos pelo grupo francês, com quem colaboramos e que já deu origem a diversas publicações (ver, por exemplo, [27, 28]). De fato, a interferometria atômica em geral foi desenvolvida muito mais tarde que as interferometrias eletrônicas [29] e neutrônicas [30], em parte devido às dificuldades técnicas. Como se sabe, o comprimento de onda de de Broglie associado aos átomos e moléculas de um jato a temperatura ambiente é muito pequeno, da ordem de alguns picômetros, embora essa seja a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de elétrons e nêutrons. Mas no caso dessas duas partículas, a pequena massa dos elétrons e o fato de que nêutrons interagem essencialmente por interação forte, permite, por exemplo, o uso

---

de cristais como redes de difração, o que não é possível com átomos e moléculas. Átomos e moléculas lentos tem pequeno poder de penetração em cristais, mas tem a vantagem de ter estrutura interna que envolve baixa energia e que poderia ter sido utilizada no passado se não fossem problemas instrumentais. De fato, na evolução de um átomo ou molécula livre, sem interação externa, o Hamiltoniano do sistema pode ser separado num operador energia cinética do movimento de seu centro de massa mais o correspondente à estrutura interna. Embora a interferometria atômica se interesse pela função de onda do movimento externo, é a estrutura interna que permitirá, devido às leis de conservação do momento linear e da energia, produzir efeitos que levaram a criação de interferômetros como o de Stern-Gerlach.

Apesar de ainda não termos utilizado no laboratório o espectrômetro Stern-Gerlach existente, por ser ele essencial para a proposta da experiência, ele será descrito e sua utilização discutida a partir de seu uso em diversas teses [31, 32]. Assim, embora tenha havido no passado essa utilização, inclusive com átomos de hidrogênio metaestáveis, no nosso trabalho prevemos utilizá-lo num contexto novo, o estudo da coerência de spin entre átomos gêmeos. Nesse contexto, é importante responder no futuro a pergunta levantada por Schwinger, Scully e Englert: “*Is spin coherence like Humpty Dumpty?*” [33]-[35], assim chamada (Humpty Dumpty) em referência a uma cantiga inglesa, que descreve a impossibilidade de se reconstruir um ovo que foi quebrado em pequenos pedaços. No artigo, é mostrado que essa possibilidade é real se forem aceitos critérios de “reconstrução” menos estritos. No nosso caso, a pergunta seria: é possível reconstruir um estado molecular a partir do estado “átomos separados”?

Resumindo, no Capítulo 2 a molécula de  $H_2$  é descrita com suas curvas de energia potencial e processo de excitação e dissociação. No capítulo 3, é realizada a análise sistemática da cinemática das possíveis colisões a serem feitas e os consequentes projetos de experiência são comparados. No Capítulo 4, uma experiência de espec-

troscopia de tempo de voo é descrita, bem como a análise do espectro do H(2s) obtido pela dissociação do H<sub>2</sub> por impacto de elétrons. A experiência de produção do par de átomos gêmeos, em que foram realizadas pela primeira vez medidas em coincidência, é apresentada no Capítulo 5 junto com um resumo dos trabalhos anteriores sobre interferometria Stern-Gerlach aplicados ao novo contexto, incluindo uma proposta de interpretação dos resultados da manipulação dos estados EPR.

# Capítulo 2

## Molécula de H<sub>2</sub>

Nesta tese trabalharemos com a molécula de hidrogênio, H<sub>2</sub>, a espécie mais abundante no universo. Historicamente, o hidrogênio foi examinado pela primeira vez em 1766 por Cavendish [36] que, após reações com diferentes ácidos e metais, obteve um gás que queima com chama azul produzindo água. Lavoisier nomeou esse gás “hidrogênio” e também identificou-o como elemento químico. Avogadro [37] mostrou que as moléculas de hidrogênio são constituídas de dois átomos [38].

Uma molécula é formada por núcleos atômicos rodeados por elétrons. Os núcleos, carregados positivamente, repelem-se uns aos outros, mas são atraídos pelos elétrons, carregados negativamente, que também se repelem mutuamente. Esse sistema é estável somente se todas as forças atrativas entre os núcleos e os elétrons balanceiam as forças mutuamente repulsivas, ou seja, o sistema possua energia negativa. Trata-se de um problema de quatro corpos de difícil tratamento pela mecânica quântica. Todavia, devido principalmente a grande diferença entre as massas dos núcleos e dos elétrons, é possível desenvolver um modelo satisfatório da molécula. Seu estado fundamental é o modelo pedagógico para a ligação química, tratada convenientemente por teoria de ligação de valência ou teoria do orbital molecular. A função energia potencial desse estado é um modelo da aproximação de Born-Oppenheimer,

discutido a seguir, onde os movimentos nucleares e eletrônicos podem ser tratados separadamente devido à enorme diferença da escala de tempo dos seus movimentos. Apesar dela ser a molécula mais simples, frequentemente seus estados eletrônicos mostram complexidades surpreendentes. As dificuldades inerentes na análise do espectro do hidrogênio molecular foram resumidas por Diecke em 1958 [39]:

*“A estrutura do espectro do hidrogênio molecular não é imediatamente aparente. Existem muitas linhas e não existem regularidades facilmente reconhecíveis. A razão para isso é que devido ao pequeno momento de inércia a estrutura rotacional é muito aberta. Linhas rotacionais pequenas podem ser separadas por 100 números de onda ou mais, e numerosas linhas fazendo parte de outras bandas, possivelmente de transições eletrônicas diferentes, estão entremeadas entre elas. Além disto, por causa das interações, a sequência de níveis rotacionais e vibracionais não é sempre regular. Estas circunstâncias tem apresentado muitos obstáculos sérios para uma análise satisfatória do espectro da molécula de hidrogênio(...). As regularidades principais são agora estabelecidas, enquanto ainda existem várias bandas nas quais a classificação e a interpretação são incertas(...). Se o espectro molecular das várias espécies isotópicas forem comparados, à primeira vista nenhuma similaridade é aparente, os deslocamentos isotópicos para linhas individuais são tão grandes e tão diferentes que uma linha particular pode ser colocada em várias regiões diferentes.”*

O  $H_2$  foi a primeira molécula na qual a energia de dissociação foi corretamente prevista por cálculos da mecânica quântica [40] antes dessa grandeza ser medida experimentalmente [41]. Mais de 30 anos antes, difíceis cálculos com capacidades computacionais primitivas demonstraram [42] que a equação de Schrödinger era capaz de fornecer informações quantitativas sobre moléculas assim como para átomos. O primeiro livro, *Molecular Hydrogen and Its Spectrum*, foi publicado em 1934 por O. W. Richardson [43].

A seguir serão considerados alguns dos fundamentos básicos da descrição da

estrutura molecular do  $H_2$  pela mecânica quântica.

## 2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A obtenção da aproximação de Born-Oppenheimer (BO) é bastante ilustrativa da forma como são tratadas as moléculas. A utilização universal dessa aproximação para o estudo de moléculas complexas tem mostrado a versatilidade e a aplicabilidade da mesma. Embora bem conhecida, descrevemos os passos principais com base no livro *Elementary Quantum Chemistry* de F. L. Pilar [44], com a finalidade de ajudar novos estudantes a entender o significado dos diagramas de energia.

O primeiro passo para a obtenção da aproximação BO é a separação do movimento do centro de massa. Em seguida, escreve-se o operador hamiltoniano não relativístico da molécula na forma simbólica

$$H = T_n + V_n + H_e \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo ( $T_n$ ) representa a energia cinética do núcleo,  $V_n$  representa a energia potencial da repulsão núcleo-núcleo e  $H_e$  representa todos os termos envolvendo os elétrons, energia cinética, atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e polarização da massa. Nos restringindo ao caso especial de nosso interesse, uma molécula diatômica, AB, com massas  $m_A$  e  $m_B$ , expressões explícitas para esses operadores são

$$T_n = -\frac{1}{2\mu}\nabla_n^2 \quad V_n = \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (2.2)$$

$$H_e = \sum_{\mu=1}^N h_{\mu} + \sum_{\mu<\nu}^N \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \frac{1}{2(m_A + m_B)} \left[ \sum_{\mu}^N \nabla_{\mu}^2 + 2 \sum_{\mu<\nu}^N \nabla_{\mu} \cdot \nabla_{\nu} \right]$$

onde  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$  é a massa reduzida dos núcleos e  $R$  é a distância internuclear. O último termo do hamiltoniano  $H_e$  é o termo de polarização de

massa. Nesse caso específico de dois núcleos, o operador monoelétrônico é

$$h_\mu = -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \frac{Z_A}{r_{\mu A}} - \frac{Z_B}{r_{\mu B}}. \quad (2.3)$$

Como o movimento de translação da molécula foi separado, o hamiltoniano da equação 2.1 é usualmente chamado hamiltoniano interno.

Como os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, tendem a se mover consideravelmente mais devagar. Ou seja, enquanto os núcleos permanecem quase estáticos, os elétrons reajustam seu movimento rapidamente para compensar o pequeno movimento dos núcleos e as forças permanecerem sempre em equilíbrio. De forma matemática, isso significa que a solução exata da equação de Schrödinger contendo o hamiltoniano molecular interno (eq. 2.1) pode ser escrita

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.4)$$

onde  $E$  é a energia total da molécula (com excessão da energia translacional) e  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  é a função de onda molecular que depende das coordenadas coletivas dos elétrons ( $\vec{r}$ ) e dos núcleos ( $\vec{R}$ ). Considerando uma possível separação entre as coordenadas dos elétrons e dos núcleos

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) \quad (2.5)$$

onde  $\psi_R(\vec{r})$  descreve o movimento dos elétrons para um valor fixo da distância internuclear  $R$  e  $\phi(\vec{R})$  descreve os movimentos dos núcleos (vibracional e rotacional) num “mar” de elétrons. Usando as eqs. 2.5 e 2.1 na eq. 2.4

$$T_n\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) + V_n\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) + H_e\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) = E\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) \quad (2.6)$$

Se o núcleo está parado,  $V_n$  é constante e  $V_n\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) = \psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R})V_n$ . Também fazemos a aproximação

$$T_n\psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) = \psi_R(\vec{r})T_n\phi(\vec{R}) \quad (2.7)$$

A base dessa aproximação é negligenciar termos da forma

$$-\frac{1}{2\mu}\nabla_n^2\psi_R(\vec{r}) \quad e \quad -\frac{1}{\mu}\nabla_n\psi_R(\vec{r}) \quad (2.8)$$

E a base para isso é que o operador  $\nabla_n^2$  pode ser essencialmente substituído pelo seu análogo eletrônico  $\nabla_\mu^2$  e, devido à massa do núcleo ser 1836,15 vezes a massa do elétron, os operadores da eq. 2.8 são desprezíveis. Então,  $T_n$  pode ser tratado como se não operasse em  $\psi_R(\vec{r})$ . Com essa aproximação podemos escrever

$$\psi_R T_n \phi(\vec{R}) + \psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) V_n + \phi(\vec{R}) H_e \psi_R(\vec{r}) = E' \psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \quad (2.9)$$

onde  $E'$  é uma aproximação do autovalor exato. Dividindo ambos os lados por  $\psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R})$  e introduzindo a definição

$$\frac{H_e \psi_R(\vec{r})}{\psi_R(\vec{r})} = \epsilon \quad (2.10)$$

onde  $\epsilon$  é a energia de interação dos elétrons com os núcleos fixos. Então a quantidade

$$\epsilon + V_n = E(R) \quad (2.11)$$

representa a energia total da molécula para um conjunto fixo de coordenadas dos núcleos. Se resolvermos a eq. 2.11 para uma série de distâncias internucleares  $R$ , a quantidade  $E(R)$  em função de  $R$  representa o campo potencial no qual o núcleo realiza movimentos vibracionais e rotacionais. A eq. 2.9 se torna

$$\frac{T_n \phi(\vec{R})}{\phi(\vec{R})} + E(R) = E' \quad (2.12)$$

ou, em forma de autovalor,

$$[T_n + E(R)]\phi(\vec{R}) = E'\phi(\vec{R}) \quad (2.13)$$

Uma vez que  $E(R)$  é determinado pela eq. 2.11, soluções dessa equação descrevem como o núcleo vibra e roda no mar de elétrons.

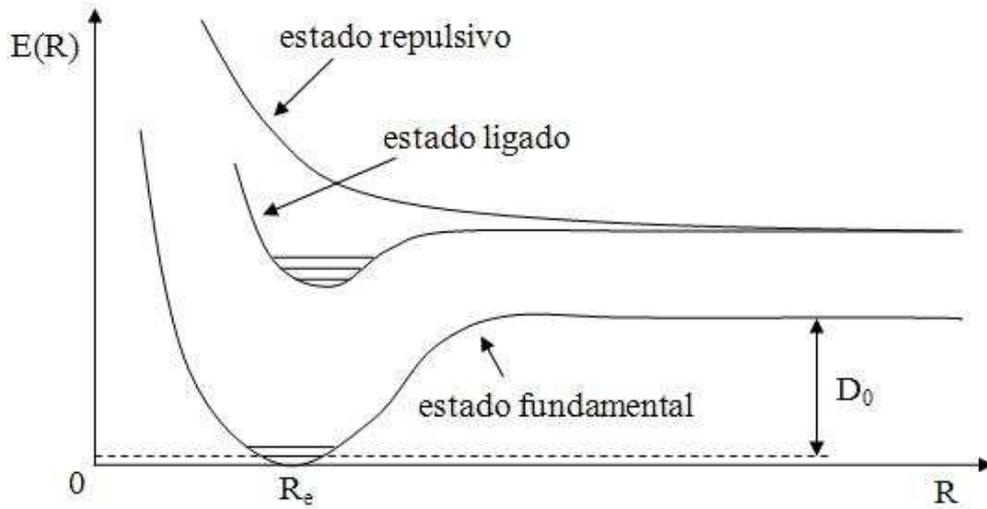


Figura 2.1: Diagrama qualitativo das curvas de energia Potencial.

Resumindo, o tratamento da mecânica quântica para o movimento molecular é feito em duas partes. Primeiro resolvemos a equação de Schrödinger para uma série de coordenadas nucleares fixas

$$[H_e + V_n]\psi_R(\vec{r}) = E(R)\psi_R(\vec{r}) \quad (2.14)$$

e, uma vez que  $E(R)$  é conhecido em função de  $R$ , resolvemos a equação nuclear 2.13. Note que o termo  $V_n$  é uma constante de cada solução com  $R$  fixo podendo então ser omitido durante o cálculo e adicionado depois.

Se a polarização da massa é ignorada no hamiltoniano  $H_e$  e a energia  $\epsilon$  é usada para definir  $E(R)$  para a equação nuclear via eq. 2.11, a abordagem é chamada de aproximação de Born-Oppenheimer [45, 46].

A solução da eq. 2.14 para vários valores de  $R$  produz as curvas do diagrama de energia potencial que utilizaremos nessa tese para analisar a excitação da molécula de  $H_2$  e sua posterior dissociação. A figura 2.1 mostra exemplos de curvas de potencial para diferentes estados eletrônicos: o estado fundamental, um estado eletrônico

excitado ligado e um estado eletrônico repulsivo. A distância internuclear  $R_e$  representa o mínimo da função energia potencial do estado fundamental.  $D_0$  representa a diferença entre a energia de dissociação (o valor assintótico  $E(R)$  para  $R \rightarrow \infty$ ) e o mais baixo nível rotacional-vibracional do estado fundamental do  $H_2$ .

Mas devemos notar que a energia total  $E'$  obtida pela aproximação de Born-Oppenheimer não é igual a energia molecular exata, mesmo se todos os passos do processo forem feitos sem aproximações. De fato, a energia total  $E'$  fornece um limite superior para a energia exata, isto é, a energia de Born-Oppenheimer é sempre igual ou maior que a energia exata. Porém, se na eq. 2.13 substituírmos o  $E(R)$  por  $E(R) + E'(R)$ , onde  $E'(R)$  é dado por

$$E'(R) = \langle \psi_R(\vec{r}) | \frac{-\nabla_n^2}{2\mu} | \psi_R(\vec{r}) \rangle + \sum_{\mu}^N \langle \psi_R(\vec{r}) | \frac{-\nabla_{\mu}^2}{2(m_A + m_B)} | \psi_R(\vec{r}) \rangle - \frac{1}{(m_A + m_B)} \sum_{\mu < \nu}^N \langle \psi_R(\vec{r}) | \vec{\nabla}_{\mu} \cdot \vec{\nabla}_{\nu} | \psi_R(\vec{r}) \rangle \quad (2.15)$$

teremos a aproximação conhecida como adiabática [47]. A primeira integral representa uma correção para o acoplamento entre os movimentos eletrônico e nuclear, e as duas últimas representam a polarização da massa.

## 2.2 Estados simplesmente e duplamente excitados

Na molécula de hidrogênio distinguimos dois tipos de estados eletrônicos: os estados simplesmente excitados que se encontram abaixo do primeiro limite de ionização  $1s\sigma$  do  $H_2^+$  e os estados duplamente excitados, chamados também ressonâncias, que estão acima do primeiro limite de ionização. Os estados duplamente excitados da molécula de hidrogênio podem ser considerados estados de Rydberg associados ao estado excitado do íon para o qual eles convergem.

O símbolo empregado para designar o estado eletrônico contém 3 partes - uma letra, um símbolo espectroscópico, e designações do orbital molecular. Por exemplo, o estado fundamental é denotado por  $X^1\Sigma_g^+(1s\sigma_g)^2$ . Historicamente, o estado fundamental é classificado como  $X$  e estados simplesmente excitados com a mesma multiplicidade do estado fundamental (singlete) são classificados com letras maiúsculas  $A, B, C, \dots$  em ordem de crescimento da energia. Estados simplesmente excitados de diferentes multiplicidades (triplete) são chamados por letras minúsculas  $a, b, c, \dots$ . O hidrogênio não possui estado  $A$ , e a ordem das letras é aleatória. As classificações foram determinadas por antigos experimentais e foram estabelecidas por convenção. Já os estados duplamente excitados são classificados como  $Q_i$ , que designam as séries de ressonâncias construídas a partir do estado excitado  $i$  do  $H_2^+$ . Os estados  $Q_1$  são associados ao primeiro limite de ionização do  $H_2^+$ ,  $^2\Sigma_g^+(1s\sigma_g)$ , os estados  $Q_2$  são associados ao segundo limite de ionização,  $^2\Sigma_u^+(2p\sigma_u)$ , e assim seguem os estados  $Q_3, Q_4, \dots$ . O símbolo espectroscópico dá a multiplicidade de spin ( $2S+1$ ). Uma letra grega representa o momento angular sobre o eixo internuclear ( $\Lambda$ ). As letras seguem a notação  $s, p, d, \dots$  para os átomos; deste modo  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  significam  $\Lambda=0, 1, 2, \dots$ , respectivamente. Um sub-escrito  $g$  (gerade) ou  $u$  (ungerade) indica simetria par ou ímpar, respectivamente, sob inversão da função de onda através do centro da molécula. Um sobrescrito  $+$  ou  $-$  indica simetria par ou ímpar, respectivamente, sob reflexão da função de onda em qualquer plano passando por ambos os núcleos. Os designadores dos orbitais moleculares (por exemplo,  $1s\sigma_g 2p\pi_{u,g}$ ) representam os orbitais de um elétron para a configuração do átomo unido. Nos estados simplesmente excitados um elétron está no orbital  $1s\sigma_g$  e, geralmente, somente o orbital do elétron excitado é escrito.

O espectro da molécula de hidrogênio começou a ser estudado em 1917 por Stark [48] e foi amplamente investigado na década de 20 [49]-[53]. Em 1928 foi publicado que “o espectro contínuo da molécula de hidrogênio se estende do ultra violeta

extremo até a parte visível do espectro. A melhor explicação é a teoria de que esse espectro contínuo se origina da dissociação da molécula de hidrogênio tendo níveis eletrônicos (e talvez vibracionais) de energia em dois átomos com vários valores de energia cinética relativa ”[54]. Até hoje os estados eletrônicos e vibracionais do H<sub>2</sub> não são completamente conhecidos, apesar de que nos últimos anos muitos avanços nesse sentido foram realizados por métodos tanto teóricos quanto experimentais.

Em 1971, T. E. Sharp resumiu todos os estados eletrônicos e vibracionais da molécula de hidrogênio calculados e medidos até aquele momento [55] e os apresentou em função da distância internuclear em um diagrama como o da fig 2.2. Entre os níveis simplesmente excitados temos em especial o estado  $E, F \ ^1\Sigma_g^+ 1s\sigma_g 2s\sigma_g + (2p\sigma_g)^2$ , que por muito tempo foi tomado como dois níveis separados até ser considerado um único com dois mínimos [56, 57]. Os estados singlete  $^1\Sigma_u^+ 1s\sigma_g np\sigma_u$  ( $B, B', B''$  para n=2,3,4, respectivamente) e  $^1\Pi_u^+ 1s\sigma_g np\pi_u$  ( $C, D, D', D''$  para n=2,3,4,5, respectivamente) foram comparados com dados experimentais de espectroscopia uv obtendo ótima concordância. A regra de seleção  $\Delta S= 0$  impede transições óticas (de apenas um fóton) de um estado singlete para um tripleto. Como o tripleto de menor energia,  $b^3\Sigma_u^+ 1s\sigma_g 2p\sigma_u$ , é repulsivo e não pode ser usado como estado inicial em espectroscopia, não existia nessa época uma determinação experimental da localização dos tripletos em relação aos singletos. As informações experimentais sobre os tripletos vieram principalmente de estudos do espectro de emissão de transições terminando nos tripletos ligados de mais baixa energia.

Para obter uma melhor curva potencial é necessário empregar um procedimento iterativo. Até o momento foram calculadas algumas correções para os estados simplesmente excitados, mas os resultados publicados por Sharp continuam sendo citados como referência em casos onde alta precisão não é fundamental. Já os cálculos recentes dos estados duplamente excitados diferem muito dos níveis calculados nessa época.

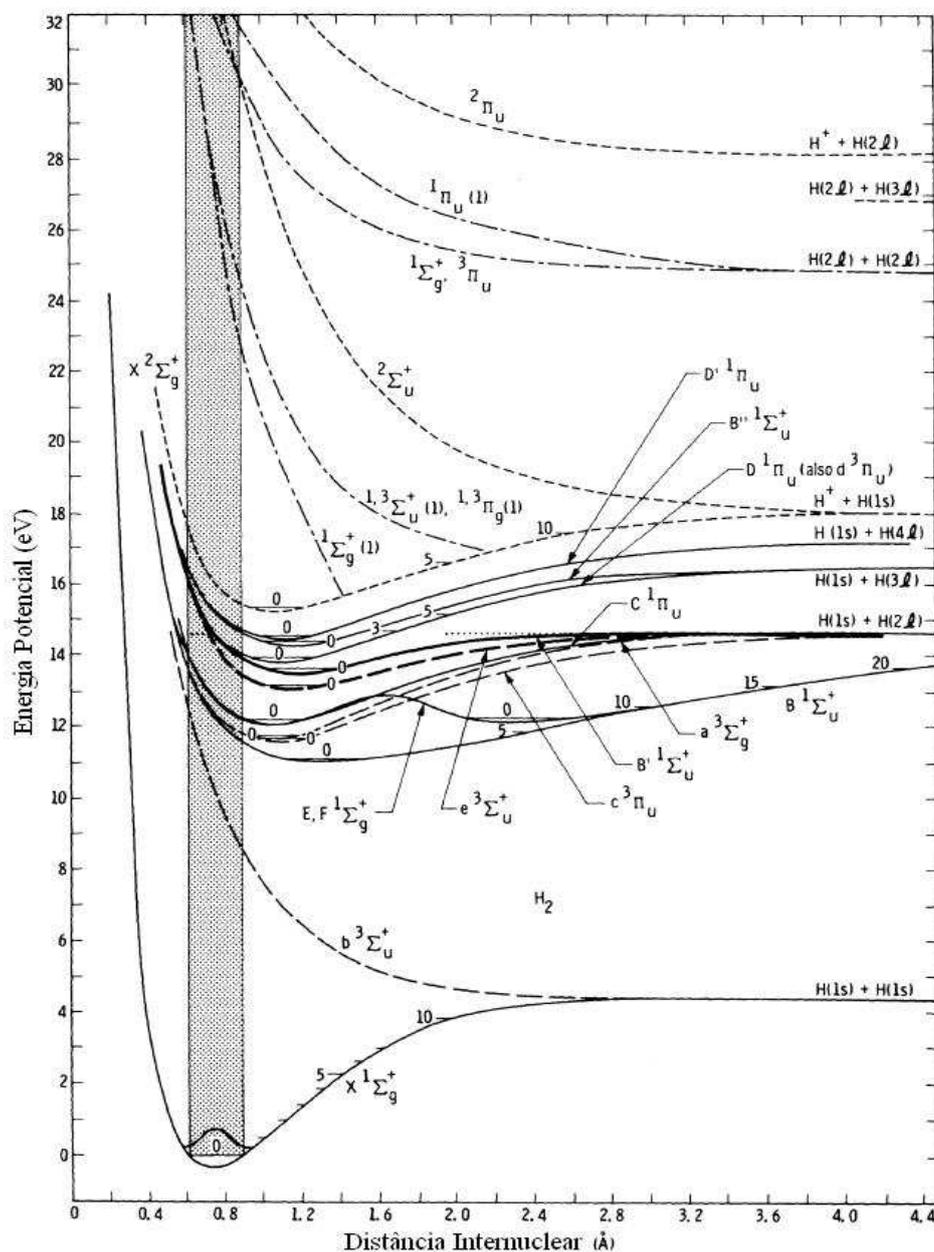


Figura 2.2: Um diagrama de energia potencial simplificado [58]. Os estados simplesmente excitados foram calculados por Sharp [55] e os duplamente excitados por Guberman [59]. Os estados singletto simplesmente excitados são representados por curvas contínuas, os tripletos pelo tracejado longo,  $H_2^+$  pelo tracejado curto e os duplamente excitados pelo ponto traço. A região de Franck-Condon está sombreada.

Os efeitos do movimento nuclear podem ser calculado aplicando correções adiabáticas e rotacionais às energias calculadas pela aproximação de Born-Oppenheimer, assim permitindo acoplamentos não adiabáticos entre os estados rotacionais-vibracionais de origens eletrônicas diferentes. Isso pode ser feito por métodos *ab initio* [60] ou por teoria de defeito quântico de multi-canais [61].

Como exemplo de correções para os estados simplesmente excitados podemos citar os cálculos de K. Dressler e L. Wolniewicz, que fizeram correções adiabáticas e não adiabáticas para os níveis  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $B'^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Pi_u$  e  $D^1\Pi_u$  além de calcular suas estruturas vibracionais [62]-[64]. Também foram descobertos estados com dois poços de energia. Segundo um artigo publicado em 2001 [65], como resultado do forte acoplamento entre estados simplesmente excitados ( $1s\sigma_g n l \lambda_{u,g}$ ), formando progressões de Rydberg abaixo do primeiro limite de ionização, dos estados duplamente excitados e da configuração do par de íons  $H^+ + H^-$ , as curvas de energia potencial dos estados singlete podem adotar uma estrutura de dois poços, assim como o estado  $E, F^1\Sigma_g^+$  já mencionado. Para os estados eletrônicos singlete e *gerade* isso ocorre na maioria das vezes. Em 1977, Wolniewicz e Dressler [66] calcularam as energias de Born-Oppenheimer do estado de dois poços  $GK^1\Sigma_g^+$ , com correções para o movimento nuclear. Em 1979, esses mesmos autores calcularam as energias de Born-Oppenheimer e suas correções para um outro estado com dois poços, o  $H\bar{H}^1\Sigma_g^+$  [67, 68]. Uma tabela completa com os valores de energia potencial para essas curvas com dois poços pode ser encontrada na referência [69], apesar de existirem correções mais recentes para alguns desses estados [70]-[72]. O único estado *ungerade* de dois poços, o  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$ , foi previsto por Dabrowski e Herzberg [73] em 1974 e Kolos [74] calculou seu potencial de Born-Oppenheimer. Esse estado foi observado pela primeira vez apenas em 2001 [65] utilizando um esquema de tripla ressonância com radiação de extremo ultravioleta (XUV). O estudo mais recente desse estado foi feito em 2007 por Glass-Maujean *et al* [75, 76]. Nesses novos estados com dois poços, os

poços podem ser considerados aproximadamente separados para energias abaixo da barreira de potencial, cada um com seu próprio conjunto de níveis de energia, mas isso pode ser perturbado por tunelamento ressonante [77].

M. Telmini e Ch. Jungen usaram o método de matriz-R *ab initio* variacional combinado com a teoria de defeito quântico de multi-canal generalizada implementada em coordenadas esferoidais para calcular matrizes de defeito quântico para os estados simplesmente e duplamente excitados das simetrias  $^1\Sigma_u^+$ ,  $^1\Pi_u$ ,  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Pi_g$  e  $^1\Delta_g^+$  [78, 79]. Essas matrizes podem ser usadas para calcular as curvas de energia potencial e suas larguras. O objetivo desse grupo é construir uma descrição teórica unificada do  $H_2$  excitado, incluindo sua dinâmica de ionização e dissociação.

O primeiro cálculo significativo de um estado duplamente excitado foi feito por Bottcher e Docken em 1974 [80], que determinaram posições de energia e largura dos estados duplamente excitados de mais baixa energia das simetrias  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$  e  $^3\Pi_g$  para  $R \leq 2,5$  u.a.. No entanto, somente no início dos anos 80 teóricos começaram a produzir dados confiáveis para parâmetros das ressonâncias. Collins e Schneider [81]-[83] e Hazi *et al* [84]-[86] reinvestigaram os estados  $^1\Sigma_g^+$  e  $^1\Sigma_u^+$  mais baixos e encontraram diferenças significativas com Bottcher e Docken. Resultados similares foram obtidos por Hara e Sato [87, 88]. Em 1983, Guberman [59] publicou uma extensa compilação das posições de energia dos dois estados mais baixos das simetrias  $^{1,3}\Sigma_{g,u}^+$  e  $^{1,3}\Pi_{g,u}$  para  $R \leq 6$  u.a.. Suas curvas de energia podem ser vistas na figura 2.2. Simultaneamente, Takagi e Nakamura [89] calcularam larguras de autoionização para alguns dos novos estados relatados por Guberman. Tennyson [90, 91] calculou posições de energia para os três estados mais baixos das simetrias  $^{1,3}\Sigma_{g,u}^+$  e  $^{1,3}\Pi_{g,u}$  na região de Franck-Condon  $R = 1, 2 - 2, 8$  u.a.. Shimamura, Noble e Burke [92] relataram cálculos abrangentes com matriz-R para posição de energia e largura de vários estados  $^1\Sigma_g^+$  na faixa de distâncias internucleares  $R = 1 - 5$  u.a.. Entretanto não existem estudos abrangentes similares para outras simetrias.

Existe uma grande quantidade de investigação experimental sobre os estados excitados do  $H_2$ . Desde o experimento de fotoabsorção de Browning e Fryar [93], muitos outros grupos usaram absorção de fótons para popular os estados  $^1\Sigma_u^+$  e  $^1\Pi_u$  dessa molécula [94]-[100]. Já a excitação de  $H_2$  por impacto de elétrons, além de fornecer informação sobre esses estados excitados, possibilitou a exploração de estados não populados por fótons [25, 101, 102]. Em 1997 o panorama experimental foi revisado por Kouchi, Ukai e Hatano [103]. Mas nenhuma medida foi capaz de fornecer informação quantitativa acurada sobre as posições das curvas de energia dessa molécula, não devido à imprecisão experimental, mas pelas dificuldades encontradas para interpretar os espectros medidos, que incluem interferências entre os diferentes canais de decaimento [104].

Sánchez e Martín fizeram um estudo sistemático sobre os estados duplamente excitados, calcularam as séries de ressonância  $Q_1$  [105], os estados  $Q_2$  [106] e as ressonâncias  $Q_3$  e  $Q_4$  [107] com simetrias  $^{1,3}\Sigma_{g,u}^+$ ,  $^{1,3}\Pi_{g,u}$  e  $^{1,3}\Delta_{g,u}$ . Eles também usaram uma aproximação teórica baseada no método do projetor de Feshbach [108] usando funções  $L^2$  *B-Spline* [109] para descrever os estados ressonantes e não ressonantes do contínuo. Na figura 2.3 podemos ver algumas dessas curvas.

O estudo teórico mais recente dos estados duplamente excitados foi feito pelo grupo de Dalgarno [26] em 2006. Eles usaram um código CI (interação de configurações) *ab initio* baseado em funções *B splines* e um sistema de coordenadas esferoidais prolongadas com projeção Feshbach para calcular curvas de potencial de estados  $Q_2$  para todos os valores de distância internuclear  $R$ , do regime molecular até o de van der Waals.

Em nossa análise dos estados duplamente excitados utilizamos as curvas dos estados  $Q_1$  e  $Q_2$  calculadas por Sánchez e Martín. O cálculo desses autores tem o problema de convergir muito lentamente para distâncias internucleares grandes, o que não ocorre com o cálculo dos estados  $Q_2$  feito pelo grupo de Dalgarno. Mas os

dois coincidem na região de Franck-Condon, onde nos interessa, e os de Sánchez e Martín tem a vantagem de estarem tabelados, para pequenos intervalos de  $R$ .

No capítulo 4 utilizaremos as energias dos cinco menores estados duplamente excitados de cada simetria, tabelados nas referências [111, 112], para comparar com nosso espectro experimental através do método de reflexão [54, 113].

## 2.3 Excitação e dissociação

Quando uma molécula no estado fundamental absorve energia, proveniente de um laser ou de outra partícula, pode ocorrer transição para um estado excitado. Esse fenômeno é compreendido graças a sugestão histórica de James Franck, que dividiu o prêmio Nobel de física com Hertz em 1925, pela verificação experimental da teoria quântica. Franck defendeu que devido à grande massa dos núcleos em relação aos elétrons, seus movimentos relativos não são afetados diretamente por uma transição eletrônica. Assim, em um diagrama de energia como o das figuras 2.2 e 2.3, essa transição é vertical e representa a transição de um elétron no nível vibracional mais baixo da molécula no estado fundamental para um estado vibracional mais elevado. Franck [114] descobriu que as raias de absorção no espectro de uma molécula são mais intensas onde o ponto de retorno clássico do estado excitado é próximo do estado geométrico de equilíbrio. Condon, em seu primeiro artigo sobre esse assunto [115], mencionou que a transição do elétron supostamente acontecia em um tempo negligenciável comparado ao período de vibração do núcleo. Mas essa afirmação não era de fundamental importância no desenvolvimento de suas idéias, baseadas no fato da molécula, vista como um oscilador clássico, passaria a maior parte do tempo nas posições extremas da trajetória clássica. Mais tarde, Condon [116] formulou esse princípio com base na mecânica quântica, usando a aproximação de Born-Oppenheimer [45]. Ele mostrou que a intensidade da transição é proporcional à superposição entre as “amplitudes dos osciladores harmônicos”. Finalmente, em

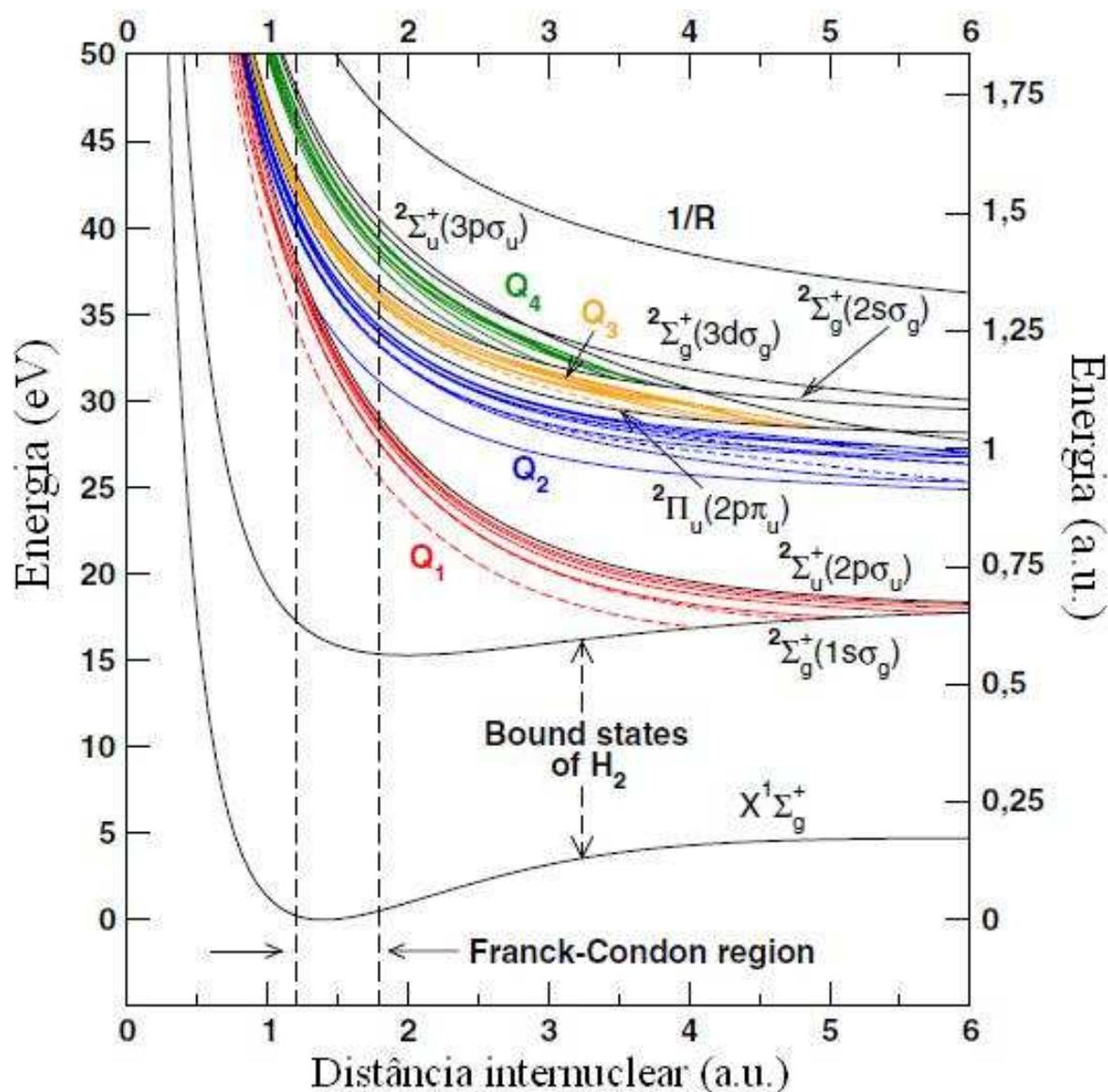


Figura 2.3: Algumas curvas de energia potencial do  $H_2^+$  e dos estados  $Q_1$  [105],  $Q_2$  [106],  $Q_3$  e  $Q_4$  [107] do  $H_2$ . As curvas tracejadas representam estados  $Q$  de simetria  $^1\Sigma_u^+$  e as curvas contínuas os de simetria  $^1\Pi_u$  [110].

seu terceiro artigo [117], Condon apresentou a formulação quântica completa do princípio, de que as intensidades dos níveis vibracionais associadas com a transição eletrônica são proporcionais ao quadrado da integral de sobreposição da função de onda vibracional dos estados inicial e final, assumindo que o momento da transição eletrônica é constante ou varia muito pouco com a distância internuclear.

Se a molécula for excitada por uma partícula, todos os canais de excitação são possíveis. Mas quando a molécula é excitada por um fóton, a partir das regras de seleção, as transições dipolares permitidas entre dois estados eletrônicos são aquelas acompanhadas de uma mudança de paridade (*gerade e ungerade*), onde as mudanças de momento angular são:  $\Delta\Lambda = 0; \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$  e  $\Delta\Sigma = 0$  ( $\Lambda$  é a projeção do momento angular total no eixo internuclear,  $S$  é o spin total, e  $\Sigma$  é a projeção do spin no eixo internuclear). Considerando como estado inicial o estado fundamental da molécula de hidrogênio, todas as curvas de energia potencial eletrônica mostradas na seção anterior podem ser acessadas. Já no caso de um fóton, as simetrias excitáveis são

$$X^{1\Sigma_g^+} \begin{cases} 1\Pi_u \\ 1\Sigma_u^+ \end{cases} \quad (2.16)$$

Após uma molécula absorver energia, vários processos podem ocorrer, entre os quais ionização e dissociação. Existem dois tipos básicos de dissociação [118], como pode ser visto na figura 2.4, onde o projétil excita a molécula a partir do estado fundamental vibro-eletrônico para um estado superior. Em (a), o estado final contém um poço que comporta estados ligados e ocorre fragmentação caso a energia transferida excite a molécula para um nível vibracional do contínuo desse estado eletrônico. Em (b), sendo o estado superior repulsivo ao longo da distância internuclear, a molécula excitada inevitavelmente dissocia. Parte da energia transferida  $E_{transferida}$  é consumida na quebra da ligação, e a energia em excesso

$$E_{excesso} = E_{transferida} - D = E_{cinetica} \quad (2.17)$$

se transforma na energia cinética no referencial do centro de massa dos átomos pro-

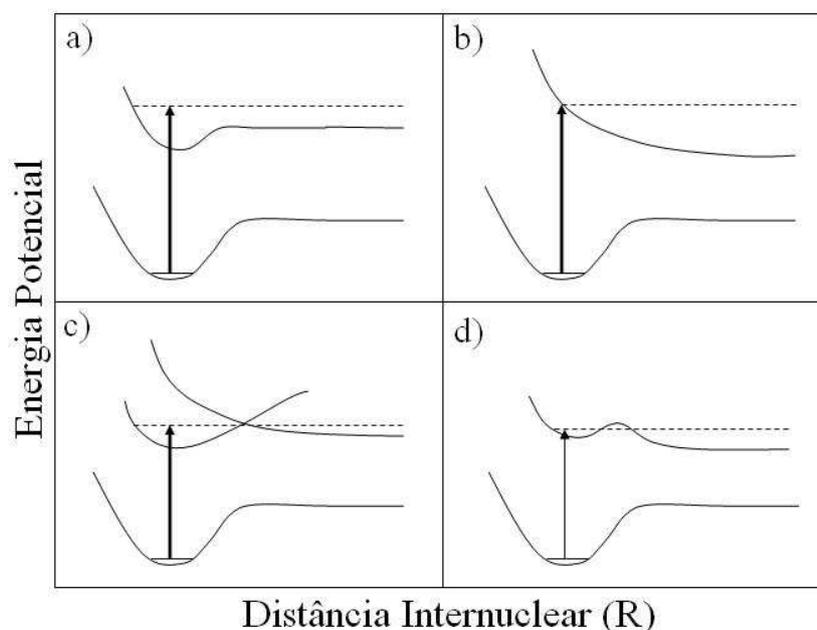


Figura 2.4: Representação esquemática de exemplos de (a) e (b) dissociação direta, e (c) e (d) dissociação indireta (ou pré-dissociação).

duzidos.  $D$  é a diferença de energia entre o nível vibro-eletrônico fundamental e o limite assintótico do nível superior (energia potencial quando  $R \rightarrow \infty$ ), e é chamado energia de dissociação. Se  $E_{transferida}$  corresponde exatamente a  $D$ , os átomos terão velocidade relativa zero e a energia eletrônica correspondente aos seus estados quânticos finais. Com valores crescentes de energia transferida, os átomos separados terão energia cinética relativa crescente. Esses dois processos ilustram o processo dissociativo mais simples, a dissociação direta. Após a excitação os dois fragmentos se repelem imediatamente e a molécula excitada se quebra em uma escala de tempo bastante pequena. Em contraste com os dois próximos casos, que são exemplos de dissociação indireta. Em (c), o projétil excita primeiro um estado eletrônico ligado que por si não pode fragmentar. Entretanto, se a molécula sofre uma transição do estado excitado ligado para um outro estado eletrônico cujo potencial é repulsivo, a molécula decai com uma taxa que depende do grau de acoplamento entre os dois

estados eletrônicos. A fragmentação final acontece a partir de um estado eletrônico diferente daquele excitado originalmente pelo projétil. Esse processo é chamado pré-dissociação eletrônica ou pré-dissociação de Herzberg tipo I [73]. A palavra pré-dissociação significa que a molécula dissocia antes que possa decair para o estado fundamental por emissão de um fóton, por isso é chamada de transição não radiativa. O caso (d) ilustra outro tipo de dissociação. O potencial tem um poço a pequenas distâncias e uma barreira que bloqueia o canal dissociativo. A barreira pode ser considerada como resultado de um cruzamento evitado com um estado eletrônico superior. Nesse caso, o projétil excita estados quase estáveis (ressonâncias) dentro do poço que não dissociam imediatamente devido a barreira de potencial. Esses estados decaem por tunelamento. O tempo de vida da molécula depende da taxa de tunelamento.

Quando a energia de excitação é maior que a de ionização, o processo mais óbvio é a ionização não-ressonante, que deixa o íon residual  $H_2^+$  em estado vibracional ligado. Se a energia absorvida excitar a molécula para além do primeiro limite de ionização, o íon molecular residual também pode dissociar, levando ao processo chamado ionização dissociativa. Quando os estados simplesmente excitados  $H_2^*$  dissociam em fragmentos neutros, um dos átomos permanece no estado fundamental. Os estados duplamente excitados  $Q_1$  tem o mesmo limite dissociativo dos simplesmente excitados e por isso também dissociam em pelo menos um  $H(1s)$ . Os seguintes processos podem ocorrer após a excitação da molécula de  $H_2$ :

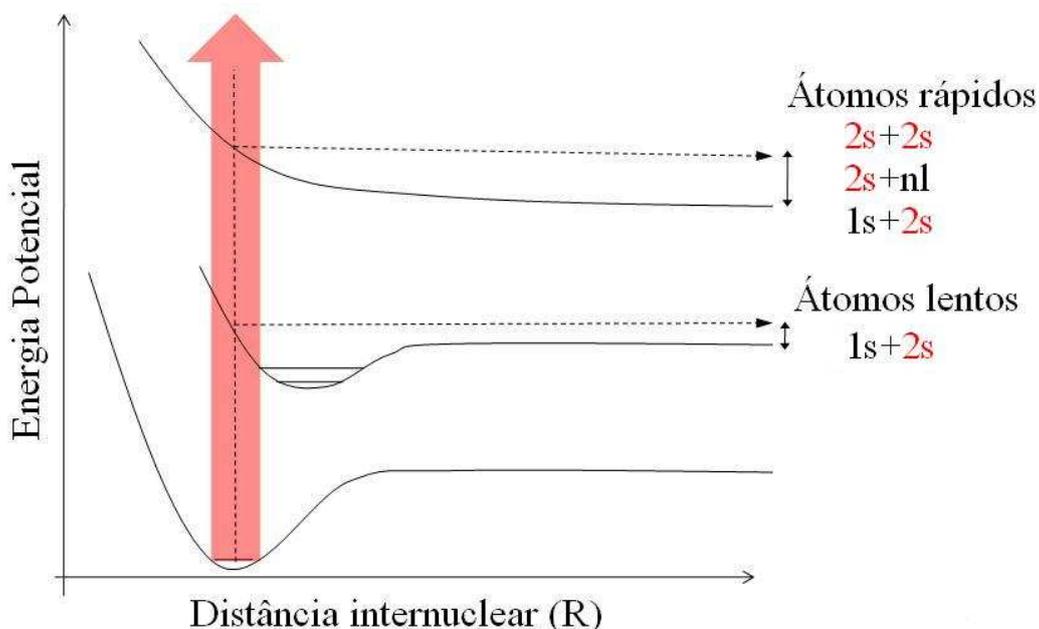
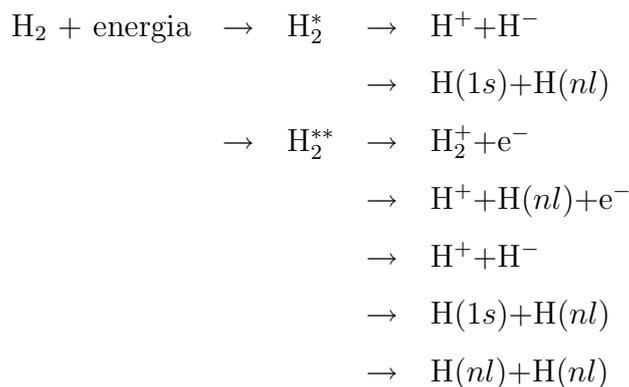


Figura 2.5: Diagrama esquemático das curvas de energia potencial do  $H_2$  demonstrando os fragmentos rápidos e lentos



De todos os canais possíveis, o interesse principal nessa tese é o canal dissociativo do  $H_2$  produzindo átomos neutros no estado  $2s$ . Dependendo da posição relativa das curvas de energia potencial dos estados inicial, final e da energia de dissociação, os  $H(2s)$  produzidos por uma transição dissociativa podem ter mais ou menos energia. Como dito anteriormente, a energia transferida em excesso acima do limite assintótico do estado excitado é dividida, igualmente, em energia cinética entre os

fragmentos. Pode ser visto na figura 2.5 que os átomos mais lentos são provenientes dos estados simplesmente excitados do  $H_2$ , que dissociam em  $H(1s)+H(nl)$ . Os átomos mais rápidos são gerados pela excitação para estados repulsivos duplamente excitados, entre os fragmentos temos em especial o par  $H(2s)+H(2s)$ , os átomos gêmeos.

Não há um consenso na literatura sobre quais curvas de energia potencial da molécula de  $H_2$  dissociam nos átomos  $H(2s)$ . Esse assunto será tratado com mais detalhes no capítulo 4.

## Capítulo 3

# Cinemática da dissociação do $H_2$

Realizamos um estudo da cinemática da colisão inelástica de diferentes projéteis com a molécula de  $H_2$  e sua posterior dissociação nos átomos gêmeos  $H(2s) + H(2s)$ . Para podermos projetar e extrair valores quantitativos do nosso experimento, calculamos explicitamente esses efeitos no caso de um íon (vide apêndice) ou elétron colidindo com a molécula de  $H_2$ . Esses cálculos cinemáticos também são cruciais para a realização de medidas em coincidência, porque quando um detector é posicionado, o outro, que irá detectar o par  $H(2s)$  correspondente, precisa ser fixado na posição exata que satisfaz a conservação de momento e energia. Isso possibilita a detecção de um par verdadeiro e também minimiza a razão entre eventos não correlacionados e verdadeiros.

O estudo foi realizado em duas etapas, primeiro analisamos a colisão e o recuo da molécula de  $H_2$  excitada e, em seguida, analisamos os fragmentos  $H(2s)$  espalhados. Um aspecto importante a ser considerado é a transformação entre variáveis no referencial do laboratório e no referencial do centro de massa. O ponto é que cada contribuição no referencial do laboratório consiste em duas contribuições no centro de massa, uma com velocidades finais maiores e mais partículas espalhadas para frente e outra com velocidades menores e mais partículas espalhadas para trás. Es-

tes efeitos são facilmente visualizados pelos Diagramas de Newton [119], um método gráfico que foi utilizado nesse estudo e será explicado em detalhes na próxima seção.

Baseado nesses diagramas, também fizemos uma simulação Monte Carlo da experiência. Nosso objetivo foi determinar a importância relativa dos diferentes parâmetros na resolução dos picos do espectro de tempo de voo dos fragmentos. Um ponto importante a ser estudado são as condições experimentais que levam em conta os efeitos cinemáticos das colisões. Essa simulação será apresentada e comparada com o espectro experimental apenas no capítulo 4.

### **3.1 Conservação de momentum e energia - diagrama de Newton**

Em nosso experimento temos a colisão inelástica do feixe molecular de  $H_2$  com um projétil (P) cuja energia é suficiente para dissociar a molécula. Estamos interessados nos fragmentos gêmeos, ou seja, nos dois átomos neutros de hidrogênio no estado 2s. Com o objetivo de melhor posicionar os detectores, utilizamos o software *Wolfram Mathematica 7* [120] para calcular os ângulos de espalhamento desses fragmentos através do diagrama de Newton [119]. Dividimos o cálculo em duas partes. Na primeira consideramos a colisão  $H_2 + P$ , no plano, e analisamos os possíveis ângulos de recuo do  $H_2$ . Na segunda parte consideramos a dissociação da molécula e analisamos os possíveis ângulos de fragmentação do par  $H(2s)$ .

Um problema importante em colisões moleculares é a transformação das variáveis no referencial do centro de massa (cm) em variáveis no referencial do laboratório (lab). A fragmentação da molécula ocorre de forma isotrópica em relação ao centro de massa, mas a experiência é efetuada no referencial do laboratório. Então, precisamos determinar a correspondência entre os ângulos de fragmentação no cm e a direção de observação no lab. Trataremos essa transformação em detalhes.

O problema da colisão, tratado classicamente, tem sua solução mais simples no cm. Partindo das leis de conservação de momento e energia, conectamos facilmente os ângulos e velocidades expressos nesse referencial às mesmas grandezas expressas no lab. Com o diagrama de Newton podemos representar as ligações possíveis dos vetores velocidade depois da colisão a partir das velocidades antes da colisão, e temos a possibilidade de visualizar diretamente a natureza física dos fenômenos observáveis.

O sistema do lab e o sistema do cm são expressos em coordenadas esféricas,  $v, \Theta, \Phi$  são as coordenadas do lab e  $u, \theta, \phi$  do cm;  $v, u$  são as velocidades,  $\Theta, \theta$  os ângulos polares, e  $\Phi, \phi$  os ângulos azimutais. O sistema do cm se move com velocidade e direção dadas pela velocidade do cm,  $\vec{c}$

$$\vec{c} = \frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_P} \vec{v}_{H_2} + \frac{m_P}{m_{H_2} + m_P} \vec{v}_P. \quad (3.1)$$

A transformação é definida por

$$\begin{aligned} \vec{v}_{H_2} &= \vec{c} + \vec{u}_{H_2} & \vec{v}_P &= \vec{c} + \vec{u}_P \\ \vec{v}'_{H_2} &= \vec{c} + \vec{u}'_{H_2} & \vec{v}'_P &= \vec{c} + \vec{u}'_P \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde as quantidades sem linha representam velocidades iniciais e as com linha são aquelas após a colisão. A figura 3.1 ilustra qualitativamente essas conexões para o caso da colisão, no plano, entre o feixe de  $H_2$  e o projétil. Apesar das velocidades sem linha se referirem à um estado inicial assintótico, é conveniente desenhá-las como se estivessem emergindo do centro de espalhamento. A partir de  $\vec{v}_{H_2}$  e  $\vec{v}_P$  e  $m_{H_2}$  e  $m_P$ , podemos calcular as componentes de  $\vec{c}$  e a velocidade relativa  $\vec{g} = \vec{v}_{H_2} - \vec{v}_P$ . Assim,  $\vec{u}_{H_2}$  e  $\vec{u}_P$  são simplesmente dados por

$$\vec{u}_{H_2} = \frac{m_P}{m_{H_2} + m_P} \vec{g} \quad \vec{u}_P = -\frac{m_{H_2}}{m_{H_2} + m_P} \vec{g}. \quad (3.3)$$

Da conservação de energia para processos elásticos e inelásticos

$$\frac{1}{2} \mu g^2 + E_{interna} = \frac{1}{2} \mu g'^2 + E'_{interna} \quad (3.4)$$

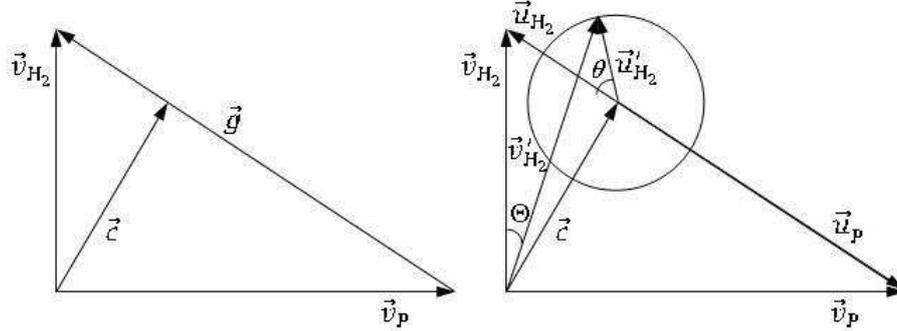


Figura 3.1: Diagrama de Newton ilustrativo para uma experiência de colisão de dois feixes. O vetor  $\vec{c}$  representa a velocidade do centro de massa do sistema,  $\vec{v}_{H_2}$  e  $\vec{v}_P$  são os vetores velocidade no referencial do laboratório,  $\vec{u}_{H_2}$  e  $\vec{u}_P$  no centro de massa e  $\vec{g}$  o vetor velocidade relativa.

onde  $\mu = m_{H_2}m_P/(m_{H_2} + m_P)$  é a massa reduzida e  $g^2 = v_{H_2}^2 + v_P^2 - 2v_{H_2}v_P\cos\alpha$  é o quadrado do valor absoluto da velocidade relativa onde, em nossa experiência, o ângulo  $\alpha$  entre  $v_{H_2}$  e  $v_P$  é  $90^\circ$ . A velocidade relativa final  $\vec{g}'$ , e a velocidade final do cm  $\vec{u}'_{H_2}$  são calculadas pela equação

$$u'_{H_2} = \frac{m_P}{m_{H_2} + m_P}g' = \frac{m_P}{m_{H_2} + m_P}\sqrt{\frac{2(E_{disponivel} - \Delta E)}{\mu}} \quad (3.5)$$

com  $E_{disponivel} = 1/2 \mu g^2$  e  $\Delta E = E'_{interna} - E_{interna}$ , onde  $E_{interna}$  é a energia referente ao estado fundamental do  $H_2$  e  $E'_{interna}$  a energia do estado excitado na região de Franck-Condon.

Para uma transição elástica com  $\Delta E = 0$ , temos  $u'_{H_2} = u_{H_2}$ . As velocidades finais no referencial do cm estão na superfície de uma esfera de raio  $u'_{H_2}$  centrada no ponto final da velocidade do cm,  $\vec{c}$ . Em nosso caso, temos uma colisão inelástica, então  $u'_{H_2} < u_{H_2}$ , como pode ser visto na figura 3.1. Sabendo a energia transferida do projétil para a excitação da molécula de  $H_2$ , ou seja, o  $\Delta E$ , o cálculo do resto das quantidades desconhecidas para a transformação do sistema do lab para o do cm é direta, usando álgebra vetorial.

Fórmulas explícitas podem ser encontradas na literatura [121]-[124]. Usando a lei dos cossenos, resolvemos para a magnitude de  $v'_{H_2}$

$$v'^2_{H_2} - 2\vec{c} \cdot \vec{v}'_{H_2} - u'^2_{H_2} + c^2 = 0 \quad (3.6)$$

É imediatamente claro que a solução da equação 3.6 pode dar uma ou duas raízes reais positivas, dependendo do tamanho relativo de  $u'_{H_2}$  e  $c$ . A condição geral para a existência de duas contribuições é

$$(\lambda^2 - 1) \left( \frac{v_P}{v_{H_2}} \right)^2 + \lambda^2 - \left( \frac{m_{H_2}}{m_P} \right)^2 < 2 \frac{v_P}{v_{H_2}} \left( \lambda^2 + \frac{m_{H_2}}{m_P} \right) \cos\alpha \quad (3.7)$$

onde  $\lambda$  representa a razão  $\lambda = u'_{H_2}/u_{H_2}$ . Isso ocorre usualmente se a massa mais pesada é detectada ou se a inelasticidade é grande. Existem diversas consequências desse comportamento. No caso da existência de duas raízes, um ângulo do lab leva a duas contribuições no cm. Além disso, as partículas espalhadas no sistema do lab são confinadas a uma faixa de ângulos limitada. Essa compressão da faixa de ângulos disponível de  $180^\circ$  no sistema do cm para uma faixa muito menor no sistema do lab aumenta a intensidade mas diminui a resolução angular para uma aceitação fixa do ângulo do detector no lab. Também deve ser notado que o módulo da velocidade do lab,  $v_{H_2}$ , muda em função do ângulo de deflexão. E para um dado ângulo do cm existe um máximo de transferência de energia, que se torna menor quanto mais o ângulo de deflexão se aproxima do ângulo limite.

Na segunda parte do cálculo analisamos o sistema composto apenas pelos dois átomos dissociados. A velocidade do centro de massa desse sistema é  $\vec{v}'_{H_2}$ , cuja direção é definida pelo ângulo  $\Theta$  de recuo do  $H_2$  após a colisão com o projétil. Mas não temos nenhuma informação sobre esse ângulo, já que o parâmetro de impacto mais provável da colisão não é conhecido. Por isso, utilizamos valores de  $\vec{v}'_{H_2}$  correspondentes ao  $\theta$  em três diferentes regiões, entre  $0^\circ$  e  $10^\circ$ ,  $85^\circ$  e  $95^\circ$  e  $170^\circ$  e  $180^\circ$ , com  $\phi$  de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ , como dado inicial para a simulação da fragmentação da molécula de  $H_2$ .

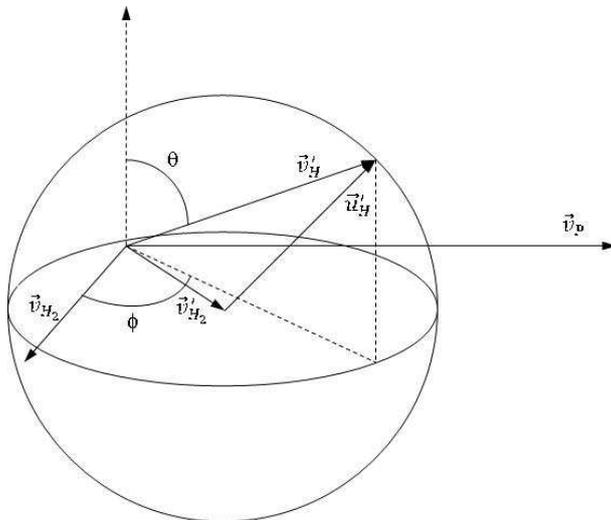


Figura 3.2: Diagrama de Newton em três dimensões ilustrativo representando a dissociação da molécula de  $H_2$  em dois átomos de hidrogênio. O vetor  $\vec{v}'_{H_2}$  representa a velocidade do centro de massa do sistema,  $u'_H$  a velocidade final de um dos átomos no referencial do cm e  $v'_H$  no referencial do lab. As velocidades iniciais da molécula e do projétil também estão indicadas.

Consideramos que a dissociação ocorre de forma isotrópica e a velocidade final dos pares de átomos tem mesmo módulo e direções opostas em relação ao centro de massa do sistema. O diagrama de Newton em três dimensões da figura 3.2 ilustra um dos átomos dissociados. Os vetores velocidade são representados por  $\vec{v}'_H$  no referencial do lab e  $\vec{u}'_H$  no cm e sua transformação é definida por

$$\vec{v}'_H = \vec{v}'_{H_2} + \vec{u}'_H. \quad (3.8)$$

O módulo de  $u'_H$  é calculado a partir da energia do átomo no cm,  $E_H$ , dada pela equação

$$E_H = \frac{\Delta E - D}{2} \quad (3.9)$$

onde  $D$ , como dito no capítulo anterior, é a diferença de energia entre o nível vibro-eletrônico fundamental e o limite assintótico do nível superior (energia potencial

quando  $R \rightarrow \infty$ ). Assim como  $\Delta E$ ,  $D$  também é dado na literatura [62] e vale 14,68 eV para os estados simplesmente excitados e duplamente excitados  $Q_1$ , que dissociam em H(1s)+H(2s), e 24,88 eV para os estados duplamente excitados  $Q_2$ , que dissociam em H(2s)+H(nl).

## 3.2 Simulação da colisão com elétrons

A partir do método do diagrama de Newton, podemos calcular as possíveis posições dos detectores para medir em coincidência os pares de átomos H(2s) produzidos pela dissociação da molécula de H<sub>2</sub> na colisão com um projétil, que tanto pode ser um feixe de elétrons como de íons. Na experiência realizada no *Laboratoire Aimé Cotton* e descrita nessa tese, foi utilizado um feixe de elétrons, por ter massa muito menor e gerar apenas um pequeno desvio na direção do feixe molecular. Mas, segundo o artigo de Giese *et al* que analisa a dupla excitação do átomo de He por íons rápidos [125], a seção de choque aumenta com a carga do projétil. Futuramente, planejamos realizar a mesma experiência no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares (LaCAM) do IF - UFRJ, utilizando íons como projétil.

Agora analisaremos a colisão com elétrons, a colisão do H<sub>2</sub> com os íons positivos H<sup>+</sup>, C<sup>+4</sup> e Si<sup>+3</sup> será descrita no apêndice.

Simulamos a dissociação do H<sub>2</sub> por um feixe de elétrons perpendicular com, por exemplo, 120 eV. Após a colisão, o módulo da velocidade final da molécula no referencial do cm é dado por

$$u'_{H_2} = \sqrt{\frac{2(E_{disponivel} - \Delta E)}{27,21 \mu}} v_0 \frac{m_{e^-}}{m_{H_2} + m_{e^-}} \quad (3.10)$$

onde utilizamos a velocidade do elétron na primeira órbita de Bohr  $v_0 = 2,188 \times 10^3$  km/s, a massa do elétron  $m_{e^-} = 1$  u.a., a massa da molécula  $m_{H_2} = 2 \cdot m_H = 2 \cdot 1836,15$  u.a. e a equação

$$E_{disponivel} = \frac{27,21}{v_0^2} \frac{\mu}{2} g^2. \quad (3.11)$$

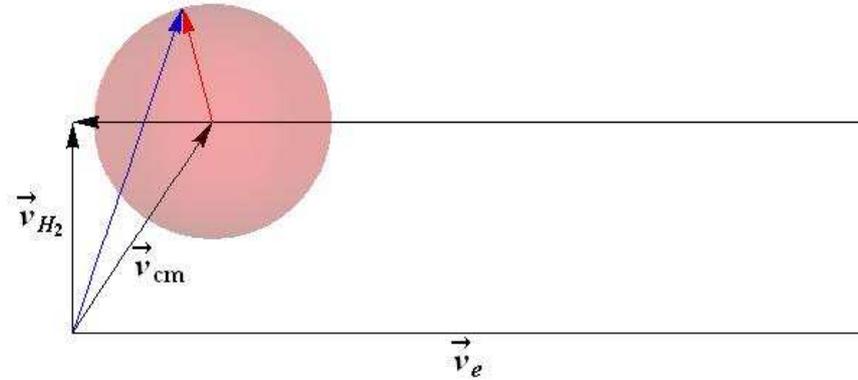


Figura 3.3: Simulação do diagrama de Newton feita no software *Wolfram Mathematica 7* para o caso de excitação da molécula de  $H_2$ , por elétrons com energia de 120 eV, para um nível de energia que pode dissociar em átomos  $H(2s)$  rápidos. O raio do círculo, em vermelho, representa os possíveis  $\vec{u}'_{H_2}$  e em azul temos  $\vec{v}'_{H_2}$ .

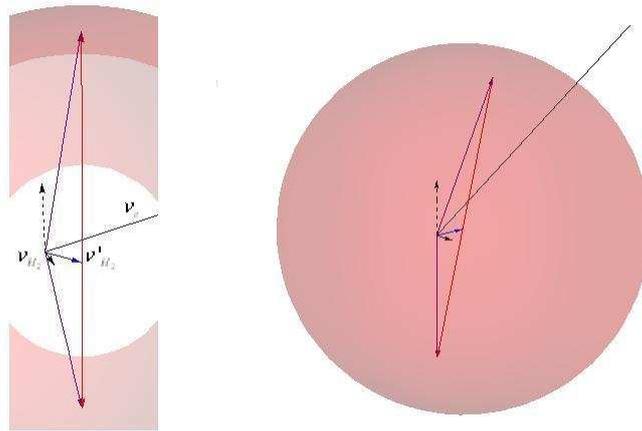


Figura 3.4: Segunda etapa da simulação, diagrama de Newton da dissociação da molécula de  $H_2$  em dois átomos de hidrogênio idênticos. No plano perpendicular ao vetor pontilhado podemos ver os vetores representados na figura 3.3,  $\vec{v}_{H_2}$ ,  $\vec{v}_{e^-}$  e em azul  $\vec{v}'_{H_2}$ . O raio da esfera, em vermelho, representa os possíveis  $\vec{u}'_H$  e em roxo temos  $\vec{v}'_H$ . Na figura da esquerda foi feito um corte para melhor visualização.

Variamos o  $\Delta E$  por toda região de Franck-Condon dos estados duplamente excitados do  $H_2$ , que está aproximadamente entre 32 eV e 38 eV. Como exemplo, temos que  $u'_{H_2} = 1,506$  km/s para  $\Delta E = 33$  eV. Para obter a velocidade no lab basta apenas somar  $\vec{u}'_{H_2}$  com  $\vec{c}$ .

O diagrama de Newton dessa primeira simulação está demonstrado na figura 3.3 para os valores acima exemplificados. Com 120 eV, os elétrons tem velocidade de 6497,05 km/s, enquanto as moléculas tem 2,695 km/s. Devido a grande diferença entre as velocidades, foi feito um corte no diagrama para melhor visualização.

Para posicionar os detectores em nossa experiência escolhemos  $\theta_{H_2} = 0$ , que corresponde a colisões com grande parâmetro de impacto, ou seja, pequeno recuo do  $H_2$ . Essa escolha é coerente com a experiência devido ao grande diâmetro do feixe de elétrons. Nesse caso,  $\vec{u}'_{H_2}$  está na direção de  $g$  e  $v'_{H_2} = 2,708$  km/s.

Como dito na seção anterior, a fragmentação ocorre de forma isotrópica a partir da direção do  $H_2$  que recuou após a colisão. A velocidade do átomo no referencial do cm,  $\vec{u}'_H$ , pode então estar em todas as direções que representam o raio de uma circunferência centrada em  $v'_{H_2}$  e seu módulo é dado por

$$u'_H = \sqrt{\frac{2 E_H}{27,21 m_H}} v_0 \quad (3.12)$$

onde  $E_H = (\Delta E - D)/2$  e  $D = 24,88$  para os estados que podem dissociar em  $H(2s)+H(2s)$ . Quando  $\Delta E = 33$  eV,  $u'_H = 27,88$  km/s. Para obter as velocidades dos átomos no referencial do lab

$$\vec{v}'_H = \vec{v}'_{H_2} + \vec{u}'_H \quad (3.13)$$

$$\vec{v}'_{H_P} = \vec{v}'_{H_2} - \vec{u}'_H \quad (3.14)$$

onde  $v'_H$  representa a velocidade no lab de um dos átomos e  $v'_{H_P}$  a velocidade do seu par. A dissociação está representada na figura 3.4 para esse exemplo.

A experiência foi construída em uma câmara já existente no *Laboratoire Aimé Cotton*. Futuramente, queremos que os átomos passem por um interferômetro Stern-

Gerlach antes de serem medidos, para isso os detectores precisam ser posicionados a uma distância de aproximadamente 20 cm da região de colisão. Nessa câmara, isso só é possível se eles forem montados na direção vertical. Por isso escolhemos os valores  $\theta_H = 0$  e  $\phi = 0$ , que representam o par de detectores em um plano vertical ao plano de colisão e deslocados por um ângulo equivalente ao recuo da molécula. Nesse caso, para um  $\Delta E$  de 33 eV,  $v'_H$  e  $v'_{H_P}$  têm o mesmo módulo, igual a 28,01 km/s.

Como a dissociação ocorre em um tempo curto em relação ao período de rotação da molécula, as trajetórias dos átomos espalhados indica, com boa aproximação, a orientação da molécula no momento da colisão e posterior dissociação. Então, com a nossa escolha para os ângulos de dissociação, iremos detectar apenas os átomos provenientes das moléculas orientadas verticalmente, ou seja, com polarização perpendicular a ambos os feixes de elétrons e de  $H_2$ .

Nas tabelas abaixo podemos ver exemplos de valores das posições calculadas para os detectores quando o feixe de elétrons tem 120 eV.  $x$  é a direção das moléculas,  $y$  a direção do feixe de elétrons e  $z$  é a direção perpendicular ao plano de colisão. Usamos sempre valores diferentes para a componente  $z$  da posição, pois se os dois braços tiverem o mesmo tamanho não podemos discriminar ruídos eletrônicos que chegam simultaneamente aos dois detectores. A primeira tabela foi feita com os valores de  $z$  ideais para a experiência futura com o interferômetro. Essas foram as posições usadas em nossas medidas de tempo de voo. Nas medidas em coincidência aproximamos os detectores de forma a aumentar a taxa de contagem e usamos os valores da segunda tabela.

$z = 230 \text{ mm}$			$z_P = 253 \text{ mm}$	
energia (eV)	$x$ (mm)	$y$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)
32	23,74	2,239	26,12	2,463
33	22,23	2,168	24,46	2,385
34	20,98	2,113	23,08	2,325
35	19,91	2,071	21,90	2,278
36	19,00	2,037	20,90	2,241
37	18,20	2,011	20,02	2,212
38	17,49	1,990	19,24	2,189

$z = 40 \text{ mm}$			$z_P = 100 \text{ mm}$	
energia (eV)	$x$ (mm)	$y$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)
32	4,130	0,3895	10,32	0,9736
33	3,867	0,3771	9,667	0,9426
34	3,648	0,3675	9,120	0,9188
35	3,463	0,3601	8,658	0,9003
36	3,304	0,3543	8,260	0,8857
37	3,165	0,3497	7,911	0,8743
38	3,041	0,3462	7,604	0,8654

Em ambos os casos acima posicionamos os detectores nas posições relativas a energia de 35 eV. O diâmetro da entrada da região de detecção é de 6 mm, com isso somos capazes de medir pares de átomos em toda faixa de energia dos estados duplamente excitados.

## Capítulo 4

# Dissociação do H<sub>2</sub> por impacto de elétrons

Em nossa experiência, o projétil é um feixe pulsado de elétrons que colide com o feixe molecular de H<sub>2</sub> no estado fundamental e excita a molécula verticalmente dentro da região Franck-Condon, sendo a altura correspondente à energia do projétil transferida. O princípio de Franck-Condon foi descrito na seção 2.3. O período de rotação e vibração dos núcleos ( $t_{rot} \approx 10^{-11}$  s,  $t_{vib} \approx 10^{-14}$  s) é maior que o tempo típico da colisão ( $t_{col} \approx 10^{-15} - 10^{-16}$  s, para projéteis leves com energia da ordem de keV). Moore e Doering [126] e Dhuicq *et al.* [127, 128] mostraram, em estudos experimentais de excitação vibracional em colisão ion-molécula, que a transição para comportamento não-Franck-Condon ocorre em torno de  $v \approx 10^8$  cm·s<sup>-1</sup> (correspondendo a uma energia do próton de 5 keV). Fournier *et al.* [129] mostraram que o princípio de Franck-Condon é obedecido em colisões com transferência de carga envolvendo prótons rápidos com energias de no mínimo 4 keV. O processo de dissociação do H<sub>2</sub> envolve o movimento correlacionado de partículas com interação forte, geralmente com grande energia potencial e/ou cinética. Assim sendo, servem como protótipo de um sistema de muitos corpos longe do equilíbrio. Uma descrição teórica

detalhada de todos os requisitos necessários, os quais podem ser limitadores para a validade do uso do princípio de Franck-Condon, pode ser encontrada na referência [130].

Leventhal, Robiscoe e Lea [25] foram os primeiros a examinar a distribuição de velocidade dos átomos H(2s) produzidos por impacto de elétrons na molécula de H<sub>2</sub> usando a técnica de tempo de voo (TOF). O espectro obtido por esses autores contém dois grupos com energias cinéticas bem definidas que foram denominados como “lentos” (com energia cinética em torno de 0,3 eV) e “rápidos” (com energia cinética em torno de 4,7 eV). Vários experimentos de TOF da dissociação do H<sub>2</sub> foram realizados em seguida [131]-[138] e confirmaram esse resultado.

Nós medimos a produção desses átomos lentos e rápidos vindos da dissociação do H<sub>2</sub> frio induzida por elétrons com energias entre 9,75 e 126 eV. O experimento consiste de um feixe de H<sub>2</sub>, produzido por um jato supersônico, cruzando um feixe de elétrons produzido em um canhão pulsado de alta intensidade, com os fragmentos neutros sendo analisados pela técnica de tempo de voo e detecção de Lyman- $\alpha$ . Da nossa ótima resolução experimental e após uma análise cuidadosa dos efeitos cinemáticos na largura dos picos, pudemos medir com precisão as energias dos níveis envolvidos na transição. Poderíamos, nesse sentido, atribuir ou confirmar as curvas de energia potencial do H<sub>2</sub> na região de Franck-Condon correspondentes à dissociação de cada grupo de fragmentos.

## 4.1 Procedimento experimental

Essa experiência foi realizada no *Laboratoire Aimé Cotton, Université Paris 11* (França). O aparato experimental é o aparato clássico [24] para estudo de tempo de voo de H(2s) produzido por impacto de elétrons em H<sub>2</sub>, ou seja, um jato de hidrogênio cruza perpendicularmente um feixe de elétrons, é feito *quenching* nos fragmentos e detecta-se Lyman- $\alpha$ . O ângulo de 90° foi escolhido por simplicidade

experimental. Com intenção de obter uma melhor resolução temporal e intensidade suficiente, o feixe de hidrogênio é um jato supersônico tipo Campargue [139, 140] descrito a seguir.

#### 4.1.1 Jato Supersônico

Um jato supersônico apresenta numerosas vantagens sobre um jato efusivo clássico em uma experiência onde é importante que a velocidade e os estados internos dos reatantes sejam bem definidos. Esse jato utiliza uma técnica que esfria as moléculas do gás rapidamente e então as transforma em um jato fino antes que condensem.

O aparato é composto basicamente de um câmara com gás a alta pressão, onde existe um orifício ligando à uma outra câmara, em vácuo. Se a pressão na primeira câmara é alta o suficiente ou o orifício muito largo, as moléculas do gás tendem a colidir perto do bocal, fazendo com que o jato seja dirigido para o exterior. Segundo as leis da termodinâmica, em condições apropriadas esse gás em expansão deve esfriar. Do ponto de vista microscópico o esfriamento implica na redução do movimento aleatório das partículas, ou seja, a diminuição da temperatura do gás é medida pela redução da largura da distribuição de velocidade em torno da velocidade do fluxo. Dizemos então, que a temperatura diminui à medida que mais moléculas se movem com a mesma velocidade, independente de qual seja essa velocidade.

Consideramos que a componente transversa da velocidade de cada molécula é perpendicular à direção do fluxo. Se não houvesse colisões entre as moléculas, os de velocidade transversa pequena permaneceriam perto do centro da expansão, enquanto os com grandes velocidades transversais se afastariam da linha central. Por causa dessa separação espacial das moléculas de acordo com sua velocidade transversal, podemos dizer que em qualquer pequena região do jato a distribuição de velocidade transversal é estreita, ou seja, a velocidade transversal foi esfriada.

Porém, próximo ao bocal onde a pressão do gás é relativamente alta, as moléculas do jato colidem continuamente. Isso permite atingir um equilíbrio total ou parcial entre a componente transversa da velocidade e os outros graus de liberdade do movimento dos átomos. Dessa forma, o esfriamento da velocidade transversal leva ao esfriamento da velocidade longitudinal, que é a componente paralela à direção do fluxo, além dos movimentos de vibração e rotação da molécula.

Nosso jato supersônico [141], tipo Campargue, está esquematizado na figura 4.1. Hidrogênio molecular contido na câmara a alta pressão ( $P_0 = 45 \times 10^3$  torr) é ejetado através do bocal (*nozzle*) para a câmara 1, de relaxação, mantida à pressão  $P_1$  da ordem de 0,01 torr. O orifício de saída do bocal tem diâmetro de  $37 \mu\text{m}$ , muito superior ao livre caminho médio das moléculas. Elas passam por um grande número de colisões nesta câmara, podendo-se considerar como uma transformação adiabática. O resultado é um esfriamento muito importante na temperatura do gás em expansão e uma transformação de praticamente toda a energia interna em energia de translação na direção do eixo do jato. Nesta câmara se forma uma onda de choque (zona de Mach) que “protege” o jato do gás residual. Um diafragma em forma de cone e de paredes muito finas (*skimmer*) leva o jato do interior da “zona de silêncio” assim criada para a câmara 2 e permite o fluxo de conservar suas propriedades inalteradas. O jato atravessa em seguida essa região, à  $10^{-5}$  torr bombeada diferencialmente, antes de penetrar na câmara de colisão onde o vácuo é melhor.

O fluxo de bombeamento da câmara 1 é da ordem de  $2000 \text{ m}^3/\text{hora}$ , assegurado por bombas mecânicas de grande fluxo à pressão média (Roots Blower). O bombeamento da câmara 2 e da câmara de colisão é efetuado por bombas difusoras, elas mesmo bombeadas por bombas mecânicas primárias. O sensor à ionização situado na câmara de colisão em frente ao jato supersônico serve para medir sua intensidade (ou fluxo). A calibração absoluta da intensidade do jato foi efetuada com ajuda

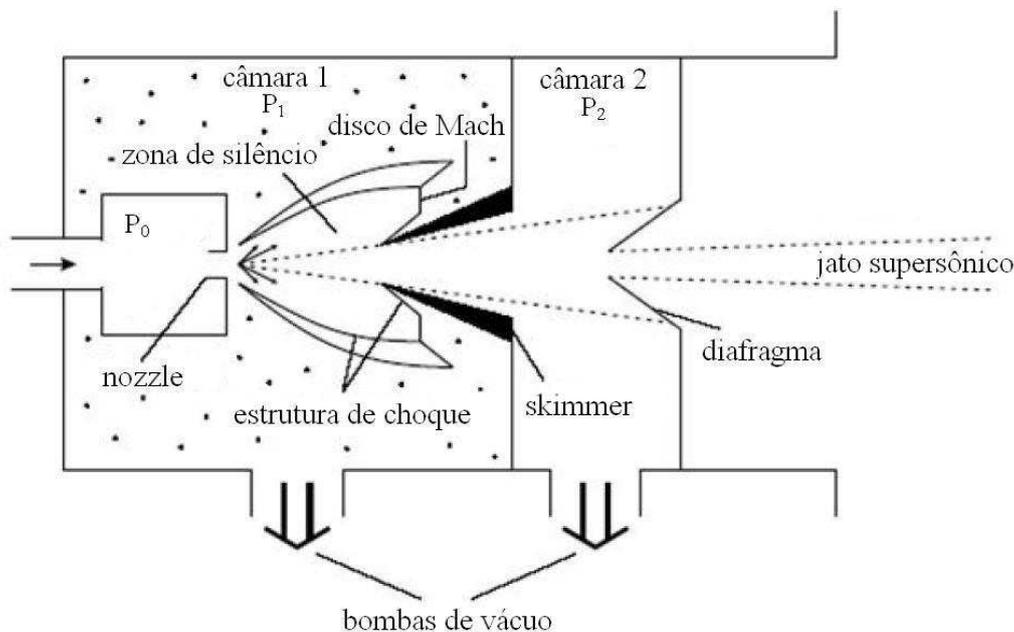


Figura 4.1: Diagrama esquemático de uma fonte de jato supersônico tipo Campargue [139].

de um pêndulo de torção no eixo do jato [141]. Nas condições habituais de funcionamento ( $P_0 = 45 \times 10^3$  torr, bocal à 300 K), obtemos uma intensidade de  $10^{22}$  moléculas/radiano/s para uma velocidade de 2,9 km/s. O jato é bem diretivo, essa intensidade corresponde a  $(2,3 \pm 0,2) \times 10^{12}$  mol/cm<sup>3</sup> e seu diâmetro é da ordem de 3 mm na região de colisão. As moléculas de hidrogênio no jato supersônico estão num estado bem definido. Com efeito, os graus de liberdade são frios na relaxação ( $T_{rot} \approx 1$  K e  $T_{vib} \approx 10$  K) e quase toda a energia se encontra na forma de energia de translação. A dispersão da velocidade do jato corresponde à uma temperatura de aproximadamente 3 K. Nessas condições, podemos garantir que as moléculas de hidrogênio estão no nível vibracional  $v=0$  do estado  $X^1\Sigma_g^+$  nos dois níveis mais baixos de rotação,  $J = 0$  e  $J = 1$ . Nessa temperatura, a probabilidade de ocupação  $N_J$

de um nível com número quântico rotacional  $J$  é dada por [142]

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J + 1) e^{-BhcJ(J+1)/kT}. \quad (4.1)$$

Sendo  $B = 60,8 \text{ cm}^{-1}$  uma constante rotacional da molécula, encontramos que  $N_1/N_0 = 3 \cdot e^{-60}$ . Podemos então considerar que, aproximadamente, todas as moléculas estão no estado  $J = 0$ .

A velocidade das moléculas no jato supersônico de hidrogênio é dada pela relação:

$$v = v_0 \sqrt{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (4.2)$$

onde  $\gamma$  é a razão dos calores específicos à pressão e volume constantes e  $v_0$  é a temperatura mais provável. Para uma molécula diatômica  $\gamma=7/5$  e para uma temperatura do bocal de 300 K obtemos uma velocidade de

$$v = v_0 \sqrt{\frac{7}{2}} = 2,945 \text{ km/s} \quad (4.3)$$

A largura da distribuição de velocidade é  $\Delta v \sim 0,3 \text{ km/s}$ .

O canhão de elétrons pulsado é composto por um filamento de tungstênio coberto por tório de 150 nm, um colimador com uma abertura de  $6 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ , uma grade e um copo de Faraday para produzir e detectar o feixe de elétrons. A corrente aplicada é tipicamente de 6,4 A. O feixe de elétrons foi pulsado aplicando uma voltagem positiva quadrada com duração de  $1 \mu\text{s}$  a uma taxa de 10 kHz. A energia do feixe de elétrons é dada pela diferença de potencial entre o filamento e a região de interação, mantida a 0 V. Devido à diferença de potencial entre os dois extremos do filamento, o feixe de elétrons tem uma variação da ordem de  $\pm 6 \text{ eV}$ , levando em conta a queda de tensão no filamento diretamente aquecido. Essa resolução ruim não tem efeito significativo para o elétron à alta energia, mas sim em medidas de seção de choque perto do limiar de dissociação. O feixe de elétrons é simultaneamente perpendicular ao jato molecular e à trajetória dos fragmentos H(2s) detectados.

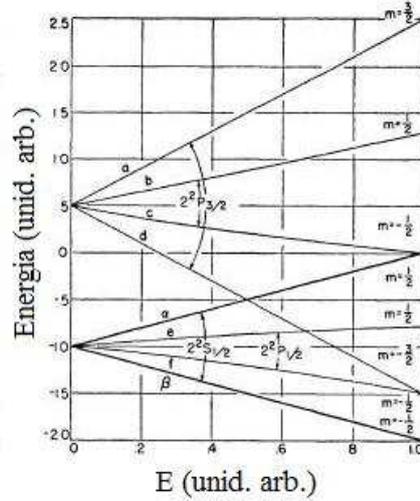


Figura 4.2: Variação dos estados  $n=2$  de estrutura fina do hidrogênio com o campo elétrico [143], que explica o *quenching* do estado  $2s$ , ou seja, a mistura dos estados  $2s$  e  $2p$ , que ocorre quando o campo elétrico é ajustado no ponto em que ocorre o cruzamento na energia desses estados.

Os átomos metaestáveis produzidos na colisão do  $H_2$  com o elétron são de difícil detecção direta por serem neutros e com baixa energia. Por isso aplicamos uma diferença de potencial de 200 V entre duas agulhas de forma a criar um campo elétrico diante do detector. Nesse campo,  $E$ , o Hamiltoniano do átomo de hidrogênio é então modificado pelo acréscimo do fator

$$H' = eEr(x, y) \quad (4.4)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $r(x, y)$  a direção do campo. Como esse operador tem um elemento de matriz não nula entre os estados  $2s$  e  $2p$ , esses dois estados são “misturados” pela perturbação  $H'$  e, como resultado, o estado metaestável  $2s$  é “contaminado” pelo estado instável  $2p$ . Dessa forma, uma transição radiativa do estado  $2s$  para o  $1s$  pode ser induzida por um campo elétrico externo, fazendo com que o tempo de vida do estado  $2s$  seja consideravelmente menor em comparação ao seu valor ( $1,4 \times 10^{-1}$  s) na ausência de campos. Esse processo é conhecido como

*quenching* e pode ser melhor compreendido com o gráfico da figura 4.2 [143], que mostra o efeito do campo elétrico nos níveis  $n=2$  do átomo de hidrogênio.

O hidrogênio metaestável decai no campo elétrico com a taxa

$$\frac{dN(x, y)}{dt} = -\gamma(x, y)N(x, y) \quad (4.5)$$

onde  $N(x, y)$  é o número de H(2s) na posição  $(x, y)$  e  $\gamma$  vale  $2,77 \times 10^{-1} E^2(x, y)$  em unidades MKS [144]. O número de átomos com velocidade  $v$  que irradia por unidade de comprimento ao longo do feixe é

$$\left| \frac{dN}{dx} \right| = \frac{\gamma N}{v} \quad (4.6)$$

e é proporcional à  $E^2$ . Logo

$$N = N_0 e^{\frac{-\gamma N}{v} x} \quad (4.7)$$

O que medimos então é o fóton Lyman- $\alpha$  (1216 Å) emitido quando o átomo decai para o estado fundamental 1s. O fóton é detectado por um *channel electron multiplier* (*channeltron*), de 10 mm de diâmetro, explicado em mais detalhes a seguir. O detector é montado com o eixo perpendicular à trajetória dos átomos e ao campo elétrico. Dessa forma, o detector não vê os fótons emitidos pelos átomos 2p (tempo de vida de  $1,6 \times 10^{-9}$  s) formados na região de colisão. Para garantir que nada além de Lyman- $\alpha$  seja detectado, utilizamos uma janela de MgF<sub>2</sub> antes do channeltron. Esse filtro não deixa passar fragmentos carregados nem fótons Lyman- $\beta$ , produzidos no decaimento do H( $n=3$ ). Sua banda de transmissão é de  $0,11 \pm 7,5$   $\mu\text{m}$ . A figura 4.3 mostra o esquema de detecção.

Uma visão esquemática do aparato experimental pode ser vista na figura 4.4, fora da escala real. As posições do centro das agulhas são fixadas segundo os diagramas de Newton para medidas em coincidência, discutidos no capítulo anterior. Nas medidas em coincidência, aproximamos os detectores para aumentar a taxa de contagem, de forma que ficaram a 40 mm e 100 mm do plano de colisão. Para o estudo do espectro de tempo de voo, os detectores ficaram a 230 mm e 253 mm, e o segundo

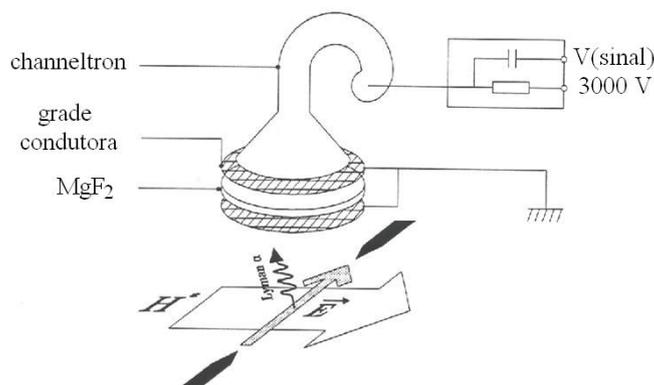


Figura 4.3: Esquema da montagem para detectar fótons Lyman- $\alpha$ . Duas agulhas produzem um campo elétrico diante do detector para misturar os estados 2s e 2p. O estado 2p decai para 1s liberando um fóton Lyman- $\alpha$ , que é detectado após passar por uma janela de  $\text{MgF}_2$ .

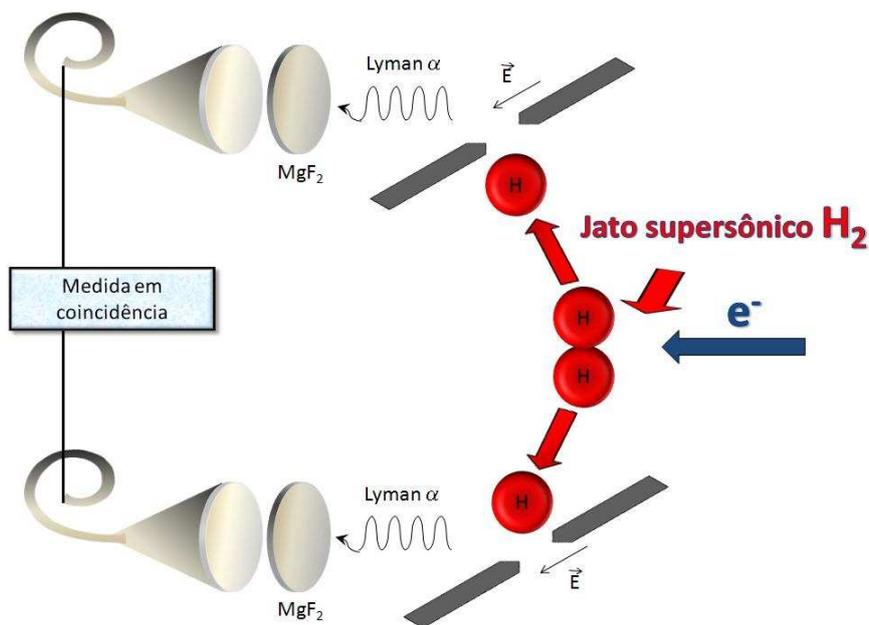


Figura 4.4: Esquema do aparato experimental mostrando os feixes de  $\text{H}_2$  e de elétrons, perpendiculares, os átomos dissociados e o esquema de detecção detalhado na figura acima.

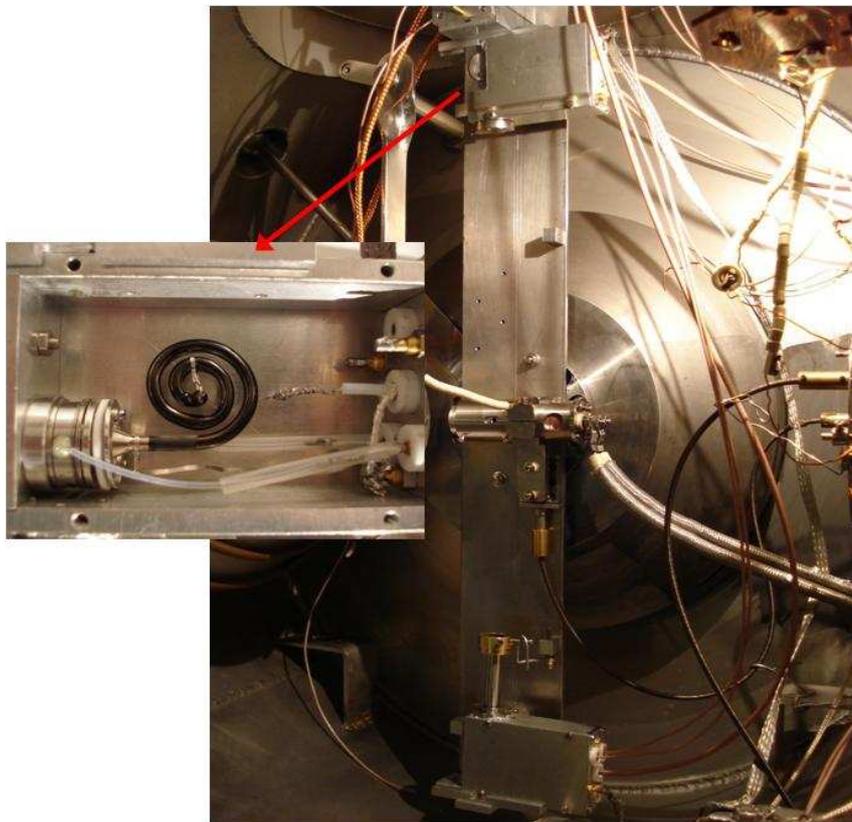


Figura 4.5: Foto de dentro da câmara de colisão. Podemos ver, como demonstra a figura 4.4, o jato supersônico, ao fundo, perpendicular ao canhão de elétrons. Os detectores ficam dentro de uma caixa com uma pequena abertura de 6 mm de diâmetro, para minimizar o ruído. No detalhe podemos ver o interior dessa caixa com o detector channeltron.

detector foi usado apenas para verificar os resultados do primeiro. Escolhemos braços de tamanhos diferentes para discriminar possíveis ruídos eletrônicos, que chegam simultaneamente aos dois detectores. A região de interação dos feixes de elétrons e H<sub>2</sub> tem um vácuo médio em torno de 10<sup>-6</sup> torr. Uma foto do interior da câmara onde é feita a experiência está na figura 4.5, onde podemos ver a saída do jato supersônico, o canhão de elétrons e os detectores.

O sinal para iniciar a contagem dos dados (*start*) é dado pelo início do pulso de elétrons e o fim da contagem (*stop*) é dado pelo fóton detectado. Para as medidas de tempo de voo, os sinais de cada detector são contados independentemente. Já no modo de medida em coincidência, após cada *start* é contado o primeiro fóton que chega a cada detector (*stop1* e *stop2*), e nada é medido quando não chegam fótons aos dois detectores no mesmo pulso. Dessa forma, é preciso separar o que são coincidências reais. Essa análise é feita após a medida e será explicada no próximo capítulo. O espectro de tempo de voo e as medidas em coincidência foram registradas em um computador com uma placa PCI FAST ComTec P7888-2E 266 e o software *cross-correlation* P7888 MCDWIN [145].

### 4.1.2 Detector

O *channeltron* é um multiplicador de elétrons utilizado para a detecção de fótons, íons positivos (ou negativos) e elétrons. O fóton Lyman- $\alpha$  de nossa experiência, ao incidir sobre o cone do detector, produz elétrons secundários que são extraídos pela diferença de tensão aplicada entre o cone (0 V) e o final do tubo multiplicador (3000 V), como pode ser visto na figura 4.3. O tubo do *channeltron* é feito de uma cerâmica resistiva (SiO<sub>2</sub>) contendo uma grande quantidade de canais, os quais conectam duas superfícies planas e paralelas. As paredes dos canais são feitas de um material de alta resistividade e de baixa função trabalho. Quando colocado em vácuo com uma voltagem aplicada nas suas faces, cada canal torna-se um multiplicador de

elétrons, ou seja, para cada fóton incidente, mais de um elétron secundário é emitido. Os elétrons secundários produzidos neste processo são acelerados e direcionados para uma segunda superfície do mesmo material. O impacto desses elétrons na superfície gera mais elétrons secundários, assim os elétrons produzidos na superfície se multiplicam por efeito cascata. Geralmente, os multiplicadores são construídos para operar de forma que para um fóton incidente, cerca de  $10^6$  elétrons secundários cheguem ao coletor. Neste caso, diz-se que o “ganho” é da ordem de  $10^6$ . A tensão de polarização do detetor deve ser escolhida de modo a maximizar a eficiência de detecção.

A eficiência de detecção depende principalmente de dois fatores: a energia da partícula incidente e a tensão aplicada no multiplicador de elétrons. A primeira deve ser alta o suficiente para garantir a emissão de pelo menos 1 elétron secundário, com tipicamente mais de 1 keV. A segunda também deve ser alta para que o ganho na multiplicação sature, ficando independente do número de elétrons secundários iniciais.

## **4.2 Espectros de tempo de voo e energia do H(2s)**

Em 1967, Leventhal, Robiscoe e Lea mediram o primeiro espectro de tempo de voo de H(2s) após dissociação da molécula de hidrogênio por impacto de elétrons [25], que pode ser visto na figura 4.6. Os chamados H(2s) lentos e rápidos estão bem separados e centrados em posições relativas a  $0,32 \pm 0,05$  eV e  $4,7 \pm 0,7$  eV, respectivamente. Nenhuma estrutura no pico dos lentos foi observada. A partir da variação da energia de bombardeamento dos elétrons e o limiar de aparecimento de cada pico, concluiu-se que os lentos vem de transições para os estados simplesmente excitados e os rápidos de estados duplamente excitados. Nos lentos foi visto um corte a baixas energias, o que poderia indicar a existência de um máximo no potencial desses estados ligados a grandes distâncias internucleares. Para os rápidos

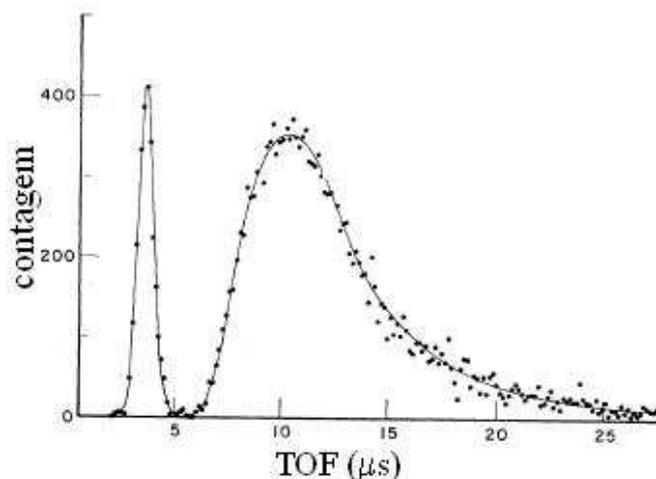


Figura 4.6: Primeiro espectro de tempo de voo do H(2s) para energia de bombardeamento dos elétrons de 60 eV [25].

foi verificado um pico duplo com dependência angular. Esse espectro foi a primeira evidência experimental dos estados duplamente excitados.

Czarnik e Fairchild [133] fizeram a mesma medida usando moléculas com 80 K e obtiveram espectro igual ao de Leventhal *et al.* Porém, ao esfriar as moléculas a temperatura de aproximadamente 50 K, o espectro dos lentos apresentou uma ligeira estrutura. Baseado nessa experiência, Ryan *et al* [137] utilizaram uma estrutura de multi-capilares a temperatura ambiente (300 K) para produzir um feixe de H<sub>2</sub> colimado e, como em nossa experiência, perpendicular ao feixe de elétrons e à direção do feixe de átomos detectado. Dessa forma, são reduzidos os componentes da velocidade térmica na direção dos átomos, o que resulta em uma resolução do espectro um pouco melhor, e que pode ser vista na figura 4.7. Em nossa experiência, conforme explicado na seção anterior, podemos garantir que as moléculas do jato supersônico estão a aproximadamente 3 K e com distribuição de velocidade  $\Delta v = 0,3$  km/s, além de estarem todas no nível  $v=0$  do estado fundamental  $^1\Sigma_g^+$ .

A obtenção dos espectros de tempo de voo com excelente resolução como os apre-

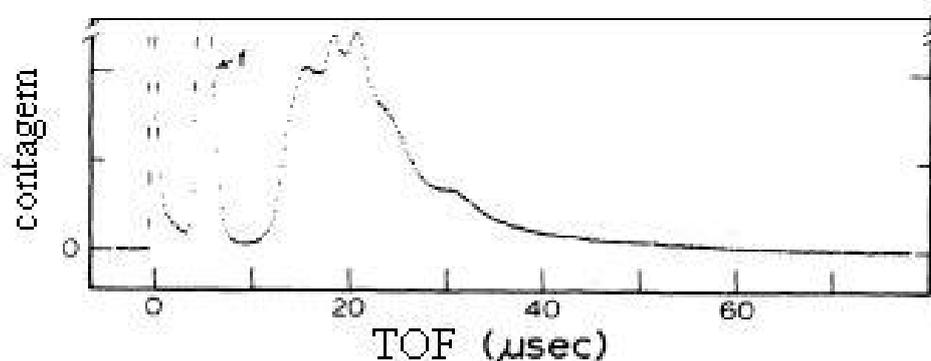


Figura 4.7: Distribuição de TOF dos fragmentos H(2s) com energia de bombardeamento dos elétrons de 100 eV [137].

sentados nessa tese, permitiram não só determinar com precisão os níveis vibracionais de onde se originam os H(2s) lentos, mas principalmente definir com segurança que o pico correspondente aos H(2s) provenientes do nível repulsivo H(2s)+H(2s) se encontrava no interior do pico que chamamos de rápido. De fato, sem esses espectros de alta resolução o emprego da técnica de reflexão não seria de grande valia e a experiência de coincidência seria impossível de ser realizada. Ou ainda, não haveria o estudo de átomos gêmeos!

A obtenção dos espectros foi realizada após uma pesquisa árdua que levou cerca de um ano. Para dar uma idéia do trabalho que necessitou ser realizado, a figura 4.8 mostra um dos primeiros espectros TOF obtidos com alguma resolução nos picos dos lentos. Observando-se a figura, verifica-se que além da resolução dos lentos não ser tão boa quanto a dos espectros mais recentes, não se separava o pico dos rápidos do enorme ruído no início do espectro. Esse ruído era várias ordens de grandeza maior que o pico dos rápidos e saturava o detector; assim não só a origem dos tempos não era definida, o que levava a impossibilidade de determinar os níveis vibracionais, mas também onde de fato começava o pico dos rápidos. Isso inviabilizava a coincidência e a própria experiência de átomos gêmeos.

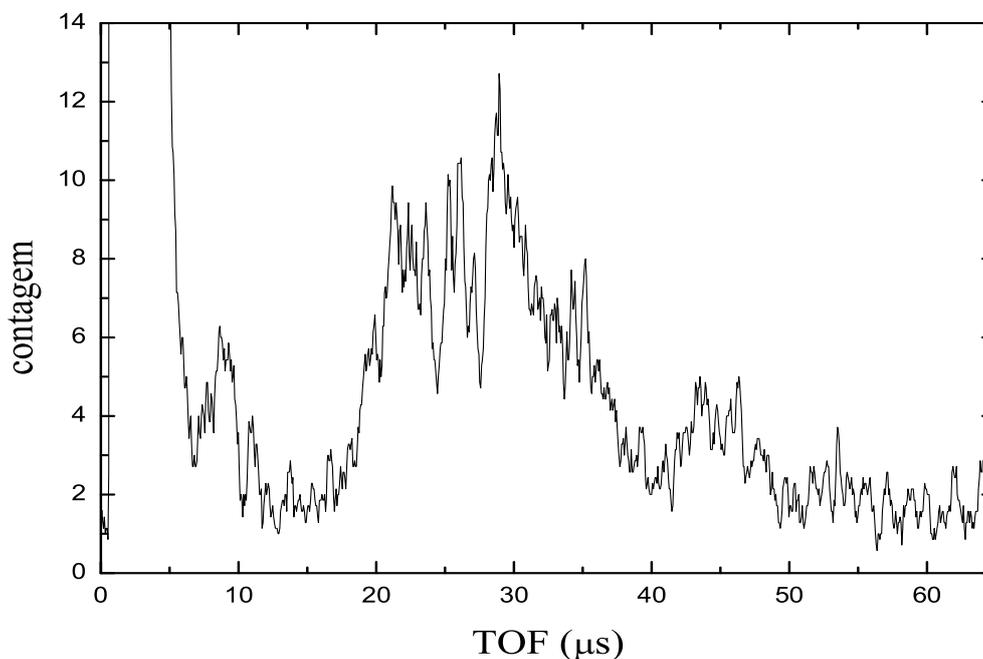


Figura 4.8: Espectro preliminar de tempo de voo do H(2s) para elétrons de 60 eV

Qual era a origem do ruído? Embora todo o laboratório aonde a experiência fora montada tivesse passado por uma reforma profunda quanto a seu sistema de distribuição de energia elétrica, com a definição clara de diferentes terras para diferentes áreas (bombas de vácuo, câmara de colisão, eletrônica, aquisição, etc.), havia indícios de que parte do ruído provinha de voltas fechadas pela terra (“ground loop”). Por outro lado, a necessidade de altas correntes de elétrons para tornar possível a medida em coincidência, fazia com que muitos elétrons chegassem, por algum caminho tortuoso, ao detector e ao sistema de detecção em geral. Além disso, as colisões elásticas desses elétrons com as moléculas de hidrogênio, com seção de choque várias ordens de grandeza maior que o canal de interesse, levava também uma grande quantidade desses elétrons para a região de detecção.

A análise sistemática do ruído permitiu resolver ou equacionar esse problema, visando à realização de experimentos de manipulação dos átomos gêmeos no futuro.

De fato, a inversão da tensão do detector (entrada negativa) foi testada, mas o sistema de detector - agulhas não era muito indicado para essa manipulação, que será realizada posteriormente.

Variamos a energia dos elétrons entre 9,75 eV e 126 eV e obtivemos, em um detector a 230 mm do plano de colisão, as distribuições de tempo de voo mostradas na figura 4.9. Os espectros obtidos no segundo detector são equivalentes e serviram apenas para simples conferência.

Nessas distribuições de TOF, a contagem absoluta foi normalizada em relação à corrente de elétrons e ao tempo de aquisição, que variou entre 2 e 5 horas dependendo da taxa de contagem, o que, obviamente, depende da energia dos elétrons. Os gráficos são apresentados com escalas verticais diferentes, eixo de contagem até  $0,7 \times 10^5$  para energias de até 26 eV e  $3,5 \times 10^5$  a partir de 36 eV, para que sua estrutura fique aparente em todas as energias. A resolução de nossa medida é limitada pela acurácia da calibração no eixo do tempo de voo. Valores do TOF no presente resultado são válidos a  $\pm 0,032 \mu\text{s}$ , que é o erro estimado na determinação do tempo zero e que corresponde a uma incerteza de metade da largura do bin.

A já mencionada classificação dos H(2s) metaestáveis em lentos e rápidos é evidente, assim como os seus limiares de energia: enquanto os lentos são visíveis para todas as energias dos elétrons, os rápidos aparecem somente a partir de cerca de 30 eV. Não verificamos a existência de um pico duplo na região dos rápidos.

Para estabelecer a natureza das estruturas observadas em nosso espectro, é conveniente transformar a distribuição de TOF em energia cinética. Isso é relativamente simples, mas não é direto, como se poderia imaginar à primeira vista, já que temos que considerar dois processos, a excitação do H<sub>2</sub> seguido da sua dissociação. Outra dificuldade é que o tempo de voo se relaciona somente com a componente vertical da velocidade do fragmento,  $v_z$ , e não com a velocidade total. Ter um jato supersônico como alvo é muito importante, pois a pequena largura da distribuição de

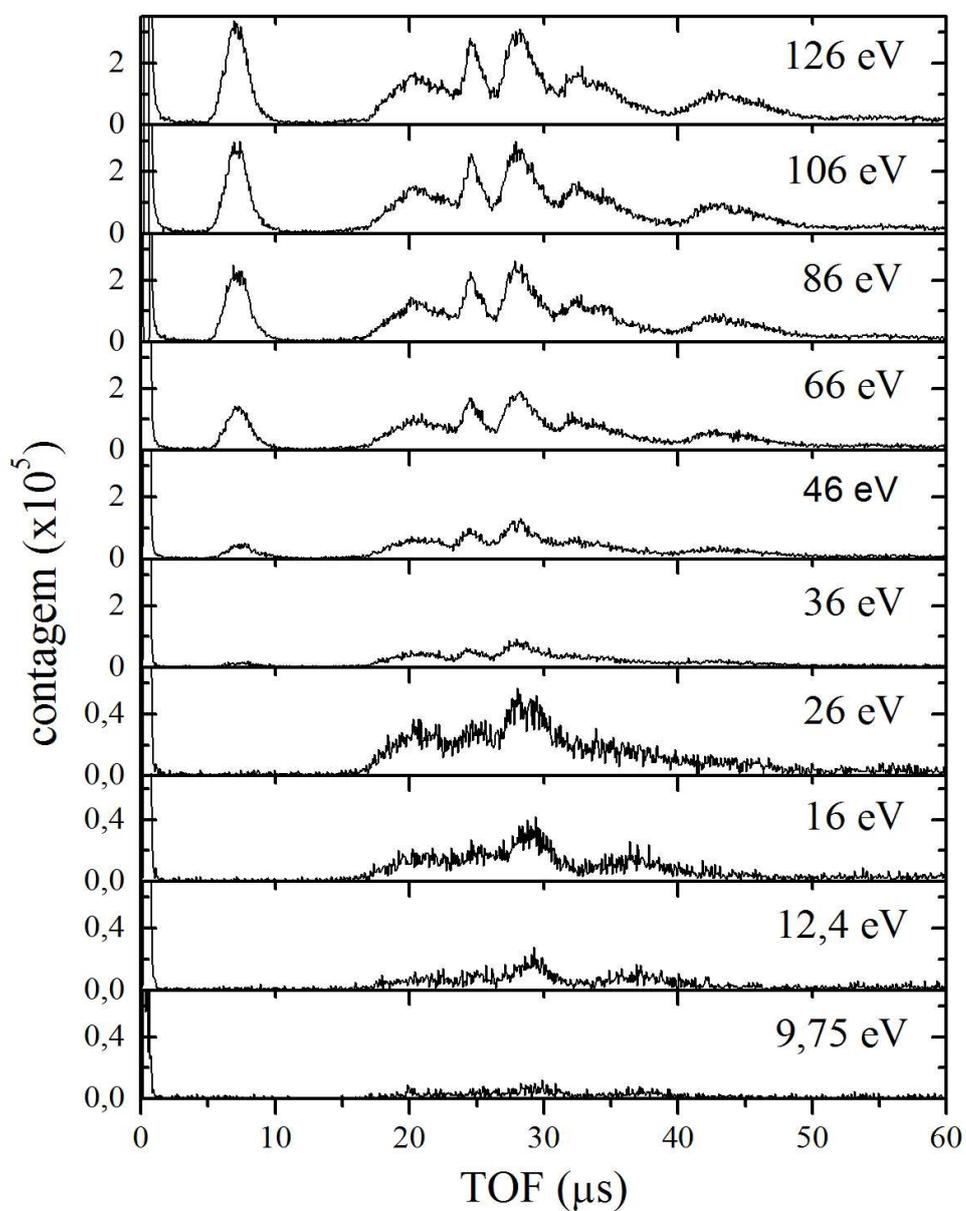


Figura 4.9: Espectros de TOF obtidos para energias dos elétrons de 9,75 a 126 eV com detector a 230 mm do plano de colisão.

velocidade lateral faz com que a componente vertical inicial das moléculas de H<sub>2</sub> seja negligenciável antes da colisão com os elétrons. Porém, no instante da dissociação, a orientação molecular aleatória pode produzir uma faixa de valores  $v_z$  para cada energia cinética, tornando a análise consideravelmente mais difícil. Felizmente o ângulo sólido de detecção é muito pequeno em nosso aparato experimental e restringe a orientação molecular à uma faixa muito estreita em torno da normal ao plano de colisão, com nenhuma outra orientação contribuindo para o sinal.

A maior dificuldade encontrada para obter um espectro de energia cinética acurado, a partir do TOF, foi que cada evento de colisão pode, em princípio, dar à molécula um momento significativo para cima ou para baixo, o que teria o efeito de alargar os perfis de energia cinética. Qualquer transferência de momento lateral também tornaria difícil de prever a posição para detectar o fragmento.

Para transformar a escala de tempo de voo em energia cinética do centro de massa da molécula utilizamos os cálculos desenvolvidos no capítulo anterior, onde a colisão e a dissociação foram consideradas separadamente. Encontramos, para a velocidade final do átomo no cm, que

$$\vec{u}'_H = \vec{v}'_H - \vec{v}'_{H_2} \quad (4.8)$$

A velocidade final do átomo no lab,  $\vec{v}'_H$ , é obtida de forma direta a partir do valor do tempo de voo experimental. Para a velocidade final da molécula no lab,  $\vec{v}'_{H_2}$ , consideramos como aproximação a média dos valores, que, de acordo com o diagrama da figura 3.1, é dado pela velocidade do centro de massa  $\vec{c}$ . Utilizamos ainda o valor do ângulo entre  $\vec{v}'_H$  e  $\vec{v}'_{H_2}$ , que é dado, como pode ser visto no diagrama 3.2, por  $90^\circ - \theta_H$ , sendo  $\theta_H$  facilmente encontrado a partir da posição do detector. A partir da velocidade encontramos diretamente a energia cinética, em eV, usando

$$E_c = \frac{27,21}{v_0^2} \frac{m_H}{2} u'^2_H. \quad (4.9)$$

Quando transformamos a distribuição de TOF para energia cinética precisamos

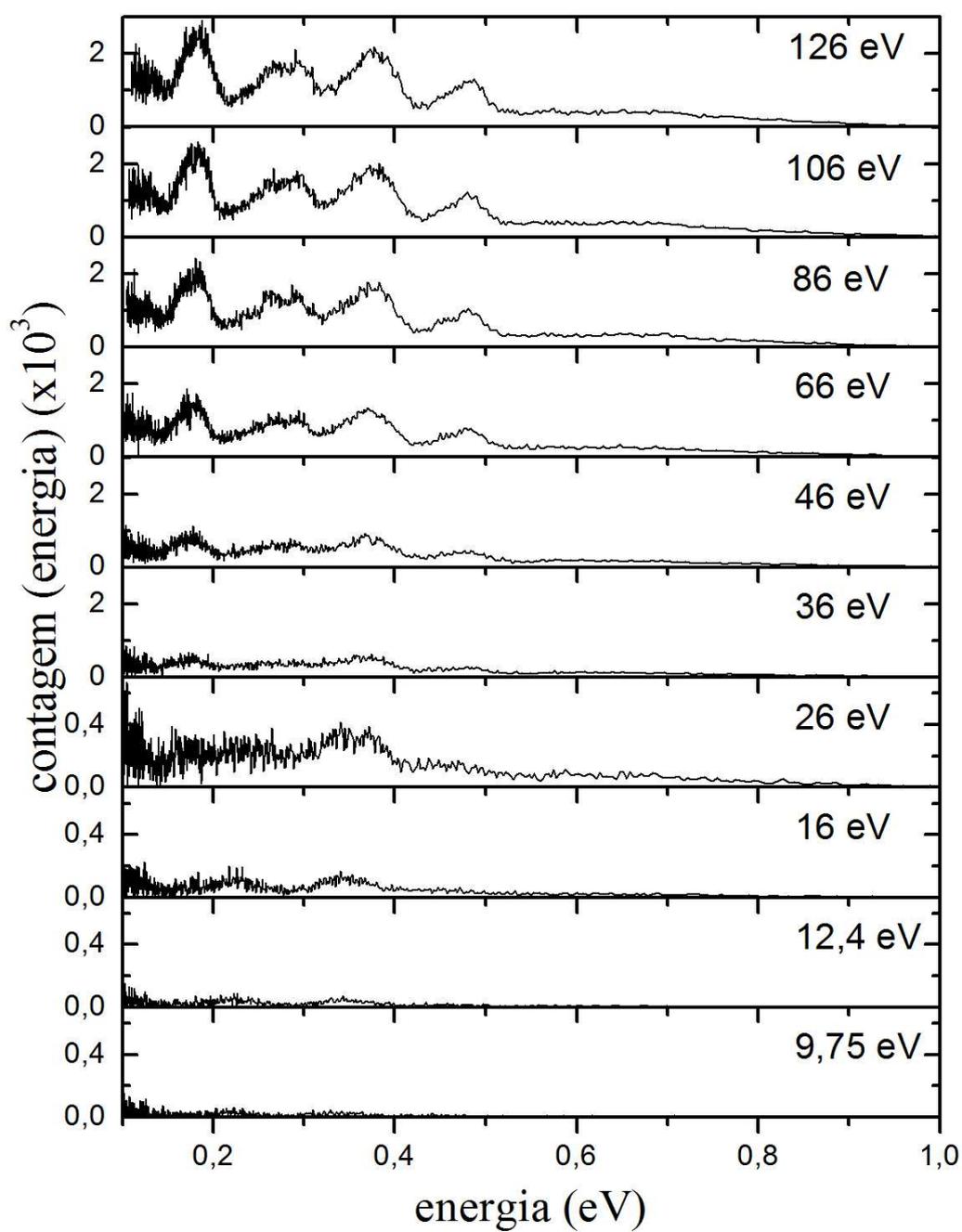


Figura 4.10: Espectro dos H(2s) lentos da figura 4.9 em função da energia cinética dos fragmentos no centro de massa da molécula.

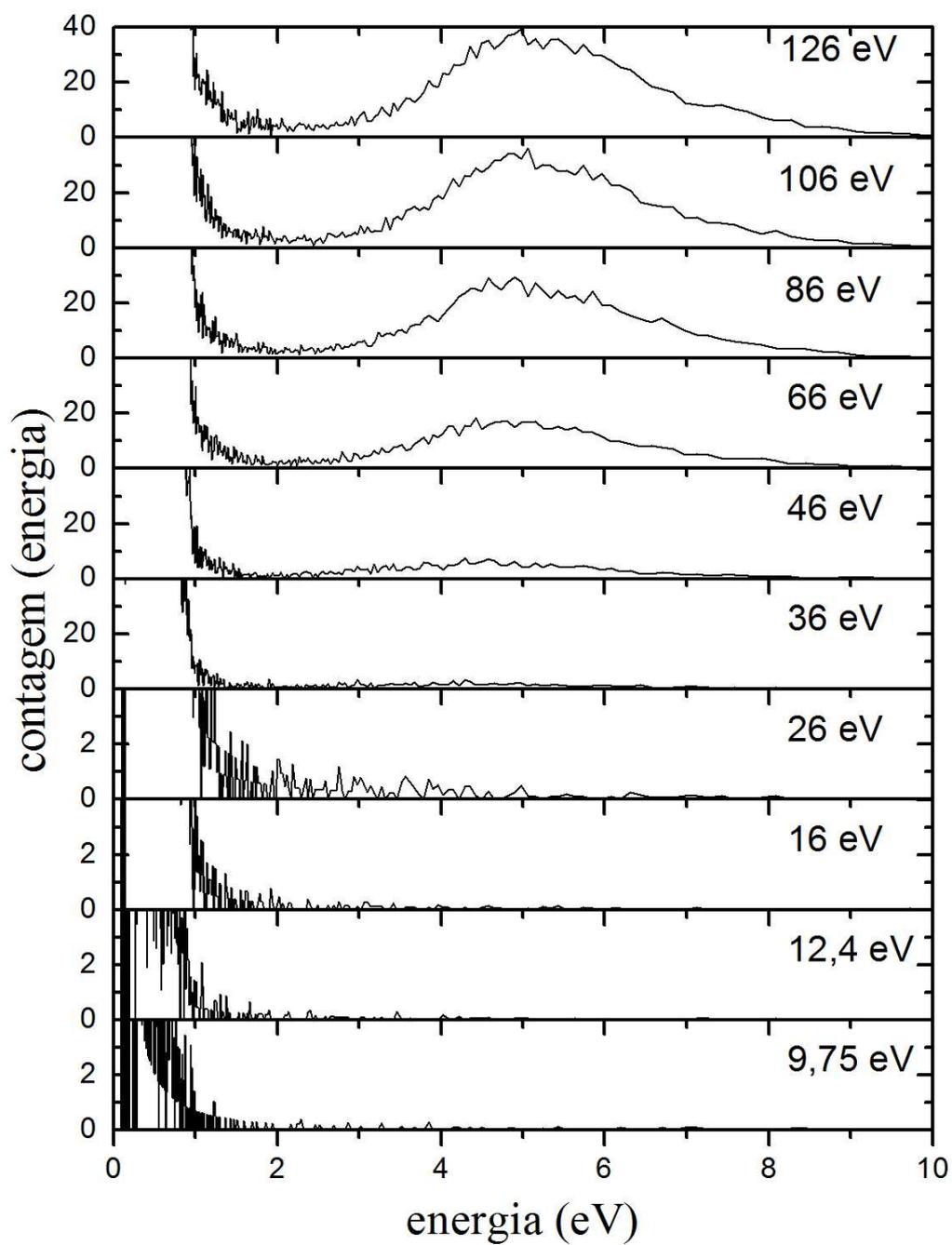


Figura 4.11: Espectro dos H(2s) rápidos da figura 4.9 em função da energia cinética dos fragmentos no centro de massa da molécula.

ainda levar em conta a normalização da contagem, de forma que

$$\int P(E_c)dE_c = \int P(TOF)dTOF \quad (4.10)$$

Assim obtivemos os gráficos das figuras 4.10 e 4.11, mostrados separadamente devido a grande diferença na escala de contagem dos picos rápidos e lentos.

Vale notar que o pico de energia centrado aproximadamente em 0,65 eV (ou 20  $\mu$ s), e que aparece para todas as energias medidas dos elétrons, é um pico tão largo quanto o correspondente aos rápidos e não aparece nas referências anteriores. Na próxima seção analisaremos a origem de cada um dos picos do espectro.

### 4.3 Análise do espectro

As larguras dos picos do espectro dos átomos H(2s) produzidos pela dissociação da molécula de H<sub>2</sub> por impacto de elétrons podem ter diferentes origens. Algumas refletem os níveis de energia molecular envolvidos no processo Franck-Condon, mas uma contribuição importante vem de efeitos cinemáticos. Com o intuito de explicar essas origens, fizemos uma simulação Monte Carlo, no software *Wolfram Mathematica 7* [120] do experimento realizado.

Uma consideração relevante é a influência do movimento térmico das moléculas na distribuição de energia dos fragmentos. Se o átomo adquire uma velocidade  $v_0$  da cinética do processo de dissociação, e se as moléculas (massa  $m_{H_2} = 2 m_H$ ) tem uma distribuição de Maxwell da velocidade caracterizada pela temperatura  $T$ , então os fragmentos terão uma distribuição de velocidade dada por [146]

$$\frac{dN}{N} = \sqrt{\frac{2 m_{H_2}}{\pi \kappa T}} \frac{v}{v_0} \exp\left(\frac{-m_{H_2}(v_0^2 + v^2)}{2\kappa T}\right) \sinh\left(\frac{m_{H_2}v_0v}{\kappa T}\right) dv. \quad (4.11)$$

Aqui  $dN/N$  é a fração de átomos dissociados com velocidade no laboratório entre  $v$  e  $v + dv$ . O efeito do movimento térmico das moléculas é alargar a distribuição de

energia, mas em nosso caso, com moléculas a 3 K, esse alargamento é muito pequeno e será desconsiderado.

Um outro ponto importante a ser estudado são as condições experimentais que levam em conta os efeitos cinemáticos das colisões. Para um gás térmico ou uma célula de gás, esses efeitos não são visíveis, mas com nosso jato supersônico frio onde a velocidade média das moléculas é cerca de 2,7 km/s, estamos numa situação onde o momento do elétron é da mesma ordem de grandeza do momento do H<sub>2</sub>.

Para compreender o impacto desses efeitos cinemáticos no nosso espectro, simulamos os fragmentos que chegam à região de detecção, com posição já descrita anteriormente e área aproximadamente quadrada de 6 mm de lado. Levamos em conta os possíveis ângulos de recuo da molécula após a colisão e a orientação molecular aleatória durante a dissociação, sempre de acordo com os diagramas de Newton. Também fizemos diferentes hipóteses sobre a energia potencial transferida pelos elétrons, em uma tentativa de descobrir quais estados dissociativos da literatura contribuem no processo, enquanto o grau de inelasticidade da colisão foi tomado como o limiar de energia para popular esses estados.

Como veremos a seguir, comparando a simulação Monte Carlo, feita para energia dos elétrons de 126 eV, com o espectro de tempo de voo experimental equivalente, notamos que há um alargamento dos picos, devido aos diferentes ângulos de recuo da molécula, e que aumenta proporcionalmente com o tempo de voo do átomo. Em todas as simulações, para uma energia de excitação fixa, enquanto os picos lentos foram bem reproduzidos mostrando que sua largura é essencialmente consequência da cinemática da colisão, o pico rápido era uma única linha em nossa escala de tempo, demonstrando que seu formato é essencialmente dado pela transição do estado fundamental do H<sub>2</sub> para estados repulsivos duplamente excitados.

Não podemos obter, na simulação, picos com a mesma área do espectro experimental, pois para isso seria necessário uma boa estimativa das seções de choque de

excitação e dissociação de cada estado da molécula de  $H_2$  por impacto de elétrons, valores que não são encontrados na literatura. A publicação mais recente [147], uma compilação de 2008, mostra a dificuldade em obter esses dados experimentalmente e cita a seção de choque total medida por Corrigan em 1965 [148]. Esse resultado foi obtido com elétrons de até 95 eV, medindo a queda da pressão de um sistema fechado onde os fragmentos dissociados são aprisionados em uma superfície absorvedora ( $MoO_3$ ), mas não há qualquer informação sobre quais foram os estados excitados. Em uma compilação de 1990 [149], os dados de Corrigan foram atribuídos à seção de choque do estado simplesmente excitado  $b^3\Sigma_u^+$ . Lee Mu-Tao *et al* calcularam a seção de choque de dissociação direta dos estados  $C^1\Pi_u$ ,  $c^3\Pi_u$ ,  $B^1\Sigma_u^+$  e  $E, F^1\Sigma_g^+$  [150]. Ajello *et al* mediram a função de excitação de  $H\ Ly\alpha$  por impacto de elétrons de energias de 10 - 700 eV [58]. Segundo eles, a divisão entre os fragmentos  $H(2s)$  e  $H(2p)$  no processo de dissociação é difícil por métodos teóricos. Mas, ao subtrair a função de excitação do  $H(2p)$ , combinado com seções de choque de banda do  $H_2$  [151], uma estimativa da razão entre pré-dissociação e dissociação direta [152] e contribuições de altos estados de Rydberg atômicos, é possível obter a componente da seção de choque total do  $H(2s)$ , calculada por Vroom e Heer em 1969 [153]. Existem também alguns cálculos teóricos para aplicações em plasma [154, 155]. Nenhum desses resultados se aplica à nossa experiência, já que seriam necessários valores das seções de choque para excitação de cada nível que pode contribuir para o espectro do  $H(2s)$ .

Vale salientar que nossas moléculas que fragmentam em pelo menos um  $H(2s)$  estão de fato alinhadas com respeito a velocidade dos elétrons, porque somente moléculas com eixo paralelo à direção “região de colisão - detector” podem produzir fragmentos mensuráveis. Em um artigo recente [156] foi mostrado que algumas seções de choque são muito sensíveis a direção de incidência do projétil, naquele caso, prótons, com respeito ao eixo molecular.

Existe uma dificuldade intrínseca em obter experimentalmente as superfícies de energia potencial de uma molécula. As complexidades da molécula, a maioria sem correspondência no caso atômico, levam a muito poucas medidas diretas disponíveis, mesmo para pequenos pedaços da superfície [157]. De fato, a situação teórica é um pouco mais confortável que seu homólogo experimental, como pode ser observado na literatura.

### 4.3.1 H(2s) lentos

Entre os estados simplesmente excitados, estamos a princípio interessados nos que conduzem diretamente ao H(1s) + H(2s) no limite dos átomos separados. De acordo com o diagrama de correlação visto na figura 4.12, esses estados são somente os  $E, F^1\Sigma_g^+, a^3\Sigma_g^+, B^1\Sigma_u^+$  e  $e^3\Sigma_u^+$  [55], do qual todos podem ser excitados por elétrons mas, pelas regras de seleção, apenas o  $B^1\Sigma_u^+$  seria acessível com excitação por fótons a partir do estado fundamental. Porém, como pode ser visto na figura 4.13, a parte repulsiva das curvas de potencial dos estados  $E, F^1\Sigma_g^+$  e  $a^3\Sigma_g^+$  estão localizadas na extremidade da região de Franck-Condon impedindo que eles sejam a principal fonte dos H(2s) lentos. O oposto ocorre com os estados  $B^1\Sigma_u^+$  e  $e^3\Sigma_u^+$ , que tem a parte repulsiva de suas curvas no centro da região de Franck-Condon, mas de acordo com as regras de Dunn [158] e a distribuição angular dos H(2s) por impacto de elétrons obtida por Misakian e Zorn [135], esses estados não podem ser responsáveis pela distribuição isotrópica observada.

Com base nas pequenas integrais de sobreposição de Franck-Condon, os estados  $E, F^1\Sigma_g^+$  e  $a^3\Sigma_g^+$  também não podem participar de nenhum processo de pré-dissociação. Então estados pré-dissociativos misturam com os estados  $B^1\Sigma_u^+$  e  $e^3\Sigma_u^+$  quando a molécula vai para o limite dos átomos separados, seguindo as regras de transição para mistura que estipulam conservação de paridade  $g$  ou  $u$ . O estado



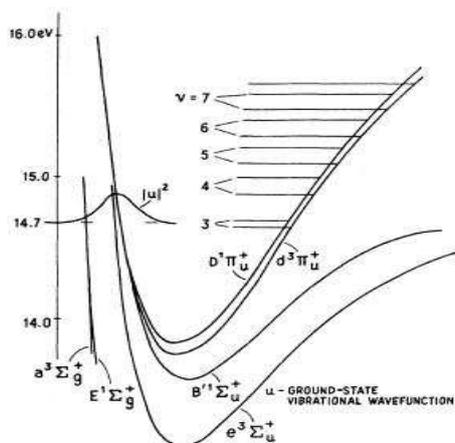


Figura 4.13: Algumas curvas de potencial do  $H_2$  na região de 15 eV [55]. Podemos observar que os estados  $E$ ,  $F^1\Sigma_g^+$  e  $a^3\Sigma_g^+$  estão localizadas na extremidade da região de Franck-Condon, enquanto os estados  $D$ ,  $d$ ,  $B'$  e  $e$  tem localização mais favorável para contribuir para o espectro de  $H(2s)$  lentos [135].

$B^1\Sigma_u^+$  é conhecido por misturar com o  $D^1\Pi_u$  por fortes perturbações vibracionais [159, 160], e a mistura entre os estados  $e^3\Sigma_u^+$  e  $d^3\Pi_u$  foi demonstrada [161]. Esses dois casos podem ser melhor compreendidos observando a figura 4.13. Segundo Misakian e Zorn [135], perto do limiar o estado pré-dissociativo mais importante é o  $d^3\Pi_u$ , e para energias de excitação maiores o mais importante é o  $D^1\Pi_u$ . Devido aos níveis vibracionais terem energias discretas, é esperado uma estrutura no espectro de energia, como por exemplo nos valores medidos por Mentall e Gentieu em sua experiência de fotodissociação [160]. Nessa experiência, com fótons, o estado  $d^3\Pi_u$  não poderia participar e os picos foram comparados com o estado  $D^1\Pi_u$ .

Também existem relatos na literatura da mistura entre o  $B^1\Sigma_u^+$  com níveis vibracionais excitados do  $B''^1\Sigma_u^+$  [162] ou o  $D^1\Pi_u$  [137]. Esses dois últimos estados foram recalculados recentemente [75, 19], e o  $B''^1\Sigma_u^+$  foi considerado como sendo o estado de dois poços  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$ . Segundo Glass-Maujean *et al* [19] os níveis vibracionais menores que 8 do estado  $D^1\Pi_u$  pré-dissociam em  $H(1s) + H(n=2)$ , e para o  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$

o acoplamento ocorre a pequenas distâncias internucleares, então apenas os níveis vibracionais do poço interno ( $B''$ ) são importantes [75]. Devemos salientar que em ambas as referências, apesar de confirmada a pré-dissociação pelo estado  $B'\Sigma_u^+$ , não há nenhuma afirmação sobre se os átomos dissociados são  $H(1s) + H(2s)$  ou  $H(1s) + H(2p)$ . Da forma como foram medidos não é possível diferenciar o estado  $2s$  do estado  $2p$ .

Nosso espectro experimental possui ótima resolução, com picos bem separados e definidos. Isso nos permite descobrir quais dos níveis citados acima contribuem para cada pico de nosso espectro. Utilizamos valores da literatura para os níveis vibracionais dos estados  $D^1\Pi_u$  [62],  $d^3\Pi_u$  [55],  $D^1\Pi_u$  [55, 19] e  $B''\overline{B}^1\Sigma_u^+$  [75]. Na figura 4.14 podemos ver o espectro de energia experimental comparado com os valores correspondentes a cada nível vibracional, obtidos após somar a energia de excitação de cada nível com a energia do limite dissociativo do  $H(1s) + H(2s)$ , 14,68 eV, e dividir pelos 2 átomos dissociados.

Para melhor analisar a origem dos picos experimentais, realizamos a simulação do espectro dos  $H(2s)$  lentos com  $10^6$  partículas excitadas para cada um dos níveis vibracionais mostrados na figura 4.14, e energia dos elétrons de 126 eV. Consideramos a dissociação isotrópica, ou seja, a molécula pode fragmentar em  $360^\circ$ , e fizemos diferentes hipóteses para os possíveis ângulos de recuo.

Primeiro consideramos a condição próxima da usada para o cálculo da posição dos detectores, com pequeno ângulo de recuo no referencial do laboratório ( $\theta_{H_2} = 0^\circ$  no referencial do centro de massa da molécula), que corresponde, numa aproximação clássica, a grandes parâmetros de impacto. Variamos o  $\theta_{H_2}$  de  $0^\circ$  a  $10^\circ$ , o espectro simulado dos átomos que chegam à região de detecção está na figura 4.15. Os resultados mostram que pequenas transferências de momento podem ser responsáveis pela largura total desses picos. Com uma variação de apenas 10 graus no centro de massa, obtivemos boa concordância com as larguras da distribuição experimental.

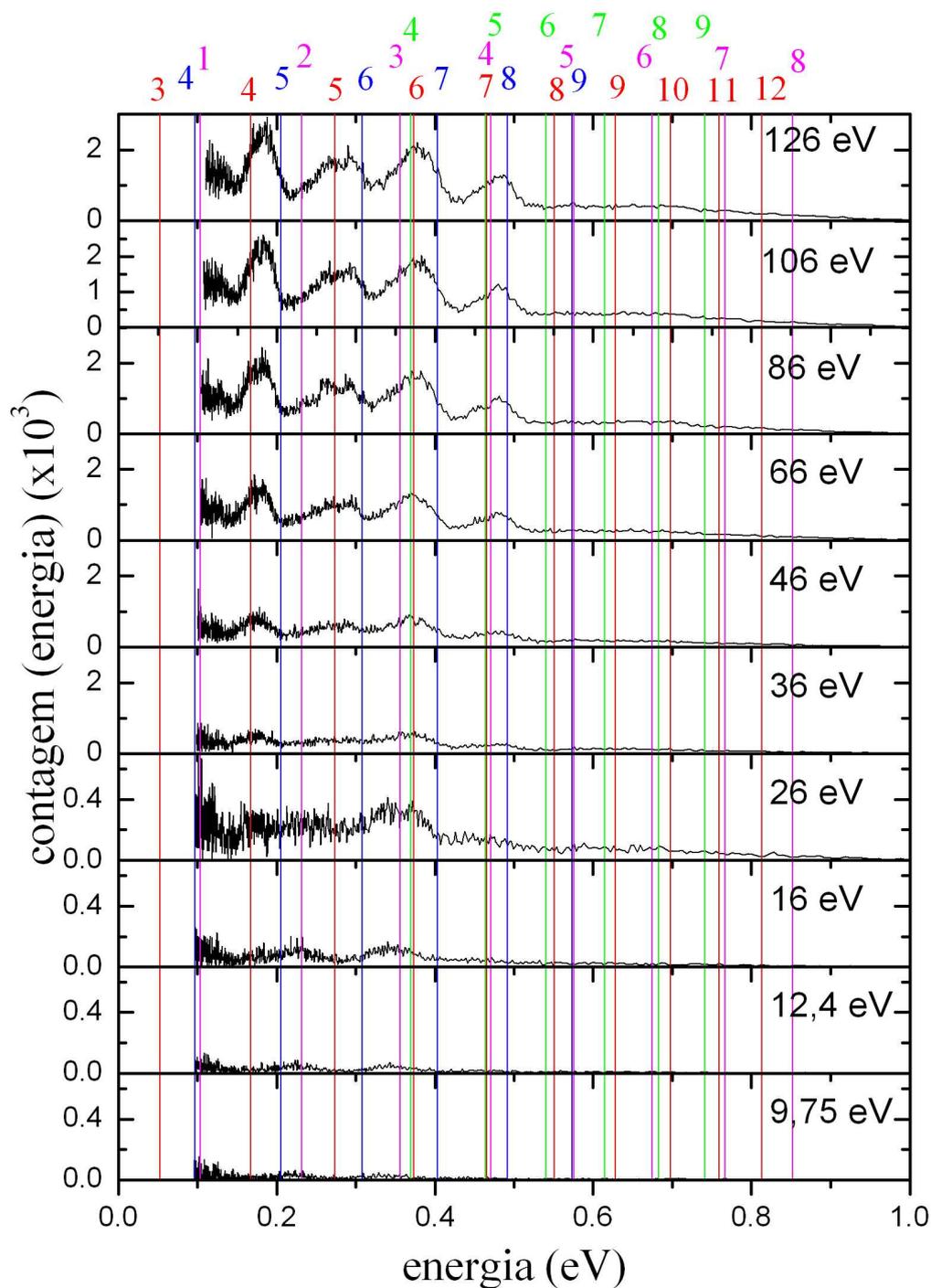


Figura 4.14: Espectros de energia experimentais dos H(2s) para várias energias dos elétrons, comparados com os níveis vibracionais (indicados acima) dos estados  $D^1\Pi_u$  [62] (vermelho),  $d^3\Pi_u$  [55] (azul),  $D^1\Pi_u$  [55, 19] (magenta) e  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$  [75] (verde).

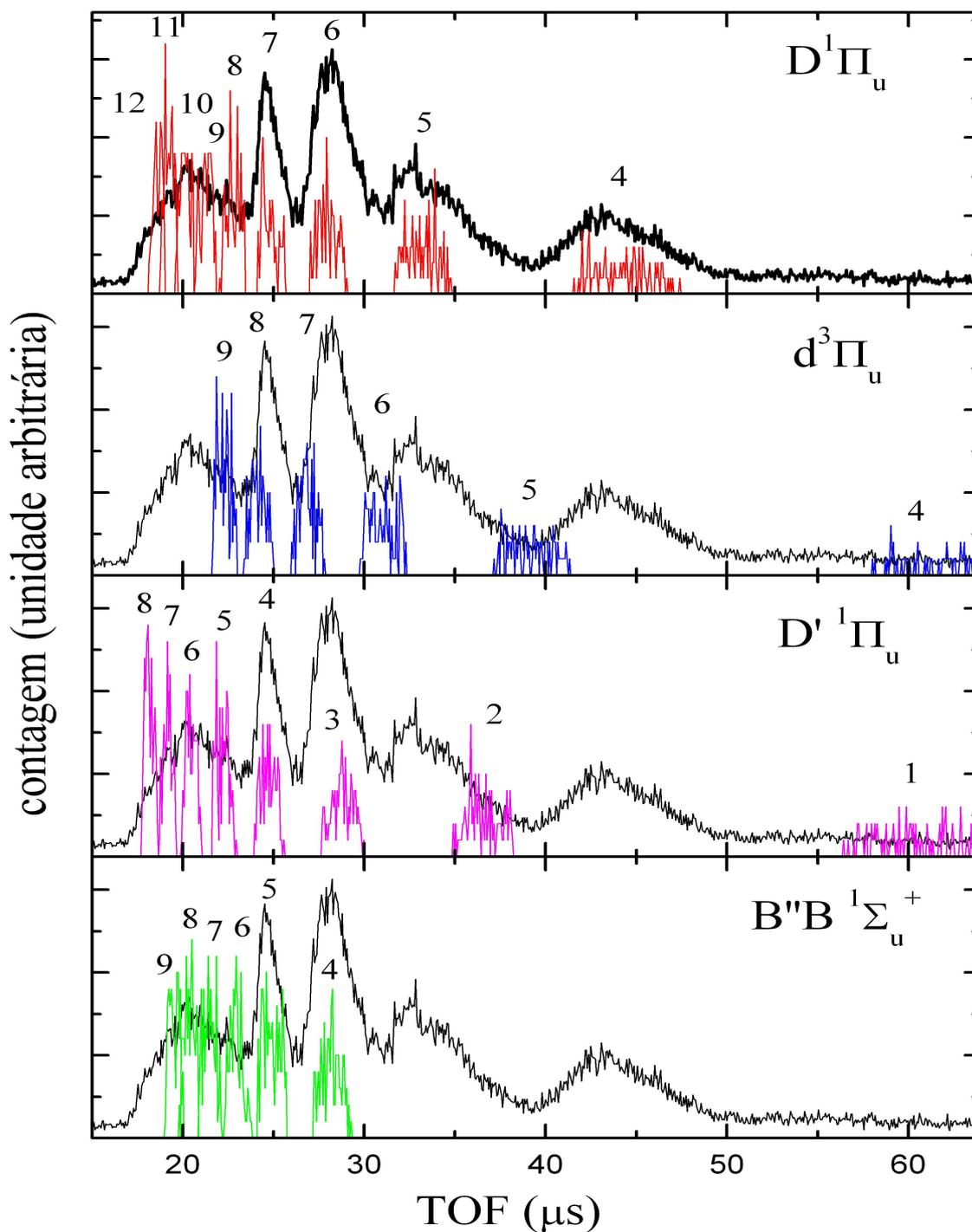


Figura 4.15: Simulação dos espectros de tempo de voo, que seriam gerados pelos níveis vibracionais mostrados na figura 4.14, para pequenos ângulos de recuo ( $\theta_{H_2}$  de  $0^\circ$  a  $10^\circ$ ), e a energia dos elétrons de 126 eV. Para comparar, o espectro experimental.

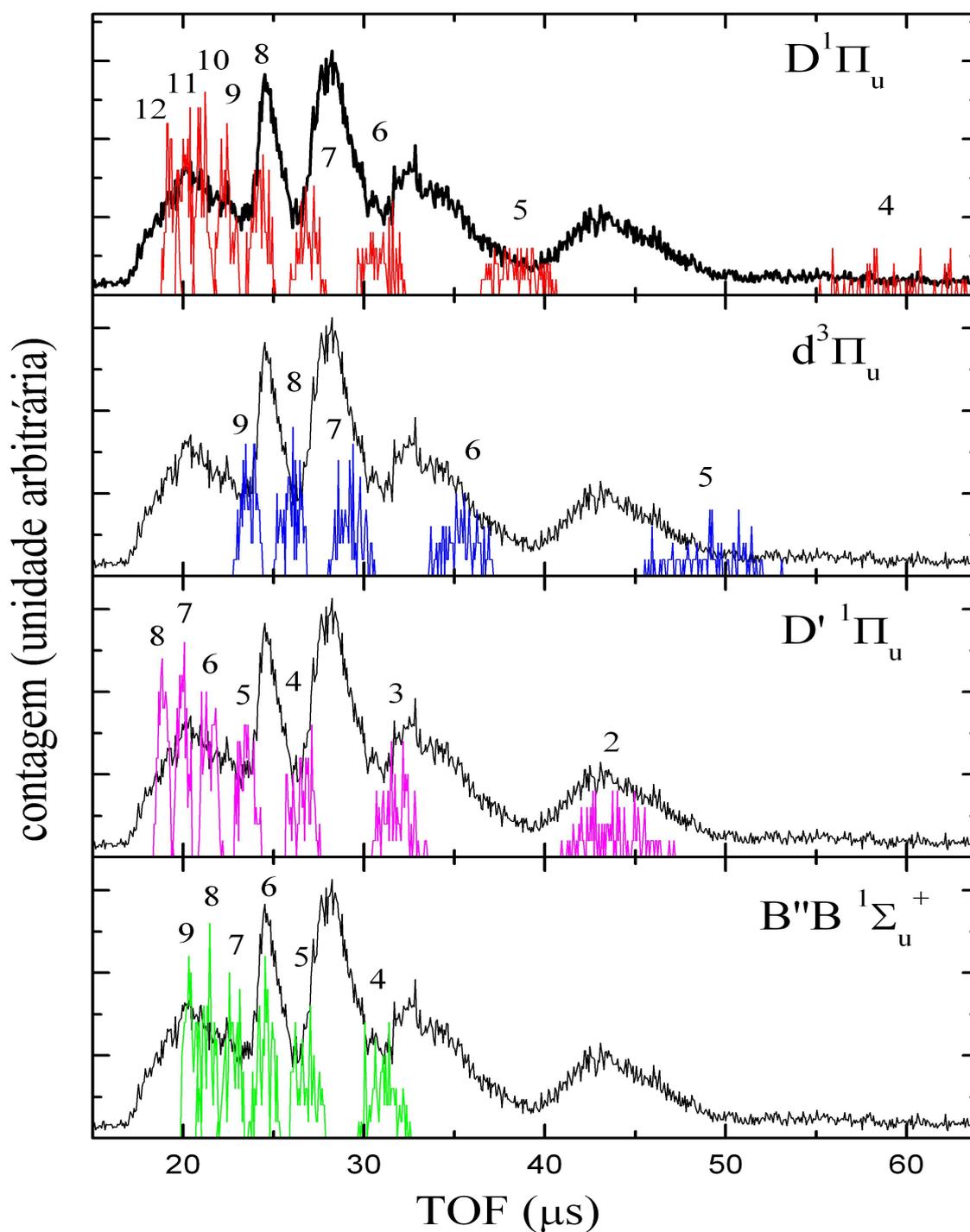


Figura 4.16: Simulação dos espectros de tempo de voo para os mesmos níveis vibracionais, mas agora para grandes ângulos de recuo ( $\theta_{H_2}$  de  $170^\circ$  a  $180^\circ$ ). Para comparar, o espectro experimental.

O espectro simulado mostra, como dito anteriormente, que a largura aumenta com o tempo de voo, portanto, os picos correspondentes aos níveis vibracionais de menor energia são mais largos. Vale notar que a duração do pulso de elétrons ( $1 \mu\text{s}$ ) também gera um pequeno alargamento dos picos.

Como esperado, quando consideramos todos os ângulos de recuo possíveis ( $\theta_{H_2}$  de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ ) confirmamos um alargamento significativo dos picos simulados, ocorrendo sobreposição entre picos de diferentes níveis vibracionais. Isso significa que se todos os parâmetros de impacto fossem igualmente prováveis em nossa experiência, o espectro não apresentaria picos bem definidos como os que foram medidos. Como exemplo, vamos tomar o primeiro e o último nível vibracional do estado  $D^1\Pi_u$  que aparentam contribuir para o espectro experimental. O nível  $v=4$  é centrado em  $44,4 \mu\text{s}$  e tem largura de  $5,9 \mu\text{s}$  quando  $\theta_{H_2}$  varia entre  $0^\circ$  e  $10^\circ$ . Quando consideramos todos os ângulos de recuo possíveis, o centro do pico simulado desloca para  $48,8 \mu\text{s}$  com largura de  $30,4 \mu\text{s}$ . Já para o nível  $v=12$ , mais estreito, o centro fica em  $18,5 \mu\text{s}$  com largura de  $0,9 \mu\text{s}$  considerando os ângulos de recuo entre  $0^\circ$  e  $10^\circ$ , e centro em  $19,1 \mu\text{s}$  com largura de  $5,2 \mu\text{s}$  considerando todos os ângulos.

Para tentar descobrir o parâmetro de impacto preferencial em nosso experimento, simulamos nosso espectro também para pequenos parâmetros de impacto, ou seja, grandes ângulos de recuo. Considerando  $\theta_{H_2}$  de  $180^\circ$  a  $190^\circ$ , obtivemos os espectros da figura 4.16.

Se Misakian e Zorn [135] estiverem certos, o pico mais lento (de maior tempo de voo) deve ter origem no estado  $d^3\Pi_u$  enquanto o resto é formado pela pré-dissociação do  $D^1\Pi_u$ . Essa afirmação está de acordo com a figura 4.15, onde a simulação do 4º nível vibracional do  $d^3\Pi_u$  forma um pico largo no fim do espectro. Na escala de TOF, esse pico se mistura com o ruído de fundo, mas pode ser visto no início do espectro de energia (fig. 4.14). Os responsáveis pelos outros picos experimentais parecem ser os níveis vibracionais  $v=4$  a  $v=12$  do estado  $D^1\Pi_u$ , sendo o primeiro pico na escala

de TOF formado pela soma dos níveis  $v=8$  a  $v=12$ , que estão quase na região do contínuo e por isso são mais estreitos e muito próximos. Para pequenos parâmetros de impacto (fig. 4.16), os picos simulados para o estado  $d^3\Pi_u$  não concordam com o espectro experimental. Para o  $D^1\Pi_u$ , temos o  $v=4$  na região do último pico, onde supostamente deveríamos ter contribuição apenas do estado  $d^3\Pi_u$ . Já os níveis  $v=9$  a  $v=12$  estão na região do primeiro pico, e poderiam participar do somatório de níveis que formam esse pico. Mas como os níveis  $v=5$  a  $v=8$  não concordam com os picos experimentais, concluímos que os estados  $D^1\Pi_u$  e  $d^3\Pi_u$  contribuem apenas para grandes parâmetros de impacto.

Não foi confirmado na literatura que os outros dois estados pré-dissociam em  $H(2s)$ , mas quando simulamos pequenos ângulos de recuo, os estados  $D^1\Pi_u$  e  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$  parecem concordar com o espectro experimental. Porém, para grandes ângulos de recuo, apenas o  $v=2$  do  $D^1\Pi_u$ , o  $v=6$  do  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$  e os níveis próximos ao contínuo parecem contribuir. Não parece razoável que um nível vibracional isolado de cada estado pré-dissocie. Então podemos concluir que, também para os estados  $D^1\Pi_u$  e  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$ , colisões a pequenos parâmetros de impacto não seriam mais favoráveis em nossa experiência.

Levando em conta que a molécula de  $H_2$  tem maior probabilidade de sofrer pequenos recuos, podemos extrair da simulação para  $\theta_{H_2}$  de  $0^\circ$  a  $10^\circ$  valores proporcionais às seções de choque de cada estado. Esses valores são proporcionais às razões entre as amplitudes relativas dos picos experimentais e os simulados. Primeiro consideramos que apenas os estados  $D^1\Pi_u$  e  $d^3\Pi_u$  pré-dissociam em  $H(2s)$ . Depois adicionamos as possíveis contribuições dos estados  $D^1\Pi_u$  e  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$ . Utilizando o método dos mínimos quadrados, para a primeira condição encontramos as seguintes razões entre as amplitudes relativas, que são proporcionais às seções de choque relativas de cada pico:

$d^3\Pi_u$	v=4	→	1.145		
$D^1\Pi_u$	v=4	→	3.856	v=5	→ 3.699
	v=6	→	5.263	v=7	→ 4.453
	v=8	→	1.488	v=9	→ 1.759
	v=10	→	2.014	v=11	→ 1.025
	v=12	→	1.125		

Ao adicionar os estados  $D^1\Pi_u$  e  $B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$  fica difícil obter alguma informação precisa na região do primeiro pico do espectro de tempo de voo, onde existe influência de muitos níveis próximos ao contínuo. Então, utilizamos o método dos mínimos quadrados a partir do segundo pico experimental, encontrando os valores

$d^3\Pi_u$	v=4	→	0.620		
$D^1\Pi_u$	v=4	→	3.856	v=5	→ 3.699
	v=6	→	1.988	v=7	→ 0.076
$D^1\Pi_u$	v=1	→	0.845	v=2	→ 2.068
	v=3	→	4.203	v=4	→ 2.464
$B''\bar{B}^1\Sigma_u^+$	v=4	→	1.663	v=5	→ 1.905

### 4.3.2 H(2s) rápidos

O grupo dos átomos H(2s) rápidos são gerados pelos estados duplamente excitados  $Q_1$  e  $Q_2$ , já descritos no capítulo 2. Esses estados do  $H_2$  estão dentro do contínuo de ionização e são dissociativos (as curvas de potencial correspondentes são repulsivas) e autoionizantes (são acoplados ao contínuo eletrônico não-ressonante). Então, se os tempos de vida da autoionização forem mais curtos que o tempo necessário para que o núcleo se separe, eles irão contribuir significativamente para o processo de ionização e vão levar a fortes interferências com o processo não-ressonante (tanto dissociativo quanto não dissociativo). Por outro lado, se os tempos de vida da autoionização são muito longos, a molécula irá se dissociar em dois átomos H neutros,

$\text{H}_2 + \text{energia} \rightarrow \text{H} + \text{H}$ . Este é o processo pelo qual estamos interessados. Estados autoionizáveis acima de alguns limites de ionização (e.g., os estados  $Q_2$ ) podem decair para diferentes estados  $\text{H}_2^+$ , a maioria deles dissociativo, o que leva à emissão de próton num amplo intervalo de energia. Estes processos ressonantes competem efetivamente com os não ressonantes.

Existe um desacordo na literatura com respeito à dissociação dos estados duplamente excitados. A partir da observação da distribuição angular dos átomos  $\text{H}(2s)$  rápidos e da forma da função de excitação, Misakian e Zorn [135] sugeriram que um estado de simetria  $^1\Pi_u$  poderia ser o maior responsável pela formação dos átomos rápidos e que este estado dissociaria em  $\text{H}(2s) + \text{H}(2p)$ . Spezeski *et al* [138] observaram um pico na distribuição de energia cinética do  $\text{H}(2s)$  com máximo em cerca de 5 eV para energia de impacto dos elétrons de 70 eV e em cerca de 6 eV para energia de impacto de 98 eV. Aqueles autores afirmam que a discrepância entre o cálculo simplificado da distribuição de energia cinética de Hazi [163], que incluiu apenas o estado duplamente excitado de simetria  $^1\Pi_u$ , e a distribuição medida, sugere a participação de outros estados duplamente excitados na produção de  $\text{H}(2s)$  rápido. Ajello *et al* [164, 165] foram os primeiros a medir a produção de fragmentos  $\text{H}(2p)$  rápidos a partir da dissociação dos estados duplamente excitados da molécula de  $\text{H}_2$  induzida por impacto de elétrons de até 100 eV. A distribuição de energia cinética do  $\text{H}(2p)$  foi obtida a partir do alargamento Doppler da radiação Lyman- $\alpha$  emitida pelo fragmento. A forma da distribuição de energia cinética medida tem um pico principal com máximo em  $4 \pm 0,5$  eV e um pico secundário com máximo em  $2 \pm 0,5$  eV. A forma do pico principal é idêntica às distribuições de energia cinética do  $\text{H}(2s)$  rápido anteriormente medidas por impacto de elétrons, a menos da posição do máximo da distribuição em Spezeski *et al* [138]. Isto indica que os átomos rápidos 2s e 2p devem ser produzidos pelos mesmos canais. Nos trabalhos anteriores, o pico secundário a 2 eV só foi observado por Leventhal *et al* [25]. Em um

artigo mais recente, Jonsell *et al* [166] estavam interessados no estudo de interações distantes entre dois H(2s). Esses átomos só podem formar estados  $Q_2$  de simetria  $^1\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$ . Para cada uma dessas simetrias existem quatro estados que dissociam em dois átomos de hidrogênio n=2 e eles calcularam suas energias para todas as distâncias internucleares. Um estudo teórico dos estados duplamente excitados convergindo para o limite H(n=2) + H(n'=2) também foi realizado [26]. Esses cálculos forneceram curvas de energia potencial para todas as distâncias internucleares, além de revelar um termo de dipolo-quadrupolo não incluído em cálculos anteriores. Mas não são capazes de diferenciar os átomos dissociados nos estados degenerados 2s e 2p.

Pela dissociação por um único fóton, os estados que podem ser excitados são os  $^1\Sigma_u^+$  e  $^1\Pi_u$ . Recentemente, Sanz-Vicario *et al* desenvolveram um método não perturbativo dependente do tempo para descrever a autoionização dos estados duplamente excitados do H<sub>2</sub> e suas manifestações em ionização dissociativa e não dissociativa quando a molécula interage com pulsos de laser de xuv femtosegundo. Eles encontraram que os estados que fotodissociam em H(2s) são  $1Q_1 ^1\Sigma_u^+$  e  $1Q_2 ^1\Pi_u$  [167, 168]. Por outro lado, Glass-Maujean *et al* [169] fez um modelo das seções de choque experimentais para determinar a razão entre os vários canais de dissociação e tentar obter informações sobre a dinâmica dos diferentes estados duplamente excitados. Para construir a seção de choque dos átomos H(2s), eles usaram contribuições dos estados  $2Q_1 ^1\Sigma_u^+$ ,  $(1,4,5)Q_2 ^1\Pi_u$ ,  $H_2^+ (2s\sigma_g)$  e o  $2Q_3 ^1\Pi_u$ . Mas o  $(4,5)Q_2 ^1\Pi_u$  tem seções de choque muito maiores que os outros. Outro artigo recente também discute a dissociação do H<sub>2</sub> [14], mas estava interessado essencialmente na quebra de simetria no caso da excitação por um fóton polarizado.

Por falta de informação sobre quais estados afinal dissociam em H(2s), simulamos nosso espectro primeiramente para a energia de 35 eV, que corresponde a energia média dos estados duplamente excitados na região de Franck-Condon. Ob-

tivemos um pico muito estreito, como pode ser visto na figura 4.17. Para comparar mostramos também a simulação dos níveis vibracionais do estado simplesmente excitado  $D^1\Pi_u$ . O ângulo de recuo após a colisão,  $\theta_{H_2}$  no referencial do centro de massa, foi variado de  $10^\circ$  em torno do  $0^\circ$ , e deixamos a molécula fragmentar de forma isotrópica. Como essa variação de  $10^\circ$  foi suficiente para reproduzir a largura dos picos lentos, concluímos que a forma do pico dos rápidos não é causada por efeitos cinemáticos, mas reflete a inclinação da curva repulsiva de energia potencial na região de Franck-Condon e a soma das várias curvas que dissociam em  $H(2s) + H(nl)$ . Para confirmar essa hipótese, simulamos diferentes possibilidades para a energia de excitação, de forma a cobrir toda faixa dos estados repulsivos duplamente excitados  $Q_1$  e  $Q_2$  que podem dissociar em átomos  $H(2s)$  rápidos. Como pode ser visto na figura 4.18, energias de 32 a 38 eV são uma boa aproximação. Utilizamos valores discretos nesse intervalo, de forma que na simulação vemos um conjunto de 4 picos estreitos, para 32, 34, 36 e 38 eV.

Se pudéssemos separar as contribuições das diferentes curvas de potencial no nosso pico experimental, junto com a função de onda do primeiro nível vibracional do estado fundamental [170], seria possível confirmar ou construir parte das curvas de energia potencial do  $H_2$  na região de Franck-Condon correspondentes à dissociação estudada. Esse é o conhecido método de reflexão [54, 113], já usado por nosso grupo anteriormente [157]. Como mostrado por Condon [117], na formulação do princípio de Franck-Condon pela mecânica quântica, a probabilidade de transição entre dois estados vibracionais moleculares é dada pela sobreposição da integral  $[(\int \Psi_i \Psi_f dr)^2]$  onde  $i$  e  $f$  são os estados inicial e final. O conhecimento do estado inicial e uma boa hipótese para o estado final nos leva à probabilidade de transição. O método de reflexão não supõe que a função final é conhecida, porém, por simplicidade, iremos usar as curvas teóricas calculadas por Sánchez e Martín [105, 106] para reproduzir o que deve ser a contribuição de cada estado. O resultado será comparado com nossos

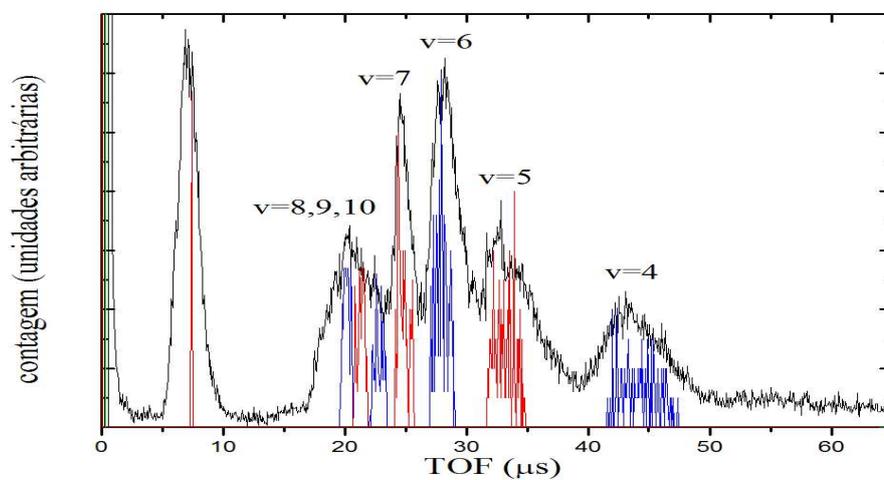


Figura 4.17: Comparação do espectro experimental com os picos simulados dos rápidos e lentos. Para o pico dos rápidos consideramos a energia de transição de 35 eV. Para os lentos foram usados os níveis vibracionais do  $D^1\Pi_u$ .

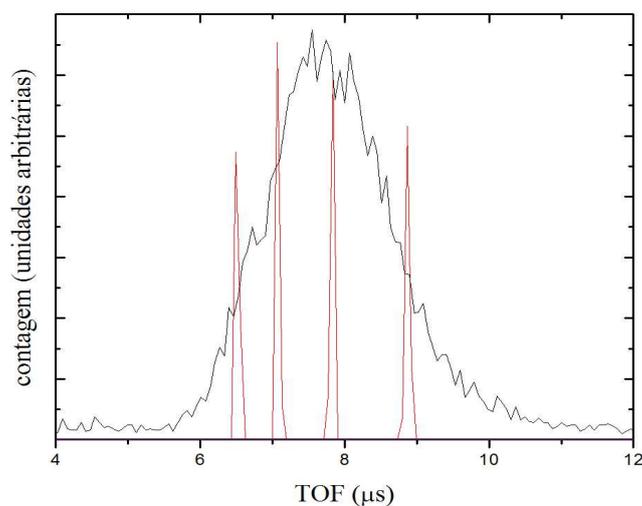


Figura 4.18: Simulação do pico dos rápidos com energias de excitação de 38, 36, 34 e 32 eV, respectivamente, comparadas com o pico experimental.

resultados experimentais, ao invés de resolver o problema inverso.

Sánchez e Martín publicaram, em 1997 e 1999, cálculos abrangentes dos estados duplamente excitados  $Q_1$  e  $Q_2$  realizados com a aproximação de Born-Oppenheimer, como explicado no capítulo 2. O problema que os interessava era a representação do contínuo eletrônico para uma posição fixa dos núcleos. Para explicar o comportamento das energias eletrônicas do  $H_2$  em função da distância internuclear  $R$  e, conseqüentemente, o processo de dissociação dos estados duplamente excitados, foram usados os diagramas de correlação qualitativos dos estados  $Q_1$  e  $Q_2$  (figuras 4.19 e 4.20). Somente para os estados  $Q_1$  foi obtida conexão entre os limites dos átomos unidos e dos átomos separados, aplicando as regras de correlação de Barat-Lichten [171] aos orbitais moleculares das configurações de dois elétrons dominante. Como estas regras são apenas aproximadas, os diagramas apresentam cruzamentos que na verdade são evitados pela regra de não cruzamento de Wigner-Von Neumann. As regras de correlação de Barat-Lichten são válidas estritamente para sistemas de um elétron. Porém, aplicações anteriores aos estados fundamental e simplesmente excitados do  $H_2$ ,  $HeH^+$ ,  $He_2^{2+}$ , etc. [172, 173] mostraram sua utilidade para explicar as principais características dos diagramas de correlação dos estados ligados correspondentes [173]. Embora a correlação do elétron seja mais importante neste caso porque estamos lidando com estados duplamente excitados, as regras de Barat-Lichten são ainda obedecidas individualmente pelos orbitais moleculares dos estados  $Q_1$ .

Nas figuras 4.21 e 4.22 mostramos o resultado do método de reflexão para os estados  $Q_1$  e  $Q_2$ , respectivamente. Podemos ver as cinco primeiras curvas teóricas das simetrias  $1,3\Sigma_{g,u}^+$  e  $1,3\Pi_{g,u}$  (estados finais) e a reprodução do possível espectro gerado por cada uma. Também mostramos o quadrado da função de onda do estado fundamental, o estado inicial de nosso experimento e o pico experimental, agora no eixo vertical. Devemos notar que os picos refletidos não levaram em conta as probabilidades relativas dos diferentes canais, o que significa que suas amplitudes

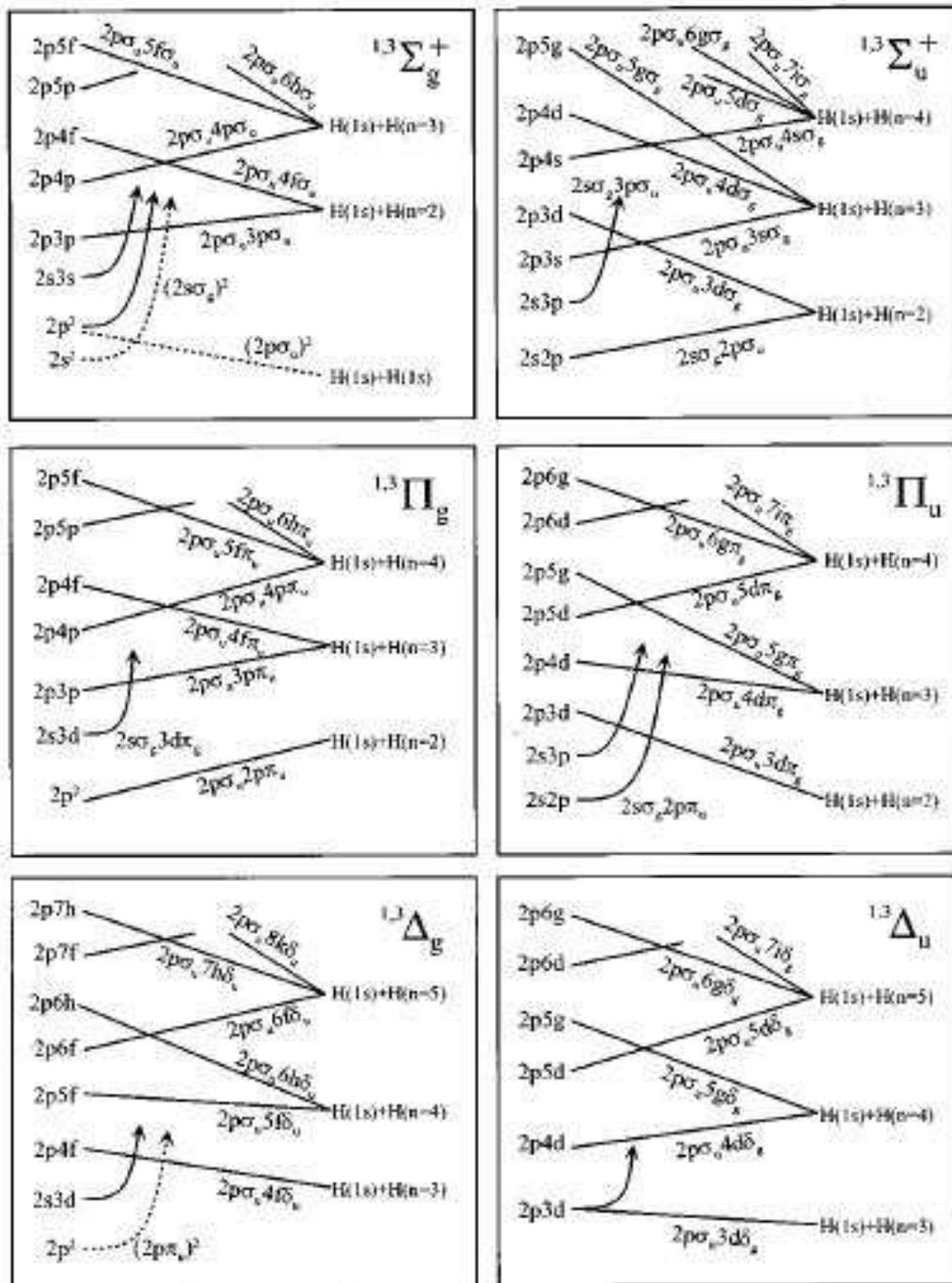


Figura 4.19: Diagrama de correlação qualitativo dos estados  $Q_1$  [105] ligando a região dos átomos unidos à região dos átomos separados. Para obter os estados tripletos, as linhas pontilhadas devem ser excluídas.

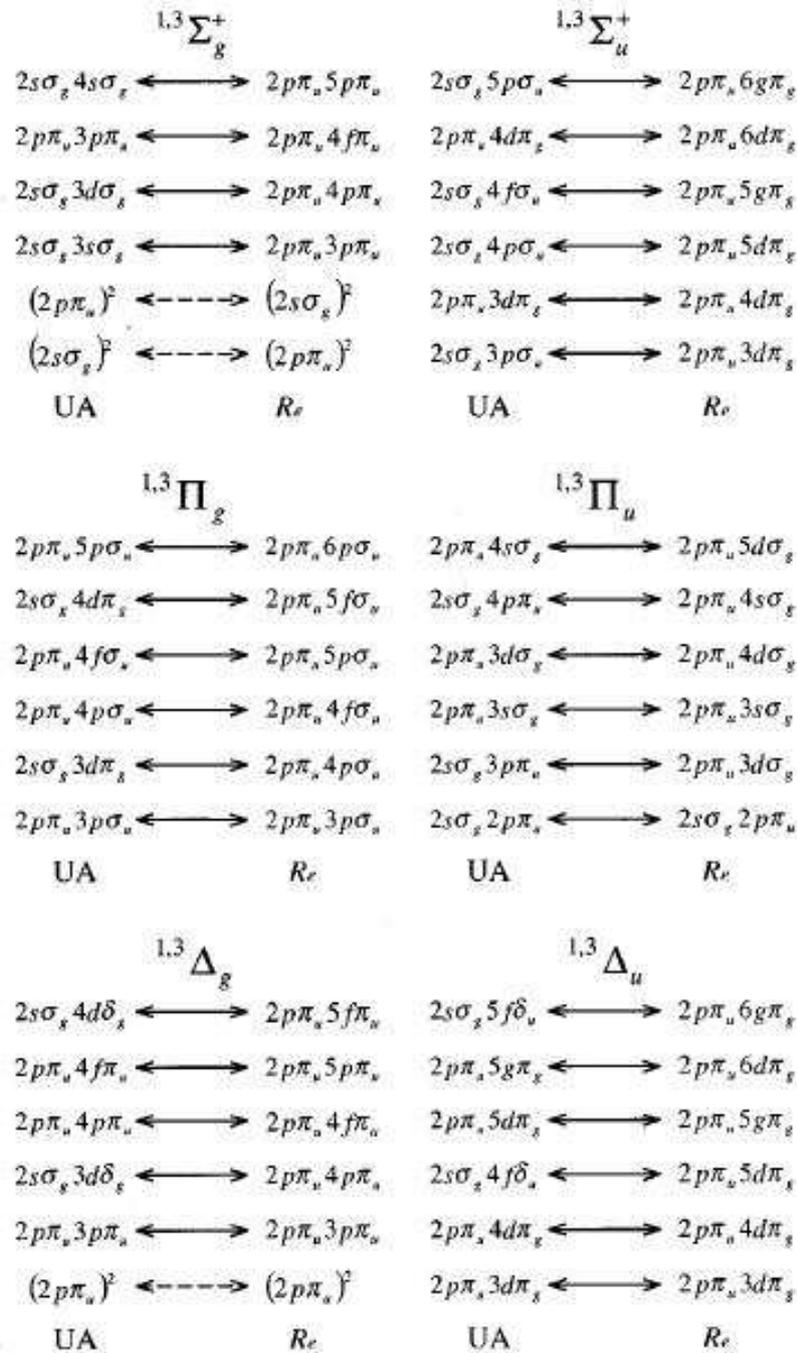


Figura 4.20: Diagrama de correlação qualitativo dos estados  $Q_2$  [106] ligando a região dos átomos unidos à região intermediária. Para obter os estados tripletos, as linhas pontilhadas devem ser excluídas.

não correspondem à sua verdadeira contribuição e devemos analisar somente os intervalos de energia relacionados. Em particular, o canal  $H(2s) + H(2s)$  que estamos especialmente interessados, tem probabilidade ordens de grandeza menor que os outros.

Como observação geral, no nosso resultado fica claro que para a maioria dos estados  $Q_2$ , os picos refletidos estão de acordo com o pico experimental, o oposto acontecendo para os estados  $Q_1$ . Na figura 4.21, vemos que todos os picos refletidos estão na região de maior energia e que nenhum deles está centrado dentro do pico experimental, o que significa que, se eles contribuem para o espectro dos  $H(2s)$ , é com muito menor probabilidade. A reflexão do estado  $1Q_1 \ ^1\Sigma_g^+$ , que foi citada por vários autores por dissociar em  $H(2s)$  em experimentos de fotodissociação, é a que obteve melhor acordo com nossa experiência. Todos os picos refletidos dos estados  $Q_2$  tem intersecção com o pico experimental. Dessa forma, só podemos concluir que todos as simetrias estão na faixa de energia que poderia dissociar em  $H(2s)$  rápidos. Em especial, os estados  $1Q_2 \ ^1\Sigma_g^+$ ,  $1Q_2 \ ^1\Pi_u$  e  $1Q_2 \ ^3\Pi_u$  são os únicos na região de menor energia do pico experimental, isso quer dizer que ao menos um deles é o responsável por essa parte do pico. O  $1Q_2 \ ^1\Pi_u$  já havia sido citado como fonte de  $H(2s)$  rápidos em experimentos de fotodissociação e o  $1Q_2 \ ^1\Sigma_g^+$ , segundo o artigo [166], pode ser formado a partir de dois átomos  $H(2s)$ .

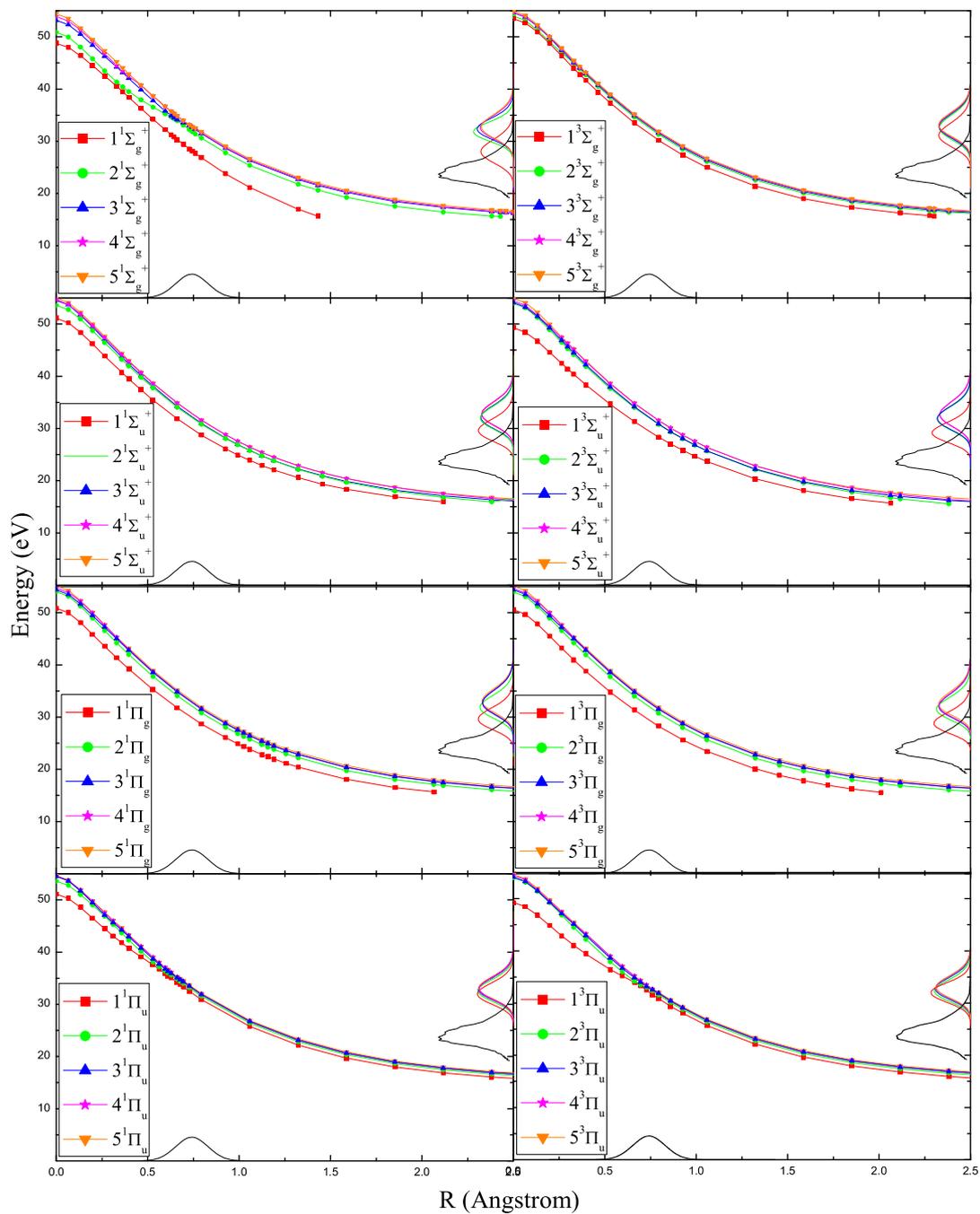


Figura 4.21: Construção da distribuição dos possíveis picos rápidos pelo método de reflexão. A curva contínua no eixo vertical é o mesmo pico experimental da figura 4.18. Também é mostrado o quadrado da função de onda do estado fundamental (estado inicial) e os estado  $Q_1$  [105] (estado final)

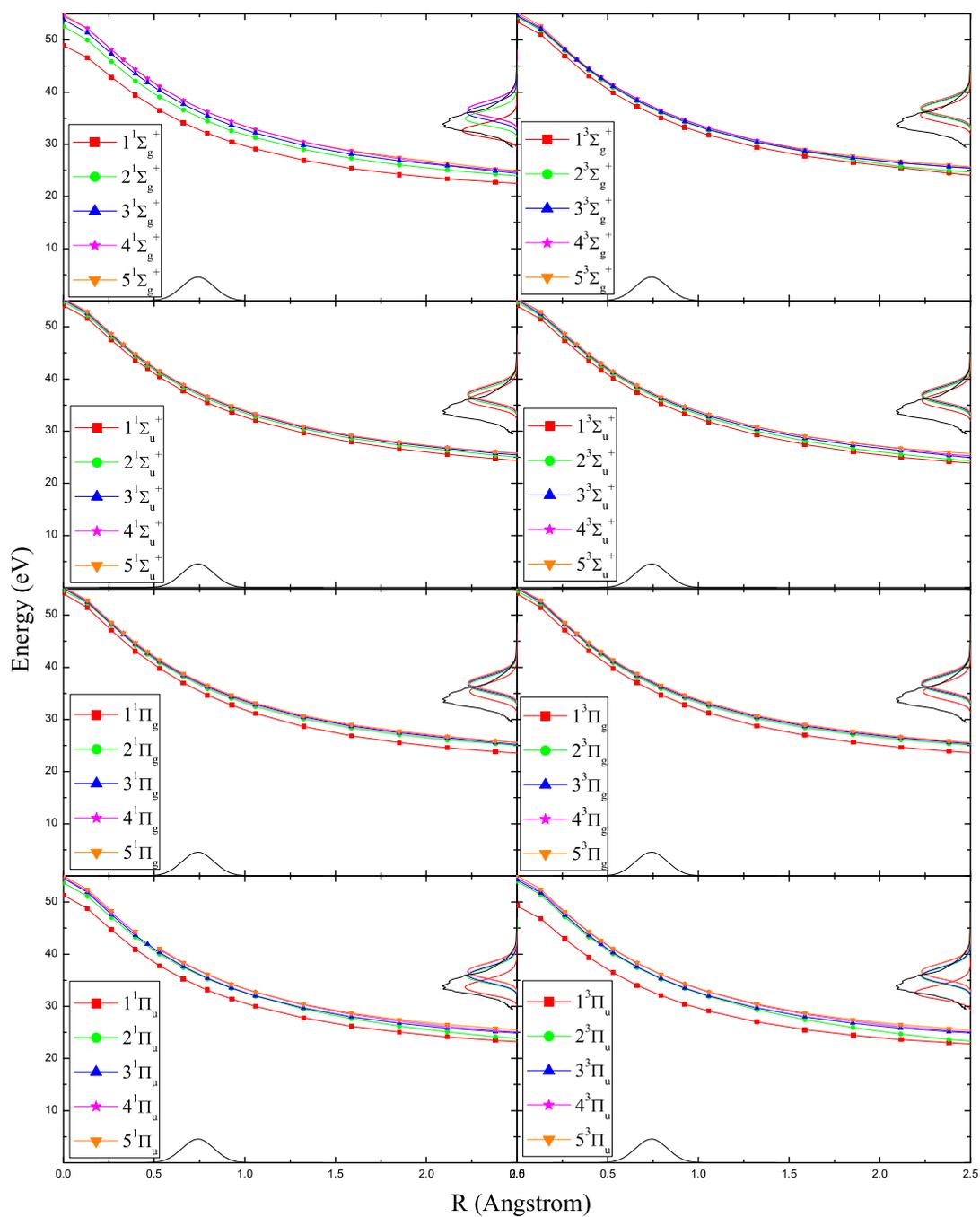


Figura 4.22: Construção da distribuição dos possíveis picos rápidos pelo método de reflexão. A curva contínua no eixo vertical é o mesmo pico experimental da figura 4.18. Também é mostrado o quadrado da função de onda do estado fundamental (estado inicial) e os estado  $Q_2$  [106] (estado final)

# Capítulo 5

## Átomos gêmeos: perspectivas futuras

David Bohm [4] foi o primeiro a propor que um par de átomos produzido por uma fragmentação molecular poderia ser usado para implementar o famoso experimento de “pensamento” do artigo de Einstein, Podolski e Rosen (EPR) [5]. Embora a sugestão fosse de um par EPR de átomos, isso nunca foi realizado experimentalmente, tendo sido feito até hoje unicamente com pares de fótons.

O equivalente de tal experimento de fótons gêmeos, com átomos, é de grande interesse porque propõe vários desafios à sua descrição teórica. A coerência de spin irá conter informações relacionadas às interações atômicas e sua descrição deve usar termos dinâmicos relacionados ao movimento dos átomos. Em resumo, esse experimento pode ser usado para observar e manipular a fase de um estado molecular dissociado, que é naturalmente um estado emaranhado, e revelar de uma forma não trivial toda a complexidade dinâmica do sistema.

Nós provamos, a partir de resultados preliminares de medida do par  $H(2s) + H(2s)$  em coincidência, a viabilidade do estudo de átomos gêmeos com a molécula de hidrogênio. Neste capítulo apresentaremos também uma proposta de experiência

com esse par EPR utilizando interferômetros Stern-Gerlach.

## **5.1 Experiência preliminar: medida em coincidência**

A montagem para obter a melhor resolução em tempo e energia descrita no capítulo anterior, com pequeno ângulo sólido, não foi a mesma para as medidas em coincidência. No entanto, era necessário primeiro compreender as origens do espectro de energia. O primeiro ponto a ser considerado nesse experimento já foi feito anteriormente, manter os dois detectores a distâncias diferentes para evitar falsas coincidências. De fato, levando em conta que a taxa de coincidência será sempre pequena, falsos pulsos elétricos precisam ser evitados. Outro ponto importante, é o posicionamento dos detectores de acordo com os diagramas de Newton, como foi explicado no capítulo 3.

O software de aquisição considera o início do pulso de elétrons como *start* e o primeiro átomo medido em cada detector como *stop1* e *stop2*. Com a montagem anterior, com detectores a 230 mm e 253 mm da região de colisão, posicionados aproximadamente de acordo com o diagrama de Newton, obtivemos espectros como o da figura 5.1. Nessas condições, apenas os pontos na diagonal  $\text{TOF}_1 = 1,1 \cdot \text{TOF}_2$  e que estão na região do pico dos rápidos podem ser coincidências reais. Verificamos que a contagem de coincidências na região esperada aumentava sensivelmente com a variação das posições dos detectores. Isso mostrou, que para medir coincidências verdadeiras com pequeno ângulo sólido, é necessário uma precisão no posicionamento dos detectores maior do que a que temos na montagem atual.

De forma a aumentar a taxa de contagem e o ângulo sólido, os detectores foram aproximados para 40 mm e 100 mm de distância do plano de colisão. Para analisar os dados, selecionamos somente os pares de átomos onde os dois pulsos estão na região

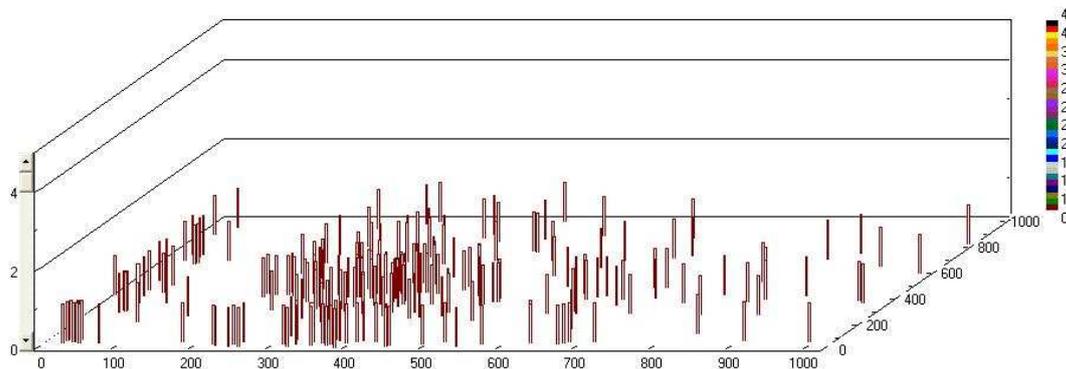


Figura 5.1: Espectro de coincidência medido com pequeno ângulo sólido, ou seja, detectores a 230 mm e 253 mm. As coordenadas no plano horizontal representam o tempo de voo de cada detector ( $TOF_1$  e  $TOF_2$ ) e na vertical temos a contagem das coincidências.

do pico dos rápidos. Na figura 5.2, apresentamos o resultado desse experimento preliminar, mostrando a contagem como função da diferença entre os tempos de voo medidos em cada detector. O tempo de contagem foi de 3 horas. Podemos observar uma distribuição com máximo de  $7,0 \pm 2,7$  contagens, enquanto a média fora desse pico é igual a  $0,6 \pm 0,8$  contagens. Nesse gráfico consideramos que o erro é, aproximadamente, igual a  $\sqrt{n}$ , onde  $n$  é a contagem das coincidências.

A distribuição de velocidade dos H(2s) rápidos faz com que a largura do pico de coincidência seja função da diferença de caminho percorrida pelos átomos antes de atingir cada detector. Caso os dois detectores estivessem equidistantes da região de colisão, o espectro seria uma única linha no zero da escala  $\Delta TOF$ . Para diminuir a largura do nosso espectro, deveríamos minimizar a diferença entre os braços, mas na montagem experimental atual um dos detectores precisa estar a uma distância mínima de 100 mm da região de colisão. Planejamos futuramente aproximar esse detector para 45 mm.

A largura do pico dos rápidos, no espectro de energia em um único detector, foi

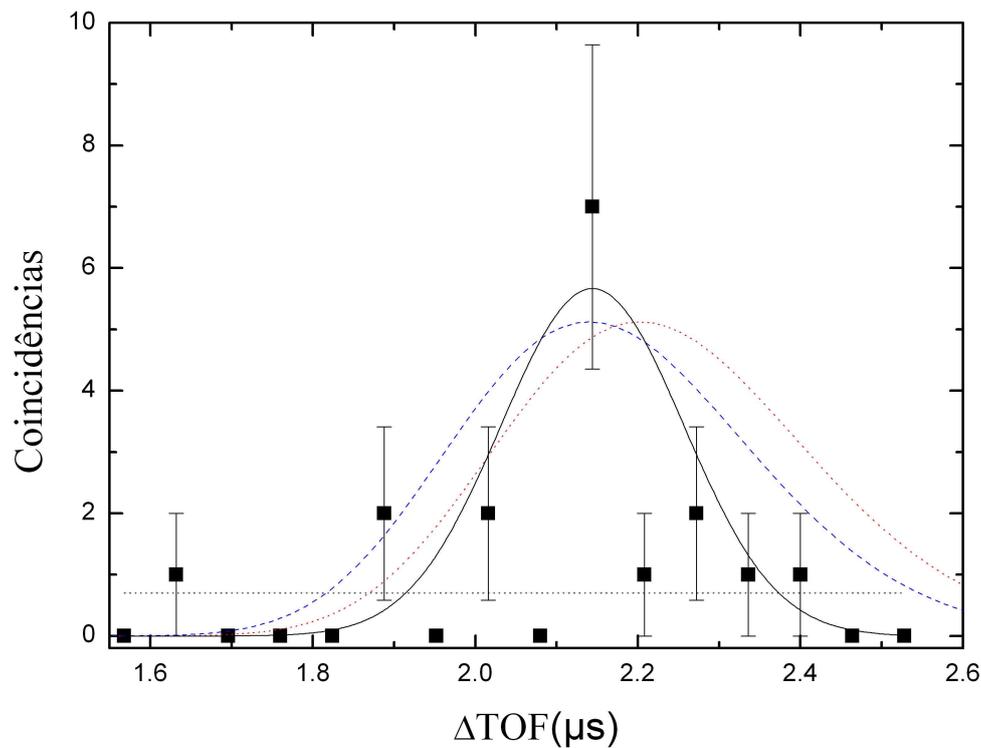


Figura 5.2: Espectro de coincidência H(2s) + H(2s) em função da diferença de tempo de voo para cada detector, a 40 mm e 100 mm de distância da região de colisão. Linha contínua: gaussiana ajustada aos pontos experimentais; linha pontilhada (vermelha): pico que seria gerado pela curva  $Q_2 1^1\Sigma_g^+$  considerando a diferença de comprimento entre os braços de 60,0 mm; linha tracejada (azul): mesma curva, mas considerando a diferença entre os braços de 58,3 mm.

muito bem reproduzida pela nossa simulação Monte Carlo apresentada no capítulo anterior, considerando as prováveis energias de excitação dos estados duplamente excitados do  $H_2$  entre 32 eV e 38 eV. Essa faixa representa os estados  $Q_1$  e  $Q_2$  na região de Franck-Condon. Mas os estados  $Q_1$  só podem dissociar em  $H(1s) + H(nl)$ , e com isso não precisam ser levados em conta na análise da coincidência. Já os estados  $Q_2$  podem dissociar, entre várias outras possibilidades, em outros pares  $H(2s) + H(nl)$ , além do par  $H(2s) + H(2s)$  que estamos medindo agora. Isso quer dizer que o pico dos rápidos medido em apenas um detector e já discutido no capítulo anterior, é composto da soma de todos os possíveis canais de dissociação multiplicados por suas respectivas probabilidades. Os átomos gêmeos são apenas um dos picos que formam esse pico maior, e, provavelmente, relativamente mais estreito. Por exemplo, o estado  $1Q_2 \ ^1\Sigma_g^+$ , cujo pico foi refletido na figura 4.22, vai de 31,3 eV à 34,1 eV na meia altura, enquanto o pico experimental relativo à energia de dissociação dos  $Q_2$  e medido em um único detector está entre 32,1 eV e 36,5 eV.

Nosso espectro experimental de coincidência (fig. 5.2) tem um máximo em 2,144  $\mu s$ . Não há resultados conclusivos na literatura sobre quais curvas de potencial do  $H_2$  dissociam em  $H(2s) + H(2s)$ . Então, com intuito de interpretar nosso resultado, utilizamos o programa de simulação baseado nos diagramas de Newton e já descrito anteriormente para tentar descobrir quais seriam essas possíveis curvas. Levamos em conta as posições aproximadas dos detectores e as condições usadas para encontrar essas posições, ou seja, pequeno recuo da molécula após a colisão ( $\theta_{H_2}=0$ ) e fragmentação na vertical ( $\theta_H=0$ ). Encontramos que, para percorrer a diferença entre os braços no tempo medido de 2,144  $\mu s$ , o estado molecular  $Q_2$  duplamente excitado deve ter energia (no referencial do centro de massa da molécula) de aproximadamente 33 eV no centro da região de Franck-Condon. Consideramos as condições experimentais, energia dos elétrons de 120 eV e energia no limite dissociativo dos estados  $Q_2$  igual a 24,88 eV. Devemos notar que a resolução do programa

de aquisição é de  $0,032 \mu\text{s}$ .

Não encontramos nenhuma referência sobre qual curva de potencial dissocia em  $\text{H}(2s) + \text{H}(2s)$ , apenas o artigo de Jonsell *et al* [166] que calculou o problema inverso, encontrando que dois átomos  $\text{H}(2s)$  podem formar a molécula de  $\text{H}_2$  nos estados  $Q_2$  de simetrias  $^1\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$ . De fato, essa afirmação está de acordo com a regra determinada a partir da teoria de grupo por Wigner e Witmer [174], onde dois átomos separados no estado  $2s$  só podem formar estados moleculares  $^1\Sigma_g^+$  e  $^3\Sigma_u^+$ .

Observando as reflexões das curvas  $Q_2$  na figura 4.22 e comparando com o resultado do nosso experimento de coincidência, que sugere que o par de átomos gêmeos é dissociado a partir de uma curva de potencial de aproximadamente 33 eV na região de Franck-Condon, concluimos que as simetrias  $Q_2$  possíveis de dissociar no par  $\text{H}(2s) + \text{H}(2s)$  são  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^1\Pi_u$  e  $^3\Pi_u$ . Mas curvas de simetria  $\Pi$  não podem dissociar em dois átomos no estado  $2s$ . Por isso, concluimos que o par de átomos gêmeos só pode ser produzido a partir do estado  $^1\Sigma_g^+$ . Essa simetria não pode ser excitada por um único fóton a partir do estado fundamental da molécula, e talvez por isso esses átomos nunca tenham sido detectados em coincidência.

Na figura 5.2, transformamos a curva do estado  $^1\Sigma_g^+$ , refletida na figura 4.22, da escala de energia para escala de  $\Delta\text{TOF}$ . Existe uma diferença de 2,6% entre os máximos da distribuição dada pela curva refletida e a curva gaussiana ajustada a partir dos pontos experimentais. As larguras diferem de aproximadamente um fator dois, significando que é possível que a curva de potencial do  $\text{H}_2$  seja menos inclinada, ou seja, tenha menor variação de energia na região de Franck-Condon. A diferença entre as posições dos máximos é, provavelmente, devida a incerteza na posição dos detectores, pois ao considerar a diferença de caminho entre os braços de 58,3 mm ao invés dos 60 mm (100 mm - 40 mm), obtivemos acordo entre os picos.

Futuramente, um aprimoramento da montagem atual deve ser feito, deveremos ter detectores maiores ou substituir os *channeltrons* por *micro channel plates*. Para o

experimento definitivo, como será descrito a seguir, precisamos introduzir um interferômetro Stern-Gerlach entre a região de colisão e cada detector, além de garantir que nenhum  $H(2p)$  poderá ser detectado, dessa forma o comprimento mínimo dos braços está limitado a cerca de 100 mm. Também precisamos diminuir a diferença entre os braços de forma a estreitar o pico de coincidência em função da diferença de tempo de voo. Finalmente, projetamos produzir dois campos elétricos rápidos perto da região de colisão para matar todos os estados  $2s$  imediatamente após a passagem dos átomos rápidos. Isso significa que o próximo pico rápido pode começar imediatamente depois do anterior, aumentando a taxa de produção dos  $H(2s)$  rápidos.

Outra dificuldade importante, foi a necessidade de se redesenhar todo o sistema de detecção visando facilitar a mudança de posição dos detectores para a experiência de coincidências. Os resultados preliminares obtidos indicam que os ângulos sólidos de detecção devem ser maiores que os utilizados. De fato, ao invés de três horas de medida de coincidências podemos passar para trinta horas. Precisamos transformar as sete contagens obtidas para cerca de mil!

### 5.1.1 Alinhamento das moléculas

Em muitas experiências com feixe moleculares, é conveniente a orientação de parâmetros relevantes das moléculas ou íons moleculares, tais como eixos de simetria, momentos angulares, momentos magnéticos, dipolos elétricos, etc, em relação a uma direção externa qualquer. Situações semelhantes podem ocorrer com átomos ou íons atômicos. No caso do estudo do par  $H(2s) + H(2s)$ , há certamente interesse na orientação *a priori* do eixo internuclear da molécula de  $H_2$ . De fato, como a fragmentação se dá essencialmente na direção desse eixo, a detecção simultânea dos fragmentos nessa direção aumentará por várias ordens de grandeza a taxa de coincidências reais em relação ao caso de moléculas não orientadas. A razão entre essas taxas é o quociente entre o ângulo sólido de emissão no caso orientado e

4 $\pi$ . É assim possível pensar em experimentos que tornem as taxas de coincidência suficientemente grandes, deixando então de ser esse um problema a mais para a concretização do experimento. Essa orientação é também crucial para experimentos de colisão com diversos projéteis, tais como fótons, elétrons, íons, etc, pois a seção de choque calculada necessita de uma média a menos a ser feita antes de ser comparada com a experiência, que seria a média nas direções do eixo da molécula em relação à trajetória do projétil.

É possível orientar o eixo internuclear da molécula de H<sub>2</sub>? A técnica que tem sido utilizada recentemente com mais êxito é a indução por laser de um dipolo elétrico na molécula e conseqüente orientação na direção de polarização do feixe do laser. Nas referências [175]-[177], é descrito como uma amostra de moléculas neutras pode ser alinhada por um pulso intenso de um laser linearmente polarizado, não ressonante, sem provocar ionização ou dissociação. A ideia é baseada na interação anisotrópica entre o campo intenso e não ressonante do laser e o momento de dipolo elétrico induzido nas moléculas pelo laser. A interação exerce um torque nas moléculas obrigando-as a se alinharem. O grau de alinhamento é em geral medido por fotodissociação durante a aplicação do longo pulso de alinhamento utilizando um pulso de laser de femto ou attosegundo e medindo-se a direção instantânea dos fragmentos. Em geral os fragmentos, se neutros, são ionizados em seguida por um outro pulso rápido (femto ou attosegundo) e atrasado, dito de prova, e em seguida acelerados e detectados. Um ponto interessante na técnica é que o grau de alinhamento pode ser aumentado, como é de esperar, aumentando-se a intensidade do laser, mas também se abaixando a energia de rotação inicial das moléculas. O método aplica-se também a moléculas que tenham dipolos permanentes e o grau de alinhamento pode chegar a oitenta por cento ( $\langle \cos^2\theta \rangle$ ).

Outra forma de se obter resultados semelhantes no que diz respeito à orientação da molécula e que dependendo da aplicação pode ser de bastante utilidade é, por

exemplo, uma colisão com a molécula orientada aleatoriamente, mas na qual a detecção seleciona somente uma orientação bem definida. É o caso das medições em coincidência descritas na seção anterior, nas quais a seleção é feita *a posteriori*. É claro que ao contrário da seleção *a priori*, não se ganha na taxa de produção e se fica limitado a alguns canais. Por outro lado, há casos em que a seleção *a priori* é difícil ou mesmo impossível.

Um exemplo em que a seleção *a priori* é impossível e a seleção *a posteriori* é a única possibilidade, é o estudo da ação sobre um próton da esteira (*wake*) produzida por outro próton proveniente da quebra de uma molécula de  $H_2$  de um feixe dentro de um sólido, com ambos alinhados na direção de propagação [178]-[180]. A idéia é simples: após a fragmentação do  $H_2$  em dois prótons, ambos se repelem (explosão Coulombiana) e tem distribuição isotrópica em relação ao centro de massa do sistema. No laboratório, como esse centro de massa tem a mesma velocidade da molécula, forma-se um “cone de explosão” com eixo na direção de propagação do centro de massa dos dois prótons. Um pequeno orifício centrado nessa direção selecionará os prótons que explodiram quando estavam nessa direção; os outros colidem com o anteparo onde está o orifício.

Em resumo, a seleção *a posteriori* deve ser feita quando não é possível uma seleção *a priori*, seja por razões de princípios físicos intrínsecos ao fenômeno ou ocasionalmente financeiros. No caso da seleção de estados de momento angular de cada  $H(2s)$  para se estudar correlações entre o par de átomos, há uma possibilidade de seleção *a priori* e outra *a posteriori*. Isso também é verdade nas medidas de seção de choque envolvendo elétrons e moléculas.

### **5.1.2 Seção de choque**

No estudo de colisões de elétrons e íons com moléculas, é sempre interessante quando se pode medir seções de choque com moléculas orientadas. Na tese de R.

F. Nascimento [181] foram calculados os casos de orientação fixa da molécula de hidrogênio nas geometrias paralela e perpendicular com respeito à direção de incidência do projétil. Pode-se observar a manifestação do efeito de dois centros para o caso de orientação molecular fixa, onde o padrão de assimetria dianteira-traseira nas distribuições angulares se altera bastante conforme mudamos a velocidade do projétil. Mostra-se ainda que o padrão de assimetria confirma a orientação do eixo molecular, o que não pode ser explicado segundo a interpretação usual de dois centros [182]. Esta dependência na orientação da molécula pode ser interpretada como um efeito de três centros, o que generaliza a interpretação usual de dois centros, para o caso de ionização molecular. Mas ainda, a dependência do parâmetro de assimetria com a energia do elétron ejetado pode ser utilizada para identificar fenômenos de interferência em colisão íon-molécula [183]. Verifica-se que este parâmetro oscila conforme se aumenta a energia do elétron ejetado em boa concordância com resultados experimentais.

Apresentamos aqui uma proposta para estimar a seção de choque de produção do par  $H(2s) + H(2s)$  e compreender como esse canal compete com todos os outros na produção de fragmentos  $H(2s)$  rápidos, medidos em coincidência após a dissociação da molécula de  $H_2$  por impacto de elétrons. Muitos canais podem contribuir para a formação desses átomos, como  $H(2s) + H(2s)$ ,  $H(2s) + H(1s)$ ,  $H(2s) + H(2p)$ ,  $H(2s) + H^+ + e^-$ , etc. Então, a seção de choque dos rápidos é dada por

$$\sigma_{rapidos} = \sigma_{2s-2s} + \sigma_{2s-1s} + \sigma_{2s-2p} + \sigma_{2s-H^+-e^-} + \dots \quad (5.1)$$

que pode ser escrita como

$$\sigma_{rapidos} = \sigma_{2s-2s} + \sigma_{2s-X} \quad (5.2)$$

onde  $\sigma_{2s-X}$  representa a seção de choque de todos os canais que contribuem para a formação de  $H(2s)$  rápido exceto o canal  $2s-2s$ .

Quando medimos em coincidência, o software de aquisição considera o início do pulso de elétrons como *start* e o primeiro átomo medido em cada detector como

*stop1* e *stop2*. A coincidência é considerada real quando os dois átomos medidos foram produzidos a partir da mesma molécula, ou seja, são provenientes do canal  $H(2s) + H(2s)$ . Mas, ao acaso, o *stop1* e o *stop2* podem ser dados por átomos  $H(2s)$  produzidos a partir de duas moléculas diferentes que dissociam em  $2s-X$ .

Podemos escrever as seguintes relações entre o número de eventos de coincidências aleatórias ( $N_A$ ) e coincidências reais ( $N_R$ ) e as seções de choque dos respectivos canais:

$$\begin{aligned} N_A &= I_0 \cdot (\sigma_{2s-X} \cdot \Pi)^2 \\ N_R &= I_0 \cdot \sigma_{2s-2s} \cdot \Pi \end{aligned} \quad (5.3)$$

onde  $\Pi$  é a densidade superficial do alvo na região de colisão e  $I_0$  a intensidade do feixe de elétrons. Temos então a seguinte expressão para a razão entre as seções de choque relativas às coincidências reais e aleatórias

$$\frac{\sigma_{2s-2s}}{\sigma_{2s-X}} = \frac{N_R}{N_A} \sigma_{2s-X} \cdot \Pi. \quad (5.4)$$

Para encontrar  $\sigma_{2s-X}$  utilizamos o valor da seção de choque total da produção de  $H(2s)$  (rápidos e lentos) encontrado na literatura [153], que é de aproximadamente  $3,0 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molécula}$  para energia dos elétrons de 120 eV. Usamos também a razão entre as áreas dos picos dos lentos e rápidos no nosso espectro experimental de tempo de voo em um único detector. Esta fração é  $\frac{\sigma_{\text{rapidos}}}{\sigma_{\text{lentos}}} = 0,15$ . Portanto, a seção de choque de produção de  $H(2s)$  rápidos  $\sigma_{2s-X}$  é da ordem de  $4,0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molécula}$ .

Agora precisamos de uma estimativa da razão entre as coincidências reais e as coincidências aleatórias,  $N_R/N_A$ . A figura 5.3 mostra o que seria o espectro das coincidências aleatórias para a experiência com os detectores a 230 mm e 253 mm da região de colisão. Por simplicidade, multiplicamos o tempo de voo do detector mais próximo por 1,1 (253/230), de forma que esse espectro é equivalente a um com os dois detectores na mesma distância, de 253 mm. O espectro de coincidência medido

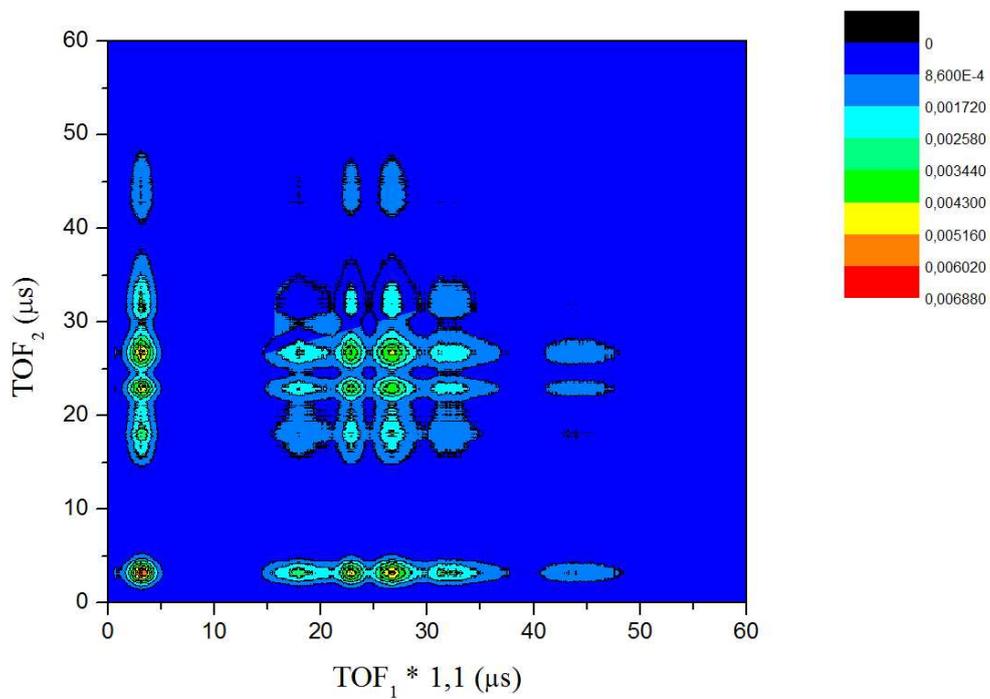


Figura 5.3: Nos eixos temos o tempo de voo medido em cada detector, que, multiplicados ponto a ponto formam uma matriz representada por esse gráfico de densidade. Os pontos no centro são proporcionais às falsas coincidências entre os lentos, os pontos abaixo e à esquerda dessa concentração representam coincidências falsas entre rápidos e lentos. As coincidências verdadeiras estão misturadas com falsas na pequena concentração na região dos rápidos, no canto esquerdo inferior do gráfico.

é uma figura equivalente a essa, onde as coincidências reais só podem estar na linha diagonal dada por  $\text{TOF}_1 = \text{TOF}_2$  na região dos rápidos ( $\text{TOF} < 10 \mu\text{s}$ ). Todo o resto é, certamente, coincidência falsa. Analisando os dois espectros, encontramos que  $N_R/N_A = 1$  é uma boa aproximação para o limite superior dessa razão. Utilizando que  $\Pi \sim 10^{11} \text{cm}^2$ , temos

$$\frac{\sigma_{2s-2s}}{\sigma_{2s-X}} \leq 4,0 \times 10^{-19} \cdot 10^{11} \sim 4,0 \times 10^{-8} / \text{molecula}. \quad (5.5)$$

## **5.2 Experimento hipotético de Einstein, Podolsky e Rosen - EPR**

Em 1935, Albert Einstein escreveu um artigo com seus dois assistentes, os pesquisadores de pós doutorado do *Institute for Advanced Study* de Princeton, Boris Podolsky e Nathan Rosen. O título era “*Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete?*” [5]. Geralmente conhecido como EPR, esse famoso artigo rapidamente se tornou o centro do debate sobre a interpretação da teoria quântica, um debate que continua até hoje. Ele apresenta um caso onde dois sistemas quânticos interagem de forma a vincular suas coordenadas espaciais em uma certa direção e também seus momentos lineares (na mesma direção). Como resultado desse “emaranhamento”, determinar a posição ou o momento para um sistema fixaria, respectivamente, a posição ou momento do outro, mesmo quando espacialmente separados. Esse exemplo foi usado para argumentar que não se pode manter ao mesmo tempo a condição intuitiva do princípio da localidade e a completude da descrição quântica por meio da função de onda.

Cerca de 15 anos após sua publicação, o paradoxo EPR era discutido através de experimentos de “pensamento” sempre que dificuldades conceituais da teoria quântica se tornavam um problema. Em 1951 David Bohm, então professor assistente na Universidade de Princeton, publicou um livro sobre teoria quântica [4] onde

analisou atentamente o paradoxo EPR para formular uma resposta na mesma linha das críticas de Bohr [184]. Bohm mostrou uma situação conceitual equivalente à do artigo EPR, usando a dissociação de uma molécula diatômica com conservação do momento angular total de spin, igual a zero. Esse modelo pode ser aplicado à nossa experiência da dissociação da molécula de hidrogênio excitada em um par de átomos de hidrogênio, desde que no processo não haja mudança do momento angular total de spin.

Bohm considerou o spin de cada átomo igual a  $\hbar/2$ . A interpretação clássica do processo de dissociação seria a seguinte: enquanto os dois átomos estavam juntos na forma de uma molécula, a componente do momento angular de cada átomo teria um valor definido sempre oposto ao do outro, tornando o momento angular total igual à zero. Mesmo após a separação, cada átomo continuaria a ter todas as componentes do seu momento angular de spin opostas ao do outro. Os dois vetores dos momentos angulares de spin seriam então correlacionados. Essas correlações foram inicialmente produzidas quando os átomos interagiram de tal maneira que formaram uma molécula de spin total igual à zero, mas depois dos átomos se separarem, as correlações são mantidas pelas equações determinísticas do movimento de cada vetor de spin separadamente. Se alguém mede o momento angular de spin de qualquer um dos átomos, digamos o primeiro, por causa da existência de correlações, pode-se concluir imediatamente que o vetor momento angular do outro átomo é igual e oposto. Desse modo, podemos medir o momento angular do segundo átomo indiretamente através da medida do vetor correspondente do primeiro átomo.

Pela teoria quântica, em um experimento pode-se medir apenas uma das componentes x, y ou z do spin do primeiro átomo. Como os operadores posição e momento, os operadores de spin para diferentes direções não comutam. Mas não importa qual componente é medida, os resultados são sempre correlacionados. Isto significa que uma medida de qualquer componente do spin do primeiro átomo nos dá, como na

teoria clássica, uma medida indireta da mesma componente do spin do segundo. Desde que, por hipótese, os dois átomos não mais interajam, obtemos um meio de medir uma componente arbitrária do spin do segundo átomo sem de nenhuma forma perturbá-lo. Assim, os fragmentos se tornam objetos apropriados para hipóteses que restrinjam os efeitos de ações puramente locais.

No artigo EPR original foi definido que se pudermos prever com certeza absoluta o valor de uma grandeza física sem perturbá-la, então existe um elemento de realidade correspondente a essa grandeza. Se aceitarmos essa definição, fica claro que após medirmos  $\sigma_z$  para o primeiro átomo, o  $\sigma_z$  do segundo deve ser considerado como elemento de realidade, que deve ter existido no segundo átomo mesmo antes da medida do  $\sigma_z$  no primeiro. Em cada caso, o observador está livre para reorientar o aparato em uma direção arbitrária enquanto os átomos ainda estão voando, e então obter um valor definido (mas imprevisto) da componente do spin em qualquer direção que ele escolher. Desde que isso possa ser feito sem de qualquer modo interferir no segundo átomo, podemos concluir que se a definição de elemento de realidade de EPR é aplicável, elementos definidos e precisos de realidade devem existir no segundo átomo, correspondendo à definição simultânea de todas as três componentes do seu spin. Mas já que a função de onda pode explicar, no máximo, somente uma dessas componentes por vez com completa precisão, Bohm também concluiu que a função de onda não fornece uma descrição completa de todos os elementos de realidade existentes no segundo átomo.

Quando escolhermos explicitamente a direção de quantização  $z$ , a função de onda do sistema é:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [z_+(1)z_-(2) - z_-(1)z_+(2)] \quad (5.6)$$

onde  $z_+$  e  $z_-$  são as funções de onda dos spins que representam, respectivamente,  $\hbar/2$  e  $-\hbar/2$  em um dos eixos de quantização, e os argumentos (1) e (2) se referem ao átomo que possui esse spin. Esse é o chamado estado singlete do par de átomos.

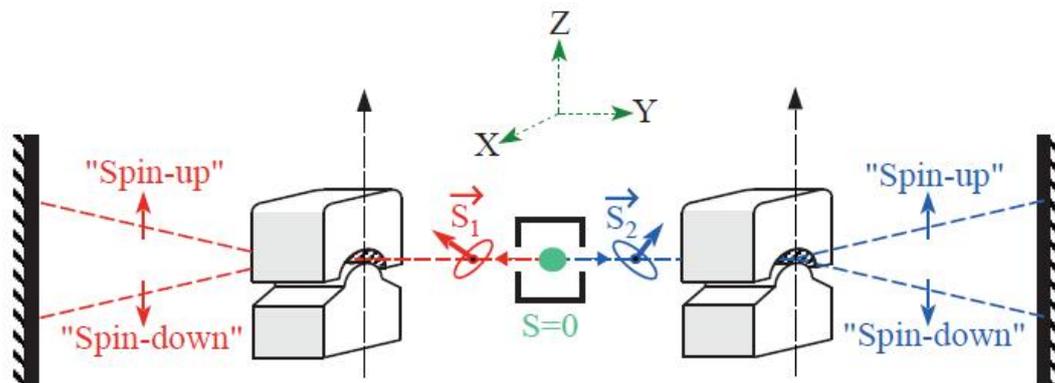


Figura 5.4: Versão de Bohm para o experimento de pensamento de Einstein, Rosen e Podolsky [185].

O sinal particular da função de onda é de importância crucial na determinação do spin do conjunto. Se eles são combinados com sinal +, obtemos o momento angular  $\hbar$  (mas com valor nulo para a componente do momento angular no eixo de quantização). Fica então claro que o momento angular total é uma propriedade de interferência entre  $z_+(1)z_-(2)$  e  $z_-(1)z_+(2)$ , únicos estados que representam, separadamente, cada átomo com spin oposto ao do outro. Dessa forma, em qualquer estado em que o valor de  $\sigma_z$  é definido para cada átomo, o momento angular total é indeterminado. E vice-versa, sempre que o momento angular total é definido, não sabemos o valor do spin de nenhum dos átomos. Se soubéssemos, não haveria interferência entre  $z_+(1)z_-(2)$  e  $z_-(1)z_+(2)$ , e é justamente essa interferência que produz um momento angular definido.

Além de definir o spin do conjunto, relações de fase entre  $z_+(1)z_-(2)$  e  $z_-(1)z_+(2)$  têm um significado físico adicional, para o qual eles também implicam que se medirmos a mesma componente do spin de cada átomo, os resultados serão correlacionados. O exemplo dado por Bohm para demonstrar essas correlações foi um aparato Stern-Gerlach como o da figura 5.4. Se medirmos  $\sigma_z$  teremos sempre valores opostos, provando assim que as correlações previstas pela teoria clássica também são obtidas

pela teoria quântica. Porém, após a medida, o sistema é transformado. Antes, o momento angular do conjunto era definido e  $\sigma_z$  indeterminado para cada átomo, pela equação 5.6, devido a função de onda ter relações de fase definidas entre  $z_+(1)z_-(2)$  e  $z_-(1)z_+(2)$ , o sistema deve estar nesses dois estados simultaneamente. Depois da medida, o valor de  $\sigma_z$  de cada átomo é bem definido enquanto o momento angular do conjunto se torna indeterminado, ou seja, as fases entre  $z_+(1)z_-(2)$  e  $z_-(1)z_+(2)$  são destruídas no processo de medida. Com isso, o valor exato de  $\sigma_z$  obtido para cada átomo não é relacionado determinísticamente ao estado do sistema antes da medida, somente estatisticamente. Isso significa que a coerência é destruída no processo de medida.

Dessa forma o experimento de Bohm é equivalente às correlações emaranhadas do EPR para sistemas espacialmente separados, permitindo por argumentos similares conclusões envolvendo localidade, separabilidade e completeza. Recentemente foram descobertas notas de Einstein contendo uma versão do argumento EPR com spins [186], talvez motivadas pelo livro de Bohm. Posteriormente, Bohm e Aharonov publicaram um artigo contendo um experimento onde as correlações de spin emaranhados poderiam ser verificadas [187].

Essa situação permaneceu por quase 15 anos, até que John Bell [188] utilizou os argumentos de Bohm para chegar a uma nova conclusão. Ele mostrou que, sob determinadas hipóteses, as correlações previstas satisfaziam um determinado conjunto de restrições, conhecidas como as desigualdades de Bell, não previstas pela teoria quântica. A história da desigualdade de Bell está bem documentada nas referências [189, 190].

Os resultados de todos os experimentos recentes estabeleceram que a desigualdade de Bell é violada e as previsões da mecânica quântica foram cumpridas dentro dos limites de erro. As técnicas experimentais e as teorias desenvolvidas, que utilizavam o emaranhamento associado às interações do tipo EPR-Bohm para testar as

desigualdades de Bell, se tornaram independentemente importantes. Essas técnicas e idéias agora tem aplicações avançadas em campos relativamente novos de investigação como criptografia quântica, teleportação e computação quântica.

Em 1988, Englert, Schwinger e Scully [33] propuseram um “interferômetro Stern-Gerlach” capaz de reconstruir os estados coerentes que, na experiência de Bohm, seriam destruídos no processo de medida. Dessa forma seria possível manter a coerência entre os spins dos átomos EPR.

### 5.3 Interferometria atômica

O princípio de base da interferometria de átomos, moléculas, agregados ou qualquer outra partícula material como elétrons e neutros, é muito simples. O livro “*Interférométrie Atomique*”, escrito por J. Baudon e J. Robert em 2004, é uma ótima referência para esse assunto [28]. O objetivo é reproduzir na função de onda  $\Psi$  associada ao movimento externo o que já é feito a muito tempo com ondas luminosas e está esquematizado na figura 5.5. Ou seja, produzir a partir de uma onda incidente várias ondas coerentes entre si (com fases relativas bem definidas), depois introduzir entre elas defasagens controláveis experimentalmente, em seguida produzir uma onda que é a soma das precedentes e, finalmente, observar na intensidade resultante o efeito das defasagens em forma de uma figura de interferência, que consiste em geral de uma sucessão de franjas claras e escuras.

A interferometria atômica surgiu recentemente (1973 e nos anos 1988-90) [191, 192], com um certo atraso em relação aos interferômetros eletrônico (1956) [29] e de nêutrons (1938 e 1970) [193, 194]. Esta manifestação tardia foi em parte devido a dificuldades técnicas. O comprimento de onda de de Broglie  $\lambda$  associado aos átomos e moléculas é muito curto e, junto com a neutralidade elétrica, torna difícil a construção de elementos óticos, como espelhos, lentes, etc. Além disso, seu fraco poder de penetração na matéria proíbe o uso de difração por um cristal,

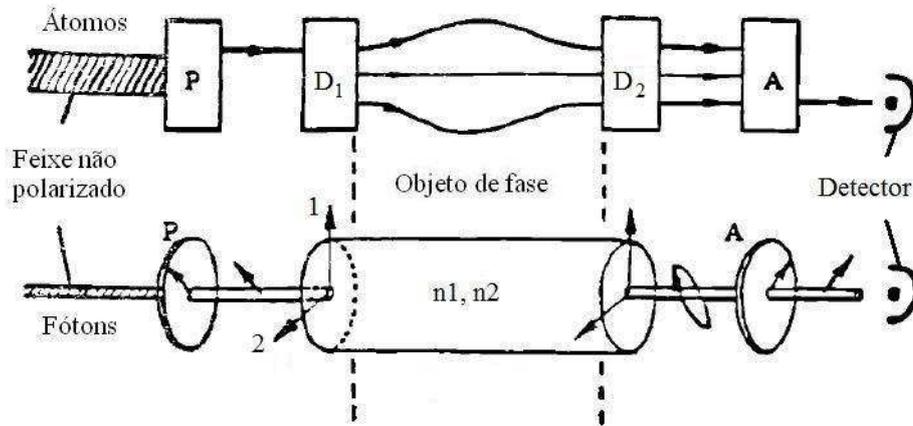


Figura 5.5: Esquema geral de um interferômetro de polarização; P é o polarizador, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> os divisores de feixe, e A é o analisador. Na figura de baixo temos seu equivalente ótico.

comumente usado para nêutrons. Por outro lado, os átomos tem estrutura interna e, conseqüentemente, vários estados internos (dois já são suficientes), entre os quais, transições podem ser induzidas pela ação de campos externos. À primeira vista, essas transições podem parecer sem importância, já que a interferência é feita no movimento externo do átomo. Mas, em geral, essas transições são acompanhadas de modificações do movimento externo, devido às leis de conservação de momento e energia.

Estamos interessados nos interferômetros atômicos de polarização, onde a interferência é causada pela evolução do estado interno ou de spin sob ação de campos externos, elétricos ou magnéticos, no objeto de fase. Do ponto de vista semi-clássico, esses campos não são fortes o suficiente para modificar a trajetória dos átomos de forma apreciável, mas isso não implica que os movimentos externos não são afetados. Existem defasagens, que causam a interferência observada.

De modo geral, o interferômetro de polarização é formado, como mostra a figura 5.5, por um polarizador, seguido de um divisor de feixe, um objeto de fase, outro

divisor de feixe, um analisador e, finalmente, o detector. O estado incidente inicial é  $|i\rangle = |I_0\rangle \otimes |E_0\rangle$ , onde I e E designam os estados internos (ou de spin) e externo. Vamos considerar o caso de dois braços e supor que os divisores de feixe quase não afetam o movimento externo. O papel do primeiro divisor de feixe é produzir uma superposição linear  $(\alpha_1|I_1\rangle + \alpha_2|I_2\rangle) \otimes |E_0\rangle$ . Para obtermos alguma informação sobre a diferença de fase entre  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  precisamos que esse seja um estado puro completamente coerente. Cuidados devem ser tomados ao examinar o efeito do objeto de fase nessa combinação, existe uma confusão possível na interpretação das defasagens induzidas. Se supormos que os estados  $|I_1\rangle \otimes |E_0\rangle$  e  $|I_2\rangle \otimes |E_0\rangle$  são auto-estados do objeto de fase, que lhes imprime defasagens  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$  bem definidas, o estado que se apresentaria na entrada do segundo divisor de feixes é

$$(\alpha_1 e^{i\varphi_1} |I_1\rangle + \alpha_2 e^{i\varphi_2} |I_2\rangle) \otimes |E_0\rangle \equiv \alpha_1 |I_1\rangle \otimes e^{i\varphi_1} |E_0\rangle + \alpha_2 |I_2\rangle \otimes e^{i\varphi_2} |E_0\rangle, \quad (5.7)$$

estado que não é emaranhado e ao qual podemos causar defasagens tanto nos estados internos quanto no movimento externo. De fato, as defasagens, mesmo quando não dependem de nenhuma coordenada transversal (efeitos Stark ou Stern-Gerlach longitudinal), não deixam de depender da velocidade longitudinal, ou seja, do número de onda  $k$ . Daí resulta que apenas um movimento externo do tipo onda plana terá defasagens bem definidas. No entanto, tal movimento não pode descrever de modo realista a progressão dos átomos ao longo do interferômetro, é necessário considerar um pacote de onda que, mesmo grande comparado ao comprimento de onda  $\lambda$  e pequeno em uma escala macroscópica, tem uma distribuição espectral  $|E_0\rangle = \int_R dk C(k) |k\rangle$ , onde  $k$  designa uma onda plana de momento  $k$  se propagando ao longo do eixo Oz do feixe. Isso resulta no seguinte estado na saída do objeto de fase

$$\alpha_1 |I_1\rangle \otimes \int_R dk C(k) e^{i\varphi_1(k)} |k\rangle + \alpha_2 |I_2\rangle \otimes \int_R dk C(k) e^{i\varphi_2(k)} |k\rangle, \quad (5.8)$$

estado emaranhado onde estão presentes dois movimentos externos diferentes,  $|E_1\rangle$  e  $|E_2\rangle$ . O pacote de onda incidente foi dividido pelo interferômetro. Após o segundo

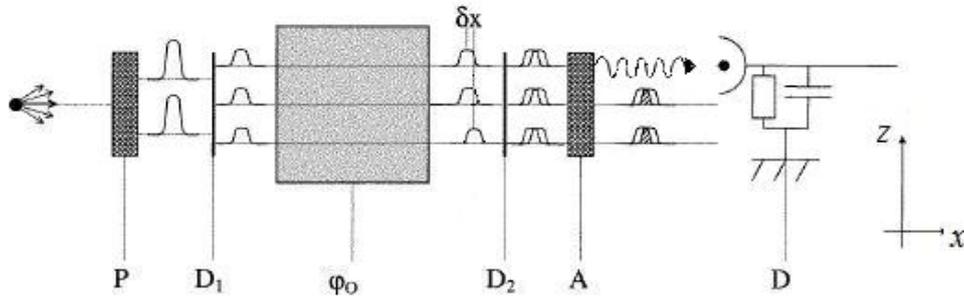


Figura 5.6: Esquema do interferômetro Stern-Gerlach: P é o polarizador, D<sub>1</sub> e D<sub>2</sub> os divisores de feixe, φ<sub>0</sub> o objeto de fase, A o analisador e D o detector. δx representa a separação espacial entre os pacotes de onda parciais depois de passar pelo objeto de fase [27].

separador de feixes e um analisador que só deixa passar, por exemplo, o estado interno  $|I_1\rangle$ , sai o estado

$$|I_1\rangle \otimes [\alpha_1\beta_{11}|E_1\rangle + \alpha_2\beta_{21}|E_2\rangle] \quad (5.9)$$

onde  $|E_1\rangle$  e  $|E_2\rangle$  tem as densidades espectrais  $C(k) e^{i\varphi_{1,2}(k)}$ . Essa confusão durou alguns anos e apenas a evidência de efeitos transversos assim como utilizações recentes fizeram com que esse fosse considerado um verdadeiro interferômetro.

### 5.3.1 Interferômetro Stern-Gerlach

No interferômetro Stern-Gerlach, ilustrado na figura 5.6, o átomo é polarizado através do seu spin, isto é, seu momento magnético. E o modo de agir sobre ele é evidentemente aplicando um campo magnético. Diversas configurações de campos já foram utilizadas no objeto de fase, como pode ser visto, por exemplo, nas várias referências publicadas pelo grupo de J. Robert e J. Baudon [195]-[205]. Mas para explicar o princípio desse interferômetro utilizaremos um campo magnético estático e não homogêneo (em amplitude e direção) no espaço.

Os estados internos do átomo são os estados Zeeman  $|M_F\rangle_z$ , sendo  $M_F$  a projeção do spin  $F$  em um eixo de quantização  $z$ . O primeiro passo consiste em selecionar um único desses estados, referentes a um eixo fixo. Esse é o papel do polarizador (P). Vários métodos podem ser utilizados e, na maioria das vezes, também podem ser empregados na análise final (A). O mais comum é utilizar um imã Stern-Gerlach, que é um campo magnético transversal ( $B$ , da ordem de kG) com gradiente transversal ( $G$ , da ordem de kG/mm), e que imprime às trajetórias um desvio de  $\theta = KL\varepsilon/E_c$ , onde  $K$  é uma constante característica do imã,  $L$  o comprimento da região de interação,  $\varepsilon$  a energia Zeeman e  $E_c$  a energia cinética inicial. O deslocamento transversal resultante é, para  $L = 10$  cm e  $E_c = 50$  meV, da ordem de mm. Portanto, a primeira vista podemos facilmente isolar uma componente Zeeman.

No caso específico do átomo de hidrogênio metaestável  $H^*(2s_{1/2})$ , um método de polarização relativamente simples foi imaginado por Lamb e Retherford [143]. Esse método consiste em passar os átomos, de velocidade  $\vec{v}$ , por um campo magnético transversal e constante  $\vec{B}$  com cerca de 600 G e que define a direção do eixo de quantização  $z$ . Assim, no referencial do átomo existirá um campo elétrico variável,  $\vec{v} \times \vec{B}$ , forte o suficiente (6 V/cm para uma velocidade de 10 km/s) para acoplar os níveis Zeeman  $F = 0, M_F = 0$  e  $F = 1, M_F = -1$  do estado  $2s_{1/2}$  com outros do estado  $2p_{1/2}$ . Esses últimos decaem rapidamente para o nível fundamental. Como pode ser observado no diagrama Zeeman (figura 5.7), após atravessar o campo só restarão os níveis  $F = 1, M_F = 0, 1$ . Então, após o polarizador o átomo de hidrogênio estará no estado

$$|\Psi\rangle_H = a_0|F = 1, M_F = 0\rangle_z + a_1|F = 1, M_F = 1\rangle_z = a_0|0\rangle_z + a_1|1\rangle_z. \quad (5.10)$$

A polarização é apenas parcial mas o funcionamento do interferômetro não é comprometido, o contraste é simplesmente enfraquecido.

O papel do primeiro divisor de feixes ( $D_1$ ) é produzir, a partir dos estados  $|M_F\rangle_z$  preparados pelo polarizador, e em geral sem afetar o movimento externo, uma su-

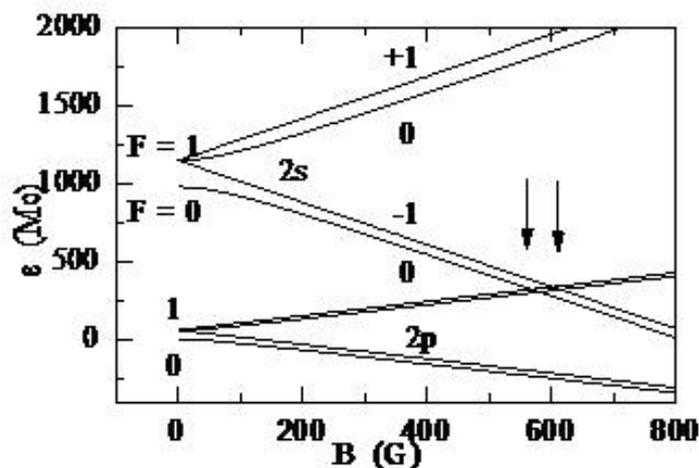


Figura 5.7: Diagrama Zeeman do  $H^*(n=2)$  em um campo magnético, com os níveis  $2s$  e  $2p_{1/2}$ . Os cruzamentos que ocorrem a cerca de 600 G estão indicados pelas setas.

perposição de estados na forma  $\sum_{M_F} c_{M_F} |M_F\rangle_x$ . Para isso, podem ser utilizadas transições ditas de *Majorana* [206]: em um campo magnético de baixa amplitude e girando rapidamente, as transições entre os estados Zeeman produzem, para cada estado de entrada, a superposição linear procurada. Lembrando que para um átomo de velocidade uniforme ao longo de  $Oz$ , um campo  $\vec{B}$  fazendo com  $Oz$  um ângulo  $\theta = \omega_{\text{espacial}} z$  é equivalente a um átomo parado em um campo com rotação dependente do tempo  $\theta(t) = \omega t$ . Vamos considerar esse último caso, supondo que a direção  $\hat{u}(t)$  do campo é inicialmente ao longo de  $Oz$  e que, após um tempo  $\tau$  (duração da travessia da região Majorana) ele girou de  $\pi/2$  e coincide com o eixo  $Ox$  (figura 5.8). Para determinar o efeito dessa rotação, em vez do método original de Majorana que remete para uma configuração muito especial do campo, adotaremos o método de Schwinger [207].

Já que estamos interessados apenas nas transições entre os estados Zeeman, podemos reduzir o Hamiltoniano à sua parte magnética  $H(t) = \gamma B \vec{J} \cdot \hat{u}(t)$ , onde  $\vec{J}$  é

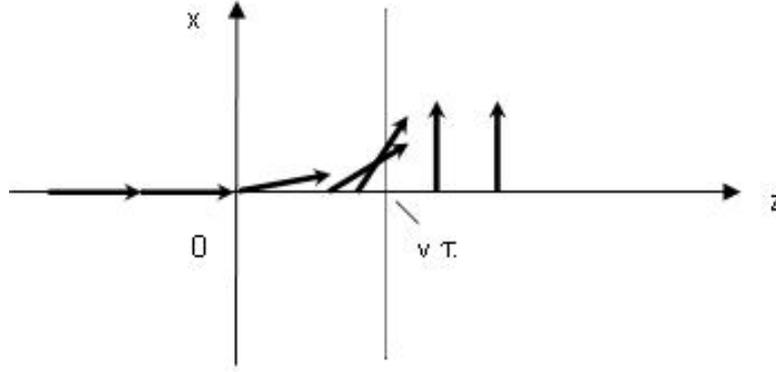


Figura 5.8: Evolução do campo magnético em uma região Majorana, equivalente, para um átomo parado, à uma rotação de  $\pi/2$  entre  $t = 0$  e  $t = \tau$ .

o operador momento angular. Chamaremos  $|M\rangle_u$  a base instantânea de autoestados de  $H$ , sendo  $\hat{u}(t)$  o eixo de quantização. Então,

$$H(t)|M\rangle_u = \gamma B M|M\rangle_u. \quad (5.11)$$

Desenvolvendo o estado atômico nessa base,  $|\Psi\rangle = \sum_M c_M(t)|M\rangle_u$ , obtemos as equações acopladas

$$\frac{dc_N}{dt} + \frac{i}{\hbar}\varepsilon_N c_N = \sum_{M \neq N} \frac{\langle N|\partial_t H|M\rangle}{\varepsilon_N - \varepsilon_M} c_M \quad (5.12)$$

onde  $\partial_t H = \gamma B(\vec{\omega} \times \hat{u}) \cdot \vec{J}$ . Se denotamos por  $z$  o eixo colinear à  $\hat{u}$ , então  $(\omega \times \hat{u})$  é o vetor unitário ao longo do eixo  $x$  do referencial girante. Dadas as expressões simples das energias Zeeman, finalmente obtemos o coeficiente de acoplamento:

$$\frac{\langle N|\partial_t H|M\rangle}{\varepsilon_N - \varepsilon_M} = \frac{\omega}{N - M} \langle N|J_{x'}|M\rangle. \quad (5.13)$$

No caso particular em que  $J = 1$ , e portanto  $N, M = 0, \pm 1$ ,  $\langle -1|J_{x'}|0\rangle = \langle 0|J_{x'}|-1\rangle = \langle +1|J_{x'}|0\rangle = \langle 0|J_{x'}|+1\rangle = 1/\sqrt{2}$ , e todos os outros elementos são nulos. Isso resulta nas três equações acopladas seguintes

$$\frac{dc_{-1}}{dt} - i \omega_L c_{-1} = -\frac{\omega}{\sqrt{2}} c_0 \quad (5.14)$$

$$\frac{dc_0}{dt} = \frac{\omega}{\sqrt{2}} (c_{-1} - c_1) \quad (5.15)$$

$$\frac{dc_1}{dt} + i \omega_L c_1 = + \frac{\omega}{\sqrt{2}} c_0 \quad (5.16)$$

onde  $\omega_L = \gamma B/\hbar$  é a frequência de Larmor. Introduzindo as variáveis  $s = c_1 + c_{-1}$  e  $d = c_1 - c_{-1}$  e combinando com as equações anteriores obtemos

$$\frac{ds}{dt} + i \omega_L d = 0 \quad (5.17)$$

$$\frac{dd}{dt} + i \omega_L s = \sqrt{2} \omega c_0 \quad (5.18)$$

$$\frac{dc_0}{dt} = - \frac{\omega}{\sqrt{2}} d. \quad (5.19)$$

Derivando a segunda equação e substituindo encontramos a equação diferencial

$$\frac{d^2d}{dt^2} + \Omega^2 d = 0 \quad (5.20)$$

onde  $\Omega^2 = \omega_L^2 + \omega^2$ . A solução geral é

$$d = A \cos \Omega t + B \sin \Omega t \quad (5.21)$$

sendo  $A$  e  $B$  constantes. Como condição inicial temos:  $c_{-1}(0) = 0$ ;  $c_0(0) = 1$ ;  $c_1(0) = 0$  (outras condições iniciais seriam tratadas de forma semelhante). Então  $A = 0$  e, a partir da primeira equação,

$$s = (B/\Omega) \cos \Omega t + C. \quad (5.22)$$

Como  $s(0) = 0$ , temos finalmente

$$s = (B/\Omega) (\cos \Omega t - 1). \quad (5.23)$$

A segunda equação dá

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} B \left( \frac{\Omega}{\omega} \cos \Omega t - \frac{\omega_L^2}{\omega \Omega} \cos \Omega t + \frac{\omega_L^2}{\omega \Omega} \right). \quad (5.24)$$

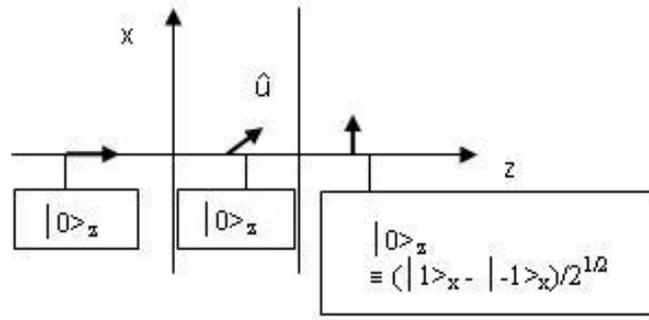


Figura 5.9: Evolução na região Majorana quando  $\omega \gg \omega_L$  (evolução súbita).

Como  $c_0(0) = 1$ , temos  $B = \sqrt{2} \omega/\Omega$ . E a solução completa é

$$s = i \sqrt{2} \frac{\omega \omega_L}{\Omega^2} (\cos \Omega t - 1) \quad (5.25)$$

$$d = \sqrt{2} \frac{\omega}{\Omega} \sin \Omega t \quad (5.26)$$

$$c_0 = \frac{\omega_L^2}{\Omega^2} + \frac{\omega^2}{\Omega^2} \cos \Omega t \quad (5.27)$$

ou

$$c_1 = \frac{\omega}{\sqrt{2} \Omega} \left[ i \frac{\omega_L}{\Omega} (\cos \Omega t - 1) + \sin \Omega t \right] \quad (5.28)$$

$$c_{-1} = \frac{\omega}{\sqrt{2} \Omega} \left[ i \frac{\omega_L}{\Omega} (\cos \Omega t - 1) - \sin \Omega t \right] \quad (5.29)$$

$$c_0 = \frac{\omega_L^2}{\Omega^2} + \frac{\omega^2}{\Omega^2} \cos \Omega t \quad (5.30)$$

Na saída da região Majorana ( $t = \tau$ , com  $\Omega \tau = \pi/2$ ), as amplitudes são

$$c_{\pm 1}(\tau) = \frac{\omega}{\sqrt{2} \Omega} \left[ -i \frac{\omega_L}{\Omega} \pm 1 \right] \quad (5.31)$$

$$c_0(\tau) = \frac{\omega_L^2}{\Omega^2} \quad (5.32)$$

Para que a região Majorana funcione como um separador de feixe, é necessário que a rotação do campo seja muito rápida (evolução súbita ou não-adiabática) comparada com a precessão de Larmor,  $\omega \gg \omega_L$ . Nesse caso  $c_{\pm 1}(\tau) \approx \pm 1/\sqrt{2}$  e  $c_0 \approx 0$ .

Assim, em relação ao eixo  $z$  na sua posição final, isto é, o eixo  $x$ , o estado final é  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle_x - |-1\rangle_x)$ , como ilustrado na figura 5.9. Mas este estado é o  $|0\rangle_z$  em relação à  $Oz$ , nada mudou! A evolução do campo é tão rápida que o spin “não teve tempo de seguir”  $\vec{B}$  em sua rotação. Em relação ao eixo  $x$ , que agora será o eixo de quantização, temos uma superposição linear de estados  $|\pm 1\rangle_x$  e a região Majorana desempenhou seu papel de separador de feixe. Esse resultado é válido para qualquer valor de  $J$ .

De fato, o efeito do divisor de feixes  $D_1$  sobre o estado  $|0\rangle_z$  e  $|1\rangle_z$  do átomo de hidrogênio após o polarizador é dado por [208]

$$|M_F\rangle_z = \sum_{M'_F} D_{M'_F M_F}^{F=1}(\alpha, \beta, \gamma) |M'_F\rangle_{z'} \quad (5.33)$$

onde  $D_{M'_F M_F}^{F=1}(\alpha, \beta, \gamma)$  é uma matriz de rotação, também chamada de matriz de Wigner, e  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  são os ângulos de Euler da transformação. No caso específico de uma rotação abrupta do eixo de quantização, temos que  $\beta \neq 0$  e  $\alpha$  e  $\gamma$  podem ser considerados nulos. Assim,

$$|M_F\rangle_z = \sum_{M'_F} d_{M'_F M_F}^{F=1}(\beta) |M'_F\rangle_x. \quad (5.34)$$

Podemos escrever que após o primeiro divisor de feixe ( $D_1$ ) o estado de cada componente é

$$\begin{aligned} \hat{D}_1|1\rangle_z &= d_{11}|1\rangle_x + d_{01}|0\rangle_x + d_{-11}|-1\rangle_x \\ \hat{D}_1|0\rangle_z &= d_{10}|1\rangle_x + d_{00}|0\rangle_x + d_{-10}|-1\rangle_x, \end{aligned} \quad (5.35)$$

onde os  $d_{ij}$  representam os elementos de matriz de rotação  $d_{M'_F M_F}^{F=1}$

$M'_F \setminus M_F$	1	0	-1
1	$\frac{1+\cos\beta}{2}$	$-\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1-\cos\beta}{2}$
0	$\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}$	$\cos\beta$	$-\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}$
-1	$\frac{1-\cos\beta}{2}$	$\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}}$	$\frac{1+\cos\beta}{2}$

O que ocorre na equação 5.36 é que o estado  $|1\rangle_z$  (ou  $|0\rangle_z$ ) não é afetado, porém, o eixo de quantização é que mudou. Substituindo os valores da matriz de rotação, para este novo eixo de quantização  $x$ , com  $\beta = \pi/2$ , encontramos

$$\begin{aligned}\hat{D}_1|1\rangle_z &= \frac{1}{2}|1\rangle_x + \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle_x + \frac{1}{2}|-1\rangle_x \\ \hat{D}_1|0\rangle_z &= -\frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle_x + \frac{1}{\sqrt{2}}|-1\rangle_x,\end{aligned}\quad (5.36)$$

Nos resta apenas discutir o objeto de fase, que é sempre uma configuração do campo magnético independente ou dependente do tempo. O interferômetro Stern-Gerlach tem várias aplicações e a configuração do campo magnético depende do objetivo pretendido. Vamos considerar aqui que o campo tem um gradiente longitudinal no referencial do átomo. Para representar a ação do objeto de fase sobre os estados da base, temos que levar em consideração o movimento externo do sistema, como dito anteriormente. Representaremos o movimento externo inicial, de forma simplificada, por uma exponencial do tipo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , onde  $\vec{r} = x\hat{x}$  e  $\hat{x}$  é o vetor unitário da direção de propagação do pacote de onda. No objeto de fase surge uma defasagem entre as componentes do átomo, de forma que

$$e^{ikx} \rightarrow e^{ik(x - M'_F \delta x)}.\quad (5.37)$$

onde

$$\delta x = \frac{g \mu_B \int B(X) dX}{2E},\quad (5.38)$$

sendo  $g$  o fator giromagnético,  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $B$  o campo magnético e  $E$  a energia cinética do átomo [202]. Dessa forma, a atuação do objeto de fase nos estados representados em 5.36 resulta em

$$\begin{aligned}\hat{O}\hat{D}_1|1\rangle_z &= e^{ikx} \left[ \frac{1}{2}e^{-ik\delta x}|1\rangle_x + \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle_x + \frac{1}{2}e^{+ik\delta x}|-1\rangle_x \right] \\ \hat{O}\hat{D}_1|0\rangle_z &= e^{ikx} \left[ -\frac{1}{\sqrt{2}}e^{-ik\delta x}|1\rangle_x + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{+ik\delta x}|-1\rangle_x \right]\end{aligned}\quad (5.39)$$

O segundo divisor de feixes  $D_2$  atua como o primeiro. Então, se quisermos voltar para a mesma direção do eixo de quantização  $z$  inicial, aplicaremos uma matriz de rotação com  $\beta = -\pi/2$  nos estados 5.39, encontrando, após algumas simplificações,

$$\begin{aligned}\hat{D}_2\hat{O}\hat{D}_1|1\rangle_z &= -\text{sen}^2\frac{\varphi}{2}|1\rangle_z + \frac{i \text{sen}\varphi}{\sqrt{2}}|0\rangle_z + \text{cos}^2\frac{\varphi}{2}|-1\rangle_z, \\ \hat{D}_2\hat{O}\hat{D}_1|0\rangle_z &= -\frac{i \text{sen}\varphi}{\sqrt{2}}|1\rangle_z - \text{cos}\varphi|0\rangle_z - \frac{i \text{sen}\varphi}{\sqrt{2}}|-1\rangle_z,\end{aligned}\quad (5.40)$$

onde  $\varphi = k \delta x$ .

Se aplicarmos no analisador um campo magnético igual ao do polarizador, a componente  $|-1\rangle_z$  será o estado da estrutura hiperfina que se mistura com o nível  $|2 P_{1/2}\rangle$  pelo método Lamb Retherford. Esse estado decai rapidamente por Lyman  $\alpha$ , que pode ser facilmente detectado.

## 5.4 Proposta de experiência

Nessa tese realizamos um estudo completo do espectro do H(2s) obtido pela dissociação da molécula de  $H_2$ , com intuito de formar um sistema composto de dois átomos H(2s) + H(2s) gêmeos, ou seja, provenientes da mesma molécula e assim, num estado emaranhado. No caso dos fótons gêmeos, que evidentemente serviu de inspiração para nosso estudo, podemos observar, a partir da discussão contida nos primeiros parágrafos da referência [209], que a construção de um sistema (um cristal de propriedades bem específicas) que garantisse a emissão de fótons em um estado emaranhado também não foi trivial.

Dispomos de uma molécula de  $H_2$  em seu estado fundamental com os estados vibracional e rotacional igual a zero ( $v = 0$  e  $J = 0$ ). Essa condição é garantida pelo nosso jato supersônico, onde a razão  $N(J = 1)/N(J = 0) = 3 \cdot e^{-60}$ , como visto no capítulo 3. Com isso a função de onda espacial dos núcleos é simétrica e, conseqüentemente, a parte de spin tem que ser antissimétrica, o que nos leva

a  $I = 0$ . No que concerne a parte eletrônica, a configuração de menor energia corresponde ao momento angular orbital ( $L$ ) nulo, o que implica numa função de onda espacial simétrica, logo a parte de spin deve ser antissimétrica, resultando em  $S = 0$ . Portanto, o momento angular total da molécula, incluindo núcleos e elétrons, é  $F_t = 0$ , e sua projeção no eixo de quantização é dada por  $M_{F_t} = 0$ .

Para formular uma proposta teórica de análise do emaranhamento dos átomos gêmeos, precisamos garantir que a molécula seja excitada sem transmissão de momento angular, de forma que o  $M_{F_t}$  do sistema permaneça nulo após a fragmentação. Essa condição é satisfeita para colisões frontais, isto é, com parâmetro de impacto mínimo.

Para melhor entender a questão, usaremos, talvez abusivamente, um modelo semiclássico, qualitativo, para colisão elástica. Essa é uma abordagem pouco usual em Física Atômica e Molecular, na qual o potencial é conhecido, que é a expansão em ondas parciais. O critério utilizado quando o potencial de interação é pequeno, sem ser necessariamente nulo [210] a partir de uma distância  $R$ , é que a partir dessa distância o fenômeno apresenta analogia com o espalhamento de um feixe de partículas clássicas por um potencial. Assim, como regra geral, a contribuição da onda parcial  $\ell$  à seção de choque pode ser desconsiderada quando  $\ell\lambda > 2\pi R$ . Como no nosso caso  $\lambda \sim 2\pi R$ , temos que  $\ell > 1$  tem contribuição desprezível para a seção de choque elástica, ou seja, temos essencialmente uma onda  $s$ . Mas não sabemos se o argumento será válido para excitação do estado que leva a  $H(2s) + H(2s)$ . Outra abordagem, feita por Bethe [211] utilizando a aproximação de Born, mostrou que para elétrons rápidos há uma relação entre a seção de choque diferencial de espalhamento e o que é conhecido como “força de oscilador generalizado” (FOG):

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{2 \cdot k_n}{E \cdot k_0 \cdot |K|^2} \frac{df}{dE(K)} \quad (5.41)$$

onde  $k_0$ ,  $k_n$  e  $K$  são respectivamente os momentos lineares incidente, espalhado e transferido e  $E$  a energia perdida pelo elétron incidente. Bethe também mostrou

que a força de oscilador generalizado pode ser expandida numa série de termos no qual o primeiro é a força de oscilador ótico (FOO) ou dipolar, com os termos de ordem mais alta envolvendo potências pares do momento transferido, ou seja:

$$\frac{df}{dE(K)} = \frac{df_0}{dE} + AK^2 + BK^4 + \dots \quad (5.42)$$

Assim, no limite de zero transferência de momento linear tem-se que a força de oscilador generalizado é igual à força de oscilador ótico ou dipolar. Ou seja, o elétron (ou outra partícula carregada) se comporta como fóton. Esse fato é historicamente conhecido como “espectroscopia no escuro”. No nosso caso, estamos interessados na medida em coincidência de um par H(2s) + H(2s) e, devido às regras de seleção, o estado que dissocia nesse par não é excitado por fótons. Por isso precisamos do comportamento oposto, ou seja, grande transferência de momento linear, ou seja, colisões com pequeno parâmetro de impacto.

Nesse caso, os dois átomos obedecem a relação  $M_{F_1} + M_{F_2} = 0$  com direções opostas no referencial do centro de massa da molécula. Para analisar o emaranhamento entre os fragmentos, utilizaremos a proposta de Scully, Englert e Schwinger [33]-[35] baseada no experimento de pensamento de Bohm [4]. Faremos com que cada átomo passe por um interferômetro Stern-Gerlach longitudinal. A componente do momento angular  $M_F$  é estabelecida em função do eixo de quantização  $z$ , que será definido pela direção e sentido do campo magnético que será aplicado no polarizador de cada interferômetro. Aplicaremos campos magnéticos de 600 G, opostos em cada polarizador. Como mostra a figura 5.7, sobrarão somente os estados  $F = 1$ ,  $M_F = 0, 1$  de cada lado. Assim, a condição  $M_{F_i}$  total igual a zero será satisfeita quando  $M_{F_1} = M_{F_2} = 0$  ou  $M_{F_1} = M_{F_2} = 1$ , já que estamos considerando eixos de quantização opostos nos polarizadores de cada interferômetro, como mostra o esquema da nossa proposta de experiência (figura 5.10). Se tivéssemos escolhido para os dois polarizadores o mesmo sentido do eixo de quantização, a conservação do momento angular total implicaria em  $M_{F_1} = -1$  e  $M_{F_2} = 1$  ou vice-versa. Porém, nestas

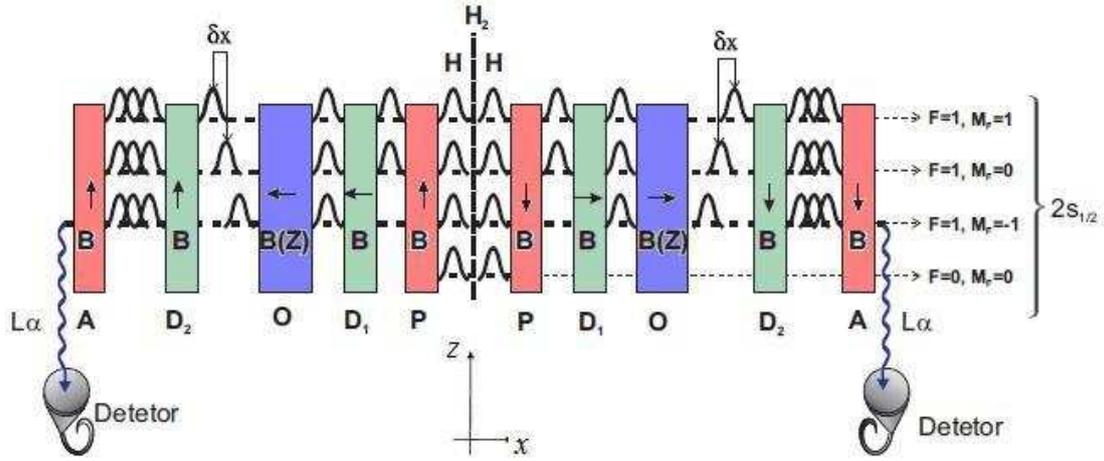


Figura 5.10: Esquema da nossa proposta de experiência para analisar o emaranhamento do par de átomos gêmeos. Cada átomo passa por um interferômetro Stern-Gerlach, composto de um polarizador P, seguido de um divisor de feixe  $D_1$ , o objeto de fase 0, depois outro divisor de feixe  $D_2$  e o analisador A que produz Lyman  $\alpha$  que será detectado. Os eixos de polarização estão indicados pelas setas.

condições, os polarizadores eliminariam o átomo com a componente  $M_F = -1$ , o que não seria desejado.

Dessa forma preparamos o sistema  $H(2s) + H(2s)$  num estado que será: ou um estado emaranhado dado por

$$\begin{aligned} |\Psi_0\rangle_{H+H} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|M_{F_1} = 1, M_{F_2} = 1\rangle_z + |M_{F_1} = 0, M_{F_2} = 0\rangle_z) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1_e, 1_d\rangle_z + |0_e, 0_d\rangle_z), \end{aligned} \quad (5.43)$$

onde um dos átomos vai para a esquerda (e) e o outro para a direita (d); ou uma mistura estatística descrita por

$$\rho_{0_{H+H}} = \frac{1}{2}(|1_e, 1_d\rangle_z \langle 1_e, 1_d|_z + |0_e, 0_d\rangle_z \langle 0_e, 0_d|_z). \quad (5.44)$$

Daqui em diante discutiremos a situação experimental que irá diferenciar um caso do outro. Conforme a referência [212], a forma de diferenciar uma mistura

estatística de um estado puro envolve a medida de um observável ( $\hat{T}$ ) que, para o nosso caso, os estados  $|1\rangle_z$  e  $|0\rangle_z$  não sejam seus autoestados. O observável será o resultado da operação conjunta de um divisor de feixe (região Majorana) ( $\hat{D}_1$ ), seguida do objeto de fase ( $\hat{O}$ ) e depois de outro divisor de feixe ( $\hat{D}_2$ ), como ilustrado na figura 5.10.

Como explicado na seção anterior, os divisores de feixe mudam o eixo de quantização. Vamos considerar que o operador  $\hat{D}_1$  representa uma rotação de  $\beta_1 = \pi/2$ . Nesse novo eixo de quantização  $x$  os estados  $|1_b\rangle_z$  e  $|0_b\rangle_z$  são definidos de acordo com a equação 5.36, onde  $b = e, d$  representa o braço da esquerda e da direita, respectivamente.

Representaremos o movimento externo por uma exponencial do tipo  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , onde  $\vec{r} = x\hat{x}$ , sendo  $\hat{x}$  o vetor unitário da direção de propagação do pacote de onda de cada átomo. A defasagem gerada na passagem do átomo que vai para esquerda pelo objeto de fase é

$$e^{-ikx_e} \rightarrow e^{-ik(x_e + M'_F \delta x_e)}. \quad (5.45)$$

Enquanto que para o átomo que vai para direita,

$$e^{ikx_d} \rightarrow e^{+ik(x_d - M'_F \delta x_d)}, \quad (5.46)$$

com  $\delta x_b$  definido na equação 5.38.

O segundo divisor de feixe realiza uma rotação de  $\beta_2 = -\pi/2$ , retornando o eixo de quantização para sua direção e sentido iniciais.

Assim, o efeito do operador  $\hat{T} = \hat{D}_2 \hat{O} \hat{D}_1$  será dado por

$$\begin{aligned} \hat{T}_b |1_b\rangle_z &= -\text{sen}^2 \frac{\varphi_b}{2} |1\rangle_z + \frac{i \text{sen} \varphi_b}{\sqrt{2}} |0\rangle_z + \text{cos}^2 \frac{\varphi_b}{2} | -1\rangle_z, \\ \hat{T}_b |0_b\rangle_z &= -\frac{i \text{sen} \varphi_b}{\sqrt{2}} |1\rangle_z - \text{cos} \varphi_b |0\rangle_z - \frac{i \text{sen} \varphi_b}{\sqrt{2}} | -1\rangle_z, \end{aligned} \quad (5.47)$$

onde  $\varphi_b = k \delta x_b$  e  $| -1\rangle = |F = 1, M_F = -1\rangle$  é o estado da estrutura hiperfina que se mistura com o nível  $|2 P_{1/2}\rangle$  no analisador e decai por Lyman  $\alpha$ , portanto, é quem será medido.

Se após os polarizadores tivermos um estado puro  $|\Psi_0\rangle_{H+H}$  dado pela equação 5.43, então a taxa de medidas, em coincidência, nos dois detectores será proporcional a

$$|\langle -1_e, -1_d | \hat{T}_e \hat{T}_d | \Psi_0 \rangle|^2 = |\langle -1_e, -1_d | \Psi_f \rangle|^2, \quad (5.48)$$

onde  $|\Psi_f\rangle$  é o estado final. Enquanto que se tivermos uma mistura estatística, representada pela equação 5.44, a taxa de contagem, em coincidência, nos dois detectores será proporcional a

$$\langle -1_e - 1_d | \hat{T}_e \hat{T}_d \rho_0 (\hat{T}_e \hat{T}_d)^\dagger | -1_e - 1_d \rangle = \langle -1_e - 1_d | \rho_f | -1_e - 1_d \rangle. \quad (5.49)$$

Resolvendo a equação 5.48 encontramos

$$\begin{aligned} \langle -1_e, -1_d | \Psi_f \rangle &= e^{-ik(z_e - z_d)} \left[ \cos^2 \frac{\varphi_e}{2} \cos^2 \frac{\varphi_d}{2} + \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_e \cdot \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_d \right] \\ &= e^{-ik(z_e - z_d)} \left[ \cos^2 \frac{\varphi_e}{2} \cos^2 \frac{\varphi_d}{2} - \frac{\text{sen} \varphi_e \text{sen} \varphi_d}{2} \right] \end{aligned} \quad (5.50)$$

Por sua vez, se o estado estiver em uma mistura estatística temos

$$\begin{aligned} \rho_f &= \hat{T}_e \hat{T}_d \left( \frac{1}{2} |1_e, 1_d\rangle \langle 1_e, 1_d|_z + |0_e, 0_d\rangle \langle 0_e, 0_d| \right) \hat{T}_e^\dagger \hat{T}_d^\dagger \\ &= \frac{1}{2} (\hat{T}_e \hat{T}_d |1_e 1_d\rangle \langle 1_e 1_d| \hat{T}_e^\dagger \hat{T}_d^\dagger + \hat{T}_e \hat{T}_d |0_e 0_d\rangle \langle 0_e 0_d| \hat{T}_e^\dagger \hat{T}_d^\dagger) \\ &= \frac{1}{2} (|\psi_{11}\rangle \langle \psi_{11}| + |\psi_{00}\rangle \langle \psi_{00}|). \end{aligned} \quad (5.51)$$

Substituindo a definição dos operadores  $\hat{T}_b$  encontramos

$$\begin{aligned} |\psi_{11}\rangle &= e^{-ik(z_e + z_d)} \left[ -\text{sen}^2 \frac{\varphi_e}{2} |1_e\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_e |0_e\rangle + \cos^2 \frac{\varphi_e}{2} | -1_e \rangle \right] \times \\ &\quad \left[ -\text{sen}^2 \frac{\varphi_d}{2} |1_d\rangle - \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_d |0_d\rangle + \cos^2 \frac{\varphi_d}{2} | -1_d \rangle \right] \end{aligned} \quad (5.52)$$

e

$$\begin{aligned} |\psi_{00}\rangle &= e^{-ik(z_e + z_d)} \left[ \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_e |1_e\rangle - \cos \varphi_e |0_e\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_e | -1_e \rangle \right] \times \\ &\quad \left[ \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_d |1_d\rangle - \cos \varphi_d |0_d\rangle + \frac{i}{\sqrt{2}} \text{sen} \varphi_d | -1_d \rangle \right] \end{aligned} \quad (5.53)$$

Assim,

$$\langle -1_e - 1_d | \rho_f | -1_e - 1_d \rangle = \cos^4 \frac{\varphi_e}{2} \cdot \cos^4 \frac{\varphi_d}{2} + \frac{\text{sen}^2 \varphi_e}{2} \cdot \frac{\text{sen}^2 \varphi_d}{2}. \quad (5.54)$$

Enquanto que para o estado puro

$$\begin{aligned} |\langle -1_e - 1_d | \Psi_f \rangle|^2 &= \cos^4 \frac{\varphi_e}{2} \cdot \cos^4 \frac{\varphi_d}{2} + \frac{\text{sen}^2 \varphi_e}{2} \cdot \frac{\text{sen}^2 \varphi_d}{2} \\ &\quad - \cos^2 \frac{\varphi_e}{2} \cdot \text{sen} \varphi_e \cdot \cos^2 \frac{\varphi_d}{2} \cdot \text{sen} \varphi_d \end{aligned} \quad (5.55)$$

Logo concluímos que se nossa medida conter o termo de interferência  $\cos^2 \frac{\varphi_e}{2} \cdot \text{sen} \varphi_e \cdot \cos^2 \frac{\varphi_d}{2} \cdot \text{sen} \varphi_d$ , nosso estado formado pelos átomos H(2s) + H(2s) era um estado puro e emaranhado. Essa interferência é máxima quando  $\varphi_e = \varphi_d = \pi/3$ . Como ocorre no caso dos fótons gêmeos [209], não podemos escolher  $\varphi_e$  de forma a simplificar a expressão fazendo com que  $\cos^2 \frac{\varphi_e}{2} = 0$  ou  $\text{sen} \varphi_e = 0$ , porque assim não poderíamos distinguir o estado puro da mistura estatística.

Para colocar em prática essa proposta seria necessário tentar com uma componente de cada braço (de cada interferômetro) da nossa experiência, o procedimento realizado na referência [202] com duas componentes de um mesmo interferômetro. Para tal, considerando  $\varphi_e = \pi/3$ , o que implica manter fixo o campo magnético no objeto de fase do interferômetro da esquerda, e variando o campo magnético do objeto de fase do braço da direita, ou seja, a corrente que gera esse campo, e com isso  $\varphi_d$ , mediríamos o Lyman  $\alpha$  emitido pelo estado  $| -1 \rangle$  ao passar pelo analisador. Podemos observar no gráfico 5.11 a diferença que seria obtida entre um estado inicial puro e uma mistura estatística, para uma componente do pacote de onda. Se nosso resultado for igual à curva contínua em vermelho, significa que o par de átomos H(2s) + H(2s) estava emaranhado. O problema experimental será o de reconhecer a diferença entre os dois casos.

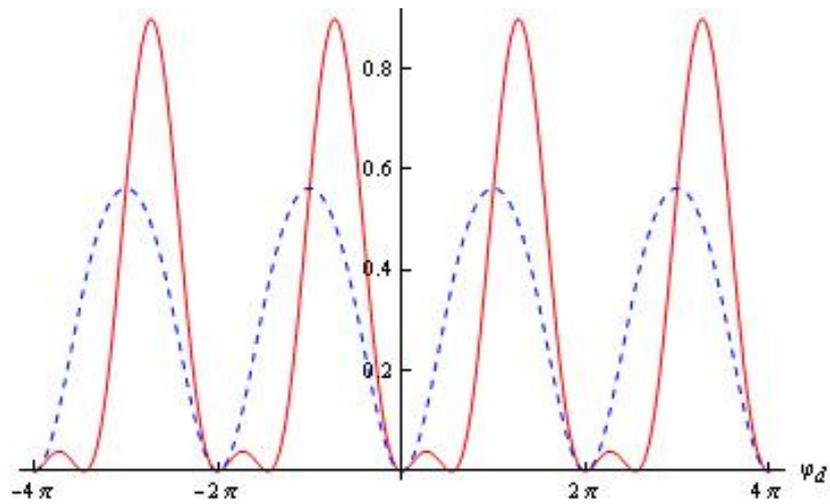


Figura 5.11: Representação da medida do estado  $| - 1 \rangle$  após o analisador, para uma componente do pacote de onda. Se tivermos uma mistura estatística (eq. 5.54) mediremos o gráfico em azul pontilhado, e se nosso estado inicial for um estado puro e, conseqüentemente, emaranhado (eq. 5.55), obteremos o gráfico em vermelho.

# Capítulo 6

## Conclusão

Quando o trabalho de tese foi iniciado, nós tínhamos pelo menos duas ideias pré-concebidas sobre o assunto. A primeira era que a molécula de hidrogênio, por ser a molécula mais simples, tinha seus estados duplamente excitados, que produziriam os “átomos gêmeos” ( $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}(2s) + \text{H}(2s)$ ), suficientemente conhecidos tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Essa impressão logo se mostrou falsa, bastando para isso uma primeira busca bibliográfica. As dificuldades são de vários tipos, como foi apresentado ao longo da tese, inclusive pelo fato dos estados duplamente excitados estarem no contínuo da dissociação por ionização em um íon molecular  $\text{H}_2^+$  e um elétron, assim como suas curvas de potencial interceptarem as curvas de dissociação em um próton e um íon negativo de hidrogênio. Assim, a configuração iônica pode intervir na dinâmica, e, dependendo da situação pode levar à perda de coerência entre os “átomos gêmeos”. Outro ponto, é que no contexto da estrutura hiperfina, os estados 2s correspondem à quatro subestados, como discutido no capítulo anterior, mas isso sob alguns pontos de vista é uma vantagem.

Apesar das dificuldades, como mostrado na tese, vamos continuar explorando a proposta do caminho  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}(2s) + \text{H}(2s)$ . Entretanto, resolvemos também abrir a possibilidade futura de se fazer a experiência com os estados dissociativos  $b^3\Sigma_u^+$ ,

que embora possam dar origem a dois átomos de hidrogênio no estado fundamental, isto é,  $H_2 \rightarrow H(1s) + H(1s)$ , com baixas velocidades e difíceis de detectar, tem a vantagem de serem excitados diretamente por elétrons de apenas 11 eV, sem contaminação de outros estados. A ideia, de certa forma, já foi testada quando a partir da energia de 9,75 eV (ver figura 4.9) fomos capazes de passar pelo limiar de produção (*threshold*) do estado que nos interessava naquele caso, a pouco mais de 30 eV. Mas, por outro lado, como não poderemos utilizar o método de Lamb-Retherford, pois se trata de  $H(1s)$ , talvez haja necessidade de excitação mais seletiva de estados de estrutura hiperfina com radiação. No LaCAM, está sendo projetada uma experiência em que a detecção desses átomos será feita após ionização por dois feixes de elétrons e aceleração dos prótons resultantes.

Na literatura existem seções de choque teóricas da excitação do estado  $b^3\Sigma_u^+$  [213]. De fato, os únicos resultados experimentais que podem ser aproximadamente comparados com esses resultados teóricos e outros mais recentes [214, 215], são os trabalhos de J. Wrkich *et al* [216] e de Corrigan [148] sobre medidas de seção de choque de dissociação da molécula de hidrogênio em dois átomos de hidrogênio. Na verdade, na experiência de Corrigan se mediu a soma de todas as seções de choque de excitação dos estados tripletos. Esses estados podem por sua vez decair radiativamente para o estado repulsivo de mais baixa energia  $b^3\Sigma_u^+$  que em seguida se dissocia em dois átomos de hidrogênio.

Ainda como opção à utilização de estados dissociativos da molécula de hidrogênio, existem os trabalhos recentes de Koperski e Fry [217], em que foram utilizados pares de átomos emaranhados de  $^{199}\text{Hg}$  a fim de testar a desigualdade de Bell em uma experiência na Universidade de Texas A&M. Esse trabalho é essencialmente centrado na apresentação das vantagens do jato supersônico em diversos estudos e só faz referência à possibilidade de testar a desigualdade de Bell, sem maiores detalhes.

A outra ideia pré-concebida era sobre o esquema experimental para detectar

---

os átomos gêmeos em coincidência. A ideia mais simples era que a conservação do momento linear e da energia, na sua forma gráfica também conhecida como diagrama de Newton, nos levaria à posição mais conveniente dos detectores. Entretanto, como se trata de posições que têm não somente de serem precisas, mas corresponderem tanto à produção máxima do evento como condições de conservação de momento angular, esses cálculos preliminares não puderam nos fornecer a solução do problema, pois as seções de choque dos processos de interesse são inteiramente desconhecidas. Essa outra ideia pré-concebida era no fundo pensar que modelos, mesmo simples, de seção de choque existiam e poderiam resolver o problema. Embora estejamos programando um estudo sistemático de seção de choque, uma primeira abordagem com um modelo simples foi conseguida. Como discutido na proposta de experiência, encontramos que é mais conveniente que a colisão ocorra com pequeno parâmetro de impacto. Mas, infelizmente, a montagem do sistema de detectores em Orsay não tinha flexibilidade suficiente que nos possibilitasse testar posições diferentes para otimizar a medida em coincidência. Nas experiências a serem continuadas em Orsay, e iniciadas no Rio de Janeiro (com íons) por uma pós-doutoranda recém chegada ao grupo, essa flexibilidade está prevista.

Como comentários finais, achamos, por um lado, que as medições realizadas com ótima resolução, juntamente com a análise cuidadosa dos efeitos da cinemática da colisão na forma dos picos, permitiu-nos não somente definir ou confirmar os níveis correspondentes aos átomos lentos, que não era nosso objetivo inicial mas se tornou excelente subproduto, como também determinar os níveis correspondentes aos átomos rápidos presentes no espectro de energia. Por outro lado, a confirmação de sua existência pela passagem pelo limiar (*threshold*) de criação do nível, bem como a utilização com sucesso do método de reflexão, foram dois pontos importantes no desenvolvimento do trabalho.

Observamos também, pela primeira vez, indícios fortes da produção de pares

H(2s) vindos de um mesmo estado molecular por intermédio de medida de coincidência temporal. Mais uma vez, não houve a possibilidade de se repetir o experimento em condições mais controláveis, devido às peculiaridades da montagem existente.

A motivação do trabalho, a análise das condições para manter a coerência de spin entre dois fragmentos resultantes do mesmo estado molecular (par EPR), deu origem à proposta apresentada nessa tese. É uma proposta que não será simples de ser implantada, mas pretendemos ter nessa tese ganho experiência suficiente para tentar colocá-la em execução nos próximos dois anos.

Finalmente, a pergunta que queríamos responder nessa tese, ou seja, a tese a ser defendida, “seria possível realizar uma experiência real com átomos originários de um mesmo estado molecular, os átomos gêmeos, e como isso poderia ser feito”, se não foi inteiramente respondida teve pontos essenciais da resposta obtidos.

APENDICES

# Apêndice A

## Dissociação do $H_2$ por impacto de íons

### A.0.1 Simulação da colisão pelo Diagrama de Newton

Assim como descrito para os elétrons no Capítulo 3, simulamos as posições dos detectores para os casos da colisão do feixe molecular de hidrogênio com os íons  $H^+$ ,  $C^{+4}$  e  $Si^{+3}$ . Planejamos realizar essa experiência no LaCAM, onde ainda não há um jato supersônico de  $H_2$  em funcionamento (a implementação depende da compra de novas bombas de vácuo), por isso consideramos o feixe molecular a temperatura ambiente, com energia de 0,025 eV, ou seja,  $v_{H_2} = 1,547$  km/s. Os detalhes da produção dos íons serão descritos na próxima seção.

No caso da colisão com o feixe de prótons fizemos a simulação considerando a energia do  $H^+$  de 40 keV. Nesse caso,  $v_{H^+} = 2768,22$  km/s e, para  $\Delta E = 33$  eV,  $u'_{H_2} = 922,17$  km/s. Não mostraremos a análise gráfica para a colisão com prótons, porque devido ao grande módulo da velocidade da molécula no referencial do centro de massa após a colisão, fica difícil visualizar o equivalente ao diagrama de Newton

da figura 3.3. Para  $\theta_{H_2} = 0$ ,  $v'_{H_2} = 1,649$  km/s. Os átomos dissociados terão  $u'_H = 27,88$  km/s e os pares na direção vertical terão, no lab, velocidades idênticas de  $v'_H = 27,93$  km/s. Na tabela abaixo apresentamos os valores calculados para as posições dos detectores quando variamos a energia de excitação. Podemos verificar que a flutuação desses valores é menor que para o caso da colisão com elétrons.

energia (eV)	$z = 230$ mm		$z_P = 253$ mm	
	$x$ (mm)	$y$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)
32	13,63	4,880	15,00	5,368
33	12,76	4,712	14,04	5,183
34	12,04	4,581	13,25	5,039
35	11,43	4,476	12,58	4,924
36	10,91	4,392	12,00	4,831
37	10,45	4,324	11,49	4,756
38	10,04	4,268	11,04	4,695

Quando o projétil é um feixe de  $C^{+4}$  ( $m_{C^{+4}} = 12,01 \cdot m_H$ ) de 100 keV, ou seja,  $v_{C^{+4}} = 1262,95$  km/s,  $u'_{H_2} = 1081,42$  km/s para  $\Delta E = 33$  eV. Escolhendo pequeno recuo do  $H_2$ , ou seja,  $\theta_{H_2} = 0$ ,  $v'_{H_2} = 1,989$  km/s e  $u'_H = 27,88$  km/s. Escolhendo a dissociação na vertical, a velocidade do par de átomos é  $v'_H = 27,95$  km/s e as possíveis posições estão listadas na tabela abaixo.

$z = 230 \text{ mm}$		$z_P = 253 \text{ mm}$		
energia (eV)	$x$ (mm)	$y$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)
32	13,62	10,70	14,98	11,77
33	12,75	10,33	14,03	11,36
34	12,03	10,04	13,24	11,05
35	11,42	9,814	12,57	10,80
36	10,90	9,630	11,99	10,59
37	10,44	9,480	11,48	10,43
38	10,03	9,358	11,03	10,29

Também realizamos a mesma simulação para um feixe de  $\text{Si}^{+3}$ . Nesse caso, como para os outros íons testados, os momentos do alvo e do projétil não tem a mesma ordem de grandeza, como ocorre na colisão com elétrons. O  $\text{Si}^{+3}$  ( $m_{\text{Si}^{+3}} = 28,09 \cdot m_H$ ) com 100 keV tem  $v_{\text{Si}^{+3}} = 825,9 \text{ km/s}$  e, após a colisão,  $u'_{H_2} = 769,1 \text{ km/s}$  para  $\Delta E = 33 \text{ eV}$ . No ponto em que  $\theta_{H_2} = 0$ ,  $v'_{H_2} = 2,461 \text{ km/s}$ . Os fragmentos tem  $u'_H = 27,88 \text{ km/s}$  e, quando verticalmente opostos,  $v'_H = 27,99 \text{ km/s}$ . Abaixo temos as posições para as supostas energias possíveis.

$z = 230 \text{ mm}$		$z_P = 253 \text{ mm}$		
energia (eV)	$x$ (mm)	$y$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)
32	13,60	16,37	14,96	18,01
33	12,74	15,81	14,01	17,39
34	12,02	15,37	13,22	16,90
35	11,41	15,02	12,55	16,52
36	10,88	14,74	11,97	16,21
37	10,42	14,51	11,46	15,96
38	10,02	14,32	11,02	15,75

Nas tabelas acima podemos observar que, naturalmente, o recuo da molécula ( $y$ ) é maior quanto maior a massa do projétil. Também aumenta a flutuação desses

valores com a energia de excitação, porém mesmo para o  $\text{Si}^{+3}$ , os valores de  $y$  se mantêm dentro do limite de 6 mm da região de detecção.

Agora, analisaremos a variação da posição dos detectores com os ângulos de recuo e de fragmentação da molécula para os dois casos extremos, a colisão de elétrons de 120 eV com moléculas de 2,695 km/s e íons de silício de 100 keV com moléculas de 1,547 km/s. Consideramos a energia de excitação constante e igual a 35 V.

Primeiro, verificamos o efeito da mudança no ângulo de recuo da molécula após a colisão, considerando ainda a fragmentação em  $\theta_H = 0$ , ou seja, os pares que explodem na vertical em relação ao centro de massa. Na tabela abaixo, podemos observar uma maior variação nas posições quando o projétil é o  $\text{Si}^{+3}$ , o que resulta do valor de  $u'_{H_2}$  (o raio na figura 3.3) ser muito grande nesse caso.

projétil	$\theta_{H_2}$	$z = 230 \text{ mm}$		$z_P = 253 \text{ mm}$	
		$x$ (mm)	$y$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)
$e^-$	$0^\circ$	19,91	2,071	21,91	2,278
$e^-$	$90^\circ$	30,91	13,07	34,00	14,38
$e^-$	$180^\circ$	19,90	24,07	21,90	26,48
$\text{Si}^{+3}$	$0^\circ$	11,41	15,02	12,55	16,52
$\text{Si}^{+3}$	$90^\circ$	5683	5708	6251	6279
$\text{Si}^{+3}$	$180^\circ$	-9,887	11380	-10,88	12518

Finalmente mantivemos o  $\theta_{H_2} = 0$  e variamos os ângulos de fragmentação  $\theta_H$  e  $\phi_H$  da molécula. Utilizamos valores fixos de 230 mm e 253 mm para o comprimento do braço ao invés da distância no eixo  $z$  como anteriormente. As posições calculadas estão na tabela seguinte. Consideramos também o caso em que  $\theta_H = 90^\circ$ , ou seja, os átomos são dissociados na direção horizontal e os detectores seriam colocados no plano de colisão.

projétil	$\theta_H$	$\phi_H$	$x$ (mm)	$y$ (mm)	$z$ (mm)	$x_P$ (mm)	$y_P$ (mm)	$z_P$ (mm)
$e^-$	0°	0°	19,84	2,063	229,1	21,82	2,269	-252,0
$e^-$	45°	0°	171,7	1,948	153,0	-166,9	2,421	-190,2
$e^-$	90°	0°	230,0	1,906	0	-253,0	2,493	0
$e^-$	45°	90°	19,71	163,1	161,0	21,96	-177,1	-179,4
$e^-$	90°	90°	19,66	229,2	0	22,02	-252,0	0
$Si^{+3}$	0°	0°	11,37	14,97	229,2	12,51	16,46	-252,2
$Si^{+3}$	45°	0°	167,7	14,47	156,7	-171,9	17,07	-184,9
$Si^{+3}$	90°	0°	229,6	14,28	0	-252,4	17,34	0
$Si^{+3}$	45°	90°	10,88	169,5	155,1	13,12	-169,8	-187,1
$Si^{+3}$	90°	90°	10,70	229,7	0	13,41	-252,6	0

## A.0.2 Produção dos íons no LaCAM

Na seção anterior, mostramos a simulação da experiência de fragmentação da molécula de hidrogênio por  $H^+$ ,  $Si^{+3}$  e  $C^{+4}$ . Esses íons positivos podem ser facilmente produzidos no LaCAM (IF-UFRJ), onde estão montados uma fonte de íons SNICS II e um acelerador Tandem. Nosso grupo tem larga experiência com esses equipamentos e diversos trabalhos já foram publicados [218]-[229].

### Fonte de íons

O feixe de íons é produzido por uma fonte que utiliza o processo de *sputtering*. Este processo é caracterizado pelo “arrancamento” de espécies iônicas ou neutras (atômicas, moleculares ou de aglomerados) de uma amostra por íons de energia da ordem de keV. Na figura A.1 está esquematizada a fonte SNICS II (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) do nosso laboratório.

Esta fonte utiliza o césio (Cs) por dois motivos e duas finalidades diferentes: por um lado, ele é usado como projétil para induzir o *sputtering* das partículas que

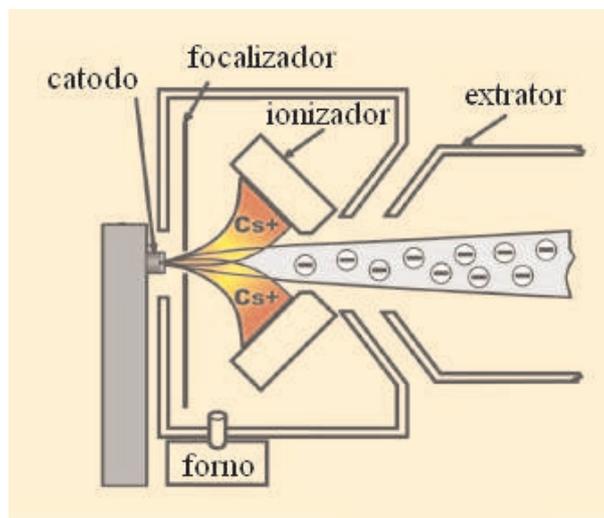


Figura A.1: Fonte SNICS II (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) [230].

compõe o feixe e, por outro, a presença do Cs na superfície do catodo aumenta a probabilidade de emissão de íons negativos. As duas propriedades do Cs que o torna ideal para o funcionamento da fonte de íons são seu baixo potencial de ionização e sua grande massa atômica. A fonte SNICS II é uma fonte de íons negativos usada no acelerador Tandem, produzido pela NEC (*National Electrostatic Corporation*) [230].

O césio contido no forno é evaporado e ocupa parcialmente a câmara inicialmente em vácuo, que é produzido por uma bomba turbo-molecular de 520 l/s, de cerca de  $10^{-8}$  Torr. Em regime de trabalho, a pressão na região da fonte fica em torno de  $10^{-7}$  Torr. Diante da amostra, localizada num recipiente de cobre (catodo), existe um filamento (ionizador) com formato cônico, que pode ser atravessado por uma corrente de até algumas dezenas de Ampères quando uma tensão de alguns Volts é aplicada (menos que 300 V/A).

O césio da câmara, quando em contato com o filamento aquecido, tem grande probabilidade de perder um elétron por um processo em que os elétrons da superfície blindam o elétron mais fracamente ligado do césio, pois este possui energia de io-

nização bastante baixa, de 3,894 eV. Também são possíveis, embora pouco prováveis, colisões de césio mais energético, após contato com a superfície quente do ionizador, com o césio da câmara, produzindo ionização. Como íon positivo, o césio é acelerado para o catodo, podendo arrancar por *sputtering* partículas do material ali situado (amostra), espécies iônicas ou neutras (atômicas, moleculares ou de aglomerados). Para que as linhas de força ionizador-catodo sejam normais à superfície da amostra, esta tem de ser condutora. No caso de amostras isolantes, estas tem de ser misturadas com um pó condutor (prata, alumínio, tungstênio, etc).

O catodo é esfriado por um circuito fechado, pois está a um potencial negativo de até 10 kV. Por esta razão, césio neutro se deposita na superfície dianteira do material do catodo. Assim, quando o material arrancado deixa o catodo com pequena energia, ele tem grande probabilidade de capturar um elétron do césio e se tornar um íon negativo (ânion). Note que o depósito da camada de Cs sobre o catodo desempenha um papel crucial. O aquecimento do reservatório de Cs metálico tem de ser feito cuidadosamente de modo que não se deposite muito sobre o catodo, caso contrário, as partículas dessorvidas não conseguirão ultrapassar o filme de Cs, não havendo assim feixe extraído.

Este íon é então acelerado pelo mesmo potencial que acelerou o césio para o catodo. Os íons emergindo da fonte tem um grande alcance de velocidades, o que é esperado para uma distribuição térmica, onde muitas massas estão inclusas. O feixe que foi extraído da fonte de íons do LaCAM tem energia dada por  $eV_{catodo}$ , e é pré-acelerado até o máximo de 30 keV, sendo a energia total

$$E_0 = e(V_{catodo} + V_{pre-acel.}). \quad (A.1)$$

A corrente de íons é dada por

$$I^- = I^+ \eta P^-, \quad (A.2)$$

onde  $I^+$  é a corrente de íons positivos de Cs incidente no catodo,  $\eta$  é a razão entre os íons emitidos e os íons positivos da fonte de Cs e  $P^-$  é a probabilidade de

produção de íons negativos. Esta probabilidade está relacionada à função trabalho ( $W$ ) do material do catodo, sendo máxima quando a função trabalho é mínima, ou seja, quando a superfície é coberta por uma camada de cézio da ordem de algumas camadas atômicas [231]. Os parâmetros  $I^+$  e  $P^-$  da equação (A.2) podem ser regulados através do controle da temperatura, permitindo assim controlar a quantidade de cézio da fonte.

A tensão do catodo ( $\Delta V_{catodo}$ ) é importante na maximização da corrente no copo de Faraday ( $I_{CF}$ ) situado após o separador de massa (filtro de Wien, descrito a seguir), pois além de fornecer a energia cinética com que os íons de  $Cs^+$  incidem sobre a matéria, esta tensão também é responsável pela extração do íon negativo produzido e pela qualidade óptica do feixe da saída da fonte.

Após a produção do feixe de ânions, este tem de ser separado em massa. Vamos dar um exemplo com um catodo de carbono. O efeito do arrancamento do cézio é produzir  $C^-$ ,  $C_2^-$ ,  $C_3^-$ ,  $O^-$ ,  $H^-$ , etc, estes últimos originários da água residual, contida geralmente em todas as pastilhas, pelo contato com o ar. A separação em massa é feita através de um dispositivo conhecido como Filtro de Wien ou de Velocidades, que é o responsável pela seleção em velocidades dos feixes negativos provenientes da fonte. O separador de massa ou analisador de momentos é um elemento importante em qualquer sistema de transporte de feixe, no qual a espécie e a pureza do feixe de íons no alvo devem ser considerados.

Este filtro consiste de um conjunto de um ímã e um par de placas paralelas, as quais geram um campo magnético  $\vec{B}$  e um campo elétrico  $\vec{E}$  perpendiculares entre si e ao feixe. O campo  $\vec{E}$  exerce uma força  $q\vec{E}$  que tende a enviar os íons num sentido. O campo magnético  $\vec{B}$ , permanente, exerce uma força em sentido contrário  $q\vec{v} \times \vec{B}$ , onde  $q$  é a carga das partículas e  $\vec{v}$  é a sua velocidade. A não deflexão dos íons ocorre se as forças se cancelarem, ou seja,

$$qE = qvB, \quad (A.3)$$

$$v = \frac{E}{B} \quad (\text{A.4})$$

Sendo  $\Delta V$  a diferença de potencial entre as placas paralelas separadas por uma distância fixa  $d$ , podemos relacioná-la ao campo elétrico

$$E = \frac{\Delta V}{d} \quad (\text{A.5})$$

Como os íons negativos que partem da fonte tem a mesma energia cinética  $E_0 = \frac{1}{2}mv^2$ , logo  $v = \sqrt{\frac{2E_0}{m}}$ , substituindo nas equações (A.4) e (A.5), temos

$$\frac{\Delta V}{Bd} = \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \quad (\text{A.6})$$

como  $B$ ,  $d$  e  $E_0$  são constantes, temos

$$\Delta V = k\sqrt{\frac{1}{m}} \quad (\text{A.7})$$

onde  $k$  é uma constante de proporcionalidade.

O filtro de Wien não possui boa resolução em massa, ou seja, íons leves são bem selecionados, mas a medida que as massas aumentam, os feixes começam a se sobrepor dificultando sua seleção.

Selecionado o feixe, dois elementos são utilizados no alinhamento e focalização do mesmo. O alinhamento é feito por um jogo de duas placas paralelas que podem ser ajustadas, aplicando uma diferença de potencial de 0-15 kV. A focalização é feita por uma lente eletrostática tipo *Einzel* (0-20 kV), que é um instrumento muito utilizado em sistemas de transporte de feixe, pois produz uma focalização do feixe sem alterar a energia. É essencialmente um sistema de três cilindros de mesmo diâmetro e consecutivos, com tensões diferentes. O efeito de focalização é produzido pela forma dos campos elétricos entre os cilindros.

A medição da corrente proveniente da fonte de íons é feita em um copo de Faraday removível, colocado logo após o seletor de velocidade, dentro da câmara de vácuo, servindo também para interceptar o feixe (*beam stopper*), quando necessário.

## Acelerador Tandem

O princípio do Tandem consiste em carregar um terminal central de voltagem positiva [232], onde duas colunas de aceleração, uma em cada lado do terminal, são utilizadas, proporcionando que os íons após acelerados e direcionados para a região de colisão interajam com átomos, moléculas, fótons, elétrons ou sólidos, podendo assim serem estudados.

No equipamento existente no LaCAM, a região central do acelerador é mantida em alta tensão  $V_T$  de até 1,7 MV enquanto as extremidades são aterradas. A vantagem é que a mesma diferença de potencial é utilizada duas vezes para a aceleração. Todo o sistema interno é mantido em alto vácuo, e o isolamento elétrico externo da alta tensão é feito por um gás de grande rigidez dielétrica,  $SF_6$ , em alta pressão em torno do tubo dentro do tanque do acelerador. O acelerador de *5SDH Pelletron* é equipado com um *stripper* (trocador de carga), onde diversos gases podem ser usados, pois são provenientes do exterior do tanque e transportados a alta pressão, como  $N_2$ ,  $He$ ,  $Ne$  e  $Ar$ . O gás padrão indicado pelo fabricante é o  $N_2$ . Para retirar o gás de dentro do *stripper*, duas bombas turbo-moleculares *Pfeiffer* de 520  $l/s$  são montadas nas extremidades do tubo acelerador. O cilindro de gás tem um controlador de pressão ajustado para 160 psi. Medidores de vácuo são usados para controlar a pressão nas duas extremidades da linha do acelerador que é mantido a aproximadamente  $10^{-8}$  Torr.

Os tubos do acelerador tem 110 polegadas de comprimento, 2 polegadas de diâmetro e anéis são usados para distribuir a tensão de aceleração através das seções do tubo (figura A.2). O trocador de cargas consiste de um estrangulamento entre os dois tubos aceleradores, podendo ser considerado um alvo gasoso de comprimento de 470 mm, diâmetro interno e aberturas de 5 mm. Ele está conectado a uma válvula agulha controlada através de um bastão isolante, que se estende até a extremidade do acelerador do lado de fora do tanque. A função desta válvula é de admitir o gás

vindo do recipiente externo a alta pressão, a fim de evitar descargas no interior do tubo de plástico que conduz o gás.

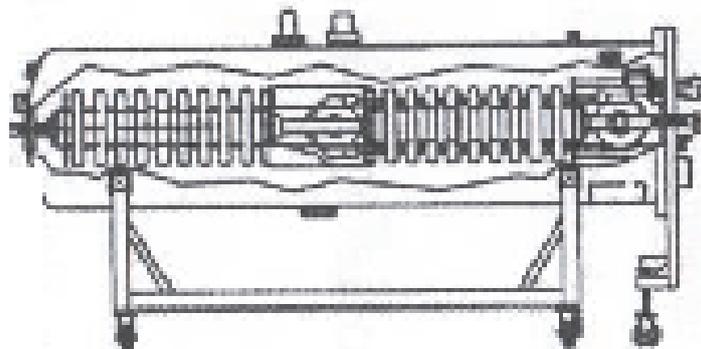


Figura A.2: Fotografia da vista do interior do acelerador *Tandem*, onde na região central encontra-se o *stripper*.

Em cada colisão com os átomos ou moléculas do *stripper*, o estado da carga dos íons atômicos ou moleculares pode mudar ou se manter o mesmo. No caso molecular, fragmentações são possíveis.

No segundo estágio de aceleração ou região de alta energia (*HE*), os íons podem continuar negativos, perder um elétron ficando neutro ou perder alguns de seus elétrons tornando-se positivos. Os íons negativos que não trocaram carga no terminal são desacelerados, emergindo com a mesma energia inicial,  $E_f = E_0$ . Os neutros percorrem este estágio com velocidade constante, deixando o acelerador com energia final de  $E_f = E_0 + eV_T$ . No caso dos positivos, o íon negativo  $X^-$  é acelerado no primeiro estágio ganhando energia  $eV_T$ . No centro do acelerador, o feixe passa pelo trocador de carga gasoso sendo ionizado, gerando então uma distribuição de possíveis feixes  $X^{q+}$  onde  $q = 0, 1, ..n$ . O valor de  $n$  depende da estrutura eletrônica do projétil, da pressão no *stripper* e da tensão no terminal. Em seguida, os íons  $X^{q+}$  são acelerados na segunda metade do tubo acelerador, adquirindo a energia

$$E_f = E_0 + (1 + q) eV_T.$$

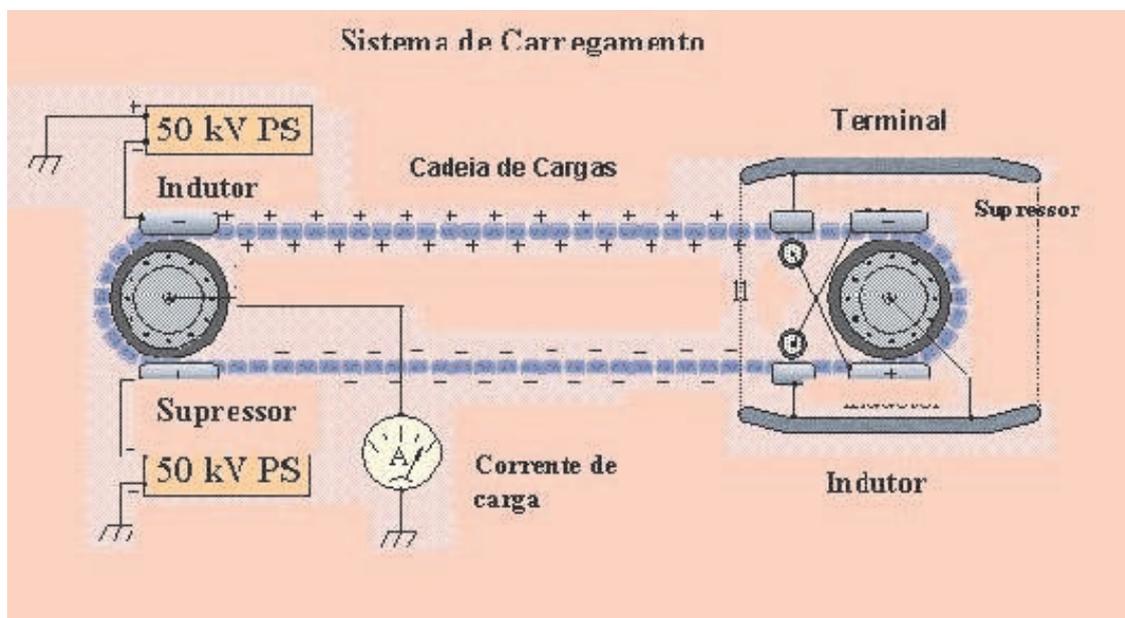


Figura A.3: Processo de produção de alta tensão. [230]

A geração de tensão no terminal acontece como ilustrado na figura A.3. Temos os seguintes elementos básicos: uma correia com cilindros metálicos (*pellets*) e duas polias movidas eletro-mecanicamente [233]. A primeira polia está aterrada pelo tanque, a segunda está no mesmo potencial do terminal. Analisando o processo em duas etapas, tem-se o gerador de cargas e o coletor de cargas. Na geração de carga, induzimos carga positiva nos cilindros, que estão isoladas por uma base de nylon, através de uma placa que está a uma tensão negativa da ordem de kV. Gera-se então, uma “corrente” de carga (eletromecânica)  $i_s$  de modo que os cilindros carregados ao chegarem na polia do coletor de carga transferem sua carga para a mesma e, conseqüentemente, para o terminal. Note que o terminal funciona como um capacitor e tem de estar dentro de um tanque preenchido por um gás isolante ( $SF_6$ ), como dito anteriormente, para evitar descargas. A capacitância do terminal é aproximadamente proporcional ao logaritmo da razão entre os diâmetros do cilindro

interno do terminal e o cilindro externo do tanque. O controle da estabilidade da alta tensão no terminal é feito por um sistema de realimentação, o qual incorpora o sinal de um voltímetro, situado próximo a alta tensão (voltímetro gerador) e a fonte responsável pela indução de carga na correia de *pellets*. A alta estabilidade inerente do sistema de carregamento do acelerador faz com que o trabalho de estabilização seja simples e direto. A voltagem do terminal é dada pela leitura do voltímetro gerador na parede do tanque.

Para evitar distorções do campo ao longo dos tubos aceleradores, usam-se várias unidades aceleradoras com resistências elétricas que seccionam o campo gerado pelo terminal ao longo dos tubos.

O feixe é selecionado por um imã de campo magnético vertical (deflexão no plano horizontal), que seleciona o projétil pelo produto massa $\times$ energia, dividido pelo quadrado da carga ( $\sqrt{mE/q^2}$ ). Na linha, outros elementos ópticos podem ser utilizados para focalização do feixe (focalizadores eletrostáticos ou magnéticos), assim como fendas para colimar e controlar a intensidade do feixe.

O feixe contendo apenas uma espécie iônica é então direcionado à região de estudo, com a utilização do imã analisador. Este magneto permite o direcionamento das partículas em três linhas: uma colinear com o acelerador e as outras duas formando um ângulo de 15 graus em relação ao eixo do acelerador. O novo imã, recentemente adquirido, permitirá a montagem de cinco linhas ( $\pm 30^\circ$ ,  $\pm 15^\circ$ , e  $0^\circ$ ), além de ter um produto  $mE/q^2$  maior que o atual.

O ângulo de saída do magneto impõe uma condição geométrica para o raio das trajetórias das partículas imersas no campo. Assim, para que um dado feixe seja direcionado corretamente, a relação entre a intensidade do campo  $\vec{B}$ , o raio geométrico  $R$  (57 cm), a carga  $q$ , a massa  $m$ , e energia  $E$  dos projéteis deve ser

$$B^2 = \frac{2mE}{q^2 R^2} \rightarrow \frac{mE}{q^2} = \frac{R^2 B^2}{2} \quad (\text{A.8})$$

A resolução para o produto  $mE/q^2$  do magneto é superior a do seletor de velocidades,

permitindo a separação, inclusive de isótopos leves, para energias da mesma ordem. Isso se deve a boa resolução e estabilidade da fonte de corrente do eletro-ímã.

# Bibliografia

- [1] C. Jönsson, *Z. Phys.* **161**, 454 (1961).
- [2] R. P. Crease, *Phys. World* **19**, September (2002).
- [3] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lecture on Physics 3*, Reading: Addison-Wesley (1963).
- [4] D. Bohm, *Quantum theory*, Eglewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall (1951).
- [5] A. Einstein, B. Podolsky e N. Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- [6] C. S. Wu e I. Shakhov, *Phys. Rev.* **77**, 136 (1950).
- [7] J. F. Clauser e A. Shimony, *Rep. Prog. Phys.* **41**, 1881 (1978).
- [8] A. Aspect, J. Dalibard e G. Roger, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1804 (1982).
- [9] A. Aspect, P. Grangier e G. Roger, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 91 (1982).
- [10] H. M. Crosswhite, *The Hydrogen Molecule Wavelength Tables of Gerhard Heinrich Giese*, Wiley-Interscience, New York (1972).
- [11] A. Lafosse, M. Lebeck, J. C. Brenot, P.M. Guyon, L. Spielberger, O. Jagutzki, J. C. Houver e D. Dowek, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 4683 (2003).
- [12] H.J. Wörner, S. Mollet, Ch. Jungen e F. Merkt, *Phys. Rev. A* **75**, 062511 (2007).

- 
- [13] E. Melero Garcia et al, J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys **39**, 205 (2006).
- [14] F. Martín, J. Fernández, T. Havermeier, L. Foucar, Th. Weber, K. Kreidi, M. Schöffler, L. Schmidt, T. Jahnke, O. Jagutzki, A. Czasch, E. P. Benis, T. Osipov, A. L. Landers, A. Belkacem, M. H. Prior, H. Schmidt-Böcking, C. L. Cocke e R. Dörner, Science **315**, 629 (2007).
- [15] M. Glass-Maujean, X. Liu e D. E. Shemansky, The Astrophysical Journal, **180**, 38 (2009).
- [16] J. S. Sims e S. A. Hagstrom, J. Chem. Phys. **124**, 094101 (2006).
- [17] J. Liu, E. J. Salumbides, U. Hollenstein, J. C. J. Koelemeij, K. S. E. Eikena, W. Ubachs e F. Merkt, J. Chem. Phys. **130**, 174306 (2009).
- [18] D. J. Kligler e C. K. Rhodes, Phys. Rev. Lett. **40**, 309 (1978).
- [19] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann e H. Schmoranzler, J. Chem. Phys. **128**, 094312 (2008).
- [20] S. Pilling, A. C. F. Santos, H. M. Boechat Roberty, M. M. Sant'anna, A. L. F. Barros, W. Wolff, N. V. de Castro Faria e G. G. de Souza, Braz. J. of Phys. **2** (2006).
- [21] F. Gobet, B. Farizon, M. Farizon, M. J. Gaillard, S. Louc, N. Gonçalves, M. Barbatti, H. Luna, Ginette Jalbert. N. V. de Castro Faria, M. C. Bacchus-Montabonel, J. P. Buchet, M. Carre e T. D. Mark, Phy. Rev. Letters **86**, 4263 (2001).
- [22] Ginette Jalbert, N. V. de Castro Faria e L. F. S. Coelho, Phys. Rev. A, **47**, 4768 (1993).
- [23] S. Chung e C. C. Lin, Phys. Rev. A **12**, 1340 (1975).

- [24] S. Czuchlewski, S. R. Ryan e W. H. Wing, *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 1026 (1976).
- [25] M. Leventhal, R. T. Robiscoe e K. R. Lea, *Phys. Rev.* **158**, 49 (1967).
- [26] Y. V. Vanne, A. Saenz, A. Dalgarno, R. C. Forrey, P. Froelich, and S. Jonsell, *Phys. Rev. A* **73**, 062706 (2006).
- [27] J. Baudon, R. Mathevet e J. Robert, *J. Phys. B* **32**, R173 (1999)
- [28] J. Baudon e J. Robert, *Interférométrie atomique*, ADCS, Paris (2004).
- [29] G. Möllenstedt e K. Dücker, *Z. Phys.* **145**, 377 (1956).
- [30] O. R. Frisch, H. von Alban Jr e J. Koch, *Phys. Rev.* **53**, 719 (1938) e H. Rauch, W. Treimer e U. Bonse, *Phys. Lett.*, **A47**, 369 (1974).
- [31] C. Miniatura, *Production et analyse d'un faisceau d'hydrogène atomique métastable, étude de la collision  $H(D)^*-H_2(D_2)(X^1\Sigma_g^+, v=0)$  aux énergies thermiques.*, these de doutorado, Université de Paris XIII (1990).
- [32] B. V. Lesegno, *Réalisation d'un interféromètre atomique Stern-Gerlach à partir d'un jet supersonique d'argon métastable polarisé et analysé par lasers*, these de doutorado, Université Paris XIII (2000).
- [33] B. G. Englert, J. Schwinger e M. O. Scully, *Found. Phys.* **18**, 1045 (1988).
- [34] J. Schwinger, M. O. Scully e B. G. Englert, *Z. Phys. D. Atoms, Molecules and Clusters* **10**, 135 (1988).
- [35] M. O. Scully, B. G. Englert e J. Schwinger, *Phys. Rev. A* **40**, 1775 (1989).
- [36] H. Cavendish, *Transaction of the Royal Society*, **88**, 469 (1766).
- [37] A. Avogadro, *J. Phys.* **73**, 58 (1811).

- [38] E. M. Reinhold, *Extreme ultraviolet laser spectroscopy of the hydrogen molecule: excited states with large internuclear separation*, tese de doutorado, Vrije Universiteit, (2000).
- [39] G. H. Dieke, *J. Mol. Spectry.* **2**, 494 (1958).
- [40] W. Kolos e L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **49**, 404 (1968).
- [41] G. Herzberg, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 1081 (1969).
- [42] H. M. James e A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1**, 825 (1933).
- [43] O. W. Richardson, *Molecular Hydrogen and Its Spectrum*, Yale University Press, New Haven, Conn. (1934).
- [44] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, McGraw-Hill (1990).
- [45] M. Born e J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- [46] M. Born e K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, New York (1954).
- [47] J. O. Hirschfelder e W. J. Meath, *Advan. Chem. Phys.* **12**, 3 (1967).
- [48] Stark, *Ann. d. Physik* **52**, 221 (1917).
- [49] Gehrke e Lau, *Preuss. Akad. Wiss. Berlin* **24**, 242 (1923).
- [50] Carst, *Ann. d. Physik* **75**, 665 (1924).
- [51] Richardson e Tanaka, *Proc. Roy. Soc.* **106**, 640 (1924).
- [52] Steubing, *Zeits. f. Physik* **32**, 159 (1925).
- [53] Blackett e Franck, *Zeits. f. Physik* **34**, 389 (1925).
- [54] J. G. Winans e E. C. G. Stueckelberg, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **4**, 867 (1928).

- [55] T. E. Sharp, *At. Data* **2**, 119 (1971).
- [56] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **33**, 1577 (1960).
- [57] W. Kolos e L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **50**, 3228 (1969).
- [58] J. M. Ajello, D. E. Schemansky e G. K. James, *Astrophys. J.* **371**, 422 (1991).
- [59] S. L. Guberman, *J. Chem. Phys.* **78**, 1404 (1983).
- [60] W. Kolos e L. Wolniewicz, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 473 (1963).
- [61] Ch. Jungen e O. Atabek, *J. Chem. Phys.* **66**, 5584 (1977).
- [62] K. Dressler e L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **85**, 2821 (1986).
- [63] L. Wolniewicz e K. Dressler, *J. Chem. Phys.* **88**, 3861 (1987).
- [64] L. Wolniewicz e K. Dressler, *J. Chem. Phys.* **96**, 6053 (1992).
- [65] A. de Lange, W. Hogervorst, W. Ubachs e L. Wolniewicz, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2988 (2001).
- [66] L. Wolniewicz e K. Dressler, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 416 (1977).
- [67] L. Wolniewicz e K. Dressler, *J. Mol. Spectrosc.* **77**, 286 (1979).
- [68] L. Wolniewicz e K. Dressler, *J. Mol. Spectrosc.* **86**, 534 (1981).
- [69] L. Wolniewicz e K. Dressler, AIP document No. PAPS JCPSA-100-444-46 (1993).
- [70] E. Reinhold, W. Hogervorst e W. Ubachs, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2543 (1997).
- [71] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **109**, 2254 (1998).
- [72] J. Wang, Y. Wang, S. Lv, J. M. Ugalde, *J. Chem. Phys.* **127**, 074307 (2007).

- 
- [73] M. Dabrowski, G. Herzberg, *Can. J. Phys.* **52**, 1110 (1974).
- [74] W. Kolos, *J. Mol. Spectrosc.* **62**, 429 (1976).
- [75] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann e H. Schmoranzler, *J. Chem. Phys.* **126**, 144303 (2007).
- [76] M. Glass-Maujean, S. Klumpp, L. Werner, A. Ehresmann, *J. Phys. B* **40**, F19 (2007).
- [77] P. Senn e K. Dressler, *J. Chem Phys.* **87**, 1205 (1987).
- [78] M. Telmini e Ch. Jungen, *Phys. Rev. A* **68**, 062704 (2003).
- [79] S. Bezzaouia, M. Telmini e Ch. Jungen, *Phys. Rev. A* **70**, 012713 (2004).
- [80] C. Bottcher, *J. Phys. B* **7**, L352 (1974).
- [81] L. A. Collins e B. I. Schneider, *Phys. Rev. A* **24**, 1264 (1981).
- [82] L. A. Collins e B. I. Schneider, *Phys. Rev. A* **27**, 101 (1983).
- [83] L. A. Collins, B. I. Schneider, D. L. Lynch e C. J. Noble, *Phys. Rev A* **52**, 1310 (1995).
- [84] A. U. Hazi, *J. Phys. B* **8**, L262 (1975).
- [85] A. U. Hazi, in *Electron-Atom and Electron-Molecule Collisions*, editado por J. Hinze (Plenum, New York), p. 103 (1983).
- [86] A. U. Hazi, C. Derkits e J. N. Bardsley, *Phys. Rev. A* **27**, 1751 (1983).
- [87] S. Hara e H. Sato, *J. Phys. B* **17**, 4301 (1984).
- [88] H. Sato e S. Hara, *J. Phys. B* **19**, 2611 (1986).
- [89] H. Takagi e H. Nakamura, *Phys. Rev. A* **27**, 691 (1983).

- 
- [90] J. Tennyson e C. J. Noble, *J. Phys. B* **18**, 155 (1985).
- [91] J. Tennyson, *At. Data Nuc. Data Tables* **64**, 253(1996).
- [92] I. Shimamura, C. J. Noble e P. G. Burke, *Phys. Rev A* **41**, 3545 (1990).
- [93] R. Browning e J. Fryar, *J. Phys. B* **6**, 364 (1973).
- [94] S. Strathdee e R. Browning, *J. Phys. B* **9**, L505 (1976).
- [95] S. Strathdee e R. Browning, *J. Phys. B* **12**, 1789 (1979).
- [96] M. Glass-Maujean, *J. Chem. Phys.* **85**, 4830 (1986).
- [97] Y. M. Chung, E. M. Lee, T. Masuoka e J. A. R. Samson, *J. Chem. Phys* **99**, 885 (1993).
- [98] C. J. Latimer, K. F. Dunn, F. P. O'Neill, M. A. MacDonald e N. Kouchi, *J. Chem. Phys.***102**, 722 (1995).
- [99] K. Ito, R. I. Hall e M. Ukai, *J. Chem. Phys.* **104**, 8449 (1996).
- [100] C. J. Latimer, J. Geddes, M. A. MacDonald, N. Kouchi e K. F. Dunn, *J. Phys. B* **29**, 6113 (1996).
- [101] L. J. Kieffer e G. H. Dunn, *Phys. Rev.* **158**, 61 (1967).
- [102] T. Odagiri, N. Uemura, K. Koyama, M. Ukai, N. Kouchi e Y. Hatano, *J. Phys. B* **29**, 1829 (1996).
- [103] N. Kouchi, M. Ukai e Y. Hatano, *J. Phys. B* **30**, 2319 (1997).
- [104] I. Sánchez e F. Martín, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1654 (1997).
- [105] I. Sánchez e F. Martín, *J. Chem. Phys.* **106**, 7720 (1997).
- [106] I. Sánchez e F. Martín, *J. Chem. Phys.* **110**, 6702 (1999).

- [107] J. Fernandez e F. Martín, J.Phys. B **34**, 4141 (2001).
- [108] H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y.) **19**, 287 (1962).
- [109] F. Martín, J. Phys. B **32**, R197 (1999).
- [110] T. Aoto, Y. Hikosaka, R. I. Hall, K. Ito, J. Fernandez e F. Martin, Chem. Phys. Lett. **389**, 145 (2004).
- [111] AIP document No. PAPS JCPSA-106-7720-25, Reference 44.
- [112] AIP document No. PAPS JCPSA6-110-007914, Reference 48.
- [113] H. D. Hagstrum e J. T. Tate, Phys. Rev. **59**, 354 (1941).
- [114] J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, 536 (1926).
- [115] E. U. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182 (1926).
- [116] E. U. Condon, Proc. Nat. Acad. Sci. **13**, 462 (1927).
- [117] E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858 (1928).
- [118] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3ª edição, MacGraw-Hill, London (1968).
- [119] U. Buck em *Atomic and Molecular Beam Methods*, página 449, editado por Giacinto Scoles, Oxford University Press (1988).
- [120] Wolfram Mathematica 7, <http://www.wolfram.com/>, © 2009 Wolfram Research, Inc.
- [121] F. A. Morse e R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. **37**, 2019 (1962).
- [122] R. K. B. Helbing, J. Chem. Phys. **48**, 472 (1968).
- [123] T. T. Warnock e R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. **49**, 1878 (1968).

- [124] G. L. Catchen, J. Husain and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **69**, 1737 (1978).
- [125] J. P. Giese, M. Schulz, J. K. Swenson, H. Schöne, M. Benhenni, S. L. Varghese, C. R. Vane, P. F. Dittner, S. M. Shafroth e S. Datz, *Phys. Rev. A* **42**, 1231 (1990).
- [126] J.H. Moore Jr. e J. P. Doering, *Phys. Rev. A* **177**, 218 (1969).
- [127] D. Dhuicq, J. C. Brenot e V. Sidis, *J. Phys. B* **18**, 1395 (1985).
- [128] D. Dhuicq e V. Sidis, *J. Phys. B* **19**, 199 (1986).
- [129] P. G. Fournier, J. Appell, F. C. Fehsenfeld e J. Durup, *J. Phys. B* **5**, L58 (1972).
- [130] V. Sidis in *Advances in Atomic and Molecular Physics* (D. Bates e B. Bederson, eds.), **26**, 161, Academic Press, New York (1989).
- [131] R. Clampitt e A. Newton, *J. Chem. Phys.* **50**, 1997 (1969).
- [132] R. Clampitt, *Phys. Lett.* **28**, 581 (1969).
- [133] J. W. Czarnik e C. E. Fairchild, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 807 (1971).
- [134] M. Misakian e J. C. Zorn, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 174 (1971).
- [135] M. Misakian e J. C. Zorn, *Phys. Rev. A* **6**, 2180 (1972).
- [136] B. L. Carnahan e E. C. Zipf, *Phys. Rev. A* **16**, 991 (1977).
- [137] S. R. Ryan, J. J. Spezeski, O. F. Kalman, W. E. Lamb, Jr., L. C. McIntyre, Jr., and W. H. Wing, *Phys. Rev. A* **19**, 2192 (1979).
- [138] J. J. Spezeski, O. F. Kalman e L. C. McIntyre, Jr., *Phys. Rev. A* **22**, 1906 (1980).

- [139] R. Campargue, *Etude, par simple et double extraction de jets supersoniques purs ou dopés, des effets intervenant dans la formation d'un faisceau moléculaire de haute intensité et d'énergie comprise entre 0 et 25 eV*; tese de doutorado, *Université de Paris* (1970).
- [140] R. Campargue, *J. Phys. Chem.* **88**, 4466 (1984).
- [141] V. Cavero-Manchado, *La collision réactive  $Li(3s) + H_2 \rightarrow LiH + H$ . Transfert de structure fine entre isotopes du lithium dans un jet unique*, tese de doutorado, *Université de Paris-Sud, Orsay* (1997).
- [142] H. Haken e H. C. Wolf, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pág. 135 (1995).
- [143] W. E. Lamb, Jr. e R. C. Retherford, *Phys. Rev.* **79**, 549 (1950).
- [144] H. A. Bethe e E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One and Two-Electron Atoms*, Springer, Berlin (1957).
- [145] *FAST ComTec Communication Technology GmbH*, D-82041 Oberhaching, Alemanha (<http://www.fastcomtec.com>).
- [146] P. J. Chantry e G. J. Schulz, *Phys. Rev.* **156**, 134 (1967).
- [147] J. S. Yoon, M. Y. Song, J. M. Han, S. H. Hwang, W. S. Chang, B. Lee e Y. Itikawa, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **37**, 913 (2008).
- [148] S. J. B. Corrigan, *J. Chem. Phys.* **43**, 4381 (1965).
- [149] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura e M. Yoshino, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 617 (1990).
- [150] Lee Mu-Tao, R. R. Lucchese e V. McKoy, *Phys. Rev. A* **26**, 3240 (1982).

- [151] J. M. Ajello, D. E. Shemansky, B. Franklin, J. Watkins, S. Srivastava, G. K. James, W. T. Simms, C. W. Hord, W. Pryor, W. McClintock, V. Argabright e D. Hall, *Appl. Opt.* **27**, 890 (1988).
- [152] M. Glass-Maujean, P. M. Guyon e J. Breton, *Phys. Rev.* **33**, 346 (1986).
- [153] D. A. Vroom e F. J. de Heer, *J. Chem. Phys.* **50**, 582 (1969).
- [154] R. Riahi, Ph. Teulet, Z. Ben Lakhdar, and A. Gleizes, *Eur. Phys. J. D* **40**, 223 (2006).
- [155] R. K. Janev, W. D. Langer, K. Evans, D. E. post, *Elementary Processes in Hydrogen Helium Plasmas*, Springer-Verlag, New York (1987).
- [156] R. F. Nascimento, L. E. Machado, C. E. Bielschowsky e Ginette Jalbert, *J. Phys. B* **41**, 225201 (2008).
- [157] M. Barbatti, N. V. de Castro Faria, L. P. G. Assis, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho e I. Borges Jr., *Phys. Rev. A* **59**, 1988 (1999).
- [158] G. H. Dunn, *Phys. Rev. Lett.* **8**, 62, (1962).
- [159] T. Namioka, *J. Chem. Phys.* **41**, 2142 (1964).
- [160] J. E. Mentall e E. P. Gentieu, *J. Chem. Phys.* **52**, 5641 (1970).
- [161] G. H. Dieke, *Phys. Rev.* **48**, 610 (1935).
- [162] F. J. Comes e U. Wenning, *Z. Naturforsch* **25a**, 237 (1970).
- [163] A. U. Hazi e K. Wiemers, *J. Chem. Phys.* **66**, 5296 (1977).
- [164] J. M. Ajello, S. M. Ahmed e R. Mutari, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3261 (1995).
- [165] J. M. Ajello, I. Kanik, S. M. Ahmed e J. T. Clarke, *J. Geophys. Res.* **100**, 26411 (1995).

- [166] S. Jonsell, A. Saenz, P. Froelich, R. C. Forrey, R. Côté e A. Dalgarno, Phys. Rev. A **65**, 042501 (2002).
- [167] J. L. Sanz-Vicario, H. Bachau e F. Martín, Phys. Rev. A **73**, 033410 (2006).
- [168] J. D. Bozek, J.E. Furst, T. J. Gay, H. Gould, A. L. D. Kilcoyne, J. R. Machacek, F. Martín, K. W. McLaughlin e J. L. Sanz-Vicario, J. Phys. B **39**, 4871 (2006).
- [169] M. Glass-Maujean e H. Schmoranzer, J. Phys. B **38**, 1093 (2005).
- [170] W. Kolos e L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **43**, 2429 (1965).
- [171] M. Barat e W. Lichten, Phys. Rev. A **6**, 211 (1972).
- [172] F. Borondo, F. Martín e M. Yáñez, J. Chem. Phys. **86**, 4982(1987).
- [173] A. Macías e A. Riera, Phys. Rep. **90**, 299 (1982).
- [174] E. Wigner e E. E. Witmer, Z. Physik **51**, 859 (1928).
- [175] H. Sakai, J. J. Larsen, C. P. Safvan, I. Wendt-Larsen, K. M. Hilligsoe, K. Hald e H. Stapelfeldt, *Advances in multi-photon processes and spectroscopy*, 14, 135 (2000).
- [176] H. Stapelfeldt e T. Seideman, Rev. of Mod. Phys. **75**, (2003).
- [177] P. J. Ho e R. Santra, Phys. Rev. A **78**, 053409 (2008).
- [178] D. S. Gemmel, J. Remillieux, J. C. Poizat, M. J. Gaillard, R. E. Hollar e Z. Vager, Phys. Rev. Lett. **34**, 1420 (1975).
- [179] N. Cue, N. V. de Castro Faria, M. J. Gaillard, J. C. Poizat, J. Remillieux, D. S. Gemmel e J. Plesser, Phys. Rev. Lett. **45**, 613 (1980).

- [180] N. V. de Castro Faria e F. L. Freire Jr., *Rev. Bras. Fis.* **12**, 738 (1982).
- [181] R. F. Nascimento, Ionização de moléculas lineares por impacto de íons nus. O método CDW-EIS-SVIM, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2008).
- [182] N. Stolterfoht, R. D. DuBois e R. D. Rivarola, *Electron emission in heavy ion-atom collision*, Berlin - Springer (1997).
- [183] Lokesh, C. Tribedi, P. Richard, L. Gulyás e M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **63**, 062724 (2001).
- [184] N. Bohr, *Phys. Rev.* **48**, 696 (1935).
- [185] E. S. Fry, X. Qu e M. O. Scully, *The Western Ontario Series in Philosophy of Science* **73**, 141 (2009).
- [186] T. Sauer, *Stud. Hist. Philos. Mod. Phys.* **38**, 879 (2007).
- [187] D. Bohm e Y. Aharonov, *Phys. Rev.* **15**, 1070 (1957).
- [188] J. S. Bell, *Physics* **1**, 195 (1964).
- [189] A. Shimony, *Search for a Naturalistic World View: Volume 2*, Cambridge University Press: New York (1993)
- [190] J. S. Bell, *Speakable and Unspeakable in Quantum Mechanics*, Cambridge university Press: Cambridge (1987).
- [191] Y. L. Sokolov, *Sov. Phys. JETP* **36**, 243 (1973).
- [192] O. Carnal e J. Mlynek, *Phys. Rev. Lett.* **66** 2689 (1991).
- [193] O. R. Frisch, H. von Alban Jr e J. Koch, *Phys. Rev.* **53**, 719 (1938).

- [194] H. Rauch, W. Treimer e U. Bonse, *Phys. Lett.* **A47**, 369 (1974).
- [195] A. R. Milosavljević, V. Bočvarski, J. Jureta, B. P. Marinković, J.-C. Karam, J. Grucker, F. Perales, G. Vassilev, J. Reinhardt, J. Robert e J. Baudon, *Meas. Sci. Technol.* **16**, 1997 (2005).
- [196] B. Viaris de Lesegno, J. C. Karam, M. Boustimi, F. Perales, C. Mainos, J. Reinhardt, J. Baudon, V. Bocvarski, D. Grancharova, F. Pereira Dos Santos, T. Durt, H. Haberland e J. Robert, *Eur. Phys. J. D* **23**, 25 (2003).
- [197] M. Boustimi, V. Bocvarski, B. Viaris de Lesegno, K. Brodsky, F. Perales, J. Baudon e J. Robert, *Phys. Rev. A* **61**, 033602 (2000).
- [198] K. Brodsky, F. Perales, J. B. Lawson-Daku, R. Mathevet, J. Baudon e J. Robert, *Int. J. Theor. Phys.* **38**, 259 (1999).
- [199] R. Mathevet, K. Brodsky, J. Baudon, R. Brouri, M. Boustimi, B. Viaris de Lesegno e J. Robert, *Phys. Rev. A* **58**, 4039 (1998).
- [200] S. N. Chormaic, Ch. Miniatura, O. Gorceix, B. Viaris de Lesegno, J. Robert, S. Feron, V. Lorent, J. Reinhardt, J. Baudon e K. Rubin, *Phys. Rev. Lett* **72**, 1 (1994).
- [201] J. Robert, Ch. Miniatura, S. N. Chormaic, J. Lawson-Daku, O. Gorceix, F. Perales e J. Baudon, *J. Phys. II France* **4**, 2061 (1994).
- [202] S. N. Chormaic, V. Wiedemann, Ch. Miniatura, J. Robert, S. L. Boiteux, V. Lorent, O. Gorceix, S. Feron, J. Reinhardt e J. Baudon, *J. Phys. B* **26**, 1271 (1993).
- [203] Ch. Miniatura, J. Robert, O. Gorceix, V. Lorent, S. Le Boiteux, J. Reinhardt e J. Baudon, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 261 (1992).

- [204] J. Robert, Ch. Miniatura, O. Gorceix, S. Le Boiteux, V. Lorent, J. Reinhardt e J. Baudon, *J. Phys. II France* **2**, 601 (1992).
- [205] Ch. Miniatura, F. Perales, G. Vassilev, J. Reinhardt, J. Robert e J. Baudon, *J. Phys. II France* **1**, 425 (1991).
- [206] E. T. Smith, A. Dhirani, D. A. Kokorowski, R. A. Rubinstein, T. D. Roberts, H. Yao e D. E. Pritchard, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1996 (1998).
- [207] J. Schwinger, *Phys. Rev.* **51**, 648 (1937).
- [208] D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev e V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapore (1988).
- [209] P. G. Kwiat, K. Mattle, H. Weinfurter e A. Zeilinger, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4337 (1995).
- [210] A. Messiah, *Mécanique Quantique*, Dunod, Paris (1962).
- [211] H. Bethe, *Ann. Phys. (Leipzig)* **5**, 325 (1930).
- [212] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu e F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann & Cie Editeurs Paris (1973).
- [213] D. C. Cartwright e A. Kuppermann, *Phys. Rev.* **163**, 86 (1967).
- [214] A. M. Machado, M. M. Fujimoto, A. M. A. Taveira, L. M. Brescansin e M. T. Lee, *Phys. Rev. A* **63**, 032707 (2001).
- [215] R. F. da Costa, F. J. da Paixão e M. A. P. Lima, *J. Phys. B* **38**, 4363 (2005).
- [216] J. Wrkich, D. Mathews, I. Kanik, S. Trajmar e M. A. Khakoo, *J. Phys. B* **35**, 4695 (2002).
- [217] J. Koperski e E. S. Fry, *J. Phys. B* **39**, S1125 (2006).

- [218] J. C. Acquadro, H. Luna, S. D. Magalhães, F. Zappa, Ginette Jalbert, E. Bessa Filho, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, Nucl. Instr. Methods B **171**, 373 (2000).
- [219] H. Luna, J. C. Acquadro, S. D. Magalhães, Maria Helena P. Martins, Wilma M. S. Santos, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **63**, 022705 (2001).
- [220] H. Luna, F. Zappa, Maria Helena P. Martins, S. D. Magalhães, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **63**, 052716 (2001).
- [221] F. Zappa, S. D. Magalhães, J. C. Acquadro, Tânia Cabral, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **64**, 052701 (2001).
- [222] F. Zappa, Ana Barros, L. F. S. Coelho, Ginette Jalbert, S. D. Magalhães e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **70**, 034701 (2004).
- [223] F. Zappa, L. F. S. Coelho, Ginette Jalbert, A. B. Rocha, S. D. Magalhães e N. V. de Castro Faria, Brazilian J. of Phys. **34**, 825 (2004).
- [224] F. Zappa, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho, A. B. Rocha, S. D. Magalhães e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **68**, 062702 (2004).
- [225] Ana Barros, S. Martinez, F. Zappa, S. Suarez, G. Bernardi, Ginette Jalbert, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **72**, 032708 (2005).
- [226] Ginette Jalbert, Livia Silva, Wania Wolff, S.D. Magalhães, Aline Medina, M. M. Sant'Anna e N. V. de Castro Faria, Phys. Rev. A **74**, 042703 (2006).
- [227] Ginette Jalbert, Aline Medina, S. D. Magalhães, W. Wolff, A. L. F. de Barros, P. Carrilho, A. B. Rocha e N. V. de Castro Faria, J. Phys. Conf. Series **88**, 012024 (2007).

- 
- [228] Ginette Jalbert, W. Wolff, S. D. Magalhães e N. V. de Castro Faria, *Phys. Rev. A* **77**, 012722 (2008).
- [229] M. M. Sant'Anna, F. Zappa, Ginette Jalbert, A. C. F. Santos, B. F. Magnani, L. F. S. Coelho e N. V. de Castro Faria, *Plasma Phys. Control. Fusion* **51**, 045007 (2009).
- [230] *National Electrostatics Corp.*, <http://www.pelletron.com/>.
- [231] J. R. Hiskes, A. Karo e M. Gardner, *J. Appl. Phys.* **47**, 3888 (1976).
- [232] Patrick Richard, *Atomic Physics Accelerators*, Vol.17, Academic Press, NY (1980).
- [233] J. A. Ferry, J. J. Kolouko, S. H. Phillips e S.J. Lundstrum, *Nucl. Instr. and Meth. B* **64**, 309 (1992).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)