

UCH-FC
MDS-F
D 687
C. L

CAPTURA ELECTRONICA EN COLISIONES ATOMO-ION

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial
de los requisitos para
optar al grado de
Magister en Ciencias Físicas

Por

ROBERTO SIMON LUIS DONOSO CONCHA

1993

Director de Tesis: Dr. Patricio Fuentealba R.



ACTA DE EXAMEN DE GRADO

Hemos tomado el Examen de Grado que prescribe el Decreto No. 007140 del 25 de Septiembre de 1978 y sobre la base de una evaluación global del trabajo de tesis, del plan de estudios y el examen mencionado, estimamos que el señor:

ROBERTO SIMON DONOSO CONCHA

posee los requerimientos necesarios para que se le otorgue el Grado de Magister en Ciencias Físicas con la Calificación:

Aprobado con distinción

L A C O M I S I O N

Señor Profesor
Dr. Herbert Massmann, Representante Decano
Facultad de Ciencias



Señor Profesor
Dr. Patricio Fuentealba



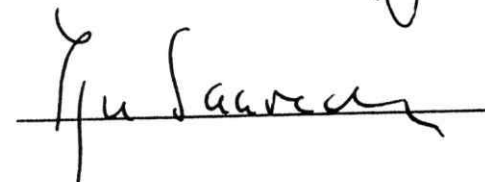
Señor Profesor
Dr. Herbert Massmann



Señor Profesor
Dr. Raúl Muñoz



Señor Profesor
Dr. Igor Saavedra



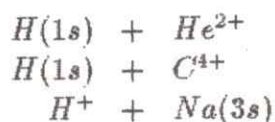
SANTIAGO, 30 de Junio de 1993



RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un método teórico para el estudio de los procesos de captura electrónica simple en el scattering Atomo-Ión. Para ello, la dinámica de la colisión se trató dentro de la aproximación semiclásica eikonal, en el modelo de los estados estacionarios perturbados PSS. Los núcleos electrónicos internos de los átomos e iones que participan en la colisión se representaron mediante la técnica de potenciales efectivos. Las expansiones de las funciones de onda se realizaron en base G.L.F., lo que permite evaluar en forma exacta distintas etapas de los cálculos. La ventaja que ofrece nuestro método frente a otros ya existentes es la inclusión de los efectos de polarización electrónica en la determinación de las funciones de onda y autoenergías de los canales de scattering.

El método se aplicó al estudio de los procesos:



En las reacciones anteriores se investigaron diferentes aspectos de la dinámica de la colisión, tales como los mecanismos de captura, importancia de los acoplamientos angulares, efecto de la interacción dipolar, secciones eficaces, etc. Los resultados obtenidos fueron comparados con la información teórica y experimental disponible. La concordancia entre los trabajos fué excelente, garantizando completamente la calidad de nuestro método.



AGRADECIMIENTOS

Al finalizar este trabajo deseo agradecer a todas las personas que de un modo u otro lo hicieron posible. En particular a mi Tutor, Sr. Patricio Fuentealba, por su valiosa dirección en la realización del mismo. También, y muy especialmente, a Orfa Reyes, por su permanente apoyo profesional y por la amistad brindada. A Cecilia Rodríguez, que hizo los dibujos que acompañan el texto. Finalmente, quiero extender mi agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Física por las gratas condiciones laborales ofrecidas durante mi permanencia en la Escuela de Postgrado.

A mi madre, por sus largos años de esfuerzo.

A Marian, por conocer la luz.

INDICE

Introducción	i
CAPITULO I. Teoría de Transiciones No-adiabáticas en Colisiones Atómicas	1
1.1. Conceptos Básicos	1
1.2. Tratamiento Teórico de Colisiones Atómicas	3
1.2.1. El Hamiltoniano Molecular	3
1.2.2. Separación del movimiento del centro de masa	5
1.2.3. La aproximación semiclásica eikonal	7
1.2.4. Condiciones de contorno de la ecuación eikonal	9
1.2.5. Invarianza Galileana de la solución exacta de la ecuación eikonal	10
1.3. El Método Molecular usual	13
1.3.1. Funciones base	13
1.3.1.1. Base atómica	13
1.3.1.2. Base molecular	14
1.3.2. Acoplamientos no-adiabáticos	16
1.3.3. Resolución de la ecuación eikonal	17
1.3.4. Limitaciones del método	21
1.3.5. Factores de translación	23
CAPITULO II Método de Cálculo Desarrollado para Colisiones Atomo-Ion	31
2.1. Descripción de Sistemas Atómicos	31
2.1.1. Fundamentos del método de Pseudopotenciales	31
2.1.2. Pseudopotencial y potencial de polarización	33
2.1.3. Potencial modelo de Klapisch	34
2.1.4. Cálculo de funciones propias y autoenergías	37
2.1.5. Bases multicéntricas de funciones Gaussianas	38

2.2. Tratamiento Molecular de Colisiones	40
2.2.1. Expresión de los acoplamientos dinámicos	40
2.2.1.1. Acoplamientos angulares	41
2.2.1.2. Acoplamientos radiales	43
2.2.2. Integración de las ecuaciones de scattering	45
2.3. Aplicación a los Sistemas Estudiados	48
2.3.1. Sistema $H He^{2+}$	48
2.3.2. Sistema $H C^{4+}$	53
2.3.3. Sistema $Na H^+$	55
CAPITULO III Estudio de las Colisiones HHe^{2+} , HC^{4+} y NaH^+	65
3.1. Colisión HHe^{2+}	65
3.2. Colisión HC^{4+}	77
3.3. Colisión NaH^+	39
CAPITULO IV Conclusiones y Perspectivas	101
APENDICE A. Descripción de la secuencia de cálculo	102
REFERENCIAS	103

INTRODUCCION

En las últimas décadas, el estudio de colisiones con transferencia de carga entre átomos neutros e iones simple y múltiplemente cargados, ha captado paulatinamente el interés de los físicos, llegando a constituir un tópico central de investigación en Física de Colisiones Atómicas. La importancia del tema radica en su vasto campo de aplicaciones. En plasmas interestelares que presentan condiciones tipo nebulares, tales como regiones *H - II* y nebulosas planetarias, las colisiones con transferencia de carga pueden llegar a ser un mecanismo efectivo de recombinación [1-2].

Estudios recientes han mostrado que las reacciones del tipo:



con:

A^{+q} : ión multicargado (carga positiva $+q$)

B : átomo de hidrógeno o helio neutro

desempeñan, en tales plasmas, un rol extraordinariamente efectivo, tanto para la conversión de átomos neutros a iones simplemente cargados, como en la reducción de la carga iónica de partículas múltiplemente cargadas [1-2].

La presencia de iones multicargados en el interior de un plasma puede influir fuertemente en las propiedades del mismo. Su importancia radica en las enormes secciones eficaces asociadas a los procesos en que participan. Para energías de colisión comprendidas en el rango molecular, esto es, del orden de los keV/uma, la transferencia de carga constituye el proceso inelástico dominante que toma lugar en las colisiones átomo- ión. Puesto que esta situación se presenta a menudo en diversos tipos de plasmas, los procesos de captura electrónica resultan fundamentales, tanto para la evolución, como la determinación del equilibrio de los mismos [3-6].

El intercambio de carga en colisiones átomo-ión se caracteriza por la población selectiva de un reducido número de estados excitados del ión incidente. La desexcitación de dichos estados produce emisión de radiaciones U.V. y X que, al escapar de un plasma, contribuyen a los procesos de pérdida de energía del sistema [3-6]. Paralelamente, dichas radiaciones son utilizadas como un poderoso instrumento de diagnóstico espectroscópico en plasmas de alta temperatura [7-9]; la intensidad y corrimiento Doppler de la radiación emitida están estrechamente relacionadas con la densidad de partículas y temperatura del plasma, respectivamente.

En aplicaciones tecnológicas de vanguardia, el tema presenta especial importancia en la tecnología de reactores de fusión termonuclear del tipo Tokamak. Estos están constituidos, básicamente, por un plasma de deuterio y tritio, confinado por la acción de campos magnéticos. La presencia de impurezas multicargadas en el interior del plasma origina un incremento en las pérdidas de energía por radiación [3-4] y escape de partículas [10-11], además de la creación de inestabilidades locales [6]. Tales efectos pueden modificar fuertemente las condiciones necesarias para las reacciones de fusión nuclear [12-13]. El conocimiento de las secciones eficaces de los procesos de colisión que ocurren en el interior del plasma resulta, por lo tanto, fundamental para el balance energético, de manera que las pérdidas debidas a dichos procesos sean ampliamente compensadas por la energía generada en las reacciones de fusión.

Otro aspecto importante concerniente a los programas de fusión termonuclear controlada que involucra la participación de iones multicargados, se encuentra en los métodos de calentamiento utilizados en plasmas de fusión. Estos consisten, generalmente, en la inyección de haces neutros, como deuterio y litio que, por colisiones, transfieren energía al sistema. Los procesos de captura electrónica e ionización que toman lugar en la periferia del plasma obstruyen el traspaso de energía a las regiones centrales, donde se producen las reacciones de fusión, afectando severamente el rendimiento del método [14].

Debido a la importancia que revisten los procesos de scattering de iones multicargados en los estudios de fusión nuclear, en los últimos años se ha logrado un crecimiento notable en el desarrollo de las técnicas experimentales específicas para la investigación de dichos procesos. Los principales avances alcanzados se deben, en gran medida, al desarrollo de nuevas fuentes de iones multicargados y a los métodos de medición empleados en la actualidad.

Si bien la tecnología de los aceleradores de iones pesados fué desarrollada hace varias décadas, el empleo de los mismos para la investigación experimental en el área de colisiones atómicas se limitó, hasta hace algunos años, a la región de energías comprendida entre los cientos de keV y los MeV/uma. Las nuevas fuentes ECRIS (Electron Cyclotron Resonance Ion Source), EBIS (Electron Beam Ion Source) y RIS (Recoil Ion Source), permiten generar haces de iones de alta calidad en el rango comprendido entre algunos eV y varios keV/uma. La calidad de estos haces queda determinada por la comparación de las mediciones de la emitancia (región del espacio de fase ocupada por las partículas del haz) y la brillancia (magnitud proporcional a la densidad de iones en el espacio de fase) [15].

El uso de fuentes de iones multicargados en el estudio de los procesos de intercambio de carga requiere considerar diferentes aspectos, tales como la distribución de estados cargados (DEC), la intensidad de las corrientes iónicas (ICI), la dispersión de energía de los iones, y algunos otros aspectos tecnológicos generales relacionados con la operación y el mantenimiento de las fuentes de iones [15]. En consecuencia, dependiendo de las aplicaciones y del estado de carga iónica (q) requerido en un experimento en particular, unas fuentes pueden resultar mas apropiadas que otras. Así, las fuentes ECRIS, basadas en la excitación resonante del modo de oscilación ciclotrónico de los electrones de un plasma, permiten generar corrientes iónicas relativamente altas ($\sim \mu\text{A}$) para valores bajos de q (ej., C^{6+} , O^{8+} , Ne^{8+} , Kr^{16+} , etc.). Por otro lado, las fuentes EBIS posibilitan la obtención de estados iónicos altamente cargados mediante el confinamiento de iones en el interior de un haz intenso de electrones rápidos (para energías electrónicas en el intervalo 5-50 keV, la intensidad de estos haces varía, típicamente, entre 10^3 y 10^4 A/cm²). Los altos valores de q generados con estas fuentes dependen del tiempo de confinamiento de los iones, ya que se consiguen a través de secuencias de ionizaciones simples por impacto electrónico. Dado que la fuga de iones aumenta con el tiempo de confinamiento, la ICI de las fuentes EBIS es inferior a la de las ECRIS para valores no muy altos de q . Por otra parte, para realizar estudios en los rangos de energías inferiores a unos cuantos eV/uma, el uso de fuentes RIS resulta especialmente adecuado. En este tipo de fuentes, los iones se generan a partir de átomos neutros bombardeados con iones multicargados rápidos (típicamente, MeV/uma); la desocupación de orbitales de las capas electrónicas internas de los átomos bombardeados conlleva la producción de múltiples procesos de autoionización auger. En consecuencia, la DEC de las fuentes RIS se caracteriza por decrecer monótonamente desde $q=1$ a valores más altos [15]. Además de las fuentes mencionadas, cabe señalar las aplicaciones realizadas con láser, tanto para la obtención de iones altamente cargados, como en la preparación de blancos

atómicos en estados excitados bien definidos [16].

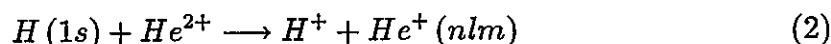
Si bien la implementación de nuevas fuentes de iones ha desempeñado un papel fundamental en los avances experimentales, el desarrollo de las técnicas modernas de detección ha permitido obtener información cada vez más detallada sobre los mecanismos que rigen los procesos colisionales. De las distintas técnicas utilizadas, la espectroscopía por emisión de fotones es la que presenta mayor precisión permitiendo, incluso, medir la población electrónica de los subniveles de captura angulares y magnéticos [17-18]. En este tipo de espectroscopía, las secciones eficaces de transferencia de carga a los subniveles angulares se determinan en forma directa a partir de las intensidades de las radiaciones emitidas en la desexcitación de los iones; las secciones de captura a los subniveles magnéticos se miden en forma indirecta, a través del estudio de la polarización de dichas radiaciones [19]. Si bien la espectroscopía por emisión de fotones permite alcanzar una alta resolución experimental, no resulta apropiada para el estudio de los procesos donde la transferencia de carga se realiza al nivel fundamental de los iones. En este caso, es necesario recurrir a otros métodos como, por ejemplo, el de espectroscopía por energía translacional (medición de la variación de la energía cinética de los proyectiles) [15].

Además de su interés práctico, el tema ha motivado numerosos estudios teóricos. De estos, gran parte han sido realizados en colisiones entre átomos e iones con un electrón de valencia y dos núcleos iónicos de capa cerrada, lo que permite la aplicación de diferentes métodos para la obtención de energías y funciones de onda de gran calidad. La sensibilidad de las secciones eficaces a la calidad de las funciones de onda calculadas con distintos modelos puede ser investigada comparando los resultados obtenidos con los de otros autores y la información experimental disponible.

El objetivo del presente trabajo es el desarrollo de un método teórico para el estudio de colisiones átomo-ión en el rango de energías moleculares, con la participación de un electrón activo. El método está basado en el modelo general de estados estacionarios perturbados (P.S.S.). El cálculo de las funciones de onda y autoenergías se llevó a cabo utilizando el modelo de pseudopotencial desarrollado por Fuentealba et al. [20-24]. La expansión de las funciones de onda se realizó usando bases de funciones gaussianas del tipo G.L.F. (Gaussian Lobe Function). El empleo de estas bases permite, entre otras, evaluar en forma exacta los elementos de matriz de los potenciales de interacción del hamiltoniano modelo, así como los de los operadores de acoplamiento radiales y angulares.

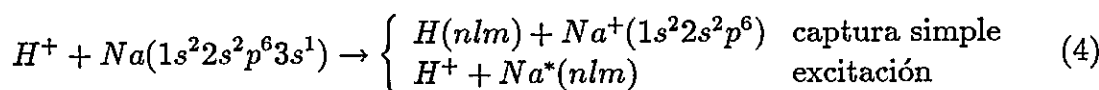
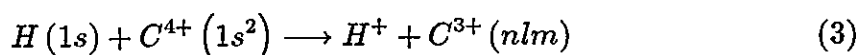
La ventaja que presenta nuestro método frente a otros ya existentes, es la inclusión de los efectos de polarización electrónica en el cálculo de secciones eficaces parciales y totales de transferencia de carga y excitación.

La calidad del método se evaluó en el estudio de la colisión:



donde n , l y m corresponden a los números cuánticos principal, angular y magnético, respectivamente, de los canales de salida del electrón transferido. La elección del proceso (2) se debe a la abundante información experimental y teórica existente en la literatura ([25-26] y referencias ahí contenidas) para la sección eficaz total y para las secciones parciales de captura a los niveles angulares 2s y 2p del ión He^+ (estas últimas presentan una gran sensibilidad al método de cálculo utilizado).

El método se aplicó a los siguientes procesos:



En la descripción de la dinámica colisional se introdujo el efecto de los acoplamientos angulares entre estados de simetría Σ y Π . Estos han sido considerados por otros autores, pero sus efectos entre los mecanismos primarios de captura no han quedado completamente establecidos. El aporte de nueva información teórica constituye, por lo tanto, un valioso material de comparación para determinar la importancia de los mismos.

Para la colisión de protones contra átomos de sodio en el nivel fundamental (reacción (4)), se investigó el efecto de la polarización del núcleo iónico Na^+ en la población de los estados electrónicos finales. Esto se llevó a cabo introduciendo en forma explícita los términos de interacción dipolar en el pseudopotencial empleado. Se realizó, además, un estudio comparativo entre el método de pseudopotenciales y el de potenciales modelos, para los cálculos de energías moleculares, acoplamientos dinámicos (radiales y angulares) y secciones eficaces de transferencia de carga y excitación.

El contenido de este trabajo ha sido dividido en cuatro capítulos. En el primero se desarrolla la teoría general para el tratamiento de colisiones átomo-ión en la región de energías moleculares. Se enfatizan aquellos aspectos concernientes a los procesos de captura electrónica.

En el capítulo II se presenta el método desarrollado en esta tesis para el cálculo de secciones eficaces de transferencia de carga y excitación. Se incluye la descripción de las bases y modelos de pseudopotencial utilizados. Se presentan, también, algunos resultados previos sobre las características atómicas y moleculares de los sistemas estudiados.

Los resultados obtenidos en los cálculos colisionales son comparados en el capítulo III, con otros modelos teóricos y la información experimental disponible.

En el capítulo final se presentan las conclusiones más relevantes de esta tesis y se discuten posibles extensiones de la misma.

A menos que se indique explícitamente, las unidades utilizadas serán atómicas ($m_e = \hbar = e^2 = 1$).

CAPITULO I

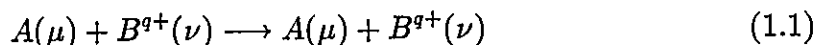
Teoría de Transiciones no-adiabáticas en Colisiones Atómicas

1.1. Conceptos Básicos.

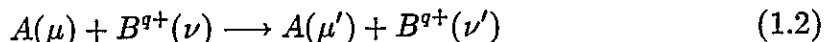
Las colisiones entre dos partículas reactantes (átomos o moléculas) pueden proceder de diferentes maneras, dependiendo de la energía translacional relativa y del tipo de interacción involucrada. En el caso de colisiones entre átomos e iones se presentarán, en general, los siguientes tipos de procesos [28]:

a.1. Scattering elástico: En este proceso el único cambio que experimentan las partículas como resultado de la colisión, es una variación en la dirección del movimiento relativo, permaneciendo invariante el estado interno del sistema.

Si A, B representan las partículas en colisión y μ , ν denotan el conjunto de números cuánticos que caracterizan el estado de cada una de ellas, respectivamente, los procesos elásticos corresponden a las reacciones del tipo:

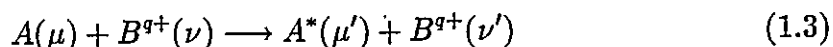


b.1. Scattering inelástico: Si como resultado de la colisión, al menos una de las partículas cambia de estado, el proceso se denomina inelástico. En consecuencia, son reacciones de la forma:

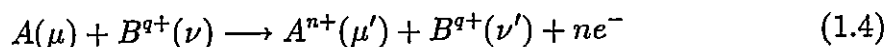


Entre los procesos inelásticos cabe distinguir los siguientes:

b.1.1 Excitación: Corresponde al caso en que uno o más electrones de los átomos o iones que participan en la colisión experimentan transiciones a niveles superiores de energía. Se representan por la reacción:

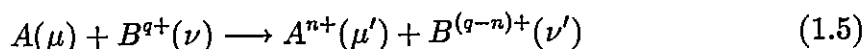


b.1.2. Ionización: Constituye un caso particular de excitación, donde las transiciones se realizan a niveles del continuo. Estos procesos se representan por las reacciones:



c.1. Transferencia de carga: Tiene lugar cuando la colisión induce la transferencia de uno o varios electrones del blanco atómico al ión incidente. En general, la transferencia de carga se realiza a niveles excitados del ión, lo que da lugar, en caso de captura múltiple, a diversos procesos secundarios [29].

La captura electrónica o transferencia de carga corresponde, por lo tanto, a procesos del tipo:



En los procesos descritos anteriormente, sólo los electrones de las capas externas de los átomos o iones que participan en la colisión, varían su estado en el transcurso de la misma. Estos reciben, por lo tanto, el nombre de "electrones activos"; los restantes, que sólo juegan un rol pasivo, son llamados "espectadores" (electrones internos) [19].

En general, dada una energía de colisión, cualquiera de los procesos anteriores puede tomar lugar. Sin embargo, dependiendo de la velocidad nuclear relativa, unos son más probables que otros. Una medida de la probabilidad de ocurrencia de una reacción en particular está dada por la sección eficaz correspondiente. Para los procesos de colisión entre átomos e iones, conviene distinguir los siguientes rangos de energía [26]:

a.2. Región molecular o de bajas energías: Comprende energías menores o del orden de 1 keV/uma. Clásicamente, esta región corresponde a aquella en la cual la velocidad relativa de los núcleos es inferior a la velocidad orbital de los electrones activos. En este rango de energías, el proceso dominante es la transferencia de carga.

b.2. Región de energías intermedias: Corresponde al intervalo de energías comprendido entre 1 keV/uma y 100 keV/uma. En esta región la velocidad internuclear es comparable a la velocidad orbital de los electrones activos. Los

procesos dominantes son transferencia de carga y excitación.

c.2. Región de altas energías: Corresponde a energías de colisión superiores a 100 keV/uma. En esta región la velocidad internuclear es mayor que la velocidad orbital de los electrones activos. Los procesos dominantes son excitaciones e ionizaciones.

Para energías de colisión comprendidas en la región molecular, la velocidad de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos, lo que permite tratar estos últimos como centros de fuerza prácticamente fijos, de manera que la nube electrónica reorganiza su estado instantáneamente a cada configuración nuclear (aproximación adiabática) [28]. El método teórico utilizado para tratar los procesos de colisión a bajas energías consiste, por lo tanto, en la expansión de la función de onda del sistema como combinación lineal de funciones de onda moleculares [30]. Para la región de altas energías los tratamientos son más bien de tipo atómico, basados en expansiones en series de Born [31]. En la región de energías intermedias, donde no existe un método teórico específico, se utiliza, preferentemente, el método molecular [32].

1.2. Tratamiento Teórico de Colisiones Atómicas

En las secciones siguientes se desarrolla el formalismo semiclásico del parámetro de impacto, utilizado para la descripción de los procesos de scattering que toman lugar en los rangos de energías intermedias y bajas. Se deduce la ecuación eikonal y se estudian algunas propiedades de sus soluciones.

1.2.1. El Hamiltoniano molecular

El punto de partida para el tratamiento de los procesos elementales dentro del formalismo de la mecánica cuántica es el planteamiento del operador Hamiltoniano. Si se considera un sistema formado por dos núcleos A y B, de masas M_A y M_B , y cargas Z_A y Z_B , respectivamente, y N electrones, la expresión del Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (1.6)$$

donde \hat{T} y \hat{V} corresponden a los operadores energía cinética y potencial, respectivamente, del sistema.

Suponiendo una referencia inercial fija arbitraria (sistema laboratorio), donde las posiciones de los núcleos están determinadas por los vectores \vec{R}_A y \vec{R}_B , las de los electrones por los vectores \vec{X}_i , $i = 1, 2, \dots, N$, y denotando por \vec{R} y \vec{X} los conjuntos de coordenadas nucleares y electrónicas, respectivamente, el operador \hat{T} se puede escribir como:

$$\hat{T}(\vec{R}, \vec{X}) = \hat{T}_N(\vec{R}) + \hat{T}_{el}(\vec{X}) \quad (1.7)$$

con:

$$\hat{T}_N(\vec{R}) = -\frac{1}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 - \frac{1}{2M_B} \nabla_{\vec{R}_B}^2 \quad (\text{energía cinética nuclear}) \quad (1.8)$$

y

$$\hat{T}_{el}(\vec{X}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{X}_i}^2 \quad (\text{energía cinética electrónica}). \quad (1.9)$$

Si no se consideran acoplamientos spin-órbita ni otras correcciones relativistas, la expresión para el operador \hat{V} es:

$$\hat{V}(\vec{R}, \vec{X}) = \hat{V}_{N-N}(\vec{R}) + \hat{V}_{N-e}(\vec{R}, \vec{X}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{X}), \quad (1.10)$$

donde:

$$\hat{V}_{N-N}(\vec{R}) = \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (\text{interacción núcleo-núcleo}), \quad (1.11)$$

$$\hat{V}_{N-e}(\vec{R}, \vec{X}) = -\sum_{i=1}^N \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{Z_B}{r_{iB}} \right) \quad (\text{interacción núcleo-electrón}), \quad (1.12)$$

y

$$\hat{V}_{e-e}(\vec{X}) = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{interacción electrón-electrón}), \quad (1.13)$$

con $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ (distancia internuclear), $r_{iA,B} = |\vec{X}_i - \vec{R}_{A,B}|$ y $r_{ij} = |\vec{X}_i - \vec{X}_j|$.

La función de onda que describe el estado del sistema queda determinada por la ecuación:

$$i\partial_t \Psi_{tot}(\vec{R}, \vec{X}, t) = \hat{H}_{tot}(\vec{R}, \vec{X}) \Psi_{tot}(\vec{R}, \vec{X}, t), \quad (1.14)$$

sujeta a condiciones de borde apropiadas [30].

La resolución de la ec.(1.14) constituye un problema extremadamente complejo. Sin embargo, como se verá a continuación, el hecho que la masa de un núcleo sea varios miles de veces mayor que la del electrón, permite hacer algunas simplificaciones.

1.2.2. Separación del movimiento del centro de masa

Puesto que los procesos que toman lugar en las colisiones átomo-ión no dependen de la energía translacional total del sistema, si no que de la energía de impacto relativa, la primera etapa para la resolución de ec. (1.14) es la separación del movimiento del centro de masa del de los constituyentes del sistema.

Definiendo:

$$M = M_A + M_B \quad (\text{masa nuclear}) \quad (1.15)$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (\text{masa nuclear reducida}) \quad (1.16)$$

$$\vec{R}_C = \frac{M_A \vec{R}_A + M_B \vec{R}_B}{M_A + M_B} \quad (\text{centro de masa nuclear}) \quad (1.17)$$

$$\vec{R} = \vec{R}_B - \vec{R}_A \quad (\text{vector internuclear}), \quad (1.18)$$

la transformación de coordenadas al centro de masa nuclear afecta solo el término de energía cinética:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{R}_C}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \nabla_{\vec{R}_C} \quad (1.19)$$

donde $\vec{r}_i = \vec{X}_i - \vec{R}_C$.

Si consideramos los valores esperados:

$$T_{CM} = \left\langle -\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{R}_C}^2 \right\rangle \quad (1.20)$$

$$T_{eC} = \left\langle -\frac{1}{M} \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i} \cdot \nabla_{\vec{R}_C} \right\rangle, \quad (1.21)$$

del principio de correspondencia se obtiene:

$$\frac{T_{CM}}{T_{eC}} \sim M \frac{V_C}{V_e}, \quad (1.22)$$

siendo V_e y V_C la rapidez media de los electrones y del centro de masa, respectivamente. Tomando como valor característico para la región molecular:

$$V_C = 0.1 V_e \quad (1.23)$$

y

$$M \sim 10^5 m_e \quad (1.24)$$

se sigue que:

$$T_{CM} \sim 10^4 T_{eC}. \quad (1.25)$$

Luego, es posible despreciar el último término de la ec(1.19), lo que conduce a la siguiente expresión para el hamiltoniano molecular:

$$\hat{H}_{tot} = -\frac{1}{2M} \nabla_{\vec{R}_C}^2 + \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.26)$$

con

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}). \quad (1.27)$$

\hat{H}_{el} es el Hamiltoniano electrónico de Born-Oppenheimer [28]:

$$\hat{H}_{el}(\vec{r}, \vec{R}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_i \left(\frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{Z_B}{r_{iB}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R}, \quad (1.28)$$

donde \vec{r} denota el conjunto de coordenadas electrónicas.

Expresando la función de onda total del sistema como

$$\Psi_{tot}(\vec{R}, \vec{X}, t) = \Phi(\vec{r}, \vec{R}) e^{i(\vec{K}_C \cdot \vec{R}_C - E_C t)}, \quad (1.29)$$

con

$$E_C = \frac{K_C^2}{2M}, \quad (1.30)$$

al reemplazar la ec.(1.29) en (1.26), se obtiene:

$$i\partial_t \Phi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) \Phi(\vec{r}, \vec{R}, t). \quad (1.31)$$

Si se toma Φ de la forma

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}, t) = \Xi(\vec{r}, \vec{R})e^{-iEt}, \quad (1.32)$$

el problema se reduce al cálculo de las soluciones estacionarias de la ec.(1.31)

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R})\Xi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Xi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.33)$$

donde la función de onda $\Xi(\vec{r}, \vec{R})$ satisface condiciones de borde apropiadas [29].

1.2.3. La aproximación semiclásica eikonal

Para energías de colisión inferiores a unos 10^2 eV/uma es necesario tratar cuánticamente tanto el movimiento nuclear como el electrónico [33-34]. Sin embargo, para valores superiores de la energía, donde las longitudes de onda de los núcleos son pequeñas comparadas con las dimensiones atómicas, el movimiento nuclear se puede describir en términos de la mecánica clásica. La descripción correcta de los procesos electrónicos requiere hacer uso, en todo momento, de la mecánica cuántica, dando lugar a los llamados "métodos semiclásicos".

Si las longitudes de onda de los núcleos son pequeñas con respecto a las dimensiones atómicas, la función $\Xi(\vec{r}, \vec{R})$ oscila fuertemente con las variaciones de R (distancia internuclear). Gran parte de estas oscilaciones pueden ser extraídas introduciendo un vector de onda \vec{k} , definido por [30]:

$$\vec{k} = \mu\vec{V}, \quad (1.34)$$

siendo μ la masa nuclear reducida y \vec{V} la velocidad internuclear. El módulo del vector \vec{k} es:

$$|\vec{k}| = \sqrt{2\mu E} \quad (1.35)$$

Tomando Ξ de la forma:

$$\Xi(\vec{r}, \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (1.36)$$

introduciendo la expresión (1.36) en (1.33), se obtiene:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 - i\vec{V} \cdot \nabla_{\vec{R}} + \hat{H}_{el} \right) \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0. \quad (1.37)$$

Como $\mu \gg 1$, se puede expandir Ψ en serie de potencias en μ^{-1} :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_0(\vec{r}, \vec{R}) + \frac{1}{\mu} \psi_1(\vec{r}, \vec{R}) + \dots \quad (1.38)$$

Introduciendo (1.38) en (1.37) queda:

$$\left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 - i\vec{V} \cdot \nabla_{\vec{R}} + \hat{H}_{el} \right) (\psi_0(\vec{r}, \vec{R}) + \frac{1}{\mu} \psi_1(\vec{r}, \vec{R}) + \dots) = 0 \quad (1.39)$$

La aproximación eikonal consiste en retener en la expresión anterior sólo el término de orden cero en μ^{-1} [35]. Esto reduce el problema a resolver la ecuación:

$$(\hat{H}_{el} - i\vec{V} \cdot \nabla_{\vec{R}}) \psi_0(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (1.40)$$

La aproximación eikonal es válida sólo si las longitudes de onda nucleares son pequeñas con respecto a las electrónicas. Si la velocidad relativa de los núcleos es muy baja, es necesario considerar términos de orden superior en μ^{-1} , lo que conduce a ecuaciones integro-diferenciales, resultando preferible el tratamiento cuántico del problema completo (ec.(1.33)).

Puesto que, en general, la energía de la colisión es mucho mayor que el cambio de energía electrónica y dado que los niveles que participan en la transferencia de carga corresponden a estados cercanos, se puede asumir que las trayectorias de los átomos o iones incidentes son esencialmente líneas rectas [36]. Dentro de esta aproximación, el movimiento nuclear quedará descrito por el vector:

$$\vec{R} = \vec{b} + Z\hat{k}, \quad (1.41)$$

donde:

$$\hat{k} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|} \quad (1.42)$$

y

$$\vec{b} \cdot \hat{k} = 0 \quad (1.43)$$

El vector \vec{b} corresponde al parámetro de impacto de la colisión (Fig.1.1)

Introduciendo un parámetro tiempo, t , definido por:

$$t = \frac{Z}{V} \quad (1.44)$$

la ecuación (1.40) se puede escribir:

$$i\partial_t\psi_{el}(\vec{r}, t) = \hat{H}_{el}\psi_{el}(\vec{r}, t), \quad (1.45)$$

con:

$$\psi_0(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_{el}(\vec{r}, t) \quad (1.46)$$

La ecuación (1.40) recibe el nombre de ecuación eikonal o del parámetro de impacto [35]. Es importante observar que, aún cuando su deducción se realizó a partir de la transformación de coordenadas al centro de masa nuclear, el resultado es independiente del origen elegido sobre el eje internuclear [30].

La descripción de los procesos colisionales estudiados en este trabajo se realizó dentro de la aproximación eikonal. Para el rango de velocidades considerado, 0.1 a.u. $< V < 1$ a.u., dicha aproximación es perfectamente aplicable.

1.2.4. Condiciones de contorno de la ecuación eikonal

Con la aproximación eikonal la descripción de los procesos colisionales, inicialmente determinados por (1.33), se reduce a la resolución de la ec.(1.40) para los electrones. Las condiciones de borde son ahora condiciones límites para el estado electrónico del sistema [30].

Sean ϕ_i^A y ϕ_i^B funciones de onda atómicas centradas en los núcleos A y B, respectivamente, que describen el estado electrónico inicial del sistema (definición de canal de entrada). La energía electrónica inicial, E_i , está determinada por la condición:

$$\hat{H}_{el}\phi_i^A\phi_i^B \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} E_i\hat{a}(\phi_i^A\phi_i^B), \quad (1.47)$$

siendo \hat{a} el operador de antisimetría. Por otra parte, puesto que los núcleos atómicos se encuentran en movimiento, es necesario introducir ondas planas que den cuenta de la translación de los electrones ligados a los mismos.

Para un origen de coordenadas arbitrario sobre el eje internuclear, determinado por las variables p y $q = 1 - p$ (Fig.1.2), el movimiento de translación de los electrones pertenecientes a los núcleos A y B queda descrito por las ondas planas D^A y D^B , respectivamente, definidas por

$$D^A = e^{i(-p\vec{V} \cdot \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_i - \frac{1}{2}p^2V^2n_A t)} \quad (1.48)$$

$$D^B = e^{i(q\vec{V} \cdot \sum_{i=n_A+1}^N \vec{r}_i - \frac{1}{2}q^2 V^2 n_B t)} \quad (1.49)$$

donde n_A y n_B son el número de electrones ligados a los núcleos A y B, respectivamente ($n_A + n_B = N$). Las funciones D^A y D^B se denominan "factores de translación" [26].

La condición de borde de la ecuación eikonal queda, finalmente, dada por [30]:

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \hat{a}(\phi_i^A \phi_i^B D^A D^B) \quad (1.50)$$

1.2.5. Invarianza galileana de la solución exacta de la ecuación eikonal

A continuación se presenta la demostración de la invarianza galileana de la solución exacta de la ecuación eikonal para translaciones arbitrarias del origen del sistema de coordenadas electrónicas [26]. Esta demostración ha sido incluida debido a los problemas de convergencia que aparecen en los tratamientos numéricos, dando lugar al llamado "problema de la transferencia de momentum", descrito al final del capítulo (sección 1.3.4.).

Consideremos la función $\psi_{el}(\vec{r}, t)$, solución de:

$$i\partial_t \psi_{el}(\vec{r}, t) = \hat{H}_{el} \psi_{el}(\vec{r}, t), \quad (1.51)$$

que satisface la condición de borde:

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \hat{a}(\phi_i^A \phi_i^B D^A D^B), \quad (1.52)$$

donde D^A y D^B son las ondas planas definidas en ecs.(1.48) y (1.49).

Para una translación del sistema de coordenadas a un nuevo origen, determinado respecto al primero por el vector (Fig.1.3):

$$\vec{O}\vec{O}' = \alpha \vec{R}, \quad (1.53)$$

la ecuación eikonal en el nuevo sistema de coordenadas es:

$$i\partial_t \psi'_{el}(\vec{r}', t) = \hat{H}'_{el} \psi'_{el}(\vec{r}', t), \quad (1.54)$$

con la condición de borde:

$$\psi'_{el}(\vec{r}', t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \phi_i^A \phi_i^B D'^A D'^B, \quad (1.55)$$

siendo D'^A y D'^B los factores de translación definidos con respecto al nuevo origen de coordenadas, determinado por p' y q' :

$$D'^A = e^{i(-p'\vec{V} \cdot \sum_{i=1}^{n_A} \vec{r}_i - \frac{1}{2}p'^2 V^2 n_A t)} \quad (1.56)$$

$$D'^B = e^{i(q'\vec{V} \cdot \sum_{i=n_A+1}^N \vec{r}_i - \frac{1}{2}q'^2 V^2 n_B t)} \quad (1.57)$$

con:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i - \alpha \vec{R} \quad (1.58)$$

$$p' = p + \alpha \quad (1.59)$$

$$q' = q - \alpha \quad (1.60)$$

El principio de invarianza galileana impone que las funciones ψ y ψ' presenten, a lo más, una diferencia de fase:

$$\psi'(\vec{r}', t) = \psi(\vec{r}, t) e^{iU(\vec{r}, t)}, \quad (1.61)$$

siendo $U(\vec{r}, t)$ una función real.

Demostraremos, en primer lugar, que ésta condición se cumple en el límite $t \rightarrow -\infty$.

En efecto, si φ y φ' son las fases de las ondas $D^A D^B$ y $D'^A D'^B$, respectivamente, utilizando las condiciones (1.58), (1.59) y (1.60) se obtiene

$$\varphi' = \varphi + f(\vec{r}, t), \quad (1.62)$$

con

$$f(\vec{r}, t) = -\alpha \vec{V} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + N\alpha^2 \vec{V} \cdot \vec{R} - \frac{V^2 \alpha^2 N t}{2} + \alpha(p n_A - q n_B)(\vec{V} \cdot \vec{R} - V^2 t). \quad (1.63)$$

Además, puesto que

$$\vec{R} = \vec{b} + \vec{V} t, \quad (1.64)$$

con

$$\vec{b} \cdot \vec{V} = 0, \quad (1.65)$$

se sigue que

$$U(\vec{r}, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} -\alpha \vec{V} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + \frac{V^2 \alpha^2 N t}{2} \quad (1.66)$$

Demostremos a continuación que la forma asintótica de $U(\vec{r}, t)$ en el límite $t \rightarrow -\infty$ es válida para todo instante t .

Consideremos la expresión diferencial

$$\delta\psi' = \left(\frac{\partial\psi'}{\partial t} \right)_{\vec{r}} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial\psi'}{\partial \vec{r}_i} \right)_t \delta\vec{r}_i' \quad (1.67)$$

En términos de las coordenadas \vec{r} y t queda

$$\delta\psi' = \left(\frac{\partial\psi'}{\partial t} \right)_{\vec{r}} \delta t + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial\psi'}{\partial \vec{r}_i} \right)_t \delta\vec{r}_i \quad (1.68)$$

A partir de las expresiones (1.67), (1.68) y usando las condiciones (1.58), (1.59) y (1.60), se obtiene

$$i \left(\frac{\partial\psi'}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = \hat{H}_{el}\psi' - i\alpha \vec{V} \cdot \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}\psi'. \quad (1.69)$$

Si la relación entre ψ y ψ' está dada por (1.61), al reemplazar (1.61) en (1.69) se obtiene la expresión

$$i\partial_t\psi - \hat{H}_{el}\psi = -i \left[\sum_{i=1}^N (\nabla_{\vec{r}_i}U + \alpha\vec{V}) \cdot \nabla_{\vec{r}_i}\psi + \frac{1}{2}\psi \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 U \right] + \psi \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i} U + \alpha\vec{V} \right) \cdot \nabla_{\vec{r}_i}U + \frac{\partial U}{\partial t} \right]. \quad (1.70)$$

Por hipótesis, ψ satisface la ecuación eikonal; luego, U es solución de la ecuación:

$$- i \left[\sum_{i=1}^N (\nabla_{\vec{r}_i}U + \alpha\vec{V}) \cdot \nabla_{\vec{r}_i}\psi + \frac{1}{2}\psi \sum_{i=1}^N \nabla_{\vec{r}_i}^2 U \right] + \psi \left[\sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i} U + \alpha\vec{V} \right) \cdot \nabla_{\vec{r}_i}U + \frac{\partial U}{\partial t} \right] = 0. \quad (1.71)$$

Tomando U de la forma

$$U(\vec{r}, t) = -\alpha \cdot \vec{V} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + \frac{1}{2} V^2 \alpha^2 N t, \quad (1.72)$$

se puede demostrar, fácilmente, que satisface la ec.(1.71) para todo tiempo t . Luego, ψ y ψ' se encuentran relacionadas por:

$$\psi' = \psi e^{i(-\alpha \vec{V} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{r}_i + \frac{1}{2} V^2 \alpha^2 N t)}, \quad (1.73)$$

lo que demuestra la invarianza galileana de la solución exacta de la ecuación eikonal.

1.3. El Método Molecular Usual

A continuación se presenta el método molecular usual, o P.S.S. (Perturbed Stationary States), utilizado en esta tesis para resolver la ecuación eikonal. Dicho método ha sido desarrollado para el estudio de los procesos que toman lugar en la región de bajas energías, con extensiones del mismo a la región de energías intermedias. Esto lo hace especialmente útil para la descripción de las colisiones con captura electrónica entre átomos e iones.

A fin de simplificar los cálculos y por su relación con los objetivos de este trabajo, reduciremos la discusión a sistemas monoelectrónicos.

1.3.1. Funciones base

Para resolver la ecuación eikonal es conveniente desarrollar la función de onda electrónica del sistema como [37]:

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) \zeta_n(\vec{r}, t), \quad (1.74)$$

donde los $\zeta_n(\vec{r}, t)$ forman un conjunto completo de funciones.

En principio, basta cualquier base del espacio de Hilbert para llevar a cabo la expansión anterior. Sin embargo, en la práctica, dicha serie siempre se debe truncar en algún grado de aproximación. La elección de una base adecuada resulta, por lo tanto, fundamental para la minimización del esfuerzo computacional involucrado en los programas de cálculo, así como para la interpretación de los mecanismos físicos involucrados en la dinámica de la colisión (cuanto mejor sea la base, menor es el número de funciones que se deben utilizar para describir los procesos de transiciones electrónicas). Dependiendo del carácter de la colisión, determinado por la velocidad internuclear, las bases pueden ser de tipo atómico o molecular. Trataremos separadamente cada una de ellas.

1.3.1.-1 Base atómica

Una elección posible para la expansión (1.74) es [25]:

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) = \sum_n a_n^A(t) \Phi_n^A(\vec{r}_A) e^{-iE_n^A t} + \sum_m a_m^B(t) \Phi_m^B(\vec{r}_B) e^{-iE_m^B t}, \quad (1.75)$$

donde las funciones Φ_n^A y Φ_m^B corresponden a estados atómicos de los electrones centrados en los núcleos A y B , respectivamente; E_n^A y E_m^B son las energías electrónicas asociadas a dichos estados. El desarrollo de la función de onda en orbitales atómicos es útil cuando la velocidad internuclear es suficientemente alta de manera que el carácter de la colisión sea cuasi-atómico. Por la misma razón, estas bases suelen utilizarse para describir transiciones que se producen a valores grandes del parámetro de impacto. En las regiones de energías intermedia y baja, el comportamiento cuasi-molecular del sistema sólo se puede representar a través de un elevado número de funciones atómicas. Una solución a este problema consiste en introducir orbitales correspondientes al límite del átomo unido ($R \rightarrow 0$), centrados entre ambos núcleos [38-39].

El hecho que cada uno de los conjuntos, $\{\Phi_n^A\}$ y $\{\Phi_m^B\}$ sea completo por separado, puede ocasionar dificultades en la resolución de las ecuaciones dinámicas del sistema debido a la aparición de dependencias lineales [26]. No obstante, el método ha sido utilizado con frecuencia en la región de altas energías, donde ha dado buenos resultados [40-41].

1.3.1.-2 Base molecular

Para energías de colisión intermedias y bajas, el fuerte carácter molecular que presentan las colisiones binarias requiere que el desarrollo de la función de onda electrónica se realice en términos de orbitales moleculares. Una elección conveniente para dicha expansión es [30]

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi_n(\vec{r}) e^{-i \int_{-\infty}^t \epsilon_n(t') dt'}, \quad (1.76)$$

donde ψ_n y ϵ_n son las autofunciones y autoenergías, respectivamente, del sistema estacionario

$$\hat{H}_{el} \psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n \psi_n(\vec{r}). \quad (1.77)$$

n denota el conjunto de números cuánticos que caracteriza los estados moleculares.

Con la elección anterior, las funciones base definidas por

$$\zeta_n(\vec{r}, t) = \psi_n(\vec{r}) e^{-i \int_{-\infty}^t \epsilon_n(t') dt'}, \quad (1.78)$$

constituyen un conjunto ortonormal

$$\langle \zeta_m | \zeta_n \rangle = \int \zeta_m^*(\vec{r}, t) \zeta_n(\vec{r}, t) d^3r = \delta_{mn}, \quad (1.79)$$

donde la integración se realiza sobre las coordenadas electrónicas.

La diferencia principal entre los distintos modelos teóricos usados en el estudio de colisiones con transferencia de carga se encuentra en los métodos de cálculo utilizados para la construcción de los estados moleculares $\psi_n(\vec{r})$. El detalle de las técnicas específicas utilizadas en este trabajo para la realización de dicho cálculo se describen en el capítulo siguiente. Por el momento, basta señalar que existen dos métodos principales para la resolución de la ec.(1.77). En uno, la construcción de las funciones de onda moleculares se realiza mediante combinaciones lineales de funciones base de tipo atómico [42]. En el otro, esta construcción se lleva a cabo directamente a partir de las autofunciones del hamiltoniano molecular correspondiente al sistema formado por dos núcleos fijos y un electrón (funciones O.E.D.M.[37], [43-44]).

Las bases usadas en esta tesis corresponden al tipo atómico. A modo de ilustración, se representaron en la Fig.1.4 las funciones de onda electrónicas correspondientes a los cinco primeros niveles de la molécula H_2^+ , para una distancia internuclear de 2 u.a. El cálculo se llevó a cabo utilizando una base constituida por 26 funciones G.L.F., 13 centradas en cada núcleo ($4s, 5p_x, 4p_z$). Las características de ésta se determinaron ajustándola al espectro Rydberg del átomo de Hidrógeno.

En este trabajo los orbitales moleculares fueron denominados atendiendo al límite atómico que tienden a distancia internuclear infinita y por la especie de simetría angular a que pertenecen. Para sistemas homonucleares se debe incluir, además, la paridad de los estados (u,g), debido a la degeneración que presentan a distancia internuclear infinita. Una notación alternativa, utilizada con frecuencia en la literatura, rotula los estados de acuerdo al nivel a que tienden en el límite del átomo unido ($R \rightarrow 0$). La relación entre ambas nomenclaturas ("regla de correlación topológica suave") se discute en la referencia [30]. Puesto que la última se ha estandarizado para las funciones O.E.D.M., se empleó en la Fig.4. La correspondencia con la notación de esta tesis para los estados del átomo unido $1s_g, 2p\sigma_u, 2p\pi_u, 2s_g$ y $3p\sigma_u$ es, respectivamente, $(1s_A+1s_B)_g, (1s_A+1s_B)_u, (2p\pi_A+2p\pi_B)_u, (p_A^+ + p_B^-)_g$ y $(p_A^+ - p_B^-)_u$, siendo p^\pm los híbridos Starck definidos por [30]:

$$p^{\pm} = \frac{2s \pm 2p\sigma}{\sqrt{2}} \quad (1.80)$$

Los subíndices A y B denotan los átomos en que están centrados los orbitales.

1.3.2. Acoplamientos no-adiabáticos

Dentro de la aproximación eikonal, la función de onda electrónica de un sistema se determina a partir de la ec.(1.45). La resolución de ésta requiere el desarrollo de ψ_{el} en una base adecuada. Para el rango de bajas energías una elección conveniente está dada por la expansión (1.76). El conjunto de estados electrónicos $\{\psi_n(\vec{r})\}$ se denomina base adiabática. En la práctica, dicho conjunto sólo se puede conocer en forma exacta para sistemas de tipo hidrogenoide [37]. En consecuencia, la expansión (1.76) se debe reemplazar por una de la forma [28]:

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) \psi'_n(\vec{r}) e^{-i \int_{-\infty}^t \epsilon'_n dt'}, \quad (1.81)$$

donde los $\psi'_n(\vec{r})$ son funciones aproximadas de los estados adiabáticos exactos $\psi_n(\vec{r})$ y ϵ'_n corresponde al valor esperado

$$\epsilon'_n = \langle \psi'_n | \hat{H}_{el} | \psi'_n \rangle. \quad (1.82)$$

Tanto las funciones $\psi'_n(\vec{r})$, como sus respectivos valores de expectación, ϵ'_n , se pueden considerar autoestados y autovalores exactos, respectivamente, de un Hamiltoniano \hat{H}'_{el} diferente de \hat{H}_{el} [28]:

$$\hat{H}'_{el} \psi'_n(\vec{r}) = \epsilon'_n \psi'_n(\vec{r}). \quad (1.83)$$

Por otro lado, siempre se puede exigir que los autoestados de \hat{H}'_{el} sean ortonormales

$$\langle \psi'_m | \psi'_n \rangle = \delta_{mn}. \quad (1.84)$$

Definiendo el operador

$$\hat{U} = \hat{H}_{el} - \hat{H}'_{el}, \quad (1.85)$$

sustituyendo la ec.(1.81) en (1.77), multiplicando ambos lados por $\psi'^*_m e^{i \int_{-\infty}^t \epsilon'_m dt'}$, integrando sobre las coordenadas electrónicas y usando las ecs.(1.82), (1.83) y (1.84), se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para los coeficientes a_n de la expansión (1.81)

$$i\dot{a}_m = \sum_n a_n (U_{mn} + C_{mn}) e^{i \int_{-\infty}^t (\epsilon'_m - \epsilon'_n) dt'}, \quad (1.86)$$

con

$$U_{mn} = \langle \psi'_m | \hat{U} | \psi'_n \rangle \quad (\text{acoplamiento estático}), \quad (1.87)$$

y

$$C_{mn} = \langle \psi'_m | -i\partial_t | \psi'_n \rangle \quad (\text{acoplamiento dinámico}). \quad (1.88)$$

El acoplamiento estático entre estados adiabáticos aproximados proviene del término de interacción \hat{U} no considerado en \hat{H}'_{el} ; los acoplamientos dinámicos se originan debido al movimiento nuclear.

La importancia de la interacción estática y dinámica en la descripción de los procesos colisionales depende de la base utilizada. Resulta conveniente, por lo tanto, distinguir los siguientes casos límites:

a. Representación adiabática: Si el conjunto $\{\psi'_n\}$ constituye una buena aproximación de los estados ψ_n , los acoplamientos dinámicos dominan la interacción entre los niveles moleculares. Con respecto a estas bases, llamadas también adiabáticas, las amplitudes de probabilidad de los estados electrónicos quedan determinadas por las ecuaciones

$$i\dot{a}_m = \sum_n a_n C_{mn} e^{i \int_{-\infty}^t (\epsilon'_m - \epsilon'_n) dt'}. \quad (1.89)$$

b. Representación diabática: Corresponde al caso en que los acoplamientos dinámicos son suficientemente pequeños para ser despreciados frente a los términos de interacción estática. Los coeficientes de la función de onda $\psi_{el}(\vec{r}, t)$ satisfacen, por lo tanto,

$$i\dot{a}_m = \sum_n a_n U_{mn} e^{i \int_{-\infty}^t (\epsilon'_m - \epsilon'_n) dt'}. \quad (1.90)$$

Para condiciones iniciales dadas, la integración de las ecs.(1.89) y (1.90) se realiza, generalmente, en forma numérica [28]. Las ventajas que ofrece el uso de una u otra representación se discuten en [30],[33], y en las referencias ahí contenidas.

En lo que resta del capítulo supondremos bases adiabáticas, como las utilizadas en este trabajo. Un análisis detallado de la representación diabática se presenta en la ref.[30].

1.3.3. Resolución de la ecuación eikonal

Para un sistema formado por dos núcleos iónicos de capa cerrada y un electrón de valencia, el Hamiltoniano electrónico presenta simetría de rotación respecto al eje internuclear. En este caso, el sistema de coordenadas ligado a la molécula, donde el eje z coincide con el vector internuclear, resulta especialmente útil para la evaluación de los acoplamientos dinámicos.

Haciendo coincidir el eje de las ordenadas del sistema molecular con el del laboratorio (Fig.1.5), la transformación entre ambas referencias queda dada por

$$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & 0 & -\sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \phi & 0 & \cos \phi \end{pmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$

donde las coordenadas (x,y,z) se refieren al sistema molecular y (X,Y,Z) al laboratorio. A partir de la expresión de transformación anterior se obtiene

$$\partial_t|_X = \frac{VZ}{R} \partial_R|_X + \frac{Vb}{R^2} i\hat{L}_y, \quad (1.91)$$

siendo V la velocidad internuclear, b el parámetro de impacto, $Z = Vt$ y \hat{L}_y la proyección del operador momento angular en la dirección del eje y

$$\hat{L}_y = i(x\partial_z - z\partial_x). \quad (1.92)$$

Utilizando la ec.(1.91), el sistema de ecuaciones (1.89) se puede reescribir como

$$\frac{da_m}{dZ} = - \sum_n a_n \left(\frac{Z}{R} R_{mn} + \frac{b}{R^2} L_{mn} \right) e^{i \int_{-\infty}^Z \frac{(\epsilon_m - \epsilon_n)}{V} dZ'}, \quad (1.93)$$

donde

$$R_{mn} = \langle \psi'_m | \partial_R | \psi'_n \rangle \quad (\text{acoplamiento radial}) \quad (1.94)$$

y

$$L_{mn} = \langle \psi'_m | i\hat{L}_y | \psi'_n \rangle \quad (\text{acoplamiento angular}). \quad (1.95)$$

En el sistema de ecuaciones (1.93) se observa que, si la diferencia de energía entre dos niveles moleculares es grande ($|\epsilon_m - \epsilon_n| \gg 1$), la función exponencial oscila fuertemente con la variable tiempo, anulando en promedio las transiciones

entre ambos estados. Si esta situación se presenta entre todos los niveles involucrados en la colisión, no se producen transiciones y el comportamiento del sistema se dice adiabático [28]. Por otro lado, si las curvas de potencial electrónico son cercanas, el movimiento de los núcleos induce transiciones no-adiabáticas entre los diferentes estados moleculares. Luego, para describir correctamente los procesos inelásticos que toman lugar en la región de bajas energías, basta considerar sólo aquellos estados próximos al canal de entrada. Para determinar los niveles que se pueblan como resultado de una colisión, se puede proceder de la siguiente manera (R. McCarroll, ref. [45]):

Sean A y B el blanco atómico y el proyectil iónico, respectivamente. Para distancias internucleares grandes, la energía del canal de entrada es atractiva, debido a la polarización del átomo A en el campo eléctrico del ión B^{+q} . Así, la energía inicial del sistema esta dada por

$$E_{inic} = \epsilon_i - \frac{\alpha q^2}{2R^4}, \quad (1.96)$$

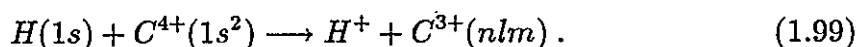
siendo α la polarizabilidad de A, R la distancia internuclear y ϵ_i la energía electrónica interna inicial. Si $q \geq 2$, la energía del canal de salida ($A^+ + B^{+(q-1)}$) está determinada por la repulsión electrostática de los iones. En consecuencia, la energía del estado final es

$$E_{final} = \epsilon_f + \frac{q-1}{R}, \quad (1.97)$$

donde ϵ_f es la energía electrónica interna final del sistema. Puesto que las transiciones electrónicas son probables en las vecindades de los cruces y pseudocruces ([28],[30]), el acoplamiento entre el canal de entrada y el de salida es efectivo sólo en las regiones cercanas a R_c , definido por

$$\epsilon_i - \epsilon_f = \frac{q-1}{R_c} + \frac{\alpha q^2}{2R_c^4}. \quad (1.98)$$

Por otro lado, como los cruces entre estados adiabáticos son eficaces a valores de R_c inferiores a unas 20 u.a., la fórmula (1.98) permite determinar los canales inelásticos que presentan mayor importancia en la descripción de la dinámica colisional. Como ejemplo, apliquemos la ec.(1.98) al proceso de scattering



En este caso,

$$\epsilon_i = -0.5. \quad (1.100)$$

Por otra parte, la polarizabilidad del ión $C^{4+}(1s^2)$ en el campo del protón es despreciable, lo que permite considerar $\alpha = 0$. Tomando $R_c = 10u.a.$, se obtiene:

$$\epsilon_f = -0.8. \quad (1.101)$$

El valor obtenido indica que la transferencia de carga se realiza, preferentemente, a los estados de número cuántico principal $n=3$ del ión C^{3+} (Tabla 2.8, sección 2.3.2).

Además de las restricciones impuestas por las consideraciones de tipo energético, los acoplamientos dinámicos introducen reglas de selección de gran importancia para la teoría de transiciones no-adiabáticas. Discutiremos brevemente este problema tratando separadamente los acoplamientos radiales y angulares.

a. Acoplamientos radiales: Corresponden a los elementos de matriz definidos en la ec.(1.94). Su origen se encuentra en la variación de las funciones de onda con respecto a la distancia internuclear debido al movimiento de translación de los nucleos. Debido a la simetría del operador $\partial_R|_{\vec{x}}$, éste acopla sólo estados de igual momento angular ($\Sigma - \Sigma, \Pi - \Pi$, etc.):

$$\langle \psi'_i | \partial_R |_{\vec{x}} | \psi'_j \rangle \neq 0 \quad \text{si } M_i = M_j, \quad (1.102)$$

siendo $M_{i,j}$ la proyección del momento angular del estado $\psi'_{i,j}$ en la dirección del vector internuclear.

Una causa importante, que origina fuertes acoplamientos radiales, son los cruces evitados o pseudocruces [46]. En éstos, las funciones de onda moleculares cambian bruscamente de carácter en una pequeña región del espacio, debido a las reglas de no cruzamiento de Wigner-Von Neumann [47]. Dicho cambio produce acoplamientos radiales importantes que, junto a la cuasidegeneración de los estados en la misma región, constituyen un mecanismo extremadamente efectivo para originar transiciones no-adiabáticas [30]. Existen, también, otros efectos que dan lugar a acoplamientos radiales como, por ejemplo, la deslocalización electrónica [26] y el efecto Stark [48] (este último actúa como mecanismo secundario en la repoblación de los canales de salida).

La interpretación física de los acoplamientos radiales queda establecida en el hecho que los máximos de acoplamientos determinan las regiones donde se producen las transiciones no-adiabáticas entre los estados moleculares.

b. Acoplamientos angulares: Se denominan así los elementos de matriz del operador $i\hat{L}_y$, definidos en (1.95). Este tipo de acoplamiento se origina debido

a la rotación del eje internuclear durante la colisión, por lo que se le considera el análogo cuántico de las fuerzas inerciales [26]. El operador $i\hat{L}_y$ acopla estados cuyos momentos angulares difieren en ± 1 ($\Sigma - \Pi$, $\Pi - \Delta$, etc.)

$$\langle \psi'_i | i\hat{L}_y | \psi_j \rangle \neq 0 \quad \text{si } M_i = M_j \pm 1. \quad (1.103)$$

Los acoplamientos angulares, como mecanismos de captura, presentan importancia en las regiones donde se producen cruces de las curvas de potencial electrónico y a valores pequeños del parámetro de impacto.

Es importante señalar, finalmente, las propiedades de antisimetría de los acoplamientos radiales y angulares:

$$\langle \psi'_i | \partial_R | \psi'_j \rangle = -\langle \psi'_j | \partial_R | \psi'_i \rangle \quad (1.104)$$

y

$$\langle \psi'_i | i\hat{L}_y | \psi'_j \rangle = -\langle \psi'_j | i\hat{L}_y | \psi'_i \rangle. \quad (1.105)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (1.93), sujeto a la condición que define el canal de entrada

$$\psi_{el}(\vec{r}, t) \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \psi_0(\vec{r}, t), \quad (1.106)$$

la probabilidad de scattering a un estado final $\Psi_n(\vec{r}, t)$ es [29]:

$$P_n(b, V) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi'_n(\vec{r}, t) | e^{-i \int \epsilon_n dt'} | \psi_{el}(\vec{r}, t) \rangle|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} |a_n(t)|^2. \quad (1.107)$$

La sección eficaz total para la transferencia de carga a dicho estado queda dada por [37]:

$$\sigma_n(V) = 2\pi \int_0^\infty P_n(b, V) b db \quad (1.108)$$

1.3.4. Limitaciones del método

En la sección 1.2.5. se demostró que, en el límite de base completa, la solución exacta de la ecuación eikonal es invariante de Galileo bajo translaciones del origen de coordenadas electrónicas. Sin embargo, para la realización de cálculos, resulta evidente la necesaria truncación del desarrollo (1.74). Esto conduce a que la solución aproximada, determinada a partir de un número finito de funciones base, no satisface las condiciones límites, definidas por la ec.(1.50). La razón de este

problema se debe a la imposibilidad de representar correctamente el movimiento translacional de los electrones mediante un número finito de autoestados estáticos del Hamiltoniano electrónico de Born-Oppenheimer (ecuación (1.28)). En la práctica, ésto se traduce en las siguientes dificultades [49-51]:

i) Las secciones eficaces dependen del origen de coordenadas utilizado para su cálculo.

En efecto, para una translación arbitraria del origen del sistema de coordenadas electrónicas sobre el eje internuclear (Fig.1.3), los acoplamientos dinámicos calculados en cada uno de ellos se encuentran relacionados por

$$\langle \psi'_m | \partial_R | \bar{r} | \psi'_n \rangle = \langle \psi'_m | \partial_R | \bar{r}' | \psi'_n \rangle - \alpha \langle \psi'_m | \partial_{z'} | \psi'_n \rangle \quad (1.109)$$

y

$$\langle \psi'_m | i \hat{L}_y | \psi'_n \rangle = \langle \psi'_m | i \hat{L}_{y'} | \psi'_n \rangle + \alpha R \langle \psi'_m | \partial_{x'} | \psi'_n \rangle, \quad (1.110)$$

donde \bar{r} y \bar{r}' denotan las coordenadas electrónicas con origen en O y O', respectivamente, y la constante α determina el desplazamiento relativo de ambos orígenes ($\alpha = \overline{OO'}/R$). Dada la dependencia de los acoplamientos al origen de coordenadas utilizado, las secciones eficaces calculadas en uno u otro sistema son, en general, diferentes, lo que viola el principio de invarianza galileana.

ii) Existen acoplamientos dinámicos que no se anulan en el límite de distancia internuclear infinita. Estos acoplamientos, llamados espúreos o residuales, se presentan entre estados que, en dicho límite, se localizan sobre el mismo núcleo (para estados centrados en átomos distintos, los acoplamientos decaen exponencialmente). Si suponemos el origen de coordenadas sobre el núcleo A (Fig.1.5), de las ecs.(1.109) y (1.110) se obtiene

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \langle \Phi_m^A | \partial_R | \bar{r}' | \Phi_n^A \rangle = \langle \Phi_m^A | \partial_z | \Phi_n^A \rangle \quad (1.111)$$

y

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \langle \Phi_m^A | i \hat{L}_{y'} | \Phi_n^A \rangle = \langle \Phi_m^A | i \hat{L}_y | \Phi_n^A \rangle - p R \langle \Phi_m^A | \partial_x | \Phi_n^A \rangle, \quad (1.112)$$

donde \bar{r}' denota las coordenadas electrónicas con respecto a un origen arbitrario definido por p (Fig.1.2); Φ_m^A y Φ_n^A son los estados atómicos a que tienden los niveles moleculares ψ'_m y ψ'_n , respectivamente, centrados en el núcleo A. El acoplamiento dinámico entre éstos presenta, por lo tanto, un término radial constante y uno angular que decae como R^{-1} . Esto produce dificultades para la integración del

sistema de ecuaciones (1.93), además de generar transiciones sin realidad física.

Cabe señalar, finalmente, que las dificultades mencionadas no son propias del método eikonal, si no que aparecen también en los tratamientos de tipo cuántico [33].

1.3.5. Factores de translación

En la sección anterior se discutieron las dificultades que presenta el método eikonal debido al uso de bases finitas. Dichas dificultades aparecen debido a la convergencia, relativamente lenta, de las bases moleculares para describir el movimiento translacional de los electrones.

Bates y Mc Carroll [49] sugirieron modificar el método molecular, reemplazando las bases estáticas, soluciones de la ec.(1.83), por funciones del tipo

$$\psi_n^{B.M.}(\vec{r}) = \begin{cases} \Phi_n^A(\vec{r})D^A & \text{si } \lim_{R \rightarrow \infty} \psi'_n = \Phi_n^A \\ \Phi_n^B(\vec{r})D^B & \text{si } \lim_{R \rightarrow \infty} \psi'_n = \Phi_n^B \end{cases} \quad (1.113)$$

siendo Φ_n^A y Φ_n^B orbitales atómicos centrados en los núcleos A y B, respectivamente; D^A y D^B son las ondas planas definidas en las ecs.(1.48) y (1.49).

Las funciones $\psi_n^{B.M.}$ satisfacen las condiciones límites, resolviendo las dificultades descritas en la sección anterior. El inconveniente del método de Bates y McCarroll radica en que el conjunto de funciones modificadas no es necesariamente completo [52].

Por otro lado, si se reemplaza el conjunto ψ'_n por uno de la forma $e^{iU} \psi'_n$, con U real, el nuevo conjunto preserva la completitud. Schneidermann y Russek [53] introdujeron el uso de factores de translación, reemplazando las funciones moleculares por otras de la forma

$$\psi_n^{S.R.}(\vec{r}) = e^{iU(\vec{r},t)} \psi'_n(\vec{r}), \quad (1.114)$$

siendo $U(\vec{r}, t)$ una función real tal que:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} e^{iU(\vec{r},t)} = \begin{cases} D^A & \text{si el electrón se sitúa en } A \\ D^B & \text{si el electrón se sitúa en } B \end{cases} \quad (1.115)$$

La condición anterior resuelve el problema de las condiciones límites. Además, si se exige que la solución sea invariante de Galileo entonces, para una translación del origen de coordenadas en αR , U deberá transformar como:

$$U' = U - \alpha \vec{V} \cdot \vec{r} + \frac{1}{2} \alpha^2 V^2 t, \quad (1.116)$$

donde α determina el nuevo origen de coordenadas con respecto al cual se define U' y V es la velocidad de translación relativa de los nucleos.

Es frecuente exigir, además, que [52]

$$\lim_{R \rightarrow 0} U(\vec{r}, R) = 0 \quad (1.117)$$

para algún origen de coordenadas electrónicas (sistema "privilegiado").

El uso de factores de translación resuelve el problema de los acoplamientos residuales y preserva la invarianza galileana de la solución. Sin embargo, dado que sólo la forma límite de U esta bien definida, existen infinitas funciones que se pueden usar como factores de translación. La ambigüedad introducida debido a la arbitrariedad de la definición de éstos dentro de la región de interacción puede conducir a problemas aún más serios que el de los acoplamientos residuales [52]. Además, la elección de un origen privilegiado introduce dependencias de los resultados al sistema de coordenadas elegido para su definición [52]. En consecuencia los factores de translación constituyen una solución más bien formal que real del problema (Gargaud et al, ref.[33]).

Si bien el problema de la transferencia de momentum continúa abierto, se han logrado algunos avances en los últimos años. En efecto, como se discutió anteriormente, la dificultad principal que involucra el uso de factores de translación radica en el hecho que las expresiones funcionales de los mismos no están definidas en la región de interacción. Un método riguroso para resolver este problema consiste en emplear factores de translación determinados variacionalmente. Esto se lleva a cabo a través de la minimización del funcional [54]

$$S[\psi] = \int_{t_1}^{t_2} \langle \psi | \hat{H} - i \partial_t | \psi \rangle dt \quad (1.118)$$

respecto a variaciones de ψ , sujetas a

$$\delta\psi(t_1) = \delta\psi(t_2) = 0. \quad (1.119)$$

La condición de extremo,

$$\delta_{\psi} S = 0, \quad (1.120)$$

conduce a la ecuación eikonal (una formulación variacional distinta se presenta en ref.[55]). Luego, si se expande ψ en una base molecular modificada del tipo de Schneidermann-Russeck (ecuación (1.114)), donde la expresión para $U(\vec{r}, t)$ incluye parámetros variacionales arbitrarios [56], éstos quedan determinados por la condición (1.120). El problema de este tipo de tratamiento es que conduce a conjuntos de ecuaciones no lineales muy difíciles de resolver, debido a lo cual sólo unos pocos resultados se encuentran disponibles en la literatura [56-57].

Un tratamiento alternativo consiste en minimizar los acoplamientos (dinámicos y estáticos) entre los estados moleculares modificados incluidos en la expansión de la función de onda electrónica, con aquellos no considerados, lo cual optimiza la representación molecular del proceso de colisión. Esta idea fué inicialmente propuesta por Ranking y Thorson [58] y, posteriormente, generalizada por Riera [59], quién sugirió utilizar como criterio para evaluar (en "algún" sentido) la calidad relativa de los distintos tipos de factores de translación, la norma matricial [59-62]

$$\Omega^2[U] = \sum_{m=1}^N \sum_{n \in N} |\langle \psi_n e^{i(U - \int_0^t \epsilon'_n dt')} | \hat{H} - i\partial_t | \psi_m e^{i(U - \int_0^t \epsilon_m dt')} \rangle|^2, \quad (1.121)$$

siendo N el número de funciones moleculares utilizadas en la expansión de la función de onda electrónica. Los índices m y n rotulan los estados moleculares considerados y excluidos, respectivamente, en dicha expansión. En las escasas aplicaciones realizadas con la norma (1.121), sólo se han utilizado expresiones aproximadas de la misma ([26],[32],[60-62]).

Para la realización de este trabajo se evitó el empleo de factores de translación limitando, simplemente, la región de interacción a una esfera de radio finito (ref.[33]). Estudios realizados con otros modelos para el tipo de sistemas investigados en esta tesis (tratamiento cuántico del scattering $H - C^{4+}$, Gargaud et al [33]; descripción semiclásica de las colisiones $Li - Li^{3+}$, Opradolce et al. [34], y $H^+ - Li$, Allan et al. [63]) han mostrado que las secciones eficaces calculadas en el sistema de coordenadas electrónicas con origen en el centro de masa, dan resultados confiables de las mismas. Nuestros cálculos incluyeron dicho origen de coordenadas.

Leyendas de las Figuras del Capítulo I

- 1.1. Geometría de la colisión. A, blanco (átomo); B, proyectil (ión).
- 1.2. Origen arbitrario de coordenadas electrónicas.
- 1.3. Translación del sistema de coordenadas electrónicas.
- 1.4. Funciones de onda electrónica de la molécula H_2^+ .
- 1.5. Sistema molecular (x, y, z) y laboratorio (X, Y, Z) .

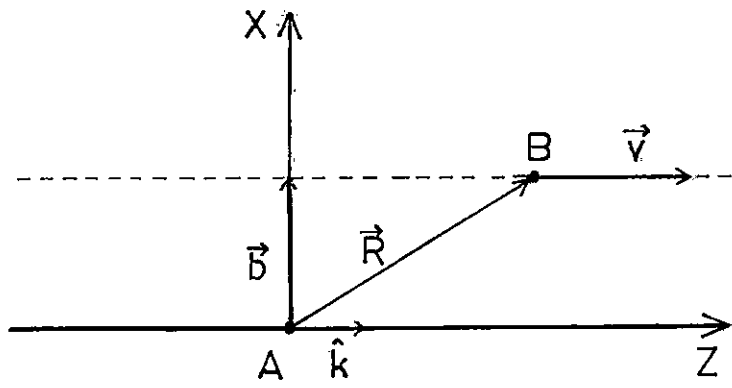


Fig 1.1

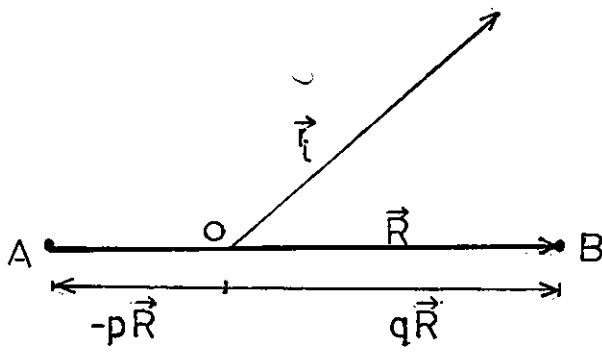


Fig 1.2

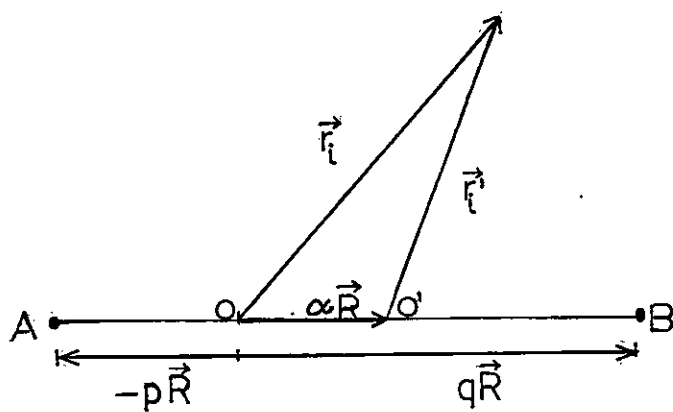


Fig 1.3

Densidad Electronica (u.a.)

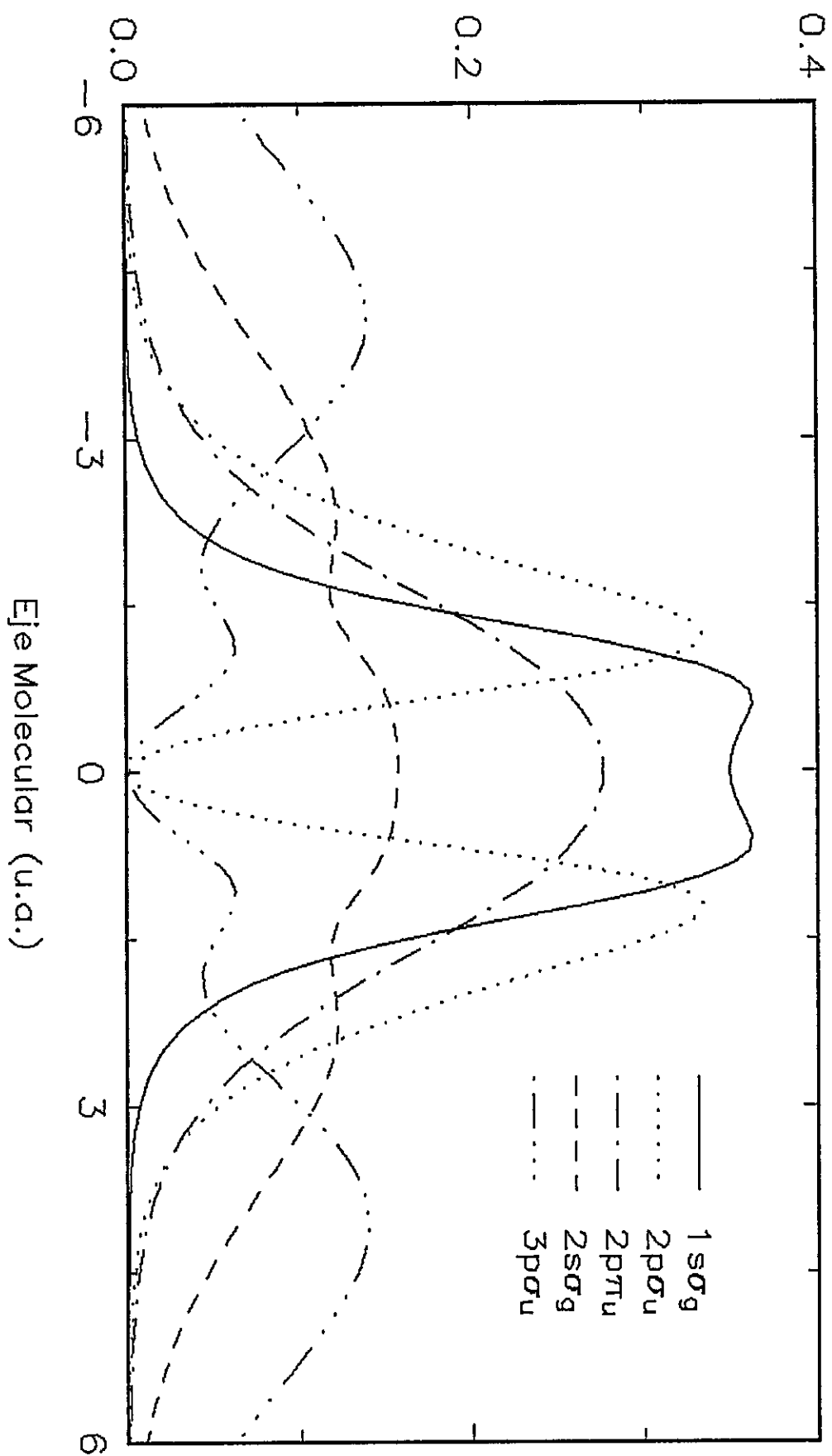


Fig1.4

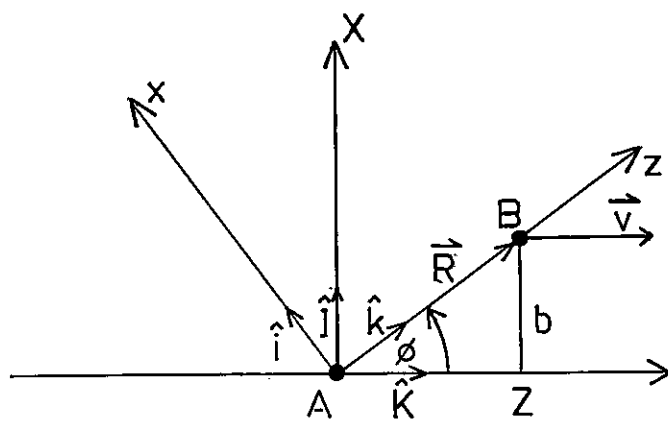


Fig 1.5

CAPITULO II

Método de Cálculo Desarrollado para Colisiones Atomo-Ión

2.1. Descripción de Sistemas Atómicos

En este capítulo se desarrolla el método teórico utilizado para el cálculo de las autofunciones y autoenergías del hamiltoniano electrónico de moléculas diatómicas. Se discute el método de pseudopotenciales y se tratan las bases empleadas. A continuación, éstas técnicas se aplican para describir las características físicas de los sistemas estudiados.

2.1.1. Fundamentos del método de pseudopotenciales

Muchas de las propiedades fisico-químicas de los átomos, así como la naturaleza de sus interacciones, se deben a los electrones de las capas externas incompletas de la envoltura atómica. Estos, también llamados de valencia, son responsables de los enlaces químicos, determinan las propiedades de conducción térmica y eléctrica de los metales y dan lugar, entre otros, a los diferentes procesos de scattering descritos en el capítulo I. Por otro lado, las capas cerradas o niveles electrónicos internos completos, presentan una gran estabilidad química, que se manifiesta en la tendencia de los núcleos iónicos a mantener su estado en el transcurso de las reacciones. Debido a esto, la descripción de una amplia variedad de fenómenos atómicos se puede llevar a cabo reemplazando la nube electrónica interna de un átomo por algún potencial efectivo que represente debidamente sus efectos [64-66]. Así, la descripción de los átomos de elementos alcalinos se puede reducir a la de sistemas monoeléctricos reemplazando, simplemente, el núcleo y los electrones internos por potenciales electrónicos adecuados [20].

La base teórica para el tratamiento de átomos mediante pseudopotenciales se encuentra en el método de Hartree-Fock. En éste, la función de onda de un átomo se representa como el producto antisimetrizado de funciones de onda monoeléctricas, resueltas variacionalmente en forma iterativa. Para sistemas con un electrón externo, el método de Hartree-Fock conduce a la siguiente ecuación para el orbital de valencia

$$\hat{H}\phi_v = \epsilon_v\phi_v, \quad (2.1)$$

con

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \hat{J} - \hat{K}. \quad (2.2)$$

El término $-Z/r$ representa la interacción coulombiana entre el electrón de valencia y el núcleo. El operador \hat{J} corresponde al potencial electrostático medio debido a los electrones internos

$$\hat{J} = \sum_i \int \frac{|\phi_i(\vec{r}')|^2}{r} d^3r', \quad (2.3)$$

siendo $\{\phi_i\}$ el conjunto de funciones de onda monoeléctricas de los electrones internos. El operador \hat{K} proviene de la antisimetría de la función de onda electrónica del sistema, quedando definido por su acción sobre el orbital de valencia como

$$\hat{K}\phi_v(\vec{r}) = \sum_{i \neq v} \phi_i(\vec{r}) \int \frac{\phi_i^*(\vec{r}')\phi_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'. \quad (2.4)$$

En este modelo, el cálculo de estados excitados se lleva a cabo en forma similar al del nivel fundamental, a excepción de pequeñas variaciones en las funciones ϕ_i y, por lo tanto, en los operadores \hat{J} y \hat{K} . Si se desprecian dichas variaciones y, teniendo en cuenta que en el método de Hartree-Fock las capas cerradas presentan simetría esférica, es posible sustituir el término $\hat{J} - \hat{K}$ de la ec.(2.2) por algún potencial efectivo $\hat{V}(r)$, de manera que la ec.(2.1) se pueda reemplazar por [64]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} + \hat{V}(r)\right)\phi = \epsilon\phi. \quad (2.5)$$

De la ec.(2.4) se observa que el operador integral \hat{K} depende de la forma del orbital de valencia. Sin embargo, el efecto sobre \hat{K} de ϕ_v está determinado, principalmente, por el comportamiento de ϕ_v en la región interna del átomo. Esta situación ocurre también en el cálculo de los estados excitados. Por otro lado, puesto que los niveles de igual número cuántico angular l presentan el mismo

carácter en la región nuclear, una expresión general para el potencial efectivo es [64]

$$\hat{V}(r) = \sum_l V_l(r) \hat{P}_l, \quad (2.6)$$

donde \hat{P}_l es el operador proyector en el subespacio de Hilbert de simetría angular l :

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|. \quad (2.7)$$

Los términos locales de $V_l(r)$ de la ec.(2.6) permiten calcular diferentes estados de igual momento angular l . La determinación de dichos coeficientes se lleva a cabo ajustándolos a los espectros de energías medidos experimentalmente (pseudopotenciales empíricos y semiempíricos) o para reproducir resultados ab-initio.

Es importante observar que, si bien el ajuste de $\hat{V}(r)$ a la información experimental corrige los efectos de energías de correlación, esto no asegura la calidad de las funciones obtenidas [64]. El cálculo de secciones eficaces constituye, por lo tanto, una excelente prueba para las autofunciones de la ec.(2.5), dada la sensibilidad de los acoplamientos dinámicos a las funciones utilizadas.

2.1.2. Pseudopotencial y Potencial de Polarización

En esta sección se describe, brevemente, el modelo de pseudopotencial desarrollado por Fuentealba et al. [20-24]. Este modelo ofrece la ventaja de incluir los efectos de polarización de las capas electrónicas internas de un átomo debido al campo del electrón de valencia y, eventualmente, a la presencia de otros núcleos. Dichos efectos permiten dar cuenta de la mayor parte de la correlación núcleo-valencia, además de corregir la aproximación "frozen-core" ([20] y referencias ahí contenidas). Con el propósito de facilitar la discusión, y dado el tipo de colisiones estudiadas en este trabajo, supondremos un sistema constituido por un núcleo iónico A, de carga Q, un núcleo atómico B, de carga Z y un electrón externo.

Para una distancia internuclear R , el campo eléctrico \vec{E} en el núcleo A, está dado por (Fig.2.1.)

$$\vec{E} = \frac{\vec{r}}{r^3} - \frac{Z\vec{R}}{R^3}. \quad (2.8)$$

El momento dipolar inducido en A es

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (2.9)$$

siendo α la polarizabilidad electrónica de A. La energía potencial correspondiente es

$$\hat{V}_{pol} = -\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{E}, \quad (2.10)$$

o bien,

$$\hat{V}_{pol} = -\frac{\alpha}{2r^4} + \frac{\alpha Z \vec{r} \cdot \vec{R}}{r^3 R^3} - \frac{\alpha Z^2}{2R^4}. \quad (2.11)$$

Puesto que la ec.(2.11) es válida sólo para valores grandes de r respecto a las dimensiones del núcleo A, es necesario introducir una función de corte [20]. La expresión final para el potencial de polarización es [23]

$$\hat{V}_{pol} = -\frac{\alpha}{2r^4} (1 - e^{-\frac{r^2}{R^2}})^2 + \frac{\alpha Z \vec{r} \cdot \vec{R}}{r^3 R^3} (1 - e^{-\frac{r^2}{R^2}}) - \frac{\alpha Z^2}{2R^4}. \quad (2.12)$$

El Hamiltoniano modelo utilizado en este trabajo está dado por

$$\hat{H}_M = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{QZ}{R} + \hat{V}_{el}, \quad (2.13)$$

donde $-\frac{1}{2} \nabla^2$ es la energía cinética del electrón externo; $\frac{QZ}{R}$ corresponde a la interacción núcleo A - núcleo B y \hat{V}_{el} es el potencial electrónico, definido por [23]

$$\hat{V}_{el} = -\left(\frac{Q}{R} + \frac{Z}{r'}\right) + Cr^{-n} e^{-\gamma r^2} + \sum_l B_l e^{-\beta_l r^2} \hat{P}_l + \hat{V}_{pol}. \quad (2.14)$$

La parte local (dependiente de l) de \hat{V}_{el} representa la interacción entre el núcleo A y el electrón externo. Los valores de los parámetros C , n , γ , B_l y β_l se determinan ajustando el espectro de autoenergías de \hat{H}_M con resultados obtenidos experimentalmente.

2.1.3. Potencial Modelo de Klapisch

Considérese el potencial electrostático medio de un ión hidrogenoide, de carga nuclear Z , en el estado fundamental

$$\Phi_z(\vec{r}) = \frac{Z-1}{r} + \frac{1}{r}(1+Zr)e^{-2Zr}. \quad (2.15)$$

Una generalización de la expresión (2.15) para describir en forma aproximada el potencial de un núcleo iónico de capa cerrada, con número atómico Z y carga Q , es

$$\Phi_Q(\vec{r}) = \frac{Q}{r} + \frac{(Z-Q)}{r}(1 + \beta r)e^{-\alpha r}, \quad (2.16)$$

siendo α y β parámetros ajustables. A partir de la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \Phi_Q = -4\pi\rho(\vec{r}), \quad (2.17)$$

se puede demostrar que la densidad volumétrica de carga eléctrica, $\rho(\vec{r})$, asociada a Φ_Q , satisface las condiciones límites apropiadas

$$\rho(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow 0} Q\delta(\vec{r}) \quad (2.18)$$

y

$$\rho(\vec{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \exp(-\alpha r). \quad (2.19)$$

Para la representación (2.16), la energía de interacción de un electrón con el campo del ión es

$$V_{kp}(\vec{r}) = -\frac{Q}{r} - \frac{Z-Q}{r}(1 + \beta r)e^{-\alpha r}. \quad (2.20)$$

El potencial modelo definido en la ec.(2.20) fué introducido por Klapisch [66] y lleva su nombre. Los parámetros α y β se determinan ajustando el espectro de energías teórico al medido experimentalmente.

Dado que el potencial de Klapisch ha sido utilizado con frecuencia para realizar estudios en procesos de scattering átomo-ión, es interesante comparar en forma directa los resultados obtenidos con éste y los del pseudopotencial descrito en la sección anterior. En esta tesis se realizó dicho estudio para el proceso de scattering de protones contra átomos de sodio en el nivel fundamental. Los resultados obtenidos se presentan en el capítulo siguiente (sección 3.3). Por el momento, discutiremos algunas características generales que distinguen el método de pseudopotenciales del de potenciales modelos.

En el aspecto formal, el método de pseudopotenciales tiene mayor fundamento teórico que el de los potenciales modelo. Además, en tanto los primeros siempre tienen características no-locales (dependientes de n y l) o semi-locales, éstas no se requieren, necesariamente, para definir los segundos. Por otra parte, los potenciales modelo, al contrario de los pseudopotenciales, conducen a la estructura nodal correcta de las funciones de onda. Esta diferencia proviene del hecho que el nivel fundamental calculado con un pseudopotencial corresponde al estado de más baja energía del electrón de valencia, en tanto que, el de los potenciales modelo se asigna al de menor energía del átomo.

En la Fig.2.2 se comparan los cálculos realizados para las distribuciones de probabilidad electrónica correspondientes a los orbitales 3s y 3pz del sodio, determinadas mediante el pseudopotencial descrito en la sección anterior (incluidos los términos de interacción dipolar) y el potencial modelo de Klapisch. Los parámetros utilizados en éstos para representar el núcleo iónico Na^+ se describen en la sección 2.3.3. Las características de la base G.L.F. empleada para expandir las funciones de onda asociadas a los orbitales de la Fig.2.2 se presentan en la tabla 2.9. La comparación de las distribuciones obtenidas con ambos métodos muestra las diferencias señaladas anteriormente en las estructuras nodales de las funciones de onda. Por otra parte, debido al principio de Pauli y a la repulsión electrostática, el carácter nuclear de los orbitales externos se traduce en pequeñas fluctuaciones de las densidades electrónicas al interior del átomo. Así, en el cálculo con el potencial modelo para el orbital Na(3s), las cargas encerradas dentro de las regiones esféricas de radios $R < 0.25$ [u.a.] y 0.25 [u.a.] $< R < 1.15$ [u.a.] (correspondientes a los dos máximos internos de la Fig.2.2-a) son, respectivamente, el 0.1 y 1.7% de la carga electrónica total. El 98.2% de la carga restante está contenida en el máximo principal, descrito en forma análoga por ambos métodos. Por otra parte, las oscilaciones internas de las funciones de onda sólo se pueden representar correctamente a través de un elevado número de funciones base. Puesto que el esfuerzo computacional, medido en tiempo de cálculo, varía típicamente como N^3 o N^4 (siendo N el número de funciones base), y, dado que en los procesos de scattering sólo toma parte la región externa de los orbitales (donde ambos métodos producen resultados similares), la correcta reproducción del carácter nodal interno de los estados electrónicos constituye sólo una ventaja cualitativa. Cuantitativamente, los pseudopotenciales permiten realizar cálculos de alta precisión con bases más pequeñas que las de los potenciales modelos (véase sección 2.3.3).

2.1.4 Cálculo de funciones propias y autoenergías

El cálculo de los estados moleculares para el tipo de sistemas descritos en las secciones anteriores se lleva a cabo resolviendo la ecuación

$$\hat{H}_M \psi_n = \epsilon_n \psi_n, \quad (2.21)$$

donde \hat{H}_M es el hamiltoniano modelo considerado. En general, las autofunciones ψ_n no se pueden determinar en forma exacta, por lo que es necesario introducir algún conjunto base apropiado $\{\varphi_k\}$, de manera que los autoestados de la ec.(2.15) se puedan expandir como

$$\psi_n = \sum_{k=1}^N C_{nk} \varphi_k, \quad (2.22)$$

siendo N el número de funciones base utilizadas. La elección del conjunto $\{\varphi_k\}$ resulta, por lo tanto, fundamental para la rápida convergencia de la expansión (2.22). En la próxima sección trataremos las bases usadas en esta tesis. Por el momento nos referiremos, brevemente, al cálculo de los coeficientes C_{nk} de la ec.(2.22).

Para una distancia internuclear dada, los elementos de matriz de \hat{H}_M en la base $\{\varphi_k\}$ están dados por

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{H}_M | \varphi_j \rangle. \quad (2.23)$$

El valor esperado de \hat{H}_M en el estado ψ_n es, por lo tanto

$$\epsilon_n(C) = \sum_{i,j} C_{ni} C_{nj} H_{ij}, \quad (2.24)$$

donde C representa el conjunto de componentes C_{nk} correspondientes a un valor de n dado. La diagonalización de \hat{H}_M se reduce, por lo tanto, a la minimización de los ϵ_n con respecto a los coeficientes C_{nk} . Dicha minimización se puede llevar a cabo mediante multiplicadores de Lagrange, con la restricción

$$\langle \psi_n | \psi_m \rangle = \delta_{nm} \quad (2.25)$$

En términos de los coeficientes de ψ_n y ψ_m , la condición (2.25) se traduce

$$\sum_{i,j} C_{ni} C_{mj} S_{ij} = \delta_{mn}, \quad (2.26)$$

donde S_{ij} es la matriz de recubrimiento de la base $\{\varphi_k\}$

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle. \quad (2.27)$$

Debido al uso de bases finitas, la restricción (2.26) no se puede satisfacer en forma exacta, lo que requiere algún grado de aproximación. En este trabajo, las funciones de onda son ortogonales con una precisión de una parte en 10^6 .

La minimización de la ec.(2.24), sujeta a la condición (2.26), permite obtener los coeficientes C_{nk} de ψ_n y el respectivo autovalor ϵ_n .

2.1.5 Bases multicéntricas de funciones gaussianas

El tratamiento teórico de átomos y moléculas requiere la expansión de la función de onda electrónica de un sistema como combinación lineal de un conjunto completo de funciones del espacio de Hilbert. Por motivos prácticos, dichas expansiones siempre se limitan a un número finito de términos. La rapidez de convergencia de la base utilizada resulta, por lo tanto, fundamental en la elección de la misma. En principio, una elección adecuada para el conjunto base son las funciones

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = N_{nl} \left(\frac{2Zr}{n} \right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n} \right) e^{-\frac{Zr}{n}} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.28)$$

donde N_{nl} es una constante de normalización, L_{n+l}^{2l+1} son los polinomios asociados de Laguerre, Y_{lm} son los armónicos esféricos y (r, θ, ϕ) son las coordenadas esféricas del sistema centrado en el núcleo. Las funciones definidas en la ec.(2.28) corresponden a los orbitales atómicos del sistema constituido por un núcleo de carga Z y un electrón. Luego, (n, l, m) son los números cuánticos que caracterizan dichos estados.

Si bien, el carácter físico de la base (2.28) garantiza la rápida convergencia de la misma, su utilidad en aplicaciones numéricas resulta poco adecuada debido a la complejidad de las funciones que la constituyen. J. C. Slater introdujo una base similar a la anterior pero considerablemente más simple [67]. Dichas funciones, llamadas S.T.O. (Slater Type Orbitals), se definen por

$$\Phi_{\zeta nlm}(r, \theta, \phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.29)$$

siendo ζ un exponente arbitrario, determinado a partir de la optimización de la base con respecto a valores obtenidos en cálculos ab-initio; (n, l, m) son números

cuánticos análogos al caso anterior.

El principal inconveniente de las funciones S.T.O. para el tratamiento de sistemas atómicos radica en la dificultad que presentan para la evaluación de las integrales multicéntricas correspondientes a los elementos de matriz de los potenciales de interacción electrón-electrón y electrón-núcleo. El tiempo empleado para el cálculo de tales integrales constituye cerca del 70% del tiempo computacional total invertido en un tratamiento numérico típico [69].

Boys resolvió este problema introduciendo bases de funciones gaussianas del tipo [69]

$$g_{\zeta lmn}(\vec{r}) = N_{\zeta lmn} X^l Y^m Z^n e^{-\zeta r^2}. \quad (2.30)$$

En (2.30), $N_{\zeta lmn}$ es un factor de normalización. Los parámetros l , m y n son enteros positivos o nulos, elegidos de manera que la función $g_{\zeta lmn}$ represente el carácter del orbital que describe. Así, una función s es de la forma $e^{-\zeta r^2}$; un orbital p_z se representa como $ze^{-\zeta r^2}$ y una función d_{xz} por $xze^{-\zeta r^2}$. A diferencia de las funciones de Slater, las gaussianas $g_{\zeta lmn}$ presentan una dependencia del tipo $e^{-\zeta r^2}$, lo que permite obtener fórmulas analíticas exactas para las integrales multicéntricas de los potenciales de interacción [69]. Por otro lado, las bases de gaussianas convergen más lento que las de orbitales S.T.O., debido a lo cual se requiere utilizar un número mayor de funciones base para obtener resultados equivalentes [42].

Las funciones definidas en ec.(2.30) se denominan C.G.F. (Cartesian Gaussian Functions). Actualmente, los conjuntos S.T.O. y C.G.F. son las bases utilizadas con mayor frecuencia para la realización de estudios numéricos en sistemas atómicos.

En este trabajo la expansión de las funciones de onda se llevó a cabo en términos de bases multicéntricas de funciones gaussianas del tipo G.L.F. (Gaussian Lobe Functions). Estas bases, introducidas por Preuss [70-71], se componen por grupos de gaussianas tipo s , centradas en distintos puntos en torno a un núcleo, de manera que representen las diferentes especies de simetría angular de los orbitales que describen (Fig.2.3). Así, una función s está dada por (Fig.2.3.a)

$$\varphi_{s,\alpha}(\vec{r}) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha r^2}, \quad (2.31)$$

siendo α un exponente positivo. Un orbital p_z se representa como (Fig.2.3.b)

$$\varphi_{p_z, \alpha}(\vec{r}) = N_{\alpha z_0} (e^{-\alpha|\vec{r}-z_0\vec{k}|^2} - e^{-\alpha|\vec{r}+z_0\vec{k}|^2}), \quad (2.32)$$

donde el factor de normalización $N_{\alpha z_0}$ es

$$N_{\alpha z_0} = \frac{1}{4} \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \operatorname{cosech}(\alpha z_0^2) e^{2\alpha z_0^2}. \quad (2.33)$$

El parámetro z_0 define el desplazamiento de la gaussiana sobre el eje z ; su valor queda determinado por la ecuación

$$z_0 = \frac{C}{\sqrt{\alpha}}, \quad (2.34)$$

siendo C una constante positiva independiente de α . Para este trabajo se utilizó $C=0.1$ [23].

La representación de los orbitales d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} se realiza mediante cuatro funciones gaussianas, como se indica en la Fig.2.3.d. Las coordenadas de los centros de las gaussianas que integran estos grupos se determinan de la misma forma que los de las funciones tipo p (ec.(29)). Para la construcción de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se utilizan tres tipos de grupos, d_{xx} , d_{yy} y d_{zz} (fig.2.3.c). Cada grupo está constituido por tres funciones gaussianas, dos desplazadas sobre los ejes y una centrada en el origen. Las coordenadas de los centros de las gaussianas desplazadas se obtienen en forma análoga que en los casos anteriores pero, en general, con valores diferentes de la constante C . Así, para nuestros cálculos se utilizó $C=0.2$ en este tipo de funciones. La combinación de los grupos d_{xx} y d_{yy} permite representar al orbital $d_{x^2-y^2}$, en tanto que la función d_{zz} corresponde al orbital d_{z^2} .

La ventaja computacional que ofrece el uso de bases G.L.F. radica en la facilidad con que se pueden calcular las integrales multicéntricas sobre funciones s mediante las fórmulas determinadas por Boys [69]. La evaluación de los acoplamientos radiales y angulares entre gaussianas también se realiza en forma exacta (sección siguiente). Cabe observar, finalmente, que estas bases no han sido aplicadas en cálculos de scattering previos.

2.2. Tratamiento Molecular de Colisiones

2.2.1. Expresión de los acoplamientos dinámicos

Dentro del formalismo semiclásico del parámetro de impacto, la primera etapa para la resolución de la ecuación eikonal es la evaluación de los acoplamientos

estáticos y dinámicos de los canales involucrados en los mecanismos de la colisión. Para el caso en que la expansión de la función de onda electrónica de un sistema se realice en la representación adiabática, el problema se traduce al cálculo de los acoplamientos radiales y angulares de los niveles moleculares considerados. En esta representación, los acoplamientos dinámicos determinan directamente, los elementos de la matriz asociada al sistema de ecuaciones de scattering. Por otro lado, el análisis del comportamiento de los acoplamientos angulares y radiales, como función de la distancia internuclear, permite inferir importante información adicional sobre los procesos que toman parte en las transiciones electrónicas. En consecuencia, la precisión del método de cálculo empleado para evaluar los acoplamientos dinámicos presenta gran importancia para la realización de estudios numéricos de scattering átomo-ión. Sin embargo, puesto que la cantidad de funciones de onda que conforman la base adiabática acota superiormente la precisión de los acoplamientos, el cálculo de las primeras ha de llevarse a cabo en forma confiable. Los resultados de esta tesis avalan la calidad de las funciones de onda utilizadas (Capítulo III). A continuación se desarrolla el procedimiento empleado para calcular los acoplamientos dinámicos.

2.2.1.-1. Acoplamientos Angulares

En la sección 1.3.3. (Capítulo I) se definió el operador momento angular a través de sus componentes matriciales en la base molecular aproximada $\{\psi'_n\}$

$$L_{mn} = \langle \psi'_m | i\hat{L}_y | \psi'_n \rangle, \quad (2.35)$$

siendo \hat{L}_y la proyección del momento angular en la dirección del eje y. Para expansiones de las funciones ψ'_n en series del tipo dadas por la ec(2.22), el valor esperado (2.35) es

$$L_{mn} = \sum_{k,k'=1}^N C_{mk'} C_{nk} \langle \varphi_{k'} | i\hat{L}_y | \varphi_k \rangle, \quad (2.36)$$

siendo C_{nk} el coeficiente del desarrollo de ψ_n asociado al estado ψ_k .

En las bases G.L.F. las funciones φ_k se expresan como combinaciones lineales de gaussianas

$$\varphi_k = \sum_{i=1}^{N_k} \Upsilon_{ki}' g_i, \quad (2.37)$$

siendo N_k el número de funciones que integran el grupo φ_k . Los factores Υ_{ki} son constantes de normalización que determinan la simetría de los estados; las funciones g_i corresponden a las gaussianas definidas respecto a un origen arbitrario O , por:

$$g_i = \exp(-\alpha_i |\vec{x} - \vec{x}_i|^2). \quad (2.38)$$

Luego, la expresión para el acoplamiento angular entre los orbitales m y n queda

$$L_{mn} = \sum_{k,k'=1}^N \sum_{i,j=1}^{N_k, N_{k'}} C_{mk'} C_{nk} \Upsilon_{k'j} \Upsilon_{ki} l_{ji}, \quad (2.39)$$

con

$$l_{ji} = \langle g_j | i \hat{L}_y | g_i \rangle, \quad (2.40)$$

El problema se reduce a evaluar (2.40). Se tiene

$$\hat{L}_y | g_i \rangle = 2i\alpha_i (x z_i - z x_i) | g_i \rangle. \quad (2.41)$$

Luego,

$$\langle g_j | i \hat{L}_y | g_i \rangle = \frac{2\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} (x_i z_j - z_i x_j) \langle g_j | g_i \rangle, \quad (2.42)$$

donde

$$\langle g_j | g_i \rangle = \left(\frac{\pi}{\alpha_i + \alpha_j} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\alpha_i \alpha_j}{\alpha_i + \alpha_j} |\vec{x}_i - \vec{x}_j|^2\right). \quad (2.43)$$

Se observa que

$$\langle g_i | g_j \rangle = \langle g_j | g_i \rangle, \quad (2.44)$$

con lo cual

$$l_{ij} = l_{ji} \quad (2.45)$$

lo que implica la antisimetría de los acoplamientos angulares.

A partir de las ecuaciones de transformación de Galileo, y la ec(2.42), se pueden determinar directamente los acoplamientos angulares respecto a un nuevo origen de coordenadas O' . Nótese que, una vez evaluadas las funciones de onda, el uso de la base G.L.F. permite calcular en forma exacta los acoplamientos angulares.

2.2.2.-2. Acoplamientos Radiales

Un punto extremadamente delicado en el tratamiento molecular de colisiones es el cálculo del operador acoplamiento radial, $\partial_R|_{\vec{r}}$ en la base de estados adiabáticos aproximados

$$R_{mn} = \langle \psi'_m | \partial_R |_{\vec{r}} | \psi'_n \rangle. \quad (2.46)$$

En efecto, para la expansión de las funciones ψ'_n en la base $\{\varphi_k\}$, usando la ec(2.22), se obtiene

$$R_{mn} = R_{mn}^{(1)} + R_{mn}^{(2)}, \quad (2.47)$$

con

$$R_{mn}^{(1)} = \sum_{k,k'=1}^N C_{mk'} C_{nk} \langle \varphi_{k'} | \partial_R |_{\vec{r}} | \varphi_k \rangle \quad (2.48)$$

y

$$R_{mn}^{(2)} = \sum_{k,k'=1}^N C_{mk'} \frac{dC_{nk}}{dR} S_{k'k}, \quad (2.49)$$

siendo $S_{k'k}$ la matriz de recubrimiento asociada al conjunto $\{\varphi_k\}$. Para bases G.L.F. (ec(2.37)), las componentes (3) y (4) de R_{mn} quedan

$$R_{mn}^{(1)} = \sum_{k,k'=1}^N \sum_{i,j=1}^{N_k, N_{k'}} C_{mk'} C_{nk} \Upsilon_{k'j} \Upsilon_{ki} \langle g_j | \partial_R | \bar{r} | g_i \rangle \quad (2.50)$$

y

$$R_{mn}^{(2)} = \sum_{k,k'=1}^N \sum_{i,j=1}^{N_k, N_{k'}} C_{mk'} \frac{dC_{nk}}{dR} \Upsilon_{k'j} \Upsilon_{ki} \langle g_i | g_j \rangle, \quad (2.51)$$

donde $\langle g_i | g_j \rangle$ está definido en la ec(2.43). El término correspondiente al acoplamiento radial entre gaussianas $\langle g_j | \partial_R | \bar{r} | g_i \rangle$, se puede evaluar en forma exacta, de manera análoga al caso de los acoplamientos angulares. Por otra parte, debido a la ecuación de transformación del operador $\partial_R | \bar{r}$ bajo translaciones del sistema de coordenadas:

$$(\partial_R | \bar{r} \rangle)_{O'} = (\partial_R | \bar{r} \rangle)_O + \alpha R i \hat{p} z, \quad (2.52)$$

siendo $\hat{p}z$ la proyección del momentum electrónico sobre el eje internuclear y $O\vec{O}' = \alpha \vec{R}$, la expresión (2.50) resulta dependiente del sistema de referencia utilizado. Por otro lado, puesto que la matriz de recubrimiento es invariante de Galileo, $R_{mn}^{(2)}$ también lo es.

De las ecs.(2.47) y (2.49) se observa que para evaluar la segunda componente de R_{mn} , $R_{mn}^{(2)}$, es necesario conocer las derivadas dC_{nk}/dR . Sin embargo, dado que los coeficientes C_{nk} dependen parametricamente de la distancia internuclear, sólo se puede disponer de un conjunto discreto de valores de los mismos para algún reticulado de R . Una manera de obviar este cálculo consiste en usar bases diabáticas, donde las componentes matriciales del operador $\partial_R | \bar{r}$ se han minimizado en algún sentido [30]. Este método, sin embargo, requiere además del cálculo de los acoplamientos estáticos, el conocimiento previo de la base adiabática y, en ciertos casos, el de los acoplamientos radiales [72]. En consecuencia, para las aplicaciones prácticas, la descripción de procesos en la representación diabática, no ofrece ventajas respecto a la adiabática.

Entre los métodos desarrollados para evaluar los acoplamientos radiales en la representación molecular, Macías y Riera [73] propusieron determinar en forma indirecta la componente del operador $\partial_R | \bar{r}$ dependiente de las derivadas de los coeficientes de la expansión de las funciones de onda mediante la expresión

$$R_{mn}^{(2)} = \frac{1}{(E_n - E_m)} \sum_{k,k'=1}^N C_{mk'} \left(\frac{dH_{k'k}}{dR} - E_n \frac{dS_{k'k}}{dR} \right) C_{nk}, \quad (2.53)$$

donde

$$H\psi'_n = E_n\psi'_n. \quad (2.54)$$

Un segundo método, basado en una variante del teorema de Hellman-Feynman, permite evaluar en forma analítica los acoplamientos radiales. En éste, los elementos de matriz del operador $\partial_R|_r$ están dados por [30]

$$\langle \psi_m | \partial_R |_r | \psi_n \rangle = \frac{1}{E_n - E_m} \langle \psi_m | \frac{\partial H}{\partial R} |_r | \psi_n \rangle. \quad (2.55)$$

Puesto que la ec.(2.55) es válida sólo para las autofunciones exactas del hamiltoniano de Born-Oppenheimer, su aplicación en tratamientos aproximados es sensible a las funciones de onda empleadas, por lo que ha de utilizarse con precaución.

Entre los procedimientos numéricos directos utilizados para el cálculo de acoplamientos radiales, Melius y Goddard [36] aplicaron la expresión

$$R_{mn} = \frac{\langle \psi_m(R) | \psi_n(R + \Delta R) \rangle}{\Delta R} - \delta_{mn}. \quad (2.56)$$

Por otra parte, Gargaud et al. [33] determinaron las derivadas de los coeficientes C_{nk} de la ec.(2.49) mediante la fórmula de diferencia central

$$\frac{dC_{nk}}{dR} = \frac{C_{nk}(R + \Delta R) - C_{nk}(R - \Delta R)}{2\Delta R}. \quad (2.57)$$

En el método de Melius y Goddard la precisión del cálculo es de uno en 10^3 , en tanto que en el de Gargaud et al. ésta es de una parte en 10^5 (en ambos trabajos se utilizó $\Delta R \sim 10^{-2} - 10^{-3}a_0$).

Para este trabajo, el cálculo de los acoplamientos radiales se llevó a cabo evaluando en forma exacta los términos $\langle \varphi_{k'} | \partial_R |_r | \varphi_k \rangle$ y $S_{k'k}$ de las ecs.(2.48) y (2.49). Las derivadas de los coeficientes de la expansión de los estados adiabáticos se determinaron mediante diferencias finitas

$$\frac{dC_{nk}}{dR} = \frac{C_{nk}(R + \Delta R) - C_{nk}(R)}{\Delta R}. \quad (2.58)$$

La precisión de los resultados se estableció a partir de la antisimetría de los elementos de matriz del operador $\partial_R|_F$ en la base molecular. Para intervalos $\Delta R \sim 10^{-4} a_0$ la precisión fué de una parte en $10^4 - 10^5$.

2.2.2. Integración de las ecuaciones de scattering

La descripción molecular de los procesos de transiciones electrónicas conduce al siguiente conjunto de ecuaciones acopladas para los coeficientes de la expansión de la función de onda de un sistema (sección 1.3.3.):

$$\frac{da_m(b, z)}{dz} = - \sum_n a_n(b, z) \left(\frac{Z}{R} R_{mn} + \frac{b}{R^2} L_{mn} \right) e^{i \int_{-\infty}^z \frac{(\epsilon'_m - \epsilon'_n)}{V} dz'}, \quad (2.59)$$

siendo a_n la proyección de la función de onda sobre el estado adiabático aproximado ψ'_n (de energía ϵ'_n), b el parámetro de impacto, Z la cota (respecto al sistema laboratorio), R la distancia internuclear y V la rapidez relativa del blanco y el proyectil. R_{mn} y L_{mn} son los acoplamientos radiales y angulares, respectivamente, de los orbitales ψ'_m y ψ'_n . La geometría de la colisión está representada en la Fig.1.1 (Capítulo I).

El sistema de ecuaciones (2.59) se debe resolver sujeto a la condición inicial que define el canal de entrada (ce)

$$a_m(b, Z) \xrightarrow{Z \rightarrow -\infty} \delta_{m,ce}. \quad (2.60)$$

En el límite de distancia internuclear infinita, los coeficientes a_n se interpretan como las amplitudes de probabilidad de transición de los estados (atómicos) ψ'_n . A partir de estos coeficientes, las secciones eficaces de los canales de salida quedan determinados por la expresión

$$\sigma_m = 2\pi \int_0^\infty \left| \lim_{Z \rightarrow \infty} a_m(b, Z) \right|^2 b db. \quad (2.61)$$

Un procedimiento para integrar las ecuaciones de scattering se basa en el método de sumas sobre diferencias finitas (o variaciones de éste)

$$a_m(b, Z + \Delta Z) = a_m(b, Z) + \frac{da_m(b, Z)}{dZ} \Delta Z. \quad (2.62)$$

Por motivos prácticos evidentes, el sistema (2.59) se debe resolver entre los valores de Z , $-|Z_i|$ y $Z_f(0)$, los cuales se fijan dentro de la región de interacción (para cada trayectoria del proyectil), de manera que las variaciones de las probabilidades de transición con respecto a Z sean pequeñas.

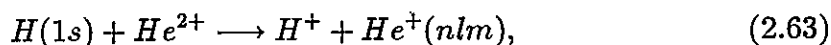
Es importante observar que el método de integración (2.62) puede presentar inestabilidades numéricas, lo que obliga a controlar la precisión en cada paso de la sumatoria.

En esta tesis la integración de las amplitudes de transición se llevó a cabo con la subrutina "PAMPA", desarrollada por Gaussorgues et al. [74-75], en la cual la solución de sistemas del tipo (2.59) se determina mediante el método de Bulirsch y Stoer [76].

2.3. APLICACION A LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

2.3.1. Sistema H/He^{2+}

Para evaluar la calidad del método desarrollado en esta tesis, se realizó el estudio de la colisión



donde n , l y m son los números cuánticos que caracterizan el canal de salida del electrón transferido. La elección del proceso (2.63) se debe a la abundante información experimental y teórica existente en la literatura para la sección eficaz total de transferencia de carga, y para las secciones parciales de captura a los niveles 2s y 2p del ión He^{2+} ([25-26] y referencias ahí contenidas). Estas últimas presentan una gran sensibilidad al método de cálculo utilizado. Por otra parte, las funciones de onda y autoenergías de la cuasimolécula $H - He^{2+}$ se pueden obtener en forma exacta [77-78]. La comparación de éstas con valores obtenidos mediante métodos numéricos aproximados permite establecer la precisión de los últimos [26].

Para la realización de nuestro estudio, se describió la cuasimolécula $H - He^{2+}$ con una base de 30 grupos G.L.F., constituida por trece funciones centradas en el núcleo de H ($4s, 4p_z, 5p_x$) y diecisiete en el de He ($7s, 5p_z, 5p_x$). Los exponentes fueron elegidos de acuerdo a los utilizados por Gomes-Llorente para una base C.G.F. [26]. Los valores de éstos se presentan en la tabla 2.1. A este conjunto lo llamaremos "base A".

Para medir la dependencia de los resultados a la base utilizada, se aumentó el conjunto anterior en 11 grupos. Las características de estas funciones se presentan en la tabla 2.2. Al conjunto extendido, compuesto por 41 grupos, lo denominaremos "base B".

Puesto que, en general, la transferencia de carga se realiza a niveles excitados del ión incidente, la descripción correcta de los canales de salida resulta fundamental para el tratamiento de los procesos de colisión. En la tabla 2.3 se comparan los resultados obtenidos con las bases A y B para las energías electrónicas del ión He^+ (ϵ_A y ϵ_B , respectivamente), con los valores teóricos exactos de las mismas (ϵ_{exact}). La diferencia de energía entre los valores aproximados y los exactos fué, en todos los casos, inferior a 0.005 [u.a.]. En particular, para los niveles dominantes de captura (2s y 2p del ión He^{2+}), la precisión alcanzada con las bases A y B fué de una parte en 10^3 y 10^4 , respectivamente.

Una característica interesante de este sistema, descrita por Bates y Carson [37], es la existencia de un estado débilmente enlazado en el nivel molecular H(1s). En la tabla 2.4 se comparan las distancias de equilibrio, R_e , y las energías de disociación, D_e , calculadas con ambas bases, con los valores de Bates y Carson, y los de Winter et al. [78]. Los resultados obtenidos para las distancias de equilibrio con las bases A y B difieren del valor teórico exacto en $2 \cdot 10^{-3}$ y $2 \cdot 10^{-2}$ [u.a.], respectivamente. La energía de disociación, por otro lado, fué mayor en la base extendida que en la A. En las dos bases la diferencia con el valor exacto fué inferior a $4 \cdot 10^{-3}$ [u.a.].

Dada la fuerte dependencia de los acoplamientos dinámicos a la calidad de las funciones de onda utilizadas, se compararon los resultados obtenidos con ambas bases (tablas 2.5 y 2.6). El cálculo se realizó dentro de la región de interacción $R < 10$ [u.a.], donde éstos constituyen los mecanismos primarios de captura (sección 3.1, Capítulo III). Los valores obtenidos para los acoplamientos radiales presentaron, en general, menor variación que los de los angulares. En ambos casos, sin embargo, ésta fué inferior a 0.002 [u.a.]. Cabe señalar, finalmente, el pequeño crecimiento observado en la magnitud de los acoplamientos calculados con la base extendida respecto a los de la A.

Si bién, los cálculos realizados en la base B fueron levemente mejores que los de la A, la extensión del conjunto en casi un 40% no justifica el uso de la misma. La precisión de los resultados obtenidos con la base A aseguran la calidad de ésta para la descripción del proceso colisional (2.63).

Tabla 2.1.- Características de la base utilizada. Sistema HHe^{2+} .

Función	EXPONENTES	
	Núcleo H	Núcleo He
Tipo-s	3.8, 1.0, 0.25 0.06	30., 10., 3.0 0.80, 0.2, 0.05 0.03
Tipo-px	2., 0.80, 0.30 0.10, 0.02	1.5, 0.6, 0.22 0.09, 0.03
Tipo-pz	1., 0.4, 0.15 0.06	1.5, 0.6, 0.22 0.09, 0.03

Tabla 2.2.- Características de la extensión. Sistema HHe^{2+}

Función	EXPONENTES	
	Núcleo H	Núcleo He
Tipo-s	11.4, 0.02	0.15, 90.
Tipo-px	6.0	4.50, 0.01
Tipo-pz	0.02, 3.0	4.50, 0.01

Tabla 2.3.- Espectro del ión He^+ .

Orbital	$\epsilon_{teor.}$	ϵ_A	ϵ_B
1s	-2.	-1.9955	-1.9985
2px, 2pz	-0.5	-0.4993	-0.4999
2s	-0.5	-0.4967	-0.4997
3px, 3pz	-0.2222	-0.2216	-0.2221
3s	-0.2222	-0.2201	-0.2208

Tabla 2.4.- Parámetros del pozo de potencial (Nivel H(1s)). Re= Distancia de equilibrio; De= Energía de disociación.

Re (Bohr)	De (Hartree)	Ref.
3.893	0.0268	Base A
3.914	0.0286	Base B
3.898	0.03124	Bates et al. [77]
3.891	0.031212	Winter et al. [78]

Tabla 2.5.- Acoplamiento Radial $H(1s) - He^+(2p\sigma)$ (Sistema HHe^{2+}). Origen de Coordenadas: Núcleo H.

Distancia Internuclear	Ac. Radial $H(1s) - He^+(2p\sigma)$	
	Base A	Base B
1.0	0.3072	0.3103
2.0	0.2802	0.2820
3.0	0.1835	0.1847
4.0	0.0791	0.0789
5.0	-0.0026	-0.0026
6.0	-0.0468	-0.0483
7.0	-0.0531	-0.0545
8.0	-0.0402	-0.0403
9.0	-0.0249	-0.0246
10.0	-0.0138	-0.0139

Tabla 2.6.- Acoplamiento Angular $H(1s) - He^+(2p\pi)$ (Sistema HHe^{2+}). Origen de Coordenadas: Núcleo H.

Distancia Internuclear	Ac. Angular $H(1s) - He^+(2p\pi)$	
	Base A	Base B
1.0	0.8801	0.8824
2.0	0.5843	0.5858
3.0	0.3815	0.3829
4.0	0.2859	0.2883
5.0	0.2294	0.2293
6.0	0.1730	0.1711
7.0	0.1121	0.1109
8.0	0.0625	0.0628
9.0	0.0314	0.0332
10.0	0.0147	0.0176

2.3.2 Sistema H/C^{4+}

El scattering inelástico de iones multicargados contra blancos de hidrógeno presenta gran interés, tanto por sus aplicaciones teóricas como tecnológicas. En este trabajo se llevó a cabo el estudio del proceso de transferencia de carga en la colisión de iones C^{4+} con átomos de H en el estado fundamental. Para ello, se utilizó una base constituida por 56 grupos G.L.F., 20 centrados en el núcleo de H ($8s, 5p_x, 5p_z, 2d_{xy}$) y 36 en el de C ($10s, 8p_x, 8p_z, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 4d_{zz}$). Las características de ésta se presentan en la tabla 2.7.

El núcleo electrónico interno del ión C^{4+} (nivel K completo) se representó mediante el pseudopotencial [79]

$$\hat{V}_c(r) = C \frac{e^{-\gamma r^2}}{r} + B e^{-\beta r^2} \hat{P}_0, \quad (2.64)$$

con

$$C = -0.614 \quad (2.65)$$

$$\gamma = 5.000 \quad (2.66)$$

$$B = 40.430 \quad (2.67)$$

$$\beta = 6.925 \quad (2.68)$$

El ajuste de la base al espectro de energías experimentales del ión C^{3+} [80] se presenta en la tabla 2.8. En la misma se comparan los resultados obtenidos por H. Jouin [81], con la siguiente expresión del potencial de Klapisch

$$\hat{V}_{kp}(r) = -(4 + 2(1 + 4.180286r) \exp(-7.72625r))/r \quad (2.69)$$

En el método de Jouin la expansión de los estados electrónicos se llevó a cabo en términos de orbitales O.E.D.M. La desviación de las energías calculadas numéricamente, respecto a los valores experimentales es, en general, inferior a 0.007 [u.a.]; sólo en los niveles 3s y 4s del cálculo de Jouin, ésta fué algo mayor. La precisión obtenida en el espectro del ión C^{3+} resulta suficiente para avalar el método empleado para representar la colisión $H - C^{4+}$.

Tabla 2.7.- Características de la base utilizada. Sistema HC^{4+} .

Función	EXPONENTES	
	Núcleo H	Núcleo C
Tipo-s	30., 10., 3. 1., 0.3, 0.1 0.03, 0.01	10., 5., 2.5 1.25, 0.6, 0.3 0.15, 0.08, 0.04
Tipo-p	1., 0.3, 0.1 0.03, 0.01	5., 2.5, 1.25 0.6, 0.3, 0.15 0.08, 0.04
Tipo- d_{XY}	0.3, 0.08 0.06	1.25, 0.3, 0.08 0.09, 0.03
Tipo- d_{XZ}		1.25, 0.3, 0.08
Tipo- d_{ZZ}		2., 0.9, 0.3 0.08

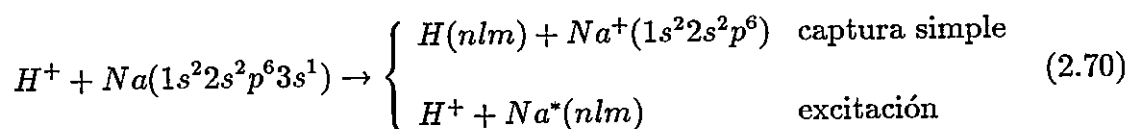
Tabla 2.8.- Espectro del ión C^{3+} .

Orbital	Exp.[80]	Pseudopot.	Pot. Modelo [81]
2s	-2.3701	-2.3692	2.3774
2p	-2.0760	-2.0692	2.0676
3s	-0.9902	-0.9899	0.9714
3p	-0.9118	-0.9095	0.9091
$3d_{XY}, 3d_{XZ}$	-0.8898	-0.8827	0.8898
$3d_{ZZ}$	-0.8898	-0.8826	0.8898
4s	-0.5414	-0.5414	0.5304
4p	-0.5097	-0.5086	-

2.3.3. Sistema Na/H^+

Los metales alcalinos, por su configuración electrónica $M(ns^1)$, con $M=Li, Na, K$, etc. constituyen un excelente modelo para la aplicación de potenciales efectivos. En este contexto, la descripción de los sistemas del tipo MH^+ se reduce a la de pseudosistemas con un solo electrón. Por otro lado, a partir del Na , los núcleos iónicos M^+ contienen un número elevado de electrones. Cabe esperar, por lo tanto, que los efectos de polarización de las capas internas de los iones M^+ presenten una importancia creciente, al aumentar el número atómico, en la representación de la serie MH^+ . Dichos efectos, sin embargo, no han sido considerados a la fecha en la descripción de procesos colisionales. Actualmente sólo se dispone de los trabajos realizados por Fuentealba et al. ([65] y referencias ahí contenidas), en los cuales, mediante la incorporación de la interacción dipolar, se dió cuenta, entre otras, de las variaciones por defecto, obtenidas sistemáticamente en cálculos previos de otros autores, para las distancias de equilibrio de los dímeros M_2^+ y los hidruros MH^+ [20].

Puesto que el sodio es el primer elemento del grupo de los alcalinos donde la polarización nuclear puede tener importancia, se estudió la colisión



siendo n, l y m los números cuánticos que determinan el canal de scattering del electrón activo.

Para la expansión de los estados adiabáticos involucrados en el proceso (2.70) se empleó una base formada por 52 grupos G.L.F., 20 centrados en el núcleo de H ($8s, 6px, 6pz$) y 32 en el Na ($12s, 10px, 10pz$). Los exponentes usados se presentan en la tabla 2.9. El ión Na^+ se representó mediante el pseudopotencial (2.14), con los parámetros descritos por Fuentealba et al. [20] (Tabla 2.10). El potencial de polarización debido al electrón de valencia se desarrolló como

$$\hat{V}_{pol} = \sum_i C_i e^{-\delta_i r^2}. \quad (2.71)$$

Los coeficientes C_i y δ_i están dados en la tabla 2.11.

Para el tratamiento del proceso (2.70) se realizó, además, un estudio comparativo entre el método de pseudopotenciales y el de potenciales modelo. Esto se llevó a cabo utilizando la expresión del potencial modelo de Klapisch

$$V(r) = [10 \exp(-7.902 r) + 23.51 r \exp(-2.688 r) + 1]/r . \quad (2.72)$$

La calidad de la fórmula (2.72) para describir el campo del ión Na^+ ha sido verificada en cálculos atómicos previos (R.J. Allan, ref.[82]).

El ajuste de la base se realizó con el pseudopotencial (corregidos los efectos de polarización) respecto a los valores experimentales tabulados por C. E. Moore [80]. Los resultados obtenidos (Tabla 2.12) se compararon con los del potencial modelo (ambos cálculos se llevaron a cabo con la misma base). La precisión del espectro teórico, determinado con el pseudopotencial, fué superior al 0.05%. Por otro lado, los niveles de energía evaluados con el potencial de Klapisch presentaron una precisión del orden del 1% (sólo en los orbitales 3s y 4s ésta fué menor, diferenciando los valores teóricos de los experimentales en un 6 y 3%, respectivamente). Para el espectro del H (Tabla 2.13), la desviación de los resultados numéricos fué inferior a 0.0005 u.a., excepto para el nivel H(3s), donde se obtuvo una precisión de 0.003 u.a.

En la Tabla 2.14 se presenta el cálculo de los parámetros característicos (energía de disociación, D_e , y radio de equilibrio, R_e) de los pozos de potencial nuclear del nivel fundamental y primer estado excitado del sistema NaH^+ . En la misma, se comparan los resultados ab-initio de Olson et al [83], quienes utilizaron los métodos SCF (Self Consistent Field) y CI (Configuration Interaction) para determinar las funciones de onda y autoenergías del Hamiltoniano de Born-Oppenheimer. En el nivel Na(3s) se compararon, también, los valores determinados por Allan [82] (potencial de Klapisch y base S.T.O.), y los de Kimura et al. [84] (pseudopotencial de Bardsley [85] y base S.T.O.). La inclusión del potencial de polarización (pp) en el pseudopotencial aumentó la distancia de equilibrio del nivel fundamental en un 5%, en tanto que, para el primer estado excitado, ésta disminuyó en un 0.5%. El cálculo de la energía de disociación, con y sin pp, presentó una variación del 100% en el estado H(1s) y de un 2% en el nivel Na(3s) (el resultado para el nivel fundamental fué descrito anteriormente por Fuentealba et al. [20]). Los valores determinados con el potencial de Klapisch y base G.L.F. fueron similares a los del pseudopotencial con pp. Además, sólo los resultados obtenidos con estos dos métodos se encuentran contenidos dentro del rango de incertidumbre de los valores de Olson et al. Por otra parte, si se considera que estos autores emplearon 7.050 configuraciones, en las cuales se incluyeron excitaciones simples y dobles del electrón de valencia y la capa L (lo que corresponde a un tratamiento perturba-

tivo hasta tercer orden de la correlación núcleo-valencia [42]), queda en manifiesto las ventajas de cálculo que ofrece el uso de potenciales efectivos frente a otros métodos. Cabe observar, finalmente, que, si bien los valores de R_e y D_e obtenidos con el potencial de Klapisch fueron similares a los del pseudopotencial con pp, no puede decirse lo mismo de las energías atómicas, resultando más preciso en este caso el último método.

La alta precisión obtenida en el cálculo de las características estructurales del sistema NaH^+ permiten garantizar la correcta descripción del proceso de scattering (2.70).

Tabla 2.9.- Características de la base utilizada. Sistema NaH^+ .

Función	EXPONENTES	
	Núcleo H	Núcleo Na
Tipo-s	33.64, 5.058	42.9, 10., 4.29
	1.1488, 0.3211	1., 0.429, 0.1
	0.1013, 0.0468	0.0429, 0.0202
	0.0216, 0.01	0.0095, 0.0045 0.021, 0.001
Tipo-p	0.7338, 0.1742	4.29, 1., 0.429
	0.0557, 0.0202	0.1, 0.0429
	0.0142, 0.01	0.0202, 0.0095 0.0045, 0.0021 0.001

Tabla 2.10.- Parámetros de pseudopotencial del ión Na^+ .

l	B_l	β_l
0	10.839	1.3780
1	2.303	0.6639
2	-1.777	0.9249

Tabla 2.11.- Coeficientes del potencial de polarización del Na.

C_i	δ_i
-0.00033	0.0186
-0.00524	0.0898
-0.03017	0.2694
-0.01647	0.4105
-0.07491	0.5965
-0.06269	0.8958
-0.00137	1.7916

Tabla 2.12.- Espectro del Na.

Orbital	$\epsilon_{calc.}$	$\epsilon_{klapisch}$	$\epsilon_{exp.}$ [80]
3s	-0.1888	-0.1783	-0.1889
3p	-0.1115	-0.1097	-0.1115
4s	-0.0716	-0.0692	-0.0716
4p	-0.0509	-0.0504	-0.0509
5s	-0.0376	-0.0367	-0.0376
5p	-0.0292	-0.0290	-0.0292
6s	-0.0231	-	-0.0231

Tabla 2.13.- Espectro del H.

Orbital	$\epsilon_{teor.}$	$\epsilon_{calc.}$
1s	-0.5	-0.4998
2s	-0.125	-0.1250
2p	-0.125	-0.1250
3s	-0.0556	-0.0525
3p	-0.0556	-0.0551

Tabla 2.14.- Parámetros de los pozos de potencial de la molecula NaH^+ . Re= Distancia de equilibrio; De= Energía de disociación.

Estado	Re (Bohr)	De (eV)	Met./Ref.
H(1s)	4.69	0.10	Pseudopot.
	4.93	0.05	Pseudopot+PP
	5.08	0.06	Pot. Klapisch
	5.1 ± 0.2	0.06 ± 0.02	Olson et al. [83]
Na(3s)	7.95	0.43	Pseudopot.
	7.91	0.42	Pseudopot.+PP
	8.00	0.42	Pot. Klapisch
	8.0 ± 0.1	0.47 ± 0.05	Olson et al. [83]
	7.88	0.46	Allan [82]
	7.87	0.46	Kimura [84]

Leyendas de las Figuras del Capítulo II

- 2.1 Polarización del núcleo iónico A en el campo del electrón de valencia y del núcleo B.
- 2.2 Densidades electrónicas del Sodio: - - , Potencial Modelo; ..., Pseudopotencial.
- 2.3 Representación de la base GLF: (a) orbital s; (b) orbital p_z ; (c) orbital d_{zz} ; (d) orbital d_{xz} .

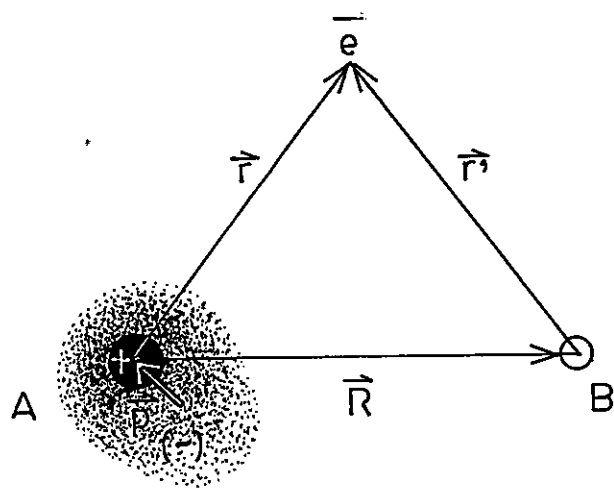


Fig. 2.1

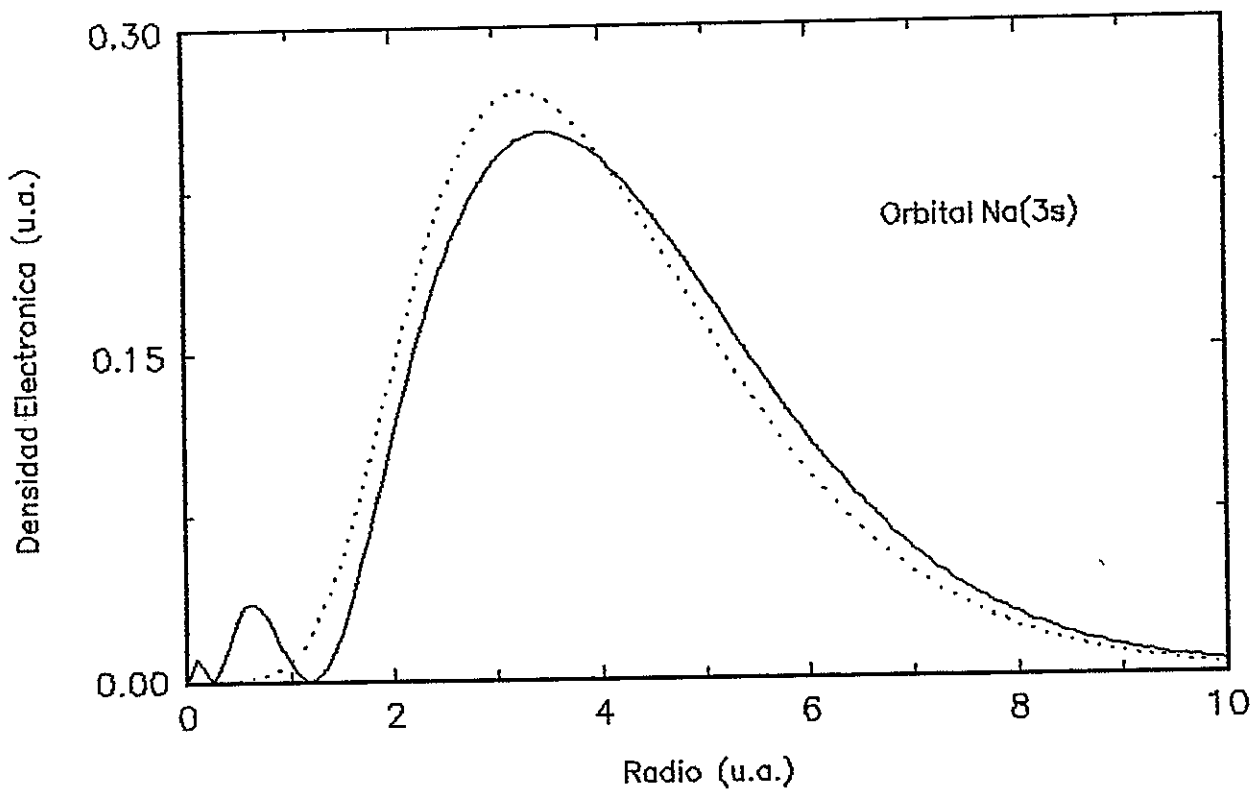


Fig 2.2 -a

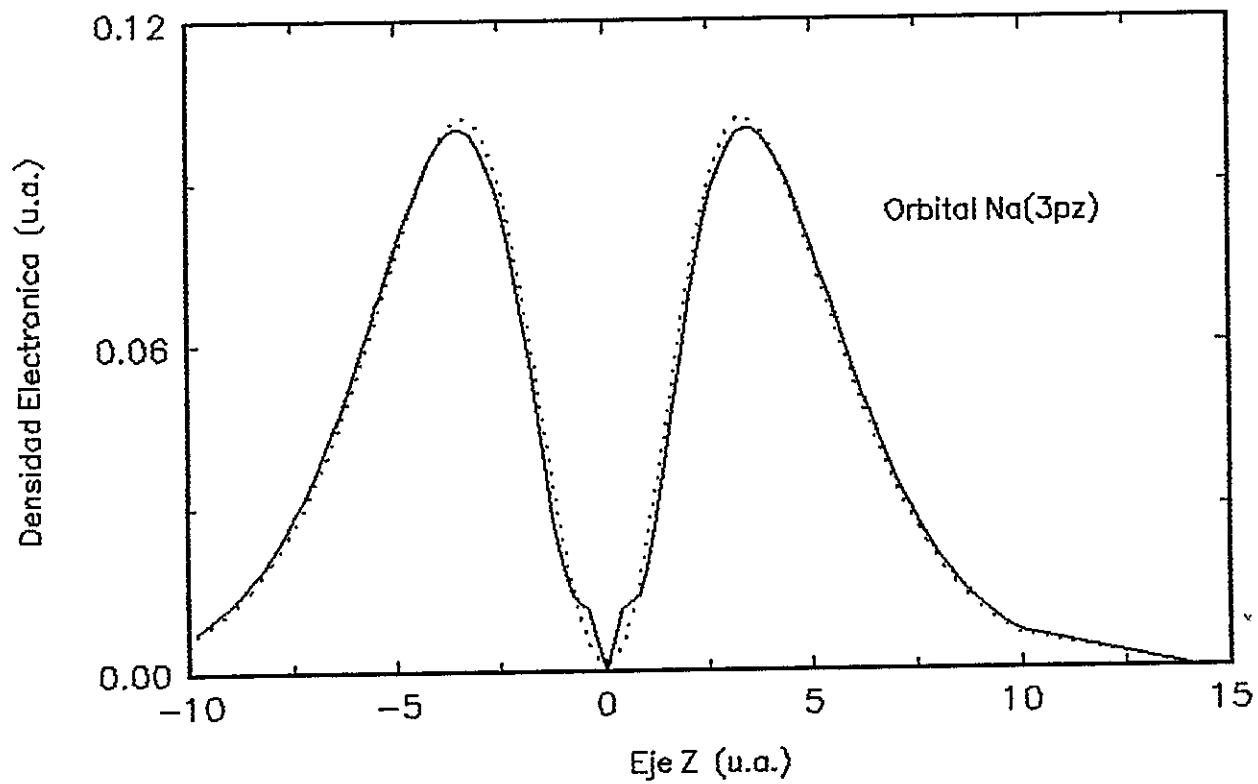
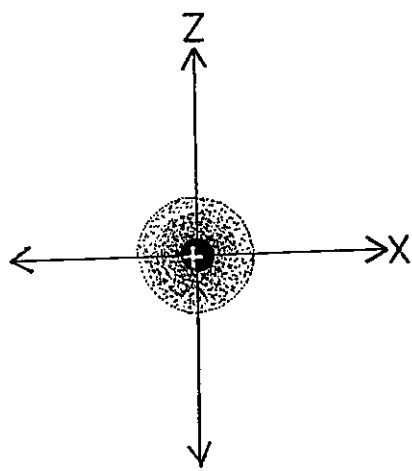
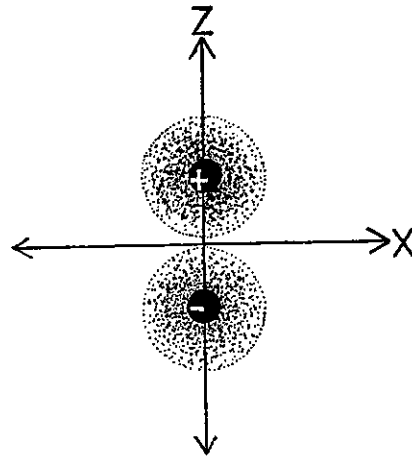


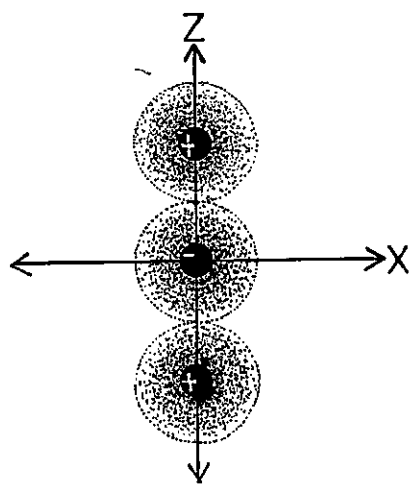
Fig 2.2 -b



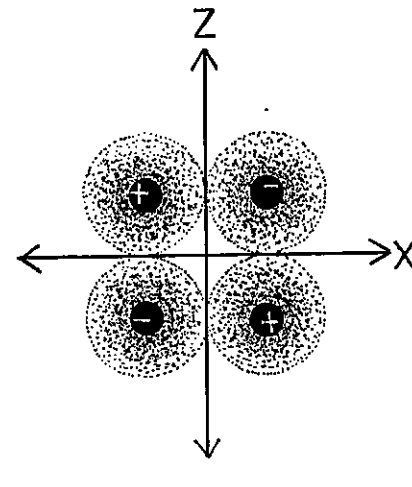
(a)



(b)



(c)



(d)

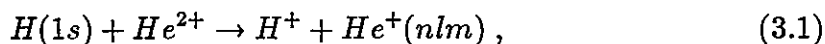
Fig 2.3

CAPITULO III

Estudio de las Colisiones HHe^{2+} , HC^{4+} y NaH^+ .

3.1. Colisión HHe^{2+} .

La calidad del método desarrollado en esta tesis se evaluó en el estudio de la colisión



donde n, l y m son los números cuánticos que caracterizan los canales de transferencia de carga. La elección de este proceso se justificó anteriormente (sección 2.3.1.).

Para describir correctamente la dinámica de la reacción (3.1) basta considerar el canal de entrada (nivel $H(1s)$), y los orbitales $He^+(n=2)$, dado que estos últimos son resonantes con el nivel inicial en el límite de distancia internuclear infinita. Luego, nuestro cálculo se llevó a cabo con una base molecular compuesta por tres funciones $\sum (H(1s), He^+(2s)$ y $He^+(2p\sigma))$ y una $\Pi(He^+(2p\pi))$, con multiplicidad dos). En la Fig. 3.1.1. se presentan las energías electrónicas de estos niveles en función de la distancia internuclear (este tipo de gráfico se denomina "diagrama de correlación"). En la misma se comparan los valores teóricos, exactos obtenidos por Winter et al. [79]. La desviación de nuestros resultados respecto a los exactos fué inferior a $5 \cdot 10^{-3}[u.a.]$, lo que garantiza la calidad de las funciones de onda empleadas. Nótese que en el gráfico 3.1.1. no se incluyó el nivel fundamental (estado $He^+(1s)$), debido a que este presenta una gran diferencia de energía con el canal de entrada, por lo que su participación en el proceso de captura tiene poca importancia.

Una característica notable de este sistema es el cruce entre los estados $He^+(2p\sigma)$ y $He^+(2s)$, ambos de simetría Σ . Esta aparente violación a las reglas de no cruzamiento de Wigner von Newman se debe al hecho que las moléculas bioatómicas con un electrón presentan una simetría de carácter dinámico, adicional a la geométrica,

lo que permite, entre otras, la separación de la ecuación de Schrodinger en coordenadas esferoidales oblongas [37]. Esta situación es análoga a la que sucede en el problema de Coulomb de iones hidrogenoides, donde la ecuación de Hamilton-Jacobi es separable en coordenadas parabólicas como consecuencia de la conservación del vector de Runge-Lenz [86]. En el caso cuántico, para la molécula HHe^{2+} , el operador \hat{C} definido por

$$\hat{C} = \hat{L}^2 + \frac{R^2}{4} \nabla^2 - \left(\left(\frac{1}{2} \vec{R} \cdot \nabla \right)^2 - \frac{1}{r_H} \vec{R} \cdot \vec{r}_H - \frac{2}{r_{He}} \vec{R} \cdot \vec{r}_{He} \right), \quad (3.2)$$

donde \hat{L} es el momento angular total, \vec{R} es el vector internuclear, \vec{r}_H y \vec{r}_{He} son los vectores posición del electrón respecto a los núcleos H y He , respectivamente, conmuta con el hamiltoniano y, por lo tanto, es una constante de movimiento. Como los autovalores de \hat{C} asociados a los estados $He^+(2s)$ y $He^+(2p\sigma)$ son distintos, la simetría de los orbitales es diferente y el cruce está permitido. Cabe señalar que si bien la diferencia de energía entre estos niveles es pequeña en la región del cruce, lo que favorecería los procesos de repoblación de ambos estados, el acoplamiento radial entre ellos es nulo, producto de la simetría adicional.

En el gráfico 3.1.2 se representan las funciones de onda electrónica de los canales involucrados en la colisión para una distancia internuclear de $4[u.a.]$ (el núcleo H se encuentra en el origen del sistema de coordenadas). Se observa que para la distancia internuclear considerada los niveles moleculares presentan un fuerte carácter atómico, correspondiente a los estados del límite del átomo unido (niveles del Li^{2+}). Se aprecia, además, una débil mezcla Stark de los niveles $He^2(2p\sigma)$ y $He^+(2s)$, así como la deslocalización electrónica del estado $He^+(2s)$ entre ambos núcleos.

En las Fig. 3.1.3. y 3.1.4. se muestran las curvas de los acoplamientos dinámicos (radiales y angulares, respectivamente), de los estados que participan en la

transferencia de carga. En la Fig. 3.1.3. se ve que el acoplamiento $\langle H(1s) | \partial_R | He^+(2p\sigma) \rangle$ tiene un máximo entre 4 y 6 [u.a.]. El origen de este acoplamiento se encuentra en la deslocalización del nivel $He^+(2p\sigma)$ el cual, al variar la distancia internuclear, presenta una proyección no nula sobre el canal de entrada, generando el máximo observado. En esta misma región la diferencia de energías entre ambos estados es pequeña por lo que este acoplamiento desempeña un papel fundamental como mecanismo primario de captura. Por otro lado, el acoplamiento $\langle H(1s) | \partial_R | He^+(2s) \rangle$ es importante solo a valores pequeños de la distancia internuclear, donde la diferencia de energía entre ambos niveles es

grande. Luego, la transferencia electrónica directa al estado $He^+(2s)$ es despreciable. La población de este nivel se realiza, por lo tanto, en forma indirecta a través del estado $He^+(2p\pi)$.

De la Fig. 3.1.4., se observa que los acoplamientos angulares del nivel $He^+(2p\pi)$ con los estados Σ son importantes en la zona donde se producen los cruces de las curvas de potencial (niveles $He^+(2s) - He^+(2p\pi)$, y $He^+(2p\sigma) - He^+(2p\pi)$), así como donde el acoplamiento $\langle H(1s) | \partial_R | He^+(2p\sigma) \rangle$ presenta su valor máximo. Luego, los acoplamientos angulares de este sistema son importantes tanto en los mecanismos primarios de captura (proceso directo $H(1s) \rightarrow He^+(2p\pi)$, como en la repoblación de los estados (procesos indirectos $H(1s) \rightarrow He^+(2p\pi) \rightarrow He^+(2p\sigma)$, $H(1s) \rightarrow He^+(2p\sigma) \rightarrow He^+(2p\pi)$ y $H(1s) \rightarrow He^+(2p\pi) \rightarrow He^+(2s)$).

En las Fig. 3.15 A-D se presentan las probabilidades de transición electrónica en función del parámetro de impacto para diferentes energías del proyectil. Se observa que prácticamente en todo el rango investigado, la captura puebla principalmente el nivel $He^+(2p\sigma)$. A bajas energías la población del estado $He^+(2p\pi)$ es importante a parámetros de impacto pequeños (inferiores a unas 2[u.a.]); para energías mayores la captura se produce a valores más altos del parámetro de impacto. La población del nivel $He^+(2s)$ tiene poca importancia en todo el rango de energías, aunque su valor crece monótonamente con la velocidad de impacto. Nótese que los máximos de probabilidad total de captura se desplazan hacia los valores más pequeños del parámetro de impacto cuando aumenta la energía. Cabe señalar que las oscilaciones de las probabilidades de transición provienen de la naturaleza ondulatoria del electrón activo.

En las Fig. 3.1.6, 7 y 8 se presentan los resultados obtenidos para las secciones eficaces parciales y totales de transferencia de carga. En la Tabla 3.1 se entregan algunos valores numéricos de las mismas, calculados con el origen del sistema de coordenadas electrónicas en el centro geométrico de la molécula, donde los resultados reproducen confiablemente la información experimental de Bayfield et al. [87] y de Cirić et al. [88]. El comportamiento de las curvas de secciones eficaces de este sistema se puede considerar típico: un crecimiento monótono en la primera parte del rango de energías hasta alcanzar un valor máximo, a partir del cual disminuye continuamente. Los máximos de las secciones total y parciales de captura a los niveles $He^+(2s)$ y $He^+(2p)$ se producen en torno a los 50, 70 y 45 keV, respectivamente. Las características de la curva de sección eficaz total de transferencia de carga esta determinada principalmente por el efecto de la sección parcial de captura los estados $He^+(2p)$. La importancia del nivel $He^+(2s)$ es

inferior al 10% en la sección total para energías menores a los 20 keV. Sin embargo, la sección eficaz de este nivel aumenta monotonamente sobre el rango de energías, hasta contribuir con casi un 20% a la sección total para energías superiores a los 40 keV.

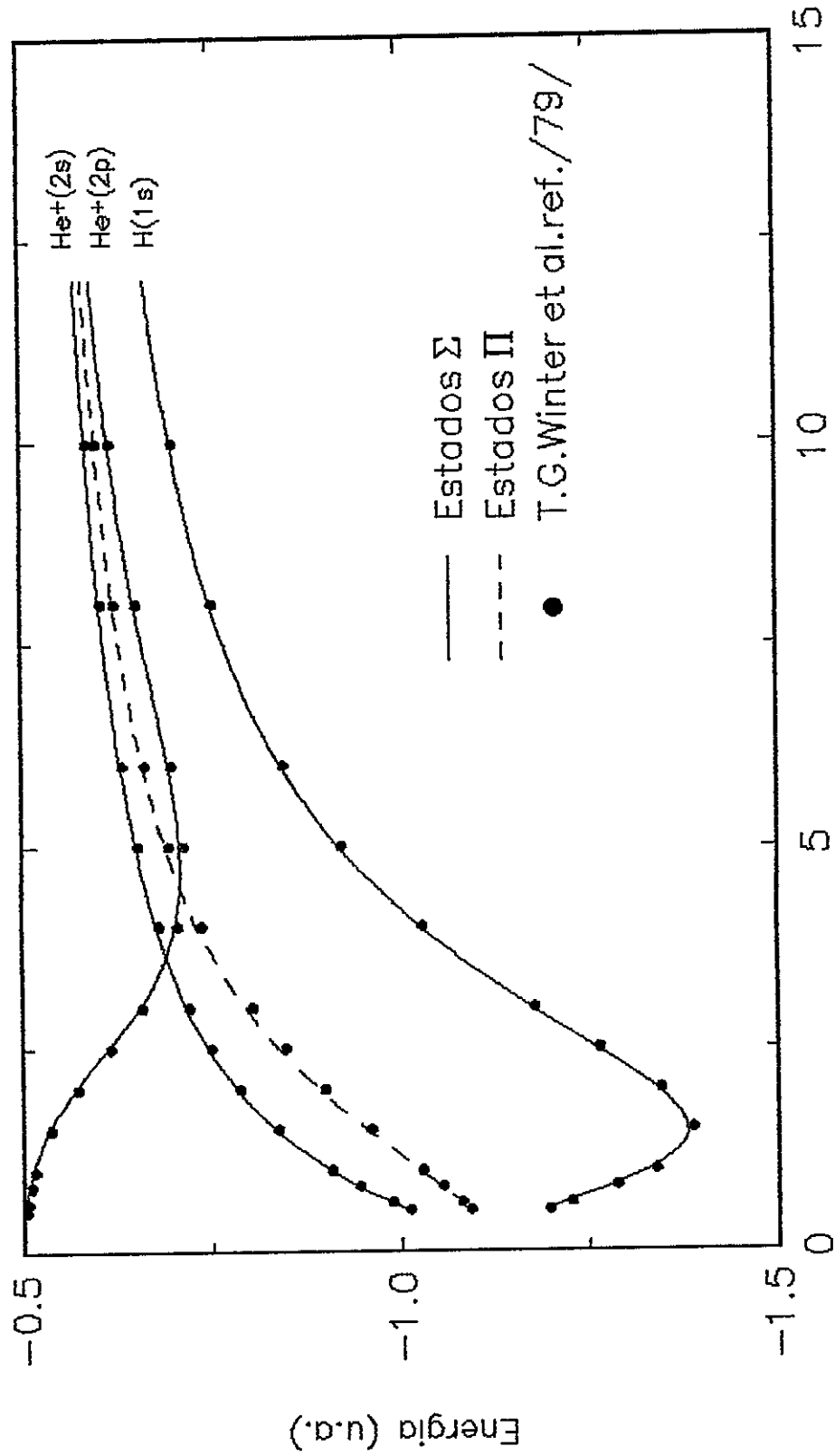
El efecto de los acoplamientos angulares en este sistema es pequeño para energías inferiores a los 50 keV. Para valores más altos la descripción adecuada de la dinámica colisional hace necesaria la inclusión de los mismos. La dependencia de las secciones eficaces al origen del sistema de coordenadas es bastante fuerte, siendo consecuencia de la dependencia mostrada por los acoplamientos. No obstante, los resultados obtenidos representan muy bien la información experimental, entregando valores confiables de la misma. Nuestros cálculos concuerdan con los del trabajo teórico de Gomez-Llorente, ref. [26]. En consecuencia, el método desarrollado en este trabajo para determinar las secciones eficaces de transiciones electrónicas queda garantizada.

TABLA 3.1.
Secciones eficaces de transferencia de carga. Sistemas HHe^{2+}
Origen de coordenadas: Centro Geométrico.

Energía [keV]	σ_{Tot} $10^{-16}[cm^2]$	σ_{2s} $10^{-16}[cm^2]$	σ_{2p} $10^{-16}[cm^2]$
1.	0.26	0.01	0.26
3.	1.32	0.04	1.28
5.	4.58	0.24	4.34
8.	8.81	0.61	8.20
12.	12.52	1.07	11.45
16.	15.88	1.59	14.29
21.	18.10	2.17	15.93
27.	19.59	2.72	16.87
34.	20.67	3.19	17.48
41.	21.29	3.53	17.76
49.	21.50	3.75	17.74
58.	21.39	3.86	17.52
67.	21.05	3.90	17.16
77.	20.57	3.87	16.70
88.	20.01	3.80	16.2
100.	19.39	3.71	15.68

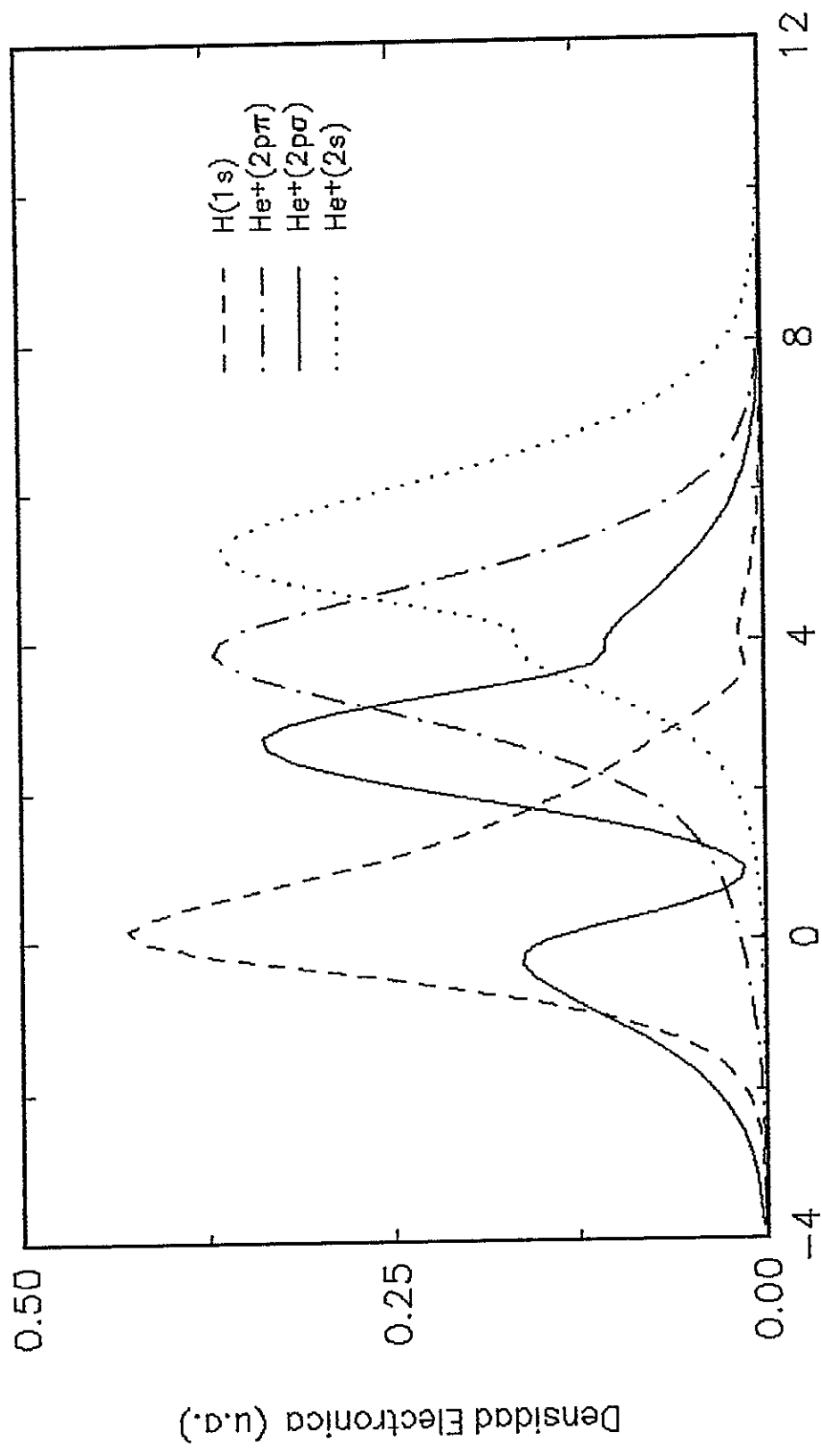
Leyendas de las Figuras del Sistema HHe^{2+}

- 3.1.1. Energías electrónicas del sistema HHe^{2+}
- 3.1.2. Funciones de onda electrónicas del sistema HHe^{2+}
- 3.1.3. Acoplamientos radiales del sistema HHe^{2+} . Curva (superior): He; (inferior) H.
- 3.1.4. Acoplamientos angulares del sistema HHe^{2+} . Curva (superior): He; (inferior) H.
- 3.1.5.a-d Probabilidades de transición electrónicas para el sistema HHe^{2+} . Origen de coordenadas en el centro geométrico.
- 3.1.6. Sección eficaz total de transferencia de carga colisión $H(1s) + He^+$. Centro geométrico. ... (superior): He; (inferior) H.
- 3.1.7. Sección eficaz parcial de captura al estado $He^+(2s)$ (ver nota Fig. 3.1.6.).
- 3.1.8. Sección eficaz parcial de captura al estado $He^+(2p)$ (ver nota Fig. 3.1.6.).



Distancia Internuclear (u.a.)

Fig 3.1.1



Eje Internuclear (u.a.)

Fig 3.12

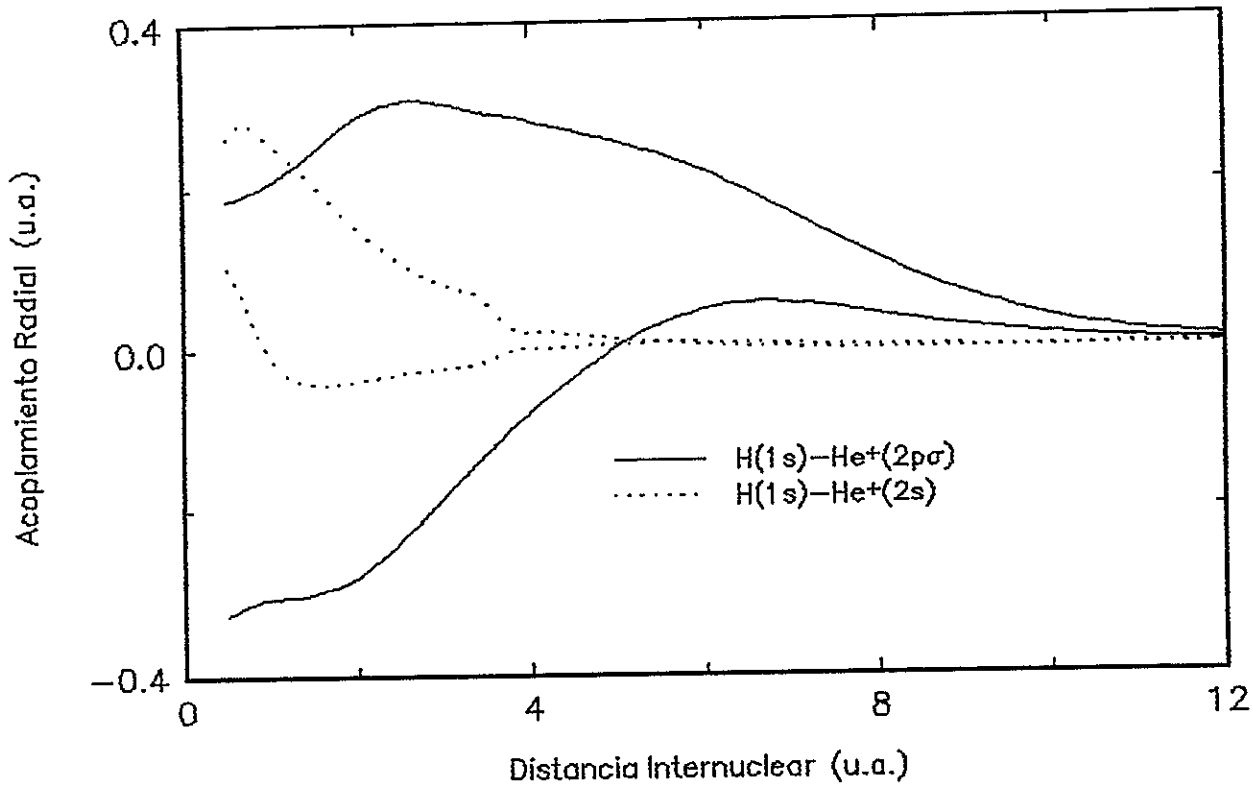


Fig 3.1.3

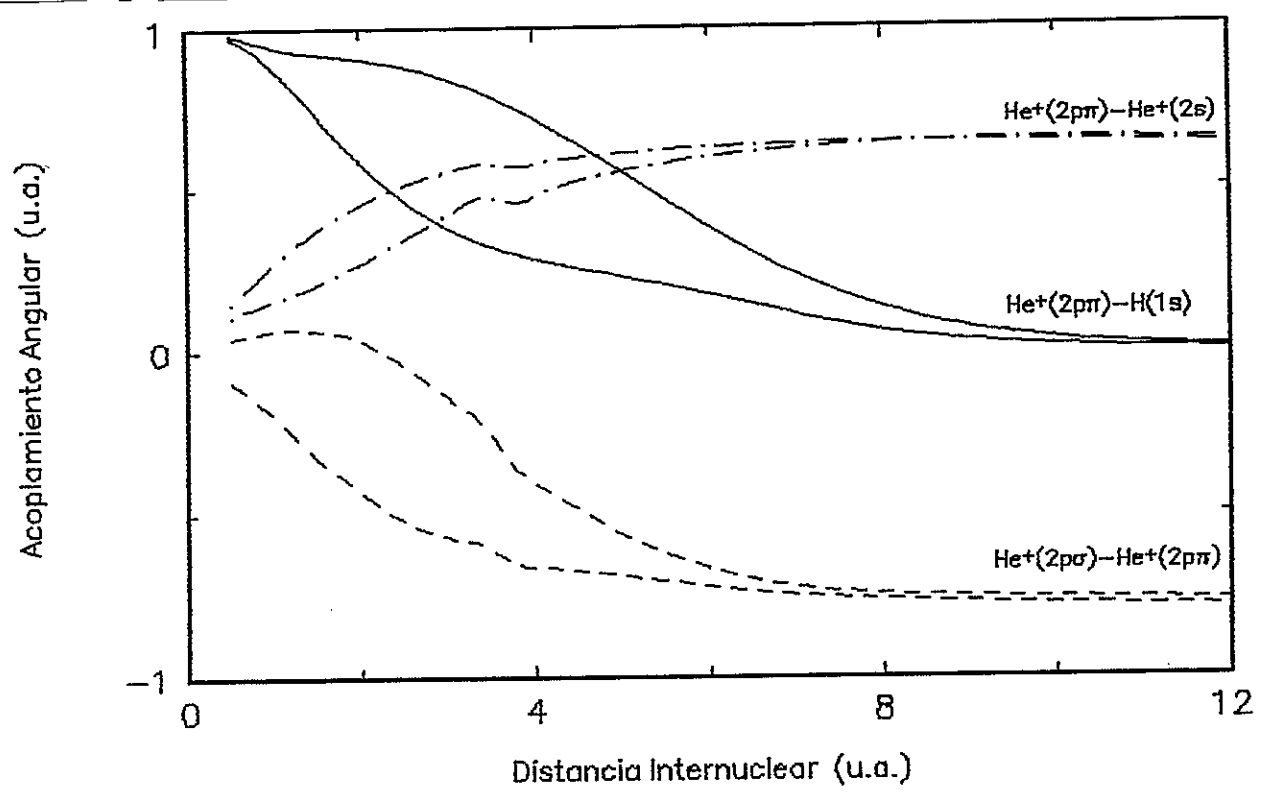


Fig 3.1.4

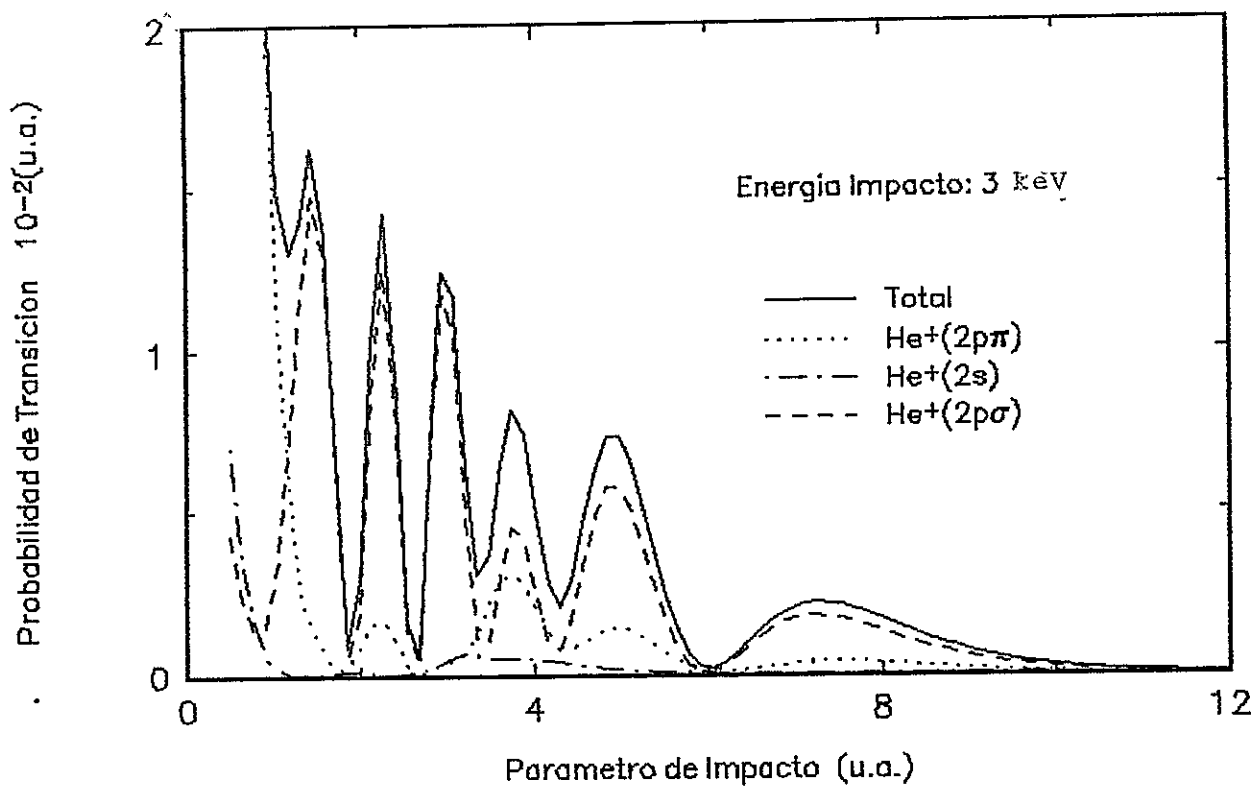


Fig 3.1.5-a

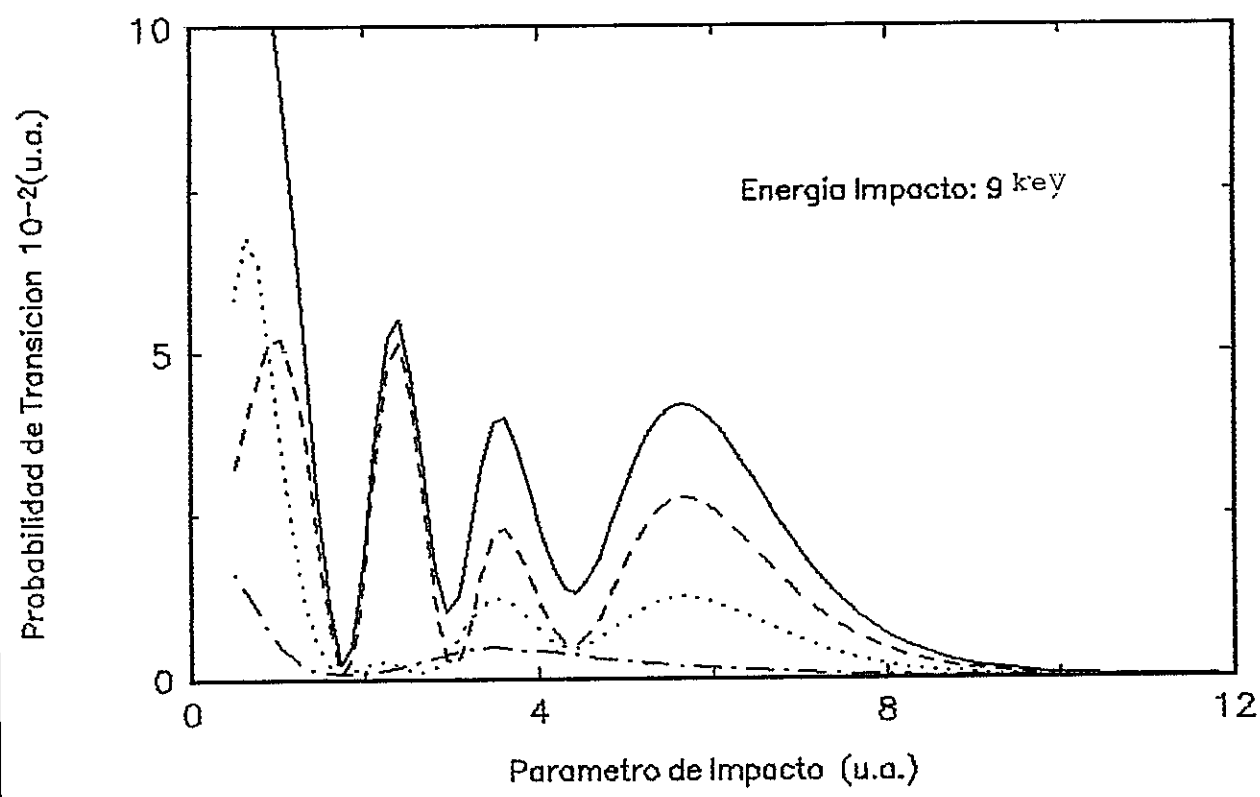


Fig 3.1.5 - b

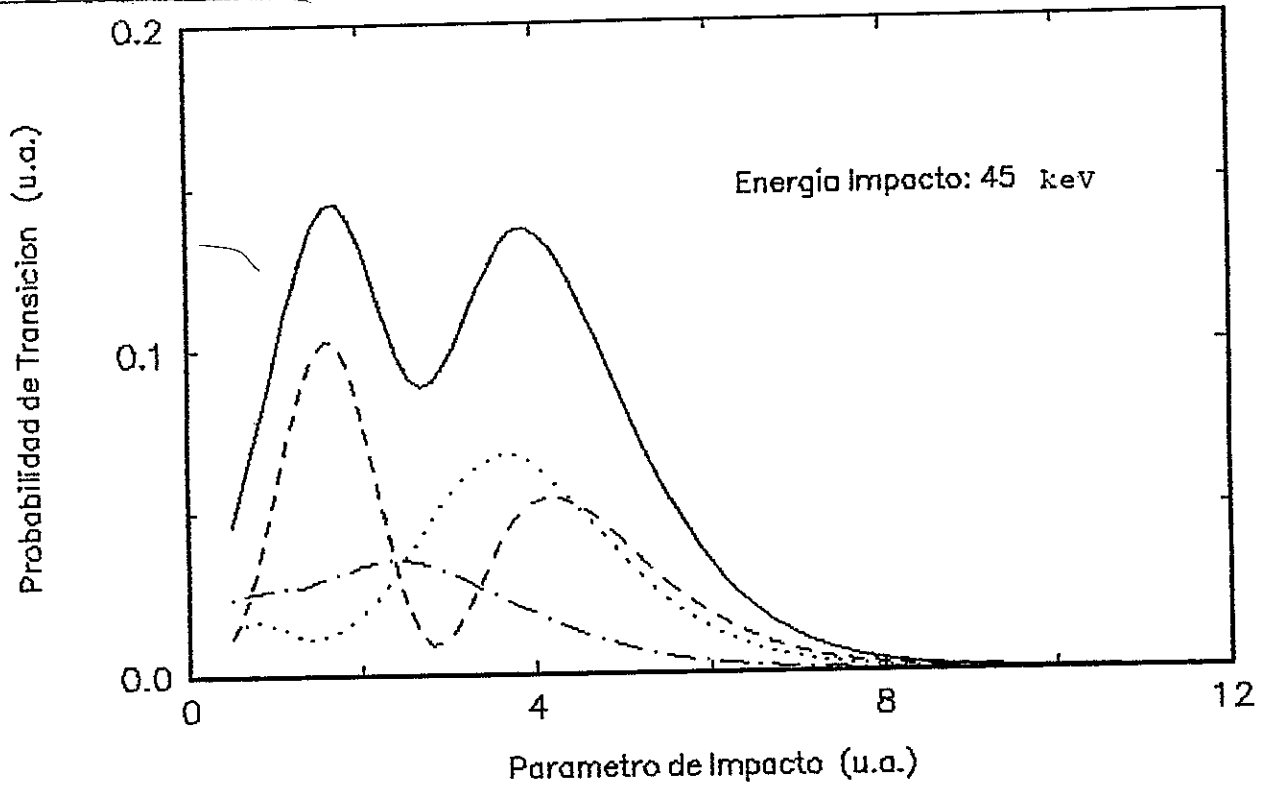


Fig 3.15-c

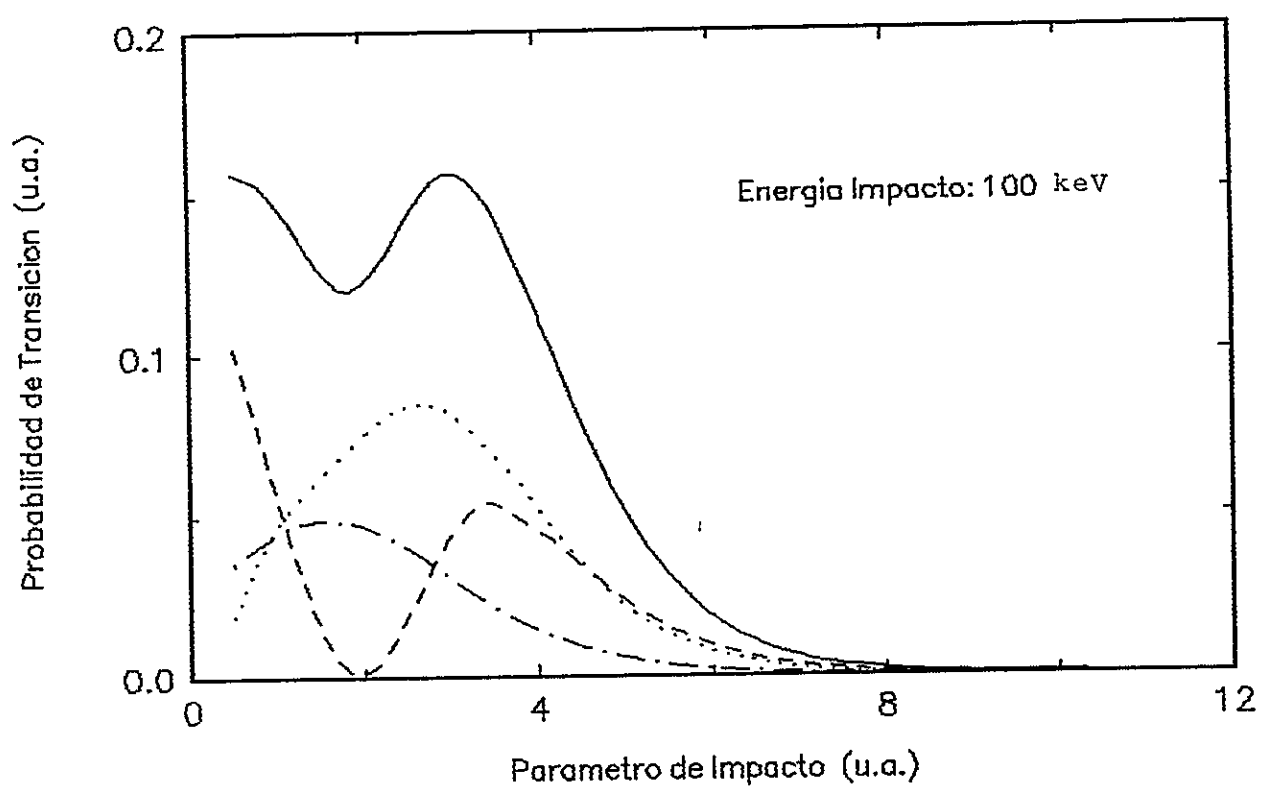
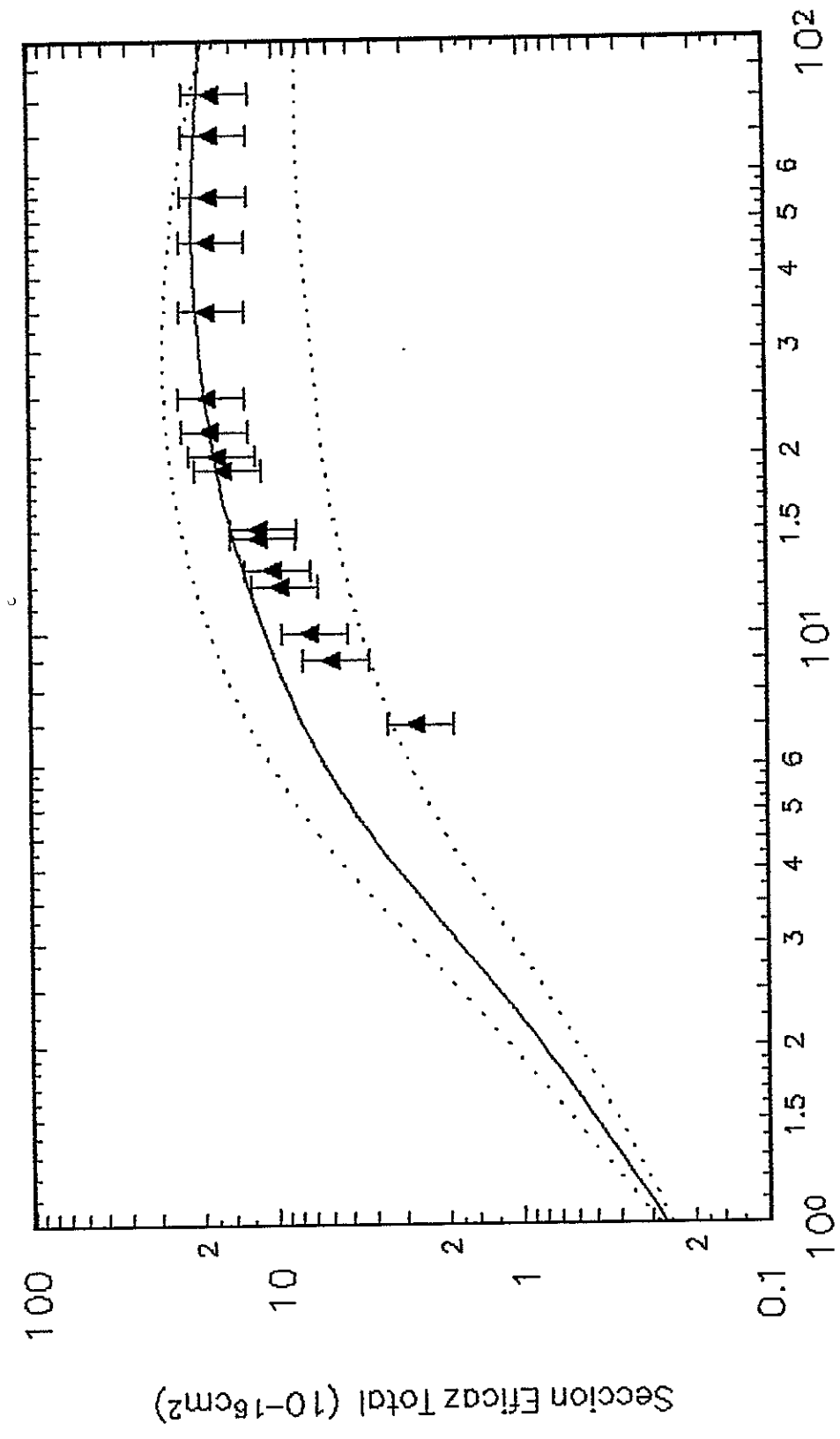


Fig 3.15-d



Energia de Impacto (KeV)

Fig 31.6

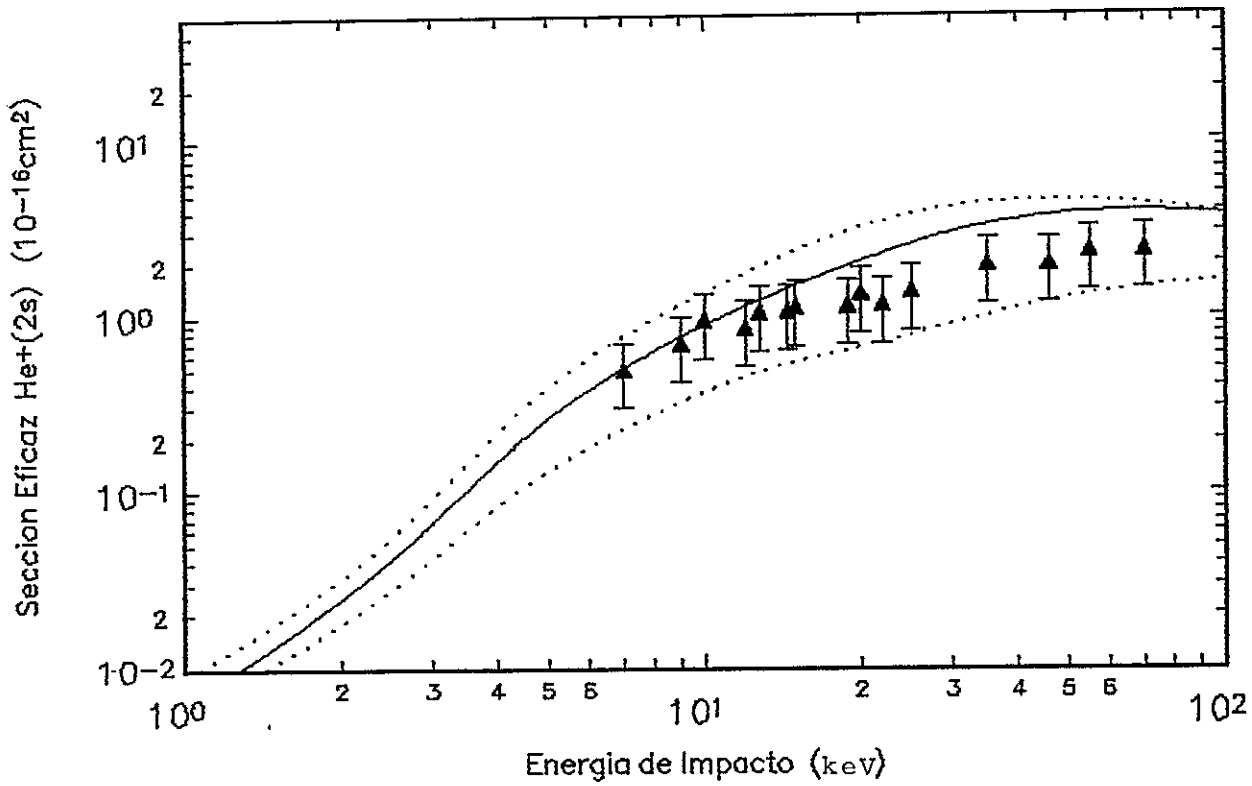


Fig 3.1.7

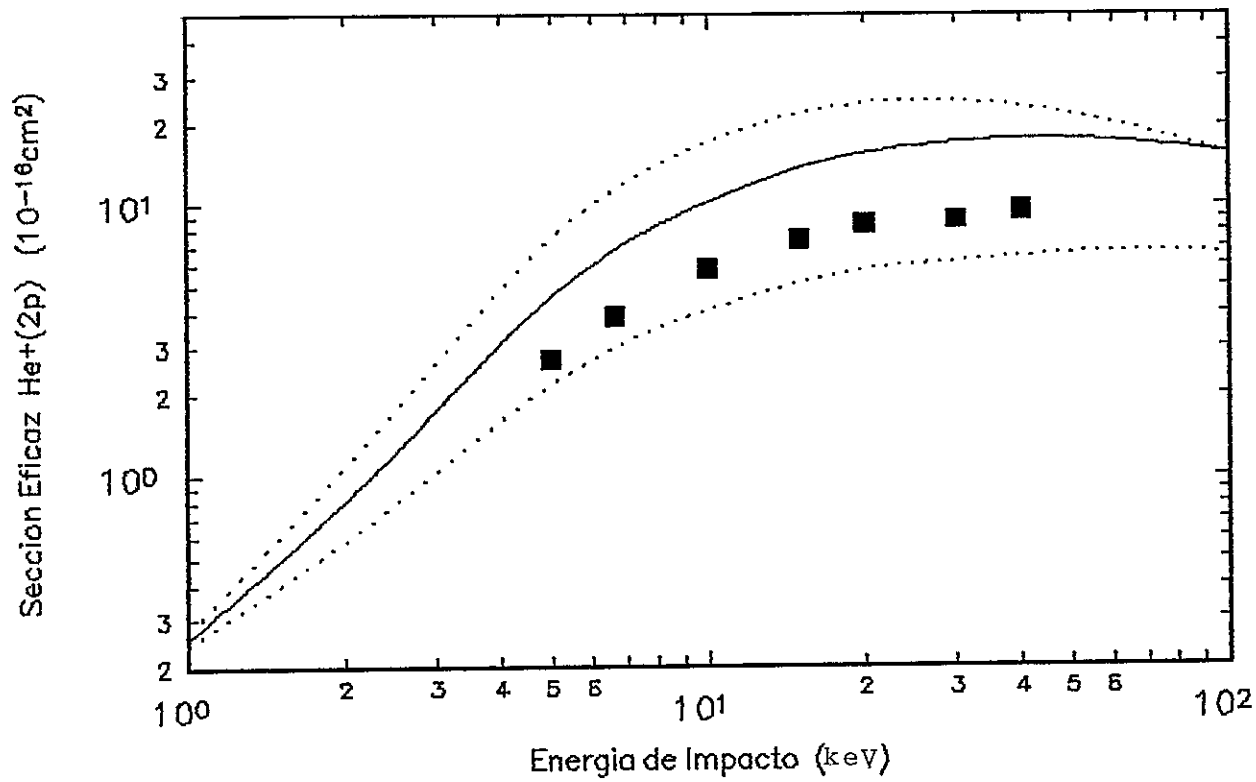
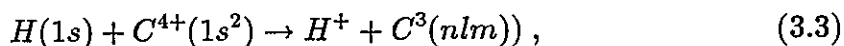


Fig 3.1.8

3.2. Colisión HC^{4+} .

El estudio de la reacción



donde n, l y m son los números cuánticos que caracterizan los niveles de captura, presenta interés práctico puesto que estos iones se encuentran en el interior de los plasmas de fusión de los reactores Tokamak. Esto ha motivado diversos estudios teóricos y experimentales (descripción cuántica para la región de bajas energías: Gargaud et al. [33], [89]; R. Mc Carroll [45]; tratamiento semiclásico con FTC en el rango de los keV/uma: J. Hanssen et al. [90]; para la misma región, con el método de orbitales atómicos viajeros modificado: W. Fritsch et al. [91]; medición experimental de secciones eficaces por espectroscopía U.V.: D. Dijkkamp et al. [92]). Luego, este sistema resulta útil para determinar la calidad de las funciones de onda obtenidas con el pseudopotencial descrito en el Capítulo II.

Por otra parte, pese a los trabajos publicados, aún no se ha establecido la importancia de los acoplamientos angulares en los mecanismos primarios de captura [89]. El aporte de nueva información teórica contribuye a establecer la importancia de los mismos.

En la sección 1.3.3. del capítulo I, se determinó que el proceso (3.3) puebla, preferentemente, los niveles $C^{3+}(n=3)$. Luego, nuestro estudio se realizó con una base formada por siete funciones moleculares, cuatro orbitales $\Sigma(C^{3+}(3s), C^{3+}(3p\sigma),$

$C^{3+}(3p\pi)$ y el canal de entrada, $H(1s)$), dos niveles $\Pi(C^{3+}(3p\pi)$ y $C^{3+}(3d\pi)$) y un estado $\Delta(C^{3+}(3d\delta))$. En la Figura 3.2.1. se muestran las energías electrónicas asociadas a estos estados. Se observa que la captura está regida por una red de pseudo cruces entre los niveles Σ , localizada en la región de distancias internucleares inferior a 10 [u.a.], lo que concuerda con el trabajo cuántico de Gargaud et al. [33]. En la Fig. 3.2.2. a y b se presentan los acoplamientos radiales primarios y secundarios, respectivamente. Se ve que los máximos de los acoplamientos $\langle H(1s) | \partial_R | x | C^{3+}(3d\sigma) \rangle$, $\langle C^{3+}(3s) | \partial_R | x | C^{3+}(3d\sigma) \rangle$, y $\langle C^{3+}(3p\sigma) | \partial_R | x | C^{3+}(3d\sigma) \rangle$, corresponden a las posiciones de los pseudo cruces de las curvas de potencial de la figura 3.2.1, siendo independientes del sistema de coordenadas electrónicas utilizado (sólo las magnitudes de los acoplamientos dependen del sistema de coordenadas). En la figura 3.2.2. - a se observa que el acoplamiento $\langle H(1s) | \partial_R | x | C^{3+}(3d\sigma) \rangle$, presenta dos máximos muy empujados en torno a $R = 4.5$ y $8u.a.$ (en la Fig. 3.2.2. - a, esta curva se encuentra reducida en un factor 10). Luego, para

el rango de energías estudiado en esta tesis (keV/uma), el tiempo que dura la acción de este acoplamiento es muy pequeño. Por otra parte, el acoplamiento $\langle H(1s) | \partial_R | x | C^{3+}(3p\sigma) \rangle$, tiene un máximo más bajo que el anterior, pero extendido sobre una región mucho mayor, por lo que la participación del nivel $C^{3+}(3p\sigma)$ resulta fundamental en los mecanismos de captura. En la población de los estados Σ los acoplamientos $\langle C^{3+}(3s) | \partial_R | x | C^{3+}(3p\sigma) \rangle$, y $\langle C^{3+}(3s) | \partial_R | x | C^{3+}(3d\sigma) \rangle$, desempeñan un papel importante.

En las figuras 3.2.2. a y b se muestran los acoplamientos angulares primarios y secundarios, respectivamente. Puesto que el acoplamiento $\langle H(1s) | i\hat{L}_y | C^{3+}(3d\pi) \rangle$ presenta un máximo extendido, ha de resultar efectivo para la población directa del orbital $3d\pi$. Además, como este nivel no tiene otros acoplamientos importantes, dicho acoplamiento define prácticamente toda la población de este nivel. Por otra parte, el acoplamiento $\langle H(1s) | i\hat{L}_y | C^{3+}(3p\pi) \rangle$ muestra un máximo ancho en la región de distancias internucleares inferiores a 4[u.a.]. En esta misma zona, los acoplamientos angulares entre el nivel $C^{3+}(3p\pi)$ y los estados $C^{3+}(3p\sigma)$ y $C^{3+}(3d\sigma)$ son importantes, por lo que los procesos secundarios $H(1s) \rightarrow C^{3+}(3p\pi) \rightarrow C^{3+}(3p\sigma)$ y $H(1s) \rightarrow C^{3+}(3p\pi) \rightarrow C^{3+}(3d\sigma)$ son efectivos como mecanismos de repoblación.

En las figuras 3.2.4. a - d se presentan las probabilidades parciales y totales de transferencia de carga en función del parámetro de impacto para distintas energías sobre el rango investigado. Se observa que a bajas energías y parámetros de impacto pequeños todos los estados participan en el proceso de captura (figuras 3.2.4 a - c). Para las mismas energías, pero a parámetros de impacto más grandes (entre 5 y 8 u.a.), la población esta determinada por la de los niveles $C^{3+}(3p\pi)$ y $C^{3+}(3p\sigma)$. Para energías más altas (Fig. 3.2.4 d), la población del nivel $C^{3+}(3d\sigma)$ domina la región de parámetros de impacto pequeños (inferiores a unas 4 u.a.). Es importante observar que en tanto las probabilidades parciales de transición experimentan fuertes variaciones con el parámetro de impacto para las diferentes energías, las probabilidades totales no, permaneciendo aproximadamente constantes.

El cálculo de las secciones eficaces parciales y totales de captura se realizó con el origen del sistema de coordenadas electrónicas en ambos núcleos y en el centro de masa del sistema, para el rango de energías de impacto comprendido entre 3 y 192 keV. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 3.2.5 a - d. En las mismas se comparan los valores experimentales de Dijkkamp et al. [92]. En el gráfico de las secciones eficaces totales se presentan, además, los resultados

obtenidos por Fritsch et al. [91].

Para el rango de energías considerado, el efecto de los acoplamientos angulares resultó poco importante en las secciones totales de captura (inferior al 10%), no así en la población de los subniveles angulares donde, para energías superiores a unos 0.8 keV/uma, las variaciones debidas a estos acoplamientos son hasta de un 50% en los niveles 3s y 3p, y de un 20% en el 3d. Sólo en el orbital, 3s los acoplamientos angulares bajaron la población electrónica. La influencia de los acoplamientos angulares en las secciones parciales fué mayor que el efecto de la transferencia de momentum (pequeño en este sistema). Se observa, además que la sección eficaz total de captura electrónica se mantiene más o menos constante sobre el rango de energías estudiado, no así las parciales que experimentan fuertes variaciones con la energía de impacto del proyectil.

En cuanto a la dinámica de la colisión, la transferencia de carga puebla predominantemente el orbital 3p del ión C^{3+} . La población del nivel 3s es importante entre 0.8 y 3 keV/uma. Finalmente, se estudió la convergencia de la serie de la base adiabática incluyendo en los cálculos el orbital 4s del ión C^{3+} . Debido a que este estado presenta acoplamientos radiales residuales con el canal de entrada, la rapidez de convergencia de la función de onda electrónica disminuyó considerablemente para energías superiores a 4 keV/uma.

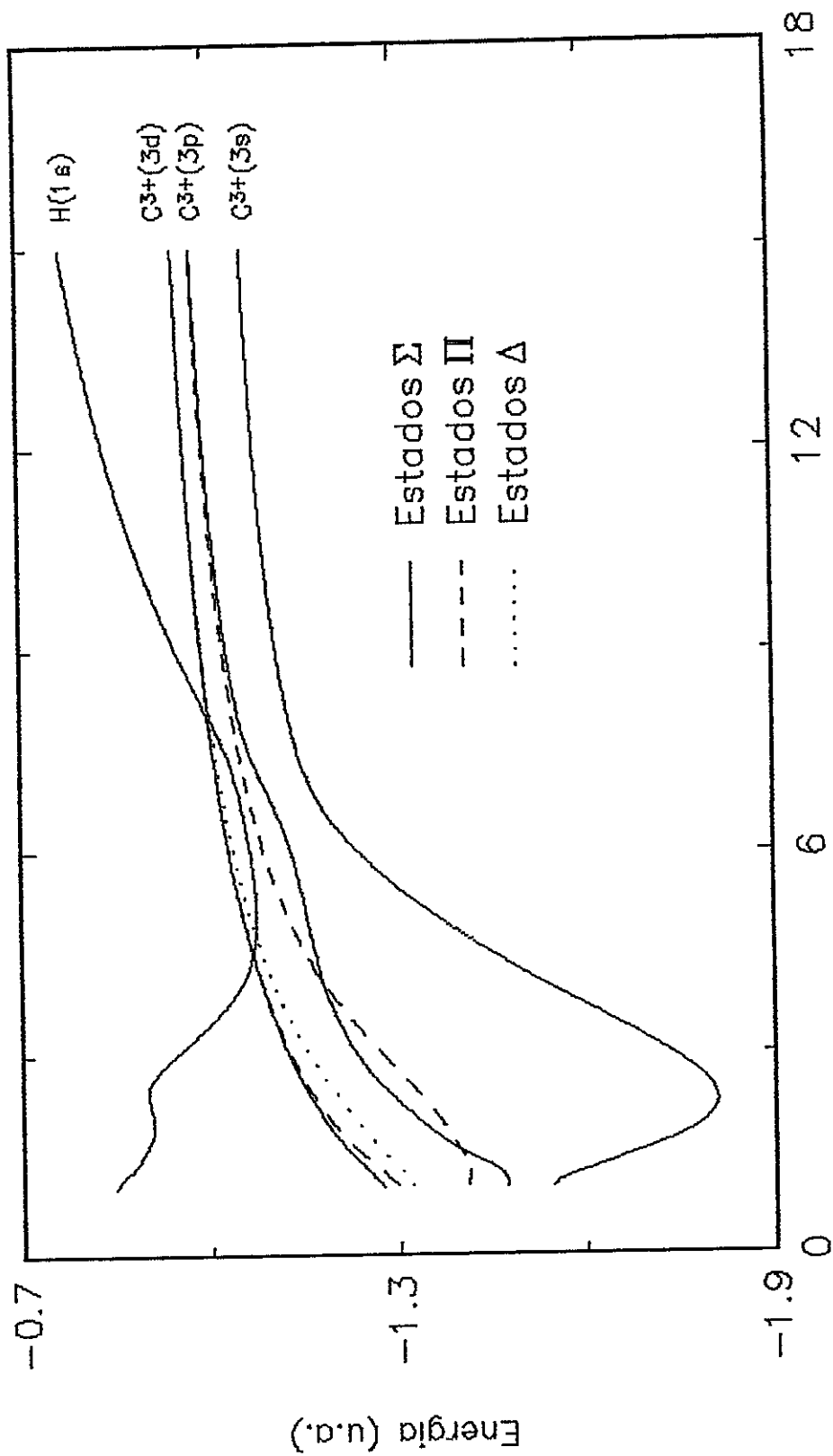
En la tabla 3.2. se presentan algunos valores de las secciones eficaces para distintas energías. Los resultados corresponden al cálculo de 7 estados, con origen del sistema de coordenadas en el centro de masa, donde los resultados teóricos reproducen bien la información experimental.

TABLA 3.2.
 Secciones eficaces de transferencia de carga (sistemas HC^{4+})
 Origen de coordenadas en el centro de masa

Energía [keV]	σ_{Tot} $10^{-16}[cm^2]$	σ_{2s} $10^{-16}[cm^2]$	σ_{2p} $10^{-16}[cm^2]$	σ_{3p} $10^{-16}[cm^2]$
3.	44.87	4.04	33.83	7.01
7.	39.46	7.46	24.32	7.67
12.	36.87	10.55	19.06	7.26
19.	33.24	10.27	16.39	6.58
27.	32.70	10.10	15.57	7.02
37.	30.38	8.29	15.04	7.04
48.	29.53	7.28	13.97	8.27
61.	28.65	6.65	13.48	8.52
75.	27.70	6.11	13.31	8.29
91.	26.73	5.50	12.92	8.30
108.	25.78	4.90	12.31	8.57
127.	24.92	4.39	11.63	8.91
147.	24.17	4.00	11.02	9.15
169.	23.49	3.73	10.52	9.24
192.	22.84	3.56	10.11	9.18

Leyendas de las figuras del sistema HC^{4+}

- 3.2.1. Energías electrónicas del sistema HC^{4+} .
- 3.2.2. Acoplamientos radiales (a) primarios y (b) secundarios. Sistema HC^{4+}
Curva superior: H; inferior: C.
- 3.2.3. Acoplamientos angulares (a) primarios y (b) secundarios. Sistema HC^{4+}
Curva superior: H; inferior: C.
- 3.2.4. Probabilidades de transición electrónica para el sistema HC^{4+} . Origen de coordenadas en el centro de masa.
- 3.2.5-a Sección eficaz total de transferencia de carga para la colisión $H(1s)+C^{4+}(1s^2)$.
- CM; ... (superior) H; (inferior) C; - - CM (sin Acoplamientos Angulares);
□ Firsch et al. [91]. Dijkkamp et al. [92].
- 3.2.5-b Sección eficaz parcial de captura al nivel $C^{3+}(3s)$. Colisión $H(1s)+C^{4+}(1s^2)$.
(ver leyenda Fig. 3.2.5-a)
- 3.2.5-c Sección eficaz parcial de captura al nivel $C^{3+}(3p)$. Colisión $H(1s)+C^{4+}(1s^2)$.
- CM; ... (superior) C; (inferior) H. - - CM (sin ac. angulares); Dijkkamp et al. [92].
- 3.2.5-d Sección eficaz parcial de captura al nivel $C^{3+}(3d)$. Colisión $H(1s)+C^{4+}(1s^2)$.
(ver leyenda Fig. 3.2.5-a)



Distancia Internuclear (u.a.)

Fig 3.2.1

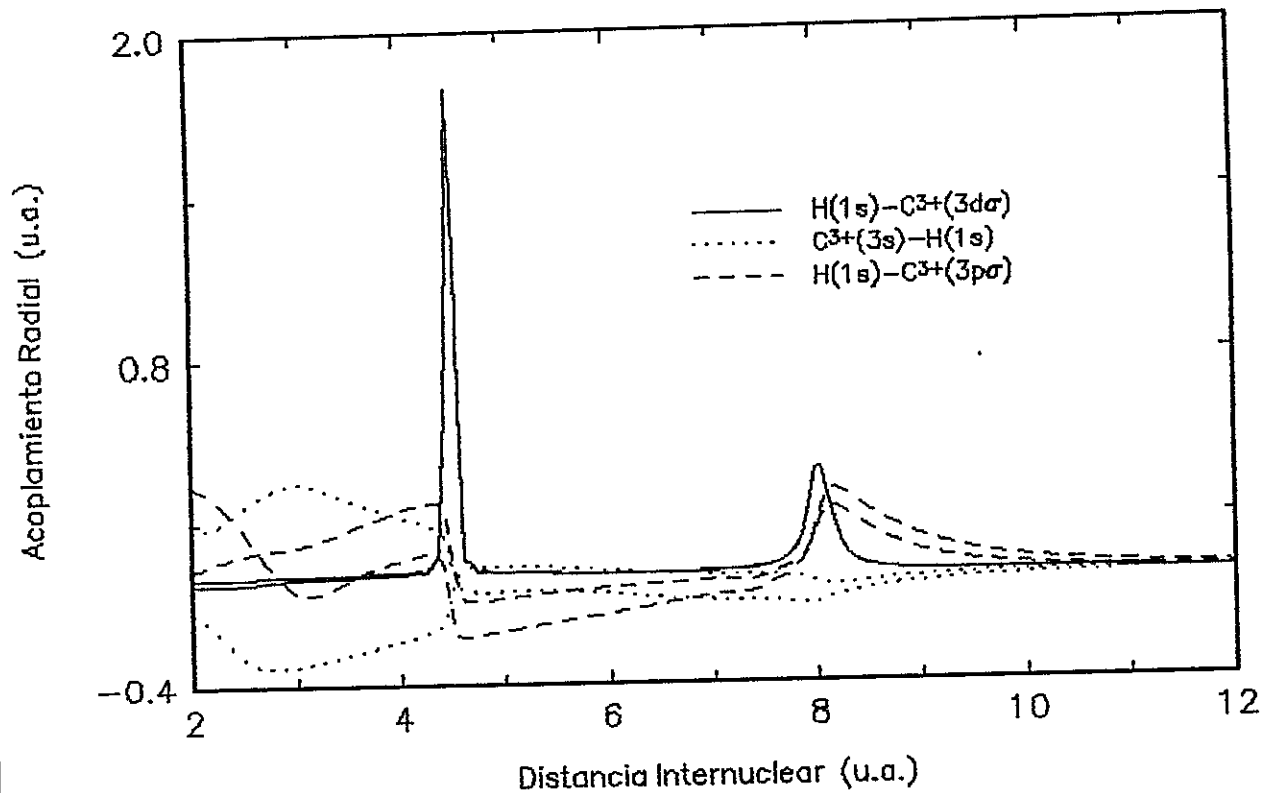


Fig 322-a

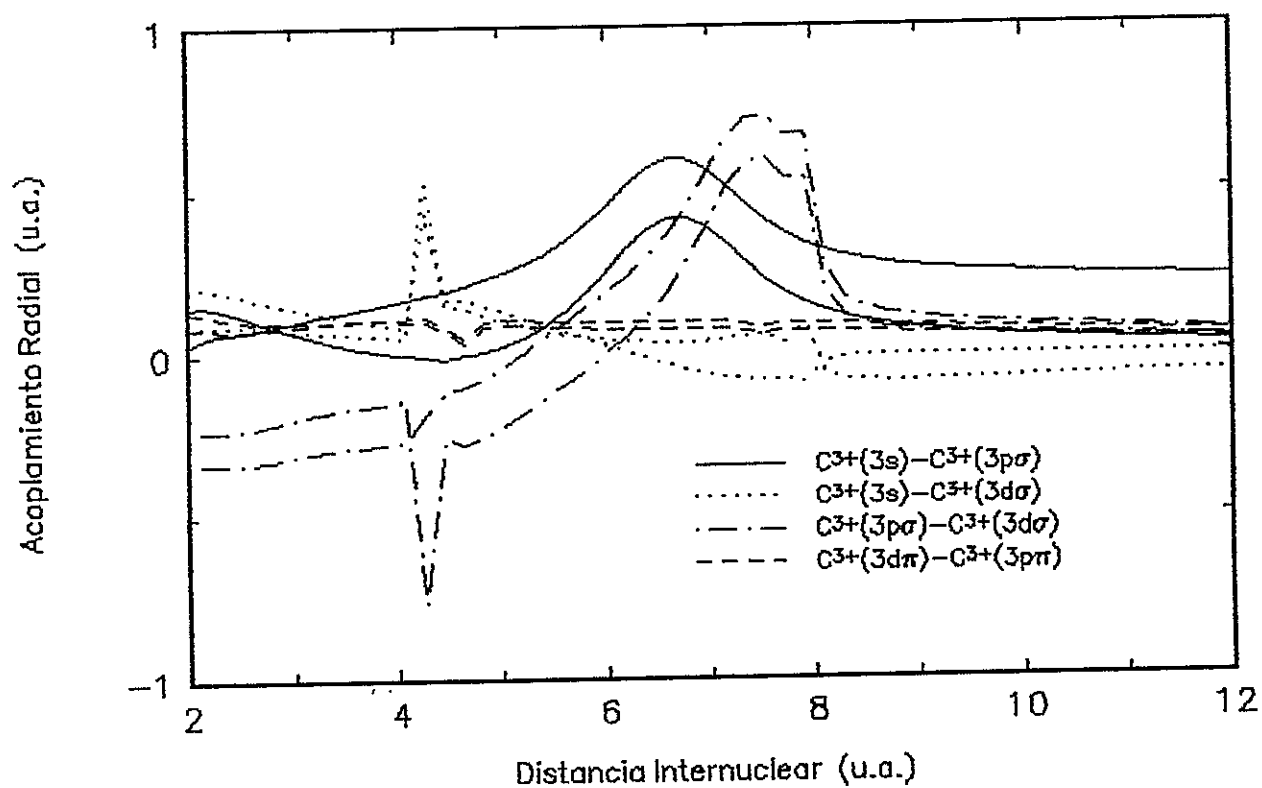


Fig 322-b

Acoplamiento Angular (u.a.)

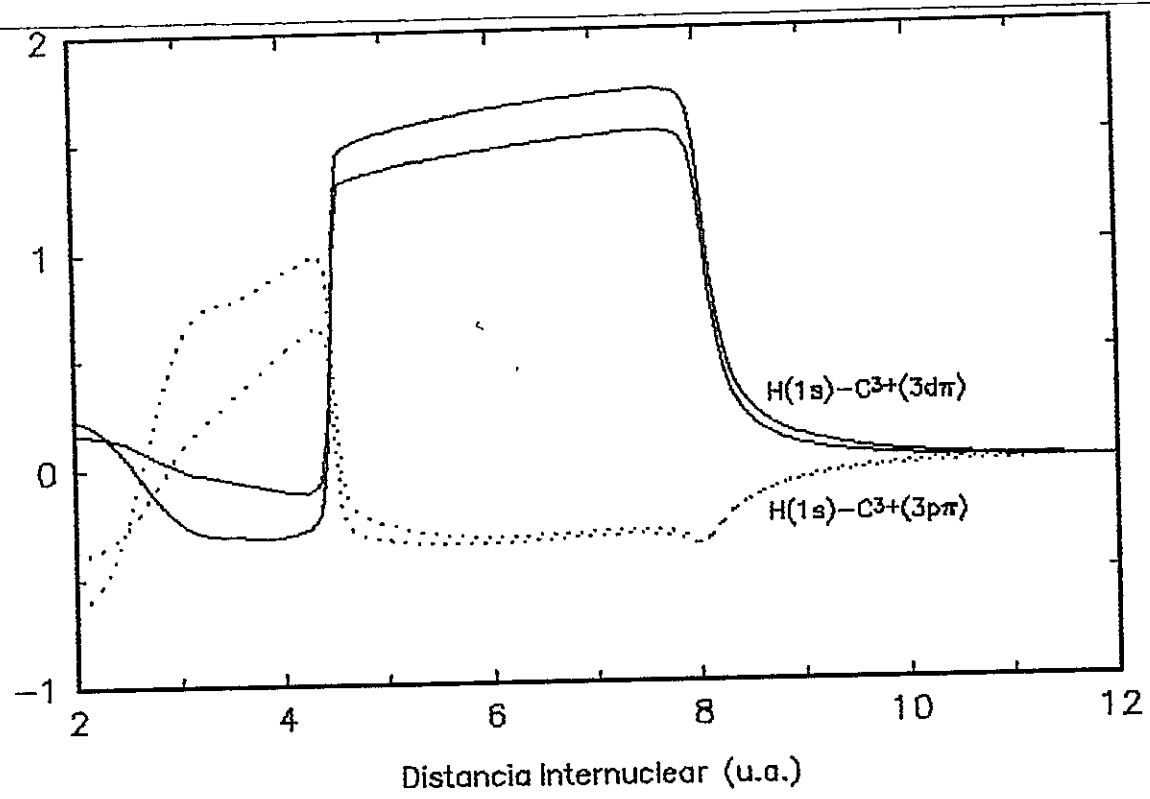


Fig 3.2.3-a

Acoplamiento Angular (u.a.)

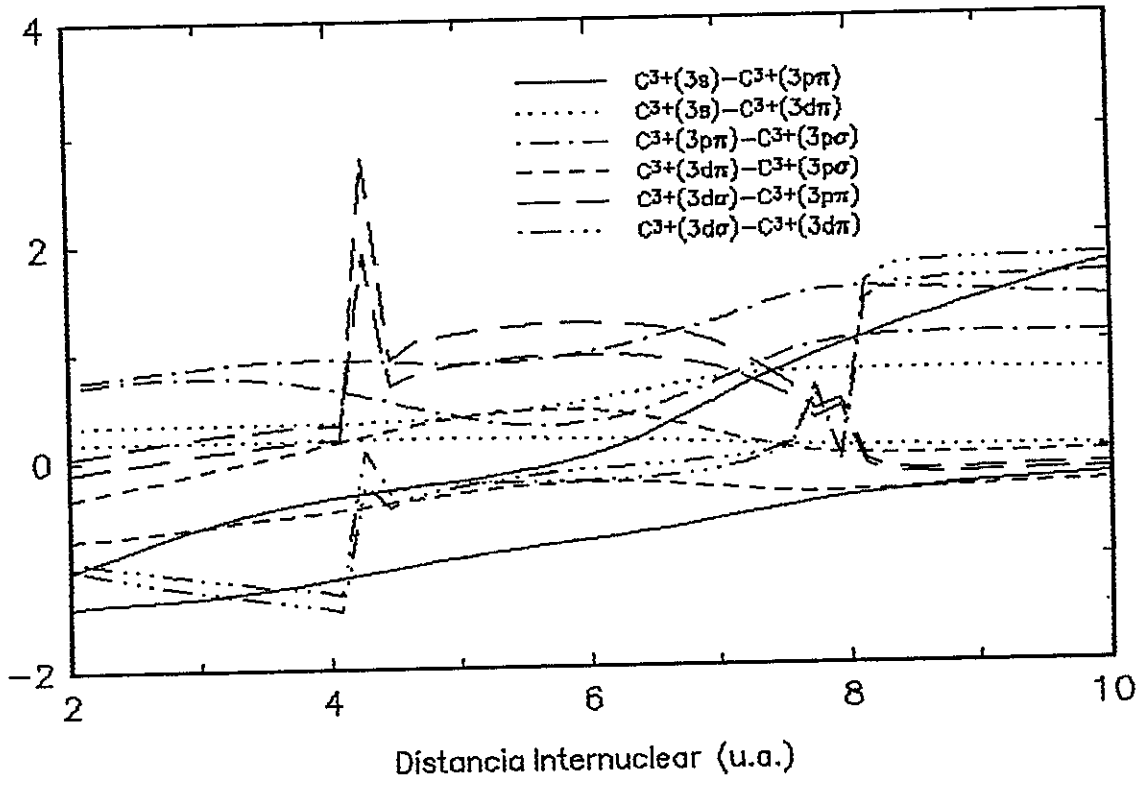


Fig 3.2.3 -b

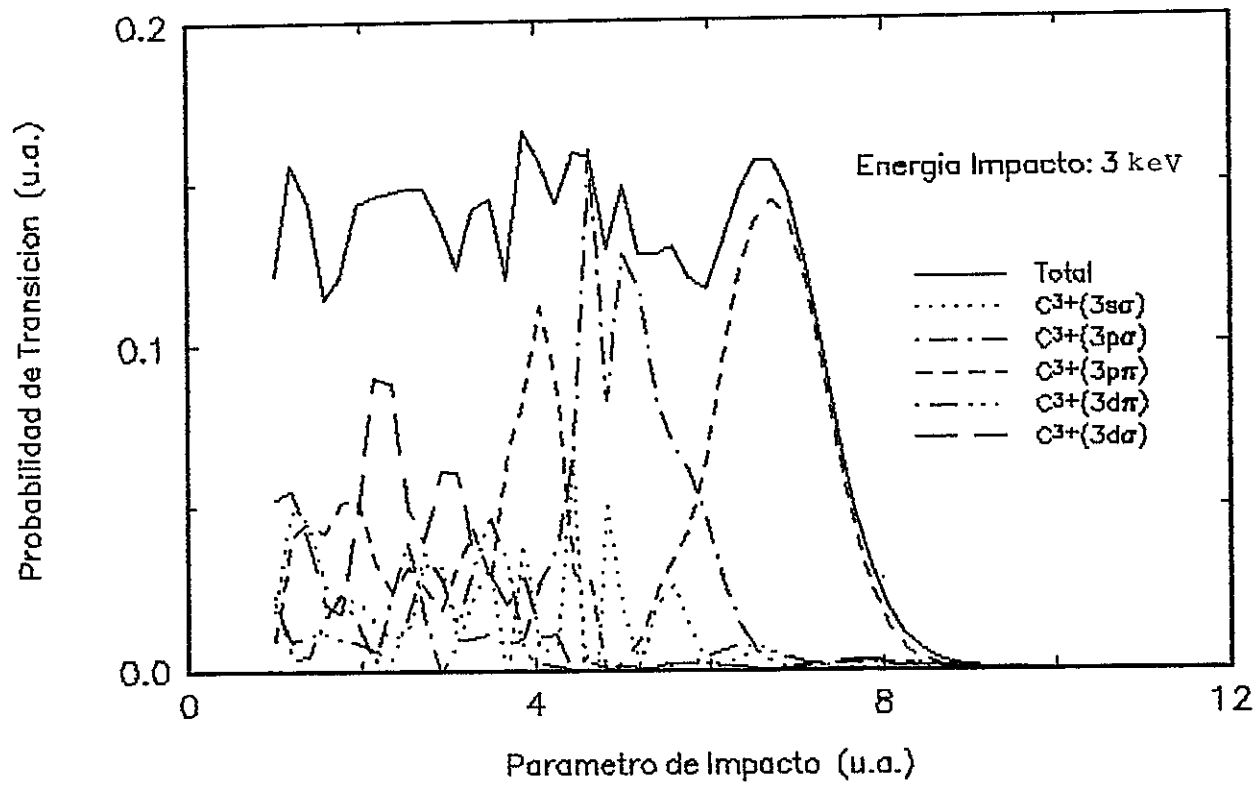


Fig 3.2.4-a

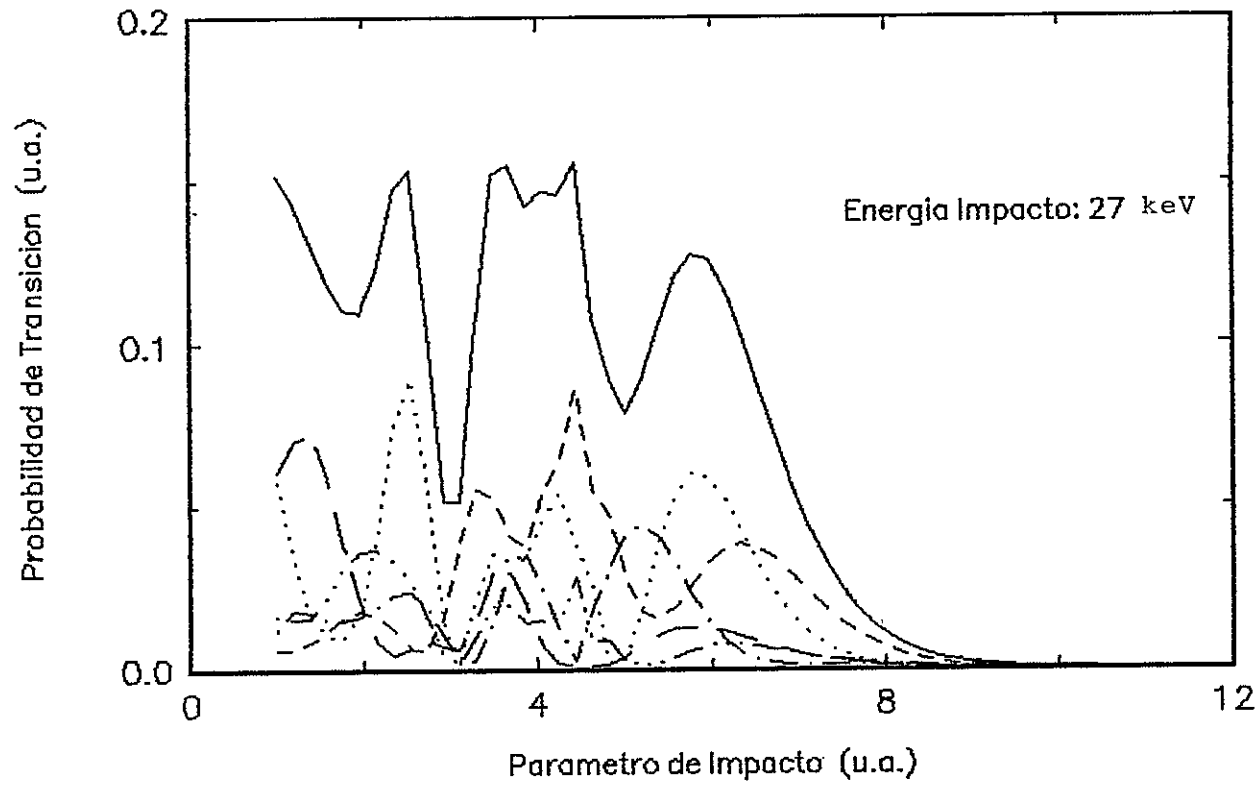


Fig 3.2.4-b

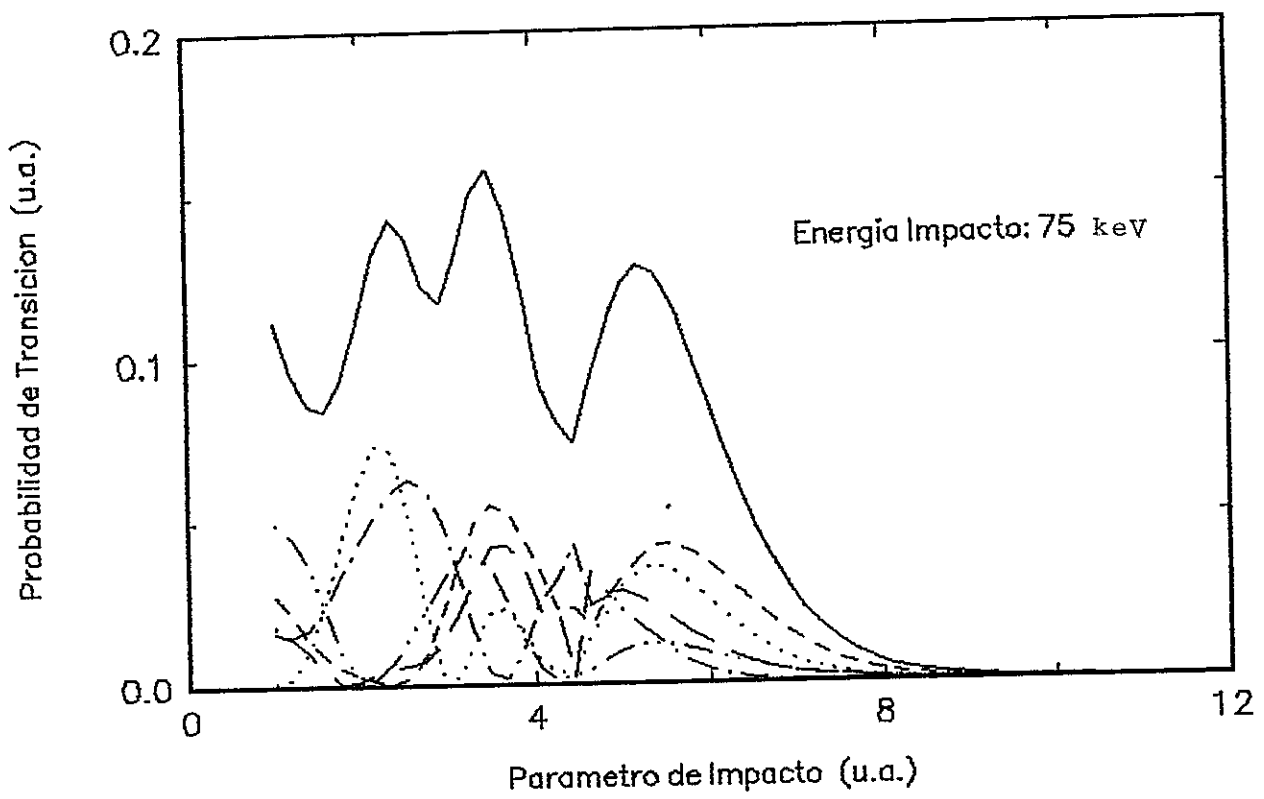


Fig 32.4 - c

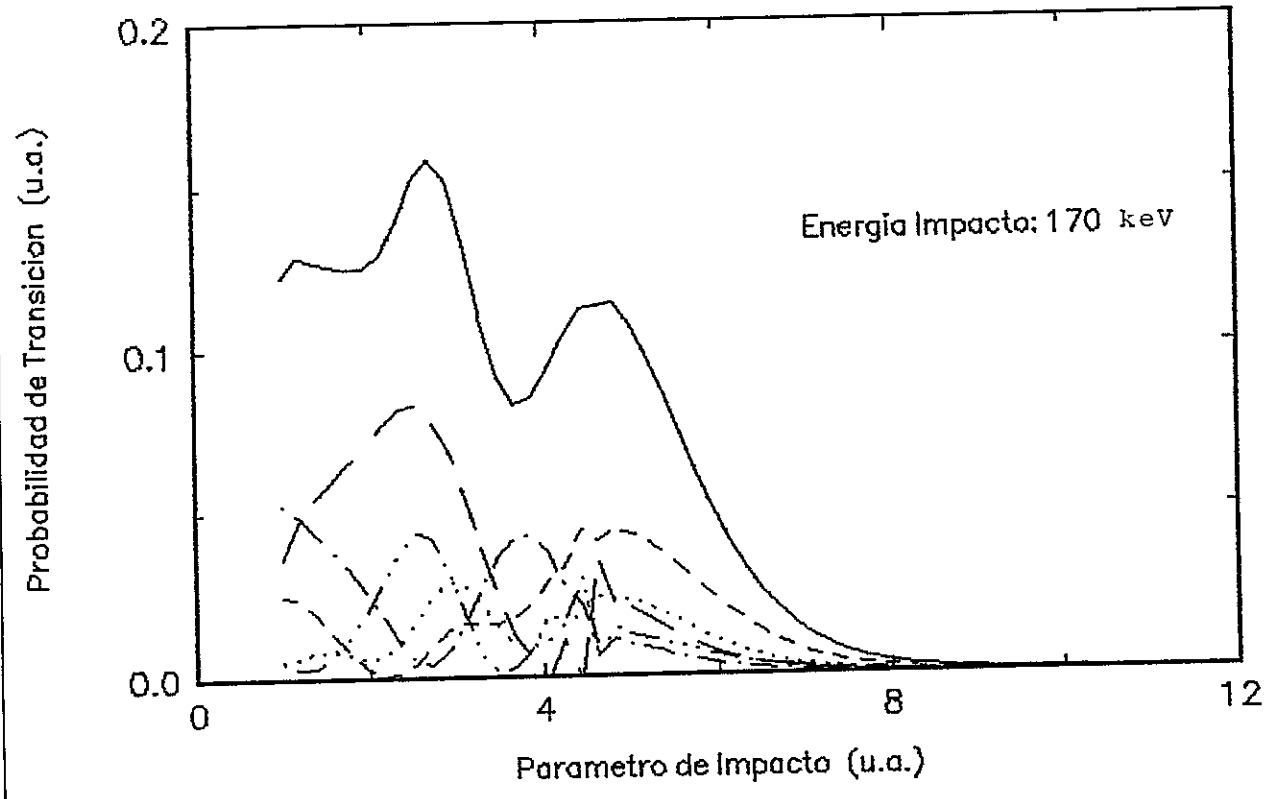


Fig 32.4 - d

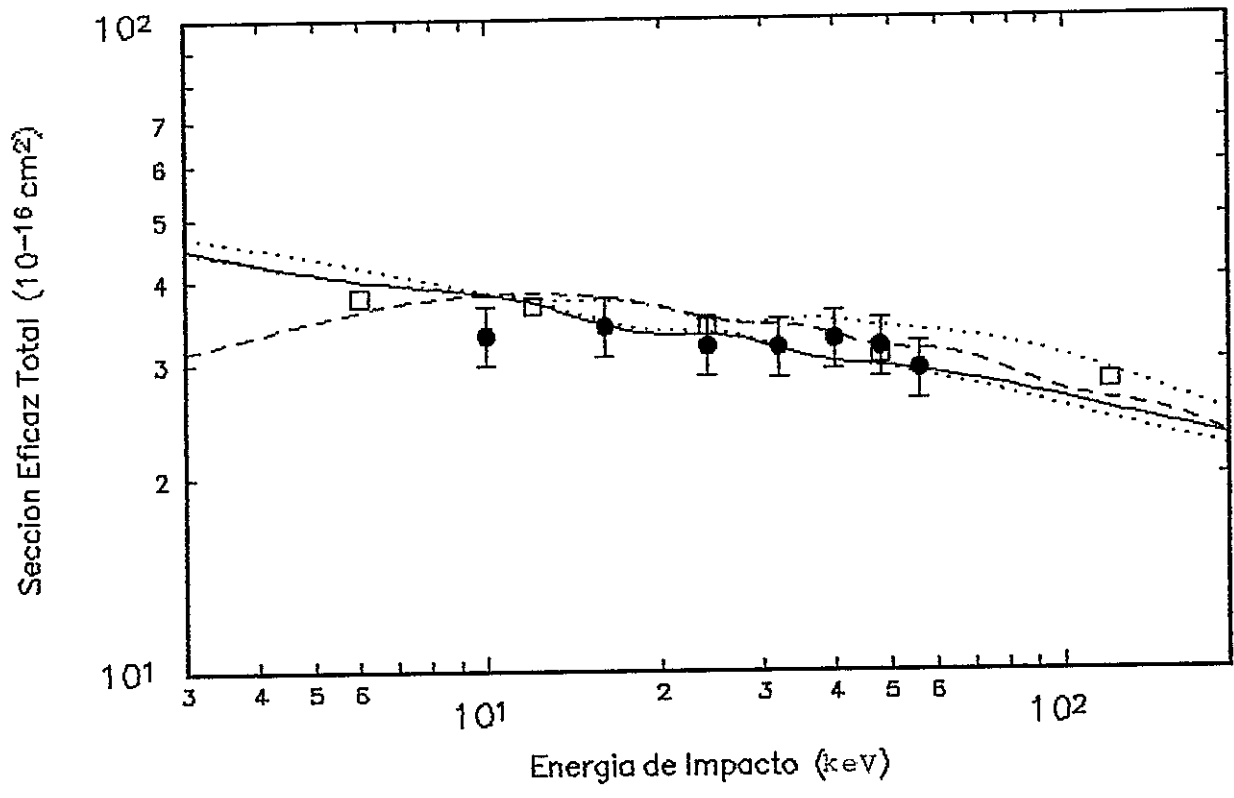


Fig 3.2.5-a

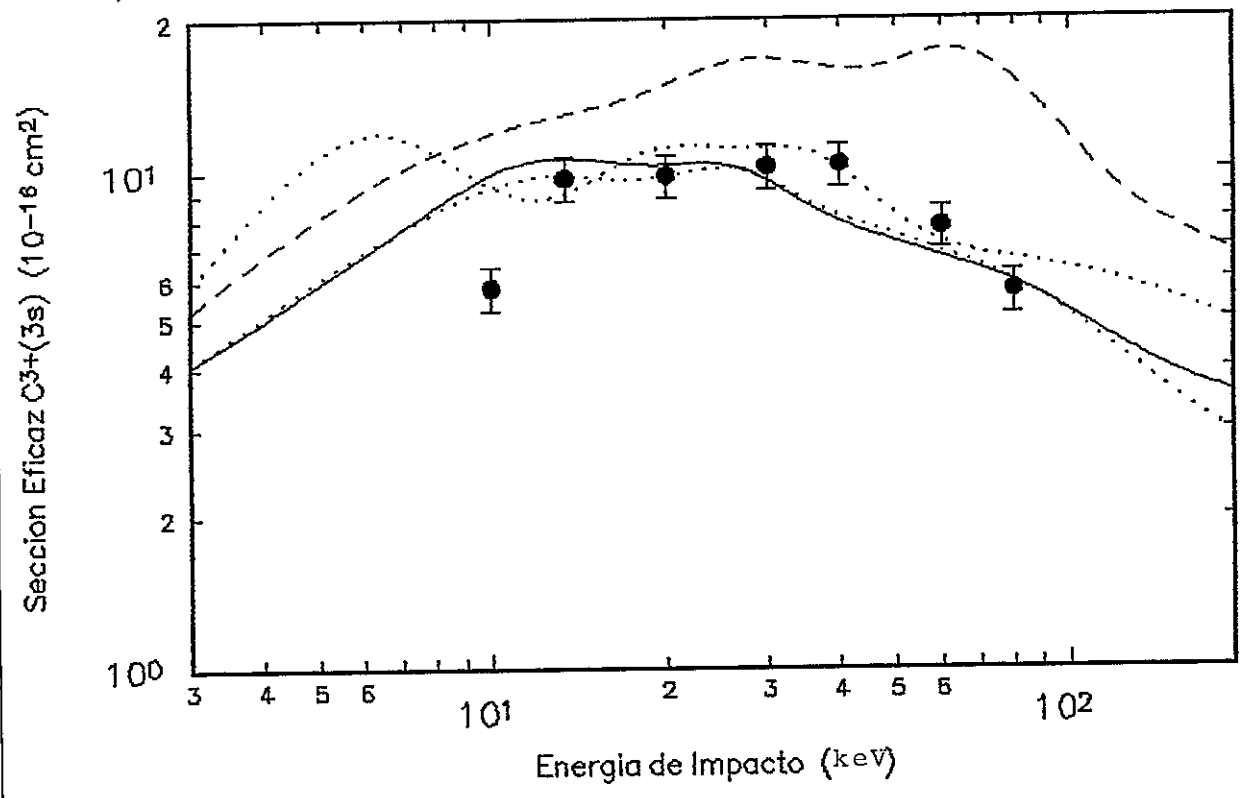


Fig 3.2.5-b

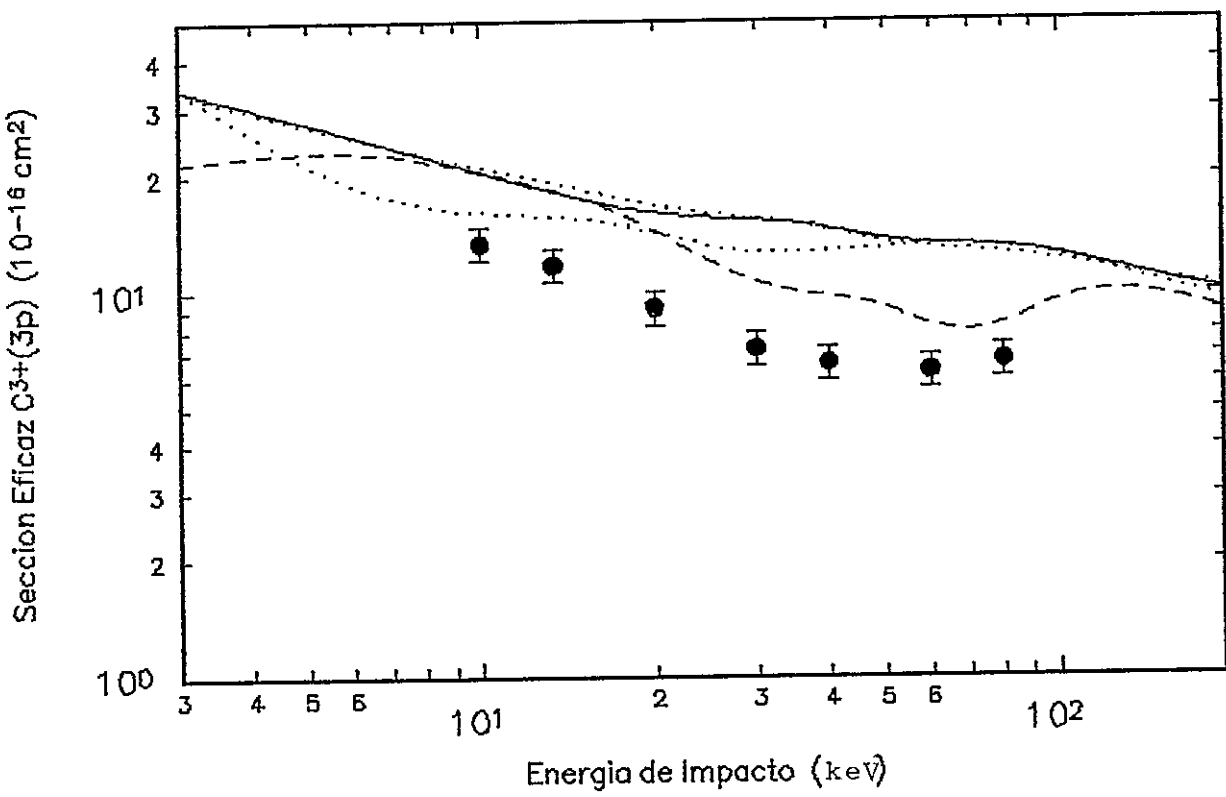


Fig 3.2.5-c

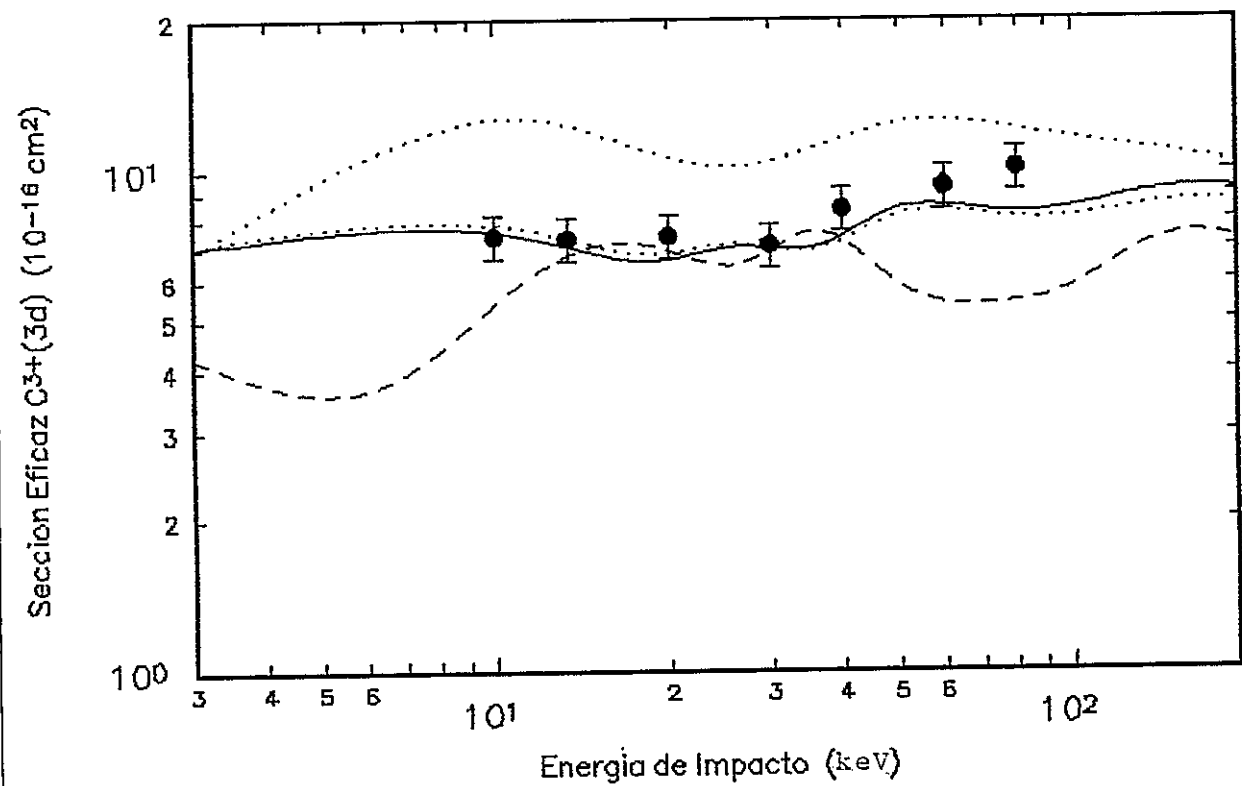


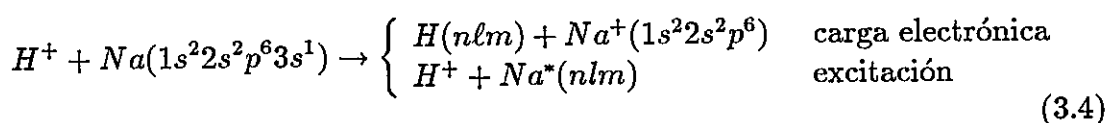
Fig 3.2.5-d

3.3 Colisión NaH^+ .

Dado que el método desarrollado en esta tesis permite describir adecuadamente los efectos de polarización electrónica, se aplicó también al estudio del scattering de protones contra átomos de sodio en el estado fundamental. En la sección 2.3.3. se justificó nuestro interés por este sistema.

Si se revisa la literatura de este proceso se ve que existen diversos trabajos teóricos y experimentales [93-100]. Esto se debe a que durante mucho tiempo existieron fuertes discrepancias entre los distintos trabajos publicados (véase [86], [93] y referencias ahí contenidas). Si bien los últimos estudios concuerdan en los valores obtenidos para las secciones eficaces totales de transferencia de carga, la razón de las diferencias entre los trabajos iniciales no han sido aclaradas a la fecha. Puesto que dichas investigaciones involucran los métodos de pseudopotenciales y potenciales modelo, nuestro estudio metodológico entre ambas técnicas permitirá obtener mayor información en torno a este problema.

En el límite de distancia internuclear infinita, la energía del canal de entrada del sistema NaH^+ , el estado $Na(3s)$, es cuasi-resonante con la de los orbitales $H(n=2)$, presentando la diferencia entre ambas una magnitud de 0.0639 [hartrees]. Este valor es muy similar al que existe entre la energía del canal de entrada y la de los estados $Na(3p)$ (0.0774 [hartrees]). Ambos valores son, aproximadamente, la mitad y la quinta parte de las diferencias de energía entre el canal de entrada y los orbitales $Na(4s)$ y $H(1s)$, respectivamente. En consecuencia, en la colisión $Na(3s) + H^+$ toman lugar los siguientes procesos



siendo n, l y m los números cuánticos que describen el canal de scattering del electrón activo. En (3.4) la población se realiza preferentemente a los niveles $H(n=2)$ y $Na^*(n=3, l=1)$. Por esta razón nuestro estudio se llevó a cabo con una base constituida por seis niveles moleculares, cuatro de simetría Σ ($Na(3s)$, $Na(3p\sigma)$ y los estado híbridos Stark $H(\phi^+)$ y $H(\phi^-)$) y dos orbitales Π ($Na(3p\pi)$ y $H(2p\pi)$). Las energías electrónicas correspondientes a estos estados se presentan en la Fig. 3.3.1. En la misma se comparan los valores ab-initio de Olson et al. [83]. Las curvas de la figura 3.3.1 corresponden al cálculo con pseudopotencial más potencial de polarización, V_{pp} . Los resultados obtenidos con el pseudopotencial y con el potencial modelo de Klapisch presentaron sólo

ligeras variaciones respecto a los valores con V_{pp} (del orden de una parte en 10^2 a 10^3). La correspondencia es excelente en todo el rango investigado, lo que demuestra la eficacia del método empleado para el cálculo de los potenciales adiabáticos.

En las Fig. 3.3.2 a, b y 3.3.3 a, b se presentan los acoplamientos radiales y angulares, respectivamente, de los canales involucrados en la colisión. Las curvas de los gráficos se determinaron con el pseudopotencial con V_{pp} . Los resultados obtenidos con el pseudopotencial sin V_{pp} no variaron significativamente respecto a los con el potencial de polarización. La diferencia de los resultados con potencial modelo fueron también pequeñas, aunque mayores que las del primer caso.

Entre los mecanismos primarios que rigen la colisión, el acoplamiento radial $\langle Na(3s) | \partial_R | x | H(\phi^+) \rangle$ presenta un máximo ancho extendido entre 5 y 18 u.a., cuyo origen está en el pseudocruce de los estados respectivos, localizado a una distancia internuclear entre 12 o 13 [u.a.]. Por otra parte, el acoplamiento entre los estados $Na(3s)$ y $H(\phi^-)$ es efectivo a distancias internucleares menores que 5 [u.a.], por lo que la población directa de este último orbital se ve favorecida en las colisiones con parámetro de impacto pequeños. Por otro lado, el pseudocruce de los niveles $H(\phi^+)$ y $H(\phi^-)$ ubicado alrededor de 6 [u.a.], da lugar a un máximo de acoplamiento radial que desempeña un papel importante en la redistribución de la población electrónica de ambos estados.

El acoplamiento angular entre el canal de entrada, $Na(3s)$, y el estado $H(2p\pi)$ es un importante mecanismo primario de captura, siendo fuerte entre 5 y 15 [u.a.]. Por otra parte, el acoplamiento de los estados $H(2p\pi)$ y $H(\phi^+)$ presenta un máximo en la misma región en que se produce el cruce de las respectivas curvas de potencial. Esto da lugar a un efectivo mecanismo de redistribución de carga. En esta misma región, aunque a valores menores de la distancia internuclear, ocurre el pseudocruce de los estados $H(\phi^+)$ y $H(\phi^-)$, por lo que en toda esta zona los procesos de redistribución son muy importantes. En el caso del acoplamiento angular $\langle H(2p\pi) | i\hat{L} | x | H(\phi^-) \rangle$, este es fuerte a distancia internucleares superiores a 5 [u.a.], donde se produce un acercamiento de las curvas de energía de dichos estados.

En los procesos de excitación del sodio, el acoplamiento radial de los estados $Na(3s)$ y $Na(3p\sigma)$ presenta un papel fundamental, al igual que el acoplamiento angular $\langle Na(3s) | i\hat{L} | Na(3p\pi) \rangle$ para el nivel $Na(3p\pi)$. Para los procesos de redistribución tiene gran importancia el acoplamiento radial de los estados $H(\phi^+)$ y

$Na(3p\sigma)$, extendido entre 5 y 15 [u.a.]. El acoplamiento de los estados $H(\phi^-)$ y $Na(3p\sigma)$ es poco importante. El acoplamiento angular del orbital $Na(3p\pi)$ con el estado $H(\phi^+)$ tiene un máximo entre 5 y 20[u.a.], que actúa en la repoblación de los estados hasta valores grandes de la distancia internuclear. Es importante señalar, finalmente, que las magnitudes de los máximos de acoplamientos radiales en las posiciones de los pseudocruces dependen muy poco del origen del sistema de coordenadas. Esta dependencia es fuerte en otras regiones. Puesto que recientemente Courbin et al. [92] publicaron varias curvas de probabilidad de transición electrónica en función del parámetro de impacto, no se incluyen aquí dichos resultados.

En las Fig. 3.3.4 y 3.3.5 se presentan las curvas de secciones eficaces de los procesos de transferencia de carga y excitación, respectivamente. Los cálculos fueron comparados con otros trabajos teóricos y experimentales recientes, concordando muy bien los resultados. Sin embargo, a diferencia de los otros trabajos, nuestros cálculos presentan una pequeña fluctuación a bajas energías ($\sim 1keV$). Estas oscilaciones fueron observadas experimentalmente con anterioridad por Nagata [94-96] pero, a la fecha, ningún trabajo había reproducido dicho comportamiento. En consecuencia este resultado es muy interesante, y de gran importancia para este trabajo.

En el aspecto metodológico, las secciones eficaces calculadas con el potencial modelo de Klapisch fueron mayores que los con pseudopotencial, presentando una variación media del 30% para la transferencia de carga y del 10% en la excitación. En cuanto a los efectos de polarización del ión Na^+ , las variaciones obtenidas en las secciones eficaces fueron despreciables. Esto se debe a que los efectos de la polarización electrónica son más fuertes en el nivel fundamental donde la densidad de carga esta mas cerca de las capas electrónicas internas (esto se observa, por ejemplo, en las notables variaciones obtenidas en las características de los pozos de potencial de los primeros estados, descritas en la sección 2.3.3.). Como en este sistema los orbitales involucrados en las transiciones son niveles excitados, la polarización no afecta los cálculos de manera considerable. No obstante, aún queda por estudiar dichos efectos en los elementos alcalinos más pesados, donde los núcleos electrónicos son considerablemente mayores que los del Na .

Cabe señalar, finalmente, que para todo el rango investigado las secciones eficaces de excitación fueron mayores que las de transferencia de carga. Así, para energías de impacto hasta de unos 7 keV, las primeras son aproximadamente el doble de las segundas. Para energías más altas esta diferencia fué aún mayor creciendo monótonamente. Esto se debe a que las secciones eficaces de transferencia

de carga tienen un máximo absoluto cerca de los 5 keV (cálculo con pseudopotencial; con el potencial modelo, el máximo se desplaza hacia energías más bajas). Por otro lado, las secciones eficaces de excitación crecen continuamente en este rango, por lo que la diferencia entre ambas se hace aún mayor.

Puesto que el cálculo de secciones eficaces en el sistema de coordenadas con origen en el centro geométrico de la molécula reproduce muy bien la información experimental, en las tablas 3.3 y 3.4, se presentan algunos valores de las mismas.

TABLA 3.3.

Secciones eficaces de transferencia de carga del sistemas NaH^+
Origen de coordenadas en el centro geométrico

Sección eficaz		
Energía [keV]	Pseudo Pot. $10^{-16}[cm^2]$	Pot.modelo $10^{-16}[cm^2]$
0.20	7.55	11.31
0.40	12.75	21.82
0.66	24.81	45.33
0.98	43.07	53.39
1.38	39.78	48.60
1.84	42.33	58.45
2.36	52.26	74.11
2.94	64.08	87.33
3.59	74.02	94.56
4.31	80.11	96.06
5.09	82.16	93.57
5.93	81.06	88.86
6.86	77.84	83.01
7.84	73.65	77.11
8.88	69.07	71.42
10.00	64.43	66.07

TABLA 3.4.
 Secciones eficaces de excitación del sistemas NaH^+
 Origen de coordenadas en el centro geométrico

Sección eficaz		
Energía [keV]	Pseudo Pot $10^{-16}[cm^2]$	Pot.modelo $10^{-16}[cm^2]$
0.20	19.48	22.80
0.40	33.17	39.32
0.66	56.72	69.48
0.98	82.46	83.60
1.38	94.10	104.29
1.84	115.88	135.78
2.36	139.45	153.43
2.94	154.37	165.29
3.59	166.01	180.16
4.31	178.56	199.12
5.09	193.05	220.49
5.93	209.20	242.42
6.86	226.83	264.09
7.84	244.21	283.51
8.88	261.15	300.96
10.00	277.40	316.56

Leyendas de las figuras del sistema NaH^+

- 3.3.1. Energías electrónicas del sistema NaH^+ .
- 3.3.2. Acoplamientos parciales (a) primarios y (b) secundarios del sistema NaH^+ .
Curva superior: H; inferior: Na.
- 3.3.3. Acoplamientos angulares (a) primarios y (b) secundarios del sistema NaH^+ .
Curva superior: H; inferior: Na.
- 3.3.4. Sección eficaz total de transferencia de carga para la colisión $H^+ + Na(3s)$.
- 3.3.5. Sección eficaz total de Excitación para la colisión $H^+ + Na(3s)$.

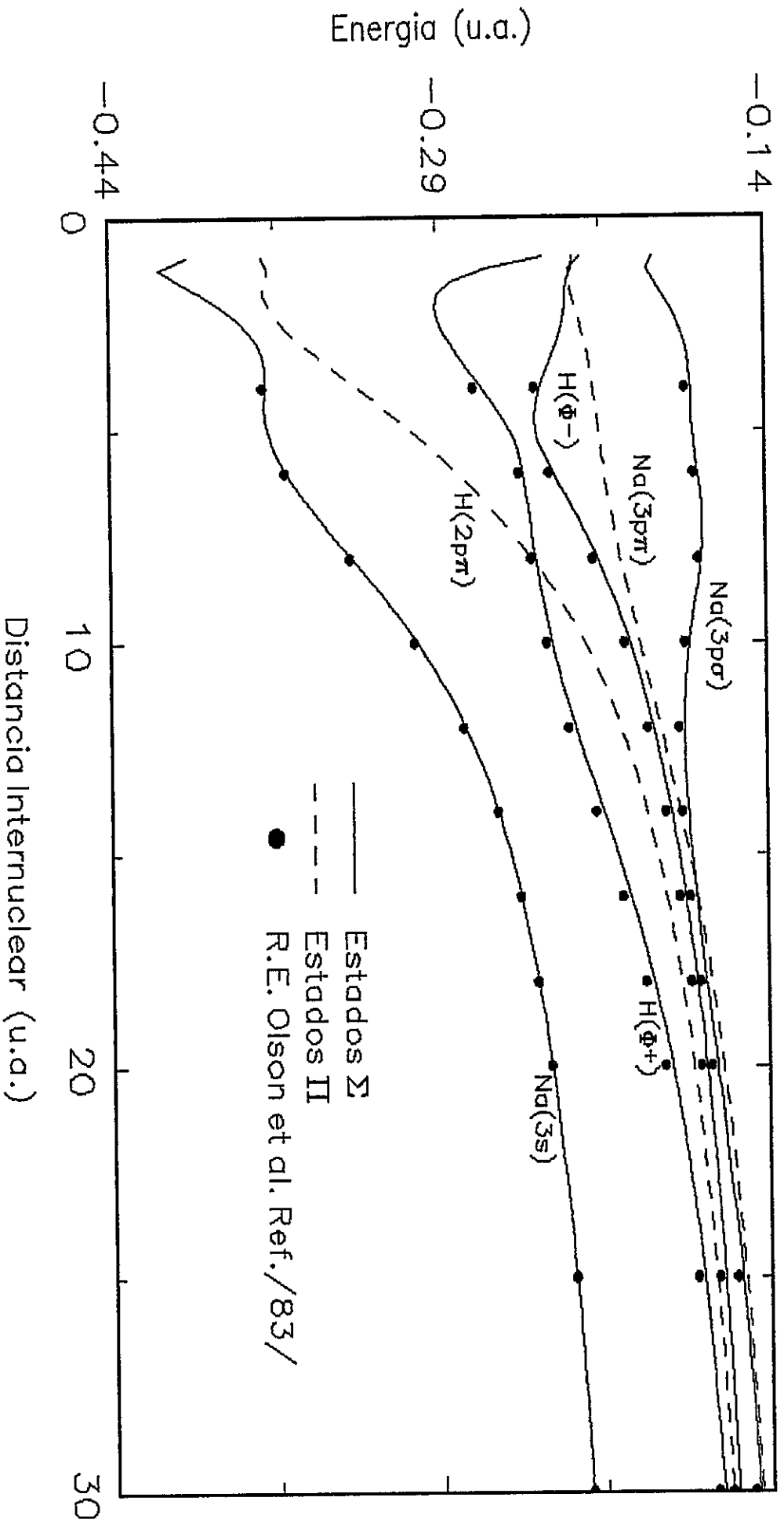


Fig 3.3.1

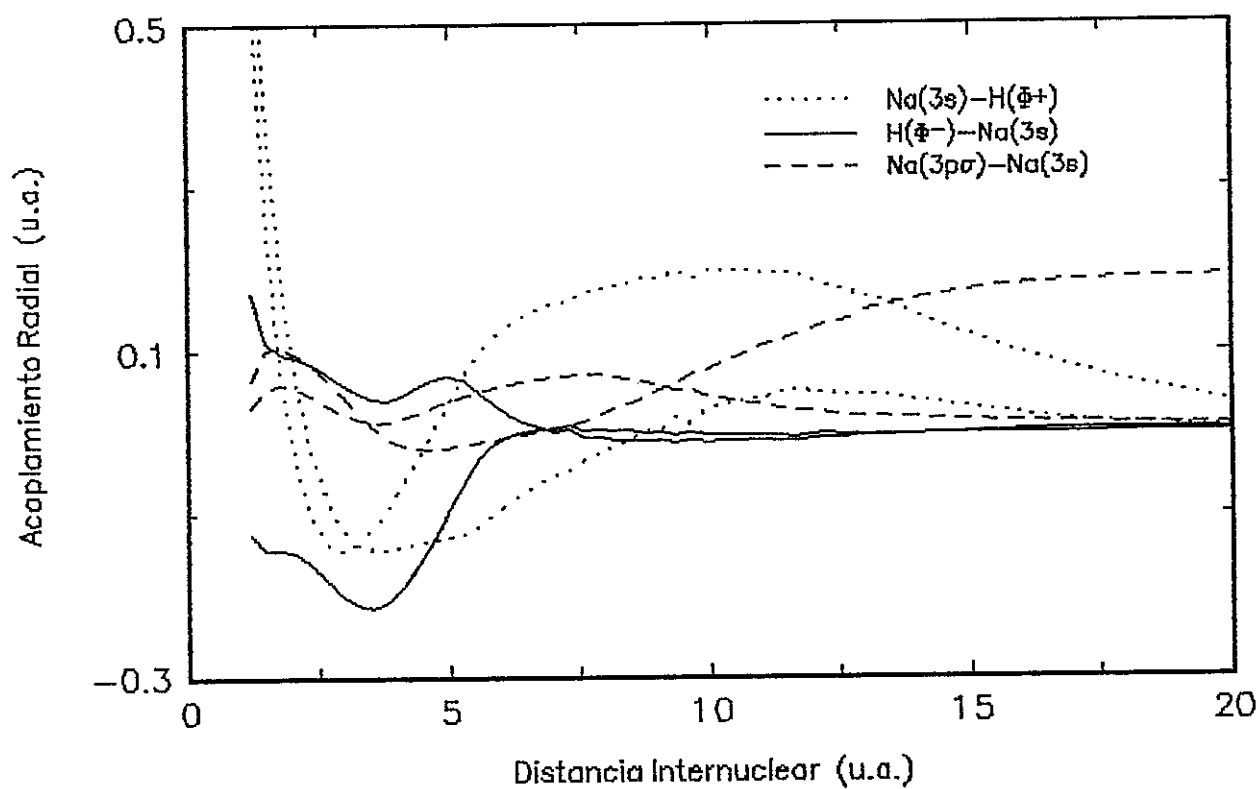


Fig 3.32 -a

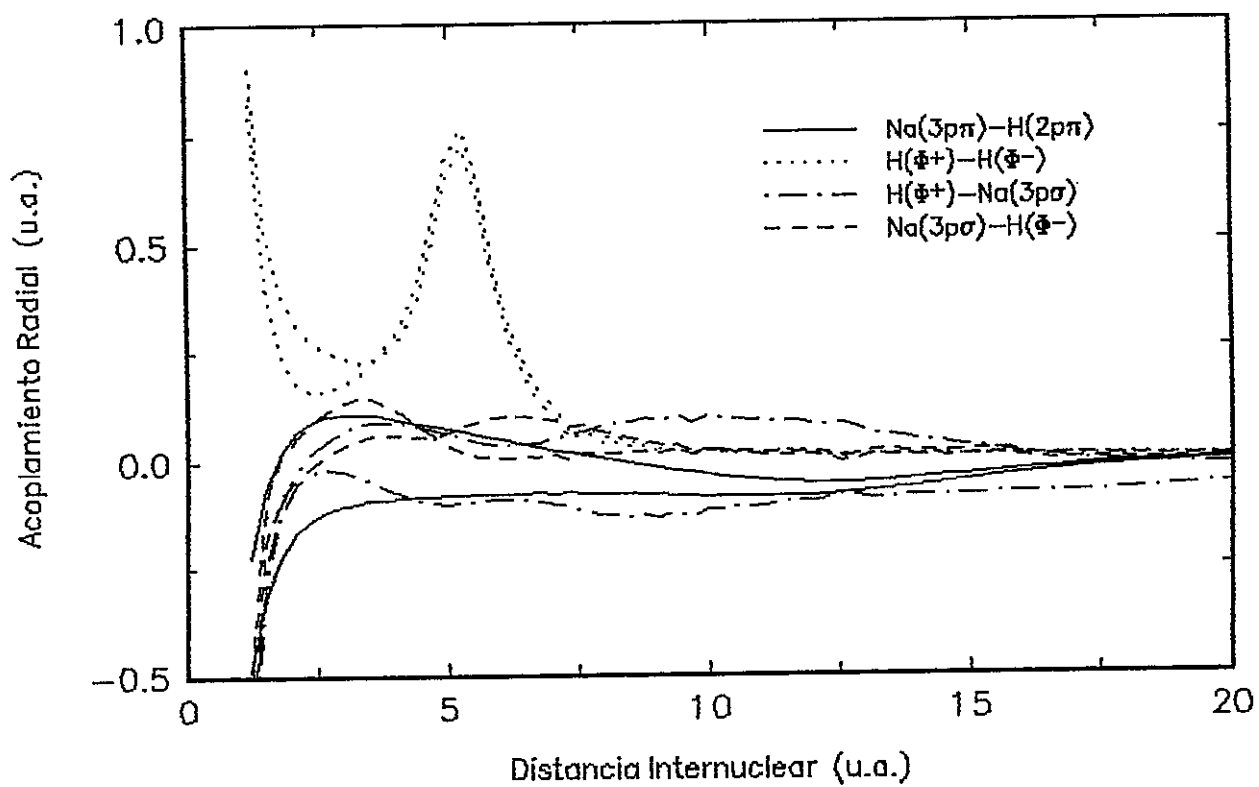


Fig 3.32 - b

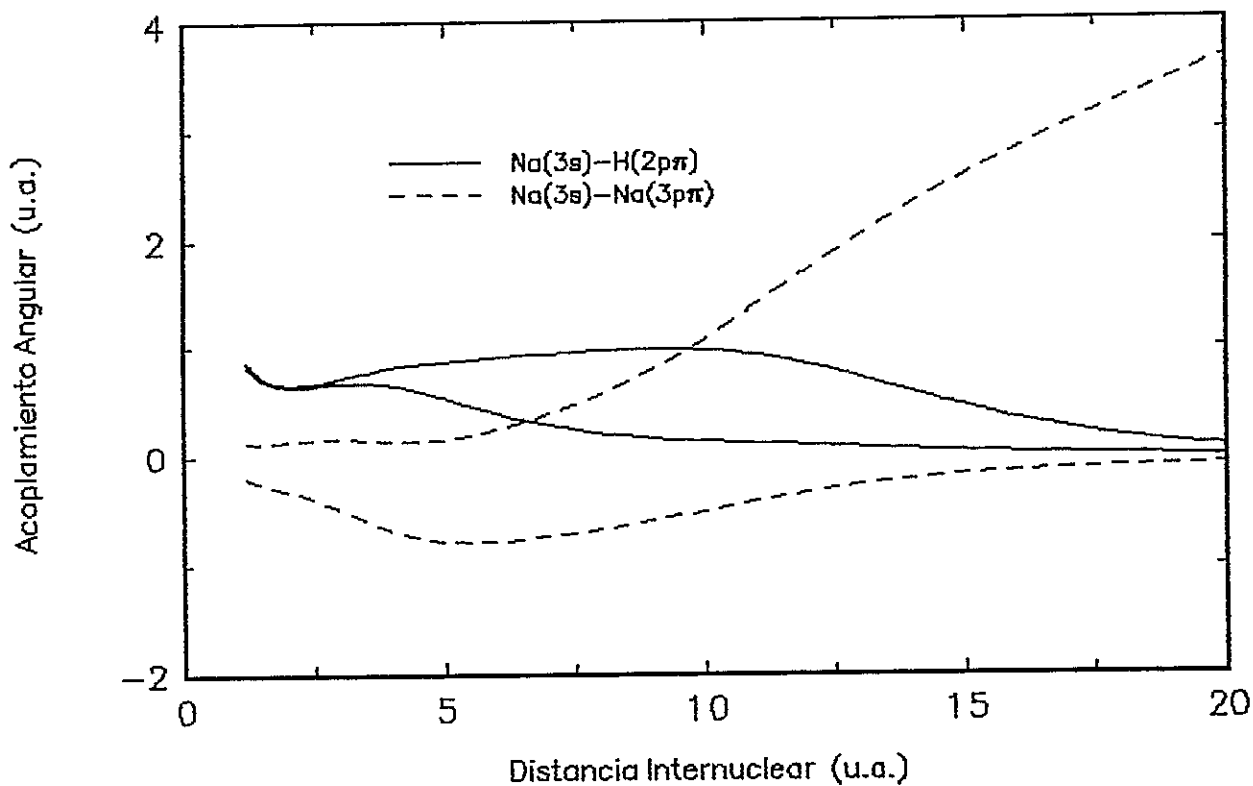


Fig 3.3.3 -a

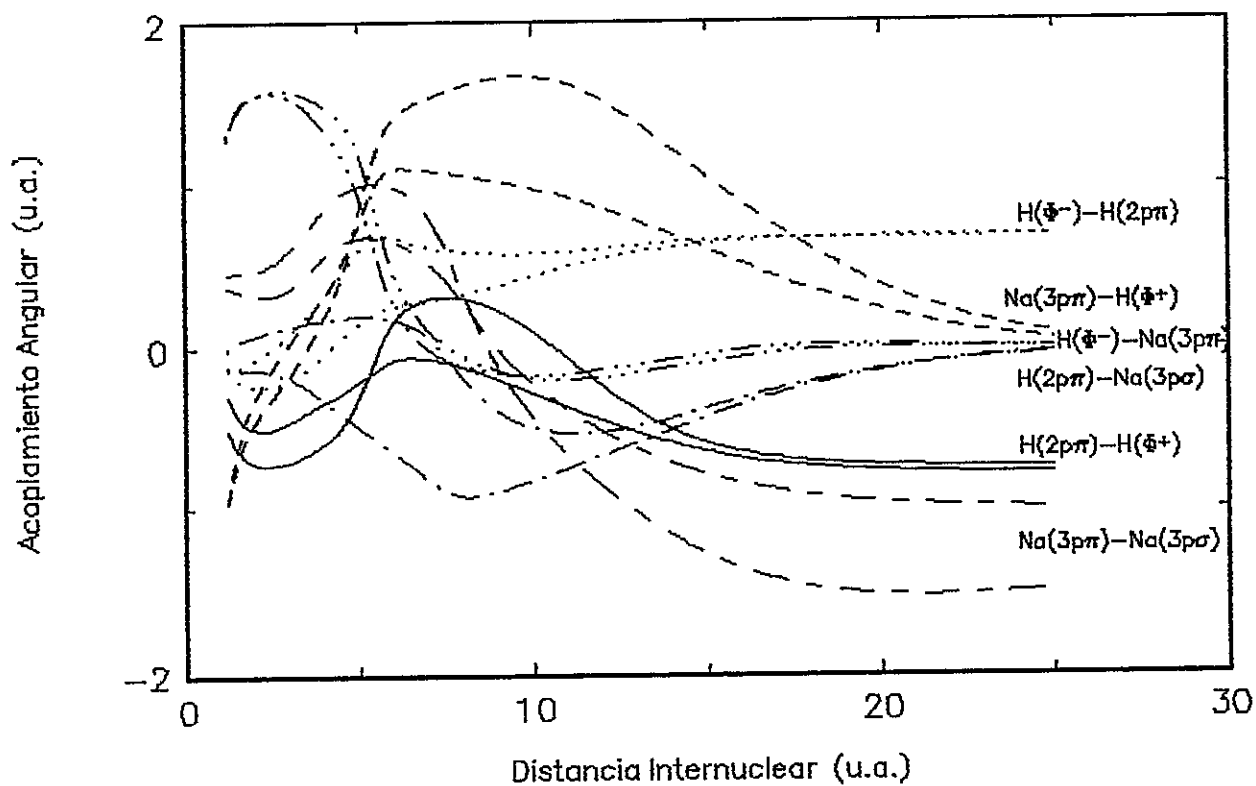
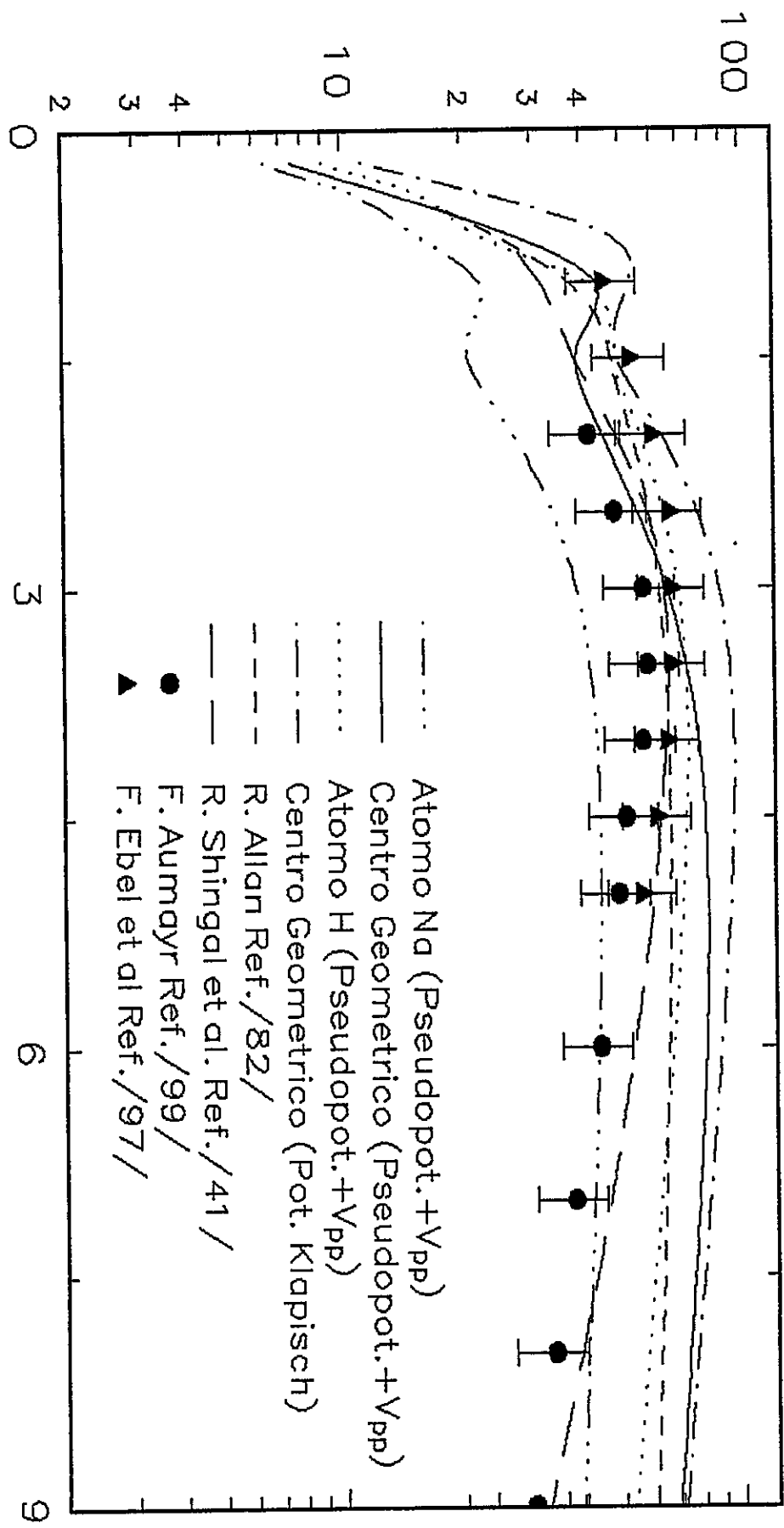


Fig 3.3.3 -b

Seccion Eficaz Total de Captura (10^{-16}cm^2)



Energia de Impacto (KeV)

Fig 3.3.4

Seccion Eficaz Total de Excitacion (10^{-16}cm^2)

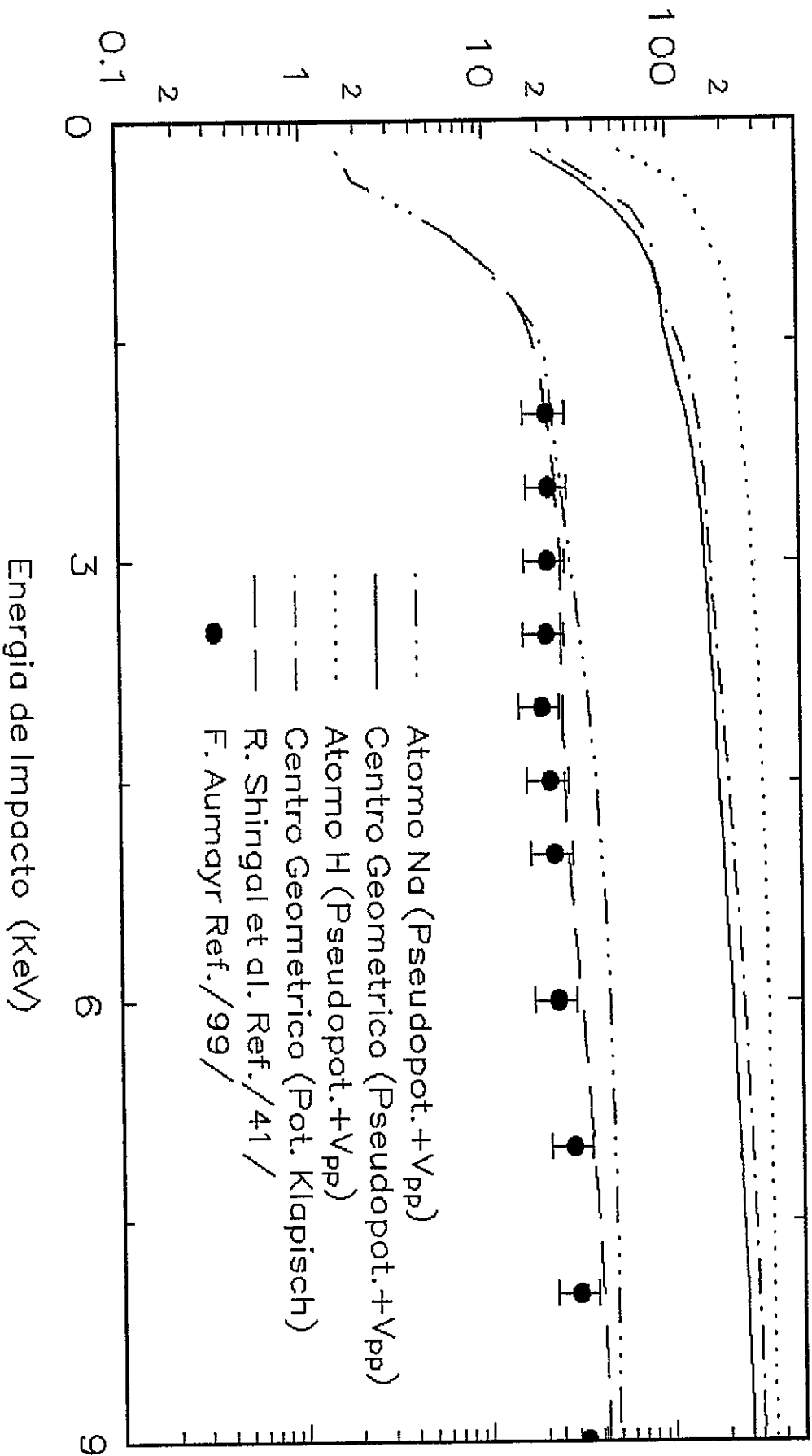
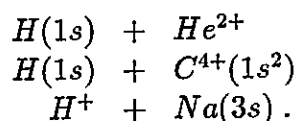


Fig 3.3.5

CAPITULO IV

Conclusiones y Perspectivas

En esta tesis se desarrolló un método teórico de cálculo para el estudio de los procesos de intercambio de carga simple en el scattering de átomos e iones, en la región de energías moleculares. El método está basado en el modelo general de estados estacionarios perturbados, en el formalismo semiclásico del parámetro de impacto. Las funciones de ondas y autoenergías se determinaron mediante la técnica de potenciales efectivos. Las expansiones de los estados moleculares se realizaron con bases de gaussianas del tipo GLF, lo que permite llevar a cabo diversas etapas del cálculo en forma exacta. El método se aplicó a los siguientes sistemas:



En estos, la captura electrónica se produce en niveles de baja energía, donde el método de Pseudopotenciales con bases de funciones GLF resulta ser efectivo. Para las colisiones estudiadas se investigaron diferentes aspectos, tanto a nivel de los procesos involucrados, como de las técnicas de cálculo. Los resultados obtenidos, además de presentar una alta precisión numérica, aportaron importante información sobre los mecanismos de las transiciones, generando valores altamente confiables de las secciones eficaces. Nuestros cálculos se compararon con otros trabajos teóricos y experimentales, concordando muy bien, lo que avala la calidad del método implementado.

En lo que respecta a las líneas futuras de investigación, es clara la necesidad de implementar la técnica de factores de translación en el método desarrollado, puesto que ésta es la solución comúnmente aceptada para el problema de la transferencia de momentum. La extensión del método a sistemas con dos o más electrones activos presenta, también, mucho interés debido a la escasa información teórica disponible actualmente.

Apendice A

Descripción de la Secuencia de Cálculo

La realización del estudio colisional llevado a cabo en esta tesis requirió de un fuerte trabajo computacional. Así, para efectuar los cálculos se debieron desarrollar cinco programas computacionales, además de emplearse dos ya existentes. A continuación se describen las características principales de los distintos programas que conforman la red de cálculo. En la Fig.A se presenta un esquema de la misma.

I) Programas desarrollados en este tesis:

Ortex: Calcula los acoplamientos dinámicos.

Phase: Determina las variaciones de fase de las funciones de onda.

Tesis: Corrige las fases de los acoplamientos y controla la precisión de los mismos.

Drawing: Evalúa las densidades electrónicas asociadas a los orbitales.

Condisc: Interpola por cúbicas los resultados para la realización de gráficos.

II) Otros programas empleados:

Polyz: Diagonaliza el hamiltoniano modelo usado en ésta tesis (ref. [23]).

Pampa: Integra las amplitudes de transiciones electrónicas (ref. [75]).

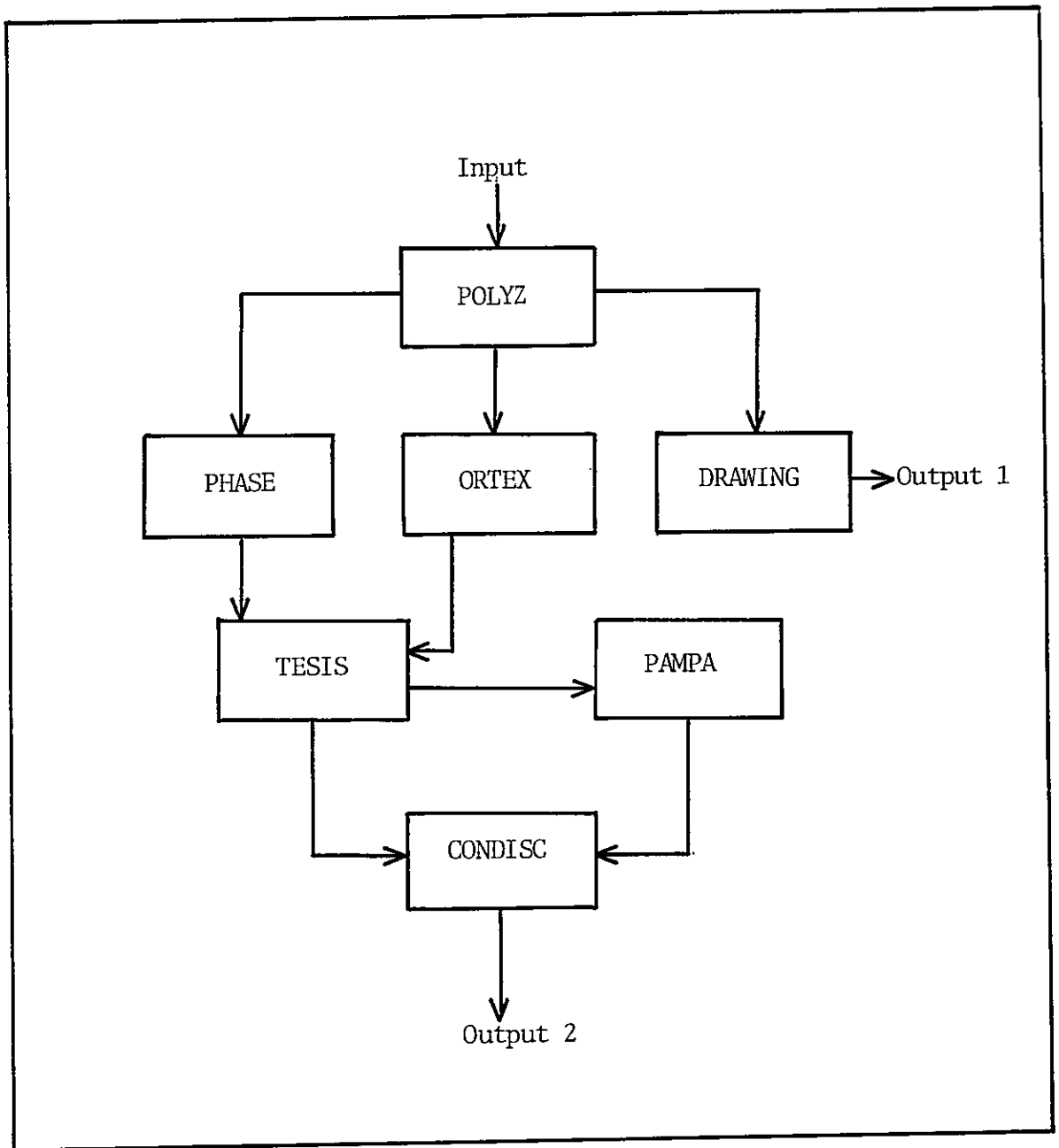


Fig.A. Estructura de la secuencia de cálculo computacional.

Referencias

1. D. Pequignot, *Astron. Astrophys.*, 81, 356 (1980).
2. P.G. Burke, W. B. Eissner, D. G. Hummer y J. C. Parcial, *Atoms in Astrophysics* (editor), (1983).
3. E. Hinnov y M. Matioli, *Phys. Lett.*, 66A, 109 (1978).
4. R. C. Isler y E. C. Crume, *Phys. Rev. Lett.*, 41, 1296 (1978).
5. D. E. Post, R. V. Jensen, C. B. Tarter, W. H. Grasberger y W. A. Cokke, *Nucl. Fusion*, 17, 1187 (1977).
6. J. T. Hogan y H. C. Howe, *J. Nucl. Matter*, 63, 151 (1976).
7. R. J. Fonck, M. Finkenthal, R. J. Goldston, D. L. Herndon, R. A. Hulse, R. Kaita y D. D. Meyerhofer, *Phys. Rev. Lett.*, 49, 737 (1982).
8. E. Kallne, J. Kallne, A. Dalgano, E. S. Marmar, J. E. Rice y A. K. Pradhan, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 2245 (1984).
9. J. E. Rice, E. S. Marmar, J. L. Terry, E. Kallne y J. Kallne, *Phys. Rev. Lett.*, 52, 50 (1986).
10. F. Engelmann y A. Nocentini, *Nucl. Fusion*, 17, 995 (1977).
11. A. Samdin y F. Werkoff, *Nucl. Fusion*, 17, 53 (1977).
12. A. Gibson, *Nucl. Fusion*, 16, 546, (1976).
13. H. Vernickel y J. Bohdanski, *Nucl. Fusion*, 18, 1467 (1978).
14. J. T. Hogan, *Phys. Report*, 37, 83, (1978).
15. R. K. Janev y H. Winter, *Phys. Rep.*, 117, 265, (1985).
16. T. Royer, D. Dowek, J. C. Houver, J. Pommier y N. Andersen, *Z. Phys.*, D10, 45, (1988).
17. D. Vernhet, A. Chétiovi, K. Wohrer, J. P. Rozet, P. Piquema C, D. Hitz, S. Dousson, A. Salin y C. Stephan, *Phys. Rev. A*, 32, 1256 (1985).
18. L. J. Lembo, K. Danzmann, Ch. Stoller, W. E. Meyerhof y T. W. Hansch, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1874 (1985).

19. H. Jovin, Tesis de Doctoraro, Université de Bordeaux I, (1986).
20. P. Fuentealba, H. Preuss, H. Stoll y L. Vonszentpaly, Chem. Phys. Lett., 89, 418 (1982).
21. P. Fuentealba, H. Stoll y L. V. Szentpaly, P. Schwerdt Feger y H. Preuss, J. Phys. B, 16, L323 (1983).
22. H. Stoll, P. Fuentealba, M. Dolg, J. Flad, L. V. Szentpaly y H. Preuss, J. Chem., 79, 5532 (1983).
23. P. Fuentealba, Ph. D. Thesis, Stuttgart (1984).
24. P. Fuentealba, L. V. Szentpaly, H. Preuss y H. Stoll, J. Phys. B, 18, 1287 (1985).
25. B. H. Bransden, Cont. Phys. 31, 19 (1990).
26. J. M Gomez-Llorente, Tesis de Doctorado, Universidad Autonoma de Madrid (1986).
27. J. T. Hogan, Phys. Report, 37, 83 (1978).
28. E. E. Nikitin y L. Zulicke, Lecture Notes in Chemistry, Springer Verlag (1978).
29. R. Janev y L. Presnyakov, Phys. Rep., 70, 1 (1981).
30. A. Macias y A. Riera, Phys. Rep., 90, 299 (1982).
31. R. Gayet, J. Phys. B, 5, 483 (1972).
32. L. Errea, L. Mendez y A. Riera, Phys. Rev. A, 43, 3578 (1991).
33. M. Gargaud, J. Hanssen, R. Mc Carroll y P. Valiron, J. Phys. B, 14, 2259 (1981).
34. L. Opradolce, J. Casaubon y R. Piscentini, J. Phys. B, 22, 1809 (1989).
35. R. Mc Carroll y A. Salin, J. Phys. B, 1, 163 (1968).
36. C. Melius y W. Goddard, Phys. Rev. A, 10, 1541 (1974).
37. P. Greenland, Phys. Rep., 81, 131 (1982).
38. W. Fritsch y C. Lin, J. Phys. B, 15, 1280 (1982).

39. T. Winter y C. Lin, *Phys. Rev. A*, 29, 567 (1984).
40. T. Winter, *Phys. Rev. A*, 37, 4656 (1988).
41. R. Shingal y B. Bransden, *J. Phys. B*, 20, 4815 (1987).
42. P. Carsky y M. Urban, *Lecture Notes in Chemistry*, Springer-Verlag (1980).
43. M. Terao, C. Harel, A. Salin y R. Allan, *Z. Phys. D*, 7, 319 (1988).
44. K. Helfrich, *Z. Phys. D*, 13, 295 (1989).
45. R. Mc Carroll, *Recent Studies in Atomic and Molecular Processes*, Editado Br A. Kingston (London: Plenum), 113 (1987).
46. M. Oppenheimer, *J. Chem. Phys.*, 57, 3899 (1972).
47. B. Bransden y J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, (London: Longman) (1983).
48. C. Herel y H. Jovin, *J. Phys. B*, 21, 859 (1988).
49. D. Bates y R. Mc Carroll, *Proc. Roy. Soc. A*, 245, 175 (1958).
50. R. Piacentini y A. Salin, *J. Phys. B*, 7, 1666 (1974).
51. A. Riera y A. Salin, *J. Phys. B*, 9, 2877 (1976).
52. L. Errea, C. Mendez y A. Riera, *J. Phys. B*, 15, 101 (1982)
53. S. Schenidermann y A. Russek, *Phys. Rev.* 181, 311 (1969).
54. M. E. Riley y T. A. Green, *Phys. Rev. A*, 4, 619 (1971)
55. C. Chang y D. Rapp, *J. Chem. Phys.* 59, 572 (1973).
56. V. Ponce, *J. Phys. B*, 12, 3731 (1979).
57. D. Crothers y N. Todd, *J. Phys. B*, 14, 2251 (1981).
58. J. Rankin y W. Thorson, *Phys. Rev. A*, 18, 1990 (1978).
59. A. Riera, *Phys. Rev. A*, 30, 2304 (1984).
60. L. Errea, J. Gómez-Llorente, L. Méndez y A. Riera, *Phys. Rev. A*, 32, 2158 (1985).

61. L. Errea, J. Gómez-Llorente, L. Méndez y A. Riera, *Phys. Rev. B*, 20, 6089 (1987).
62. L. Errea, J. Gómez-Llorente, L. Méndez y A. Riera, C. Harel y H. Jovin, *Europhys. Lett.*, 6, 391 (1988).
63. R. J. Allan, A. S. Dickinsin y R. Mc Carroll, *J. Phys. B*, 16, 467 (1983).
64. C. F. Melius y W. A. Goddand, *Phys. Rev. A*, 10, 1528 (1974).
65. P. Fuentealba y O. Reyes, *Mol. Phys.*, 62, 1291 (1987).
66. M. Klarisch, Thesis Université de Paris-Sud, Orsay (1969)
67. J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36, 57 (1930).
68. S. F. Boys y G. B. Cook, *Revis. Modern Phys.*, 32, 285 (1960).
69. S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. A200*, 542 (1950).
70. H. Preuss, *Z. Naturforsch*, 11a, 823 (1956).
71. H. Preuss, *Z. Naturforsch*, 19a, 1335 (1964); 20a, 1721 (1965).
72. K. Taubbjerg y J. S. Briggs, *J. Phys. B.*, 8, 1895 (1975).
73. A. Macias y A. Riera, *J. Phys. B*, 10, 861 (1977); 11, 1077 (1978).
74. C. Gaussorgues, R. D. Pacentini, A. Salin, *Comput. Phys. Commun.*, 10, 233 (1975).
75. A. Salin, *Comput. Phys. Commun.* 62, 58 (1991).
76. R. Bulirsch Y J. Stoer, *Numerische Math.* 8, 1-13 (1966)
77. D. R. Bates y T. R. Carson, *Proc. R. Soc. A*, 234, 207 (1956).
78. T.G. Winter, M. D. Duncan y N. F. Lane, *J. Phys. B*, 10, 285 (1977).
79. H. Preuss, H. Stoll, U. Wedig y Th. Kruger, *Int. J. Quantun Chem*, 19, 113 (1981).
80. C. E. Moore, *Atomic Energy level N.BS*, Ciric N° 467, Washington, DC: U.S. Government Printing Office (1949).
81. H. Jouin, Comunicación Privada.

82. R. J. Allan, *J. Phys. b*, 19, 321 (1986).
83. R. E. Olson, R. P. Saxon y B. Liu, *J. Phys. B*, 13, 297 (1980).
84. M. Kimura, R. E. Olson y J. Pascale, *Phys. Rev. A*, 26, 3113 (1982).
85. J. N. Bardsley, *Case stud. At. Phys.* 4, 299 (1974).
86. L. Landau y E. Lifshitz, *Mecánica*, Ed. Reverté, Barcelona (1967).
87. J. E. Bayfield y G. A. Khayrallah, *Phys. Rev. A*, 12, 869 (1975).
88. D. Cirić, D. Dijkkamp, E. Vlieg y F. J. de Heer, *J. Phys. B*, 18, L17 (1985).
89. M. Gargaud y R. Mc Carroll, *J. Phys. B*, 18, 463 (1985).
90. J. Hanssen, R. Gayet, C. Harel y A. Salin, *J. Phys. B*, 17, 1323 (1984).
91. W. Fritsch y C. D. Lin, *J. Phys. B*, 17, 3271 (1984).
92. D. Dijkkamp, D. Cirić, E. BVlieg, A. de Boer y F. J. de Heer, *J. Phys. B*, 18, 4763 (1985).
93. C. Courbin, R. J. Allan, P. Salas y P. Wahnnon, *J. Phys. B*, 23, 3909 (1990).
94. T. Nagata, *J. Phys. Soc. Japan*, 46, 1622 (1979).
95. T. Nagata, *J. Phys. Soc. Japan*, 48, 2068 (1980).
96. T. Nagata, *Mass. Spectros. (Japan)*, 30, 153 (1982).
97. F. Evel y E. Salzbom, *J. Phys. B*, 20, 4531 (1987).
98. R. Shingal y B. H. Bransden, *J. Phys. B*, 20, L127 (1987).
99. F. Aumayr, G. Lakits y H. Winter, *J. Phys. B*, 20, 2025 (1987).
100. W. Fritsch, *Phys. Rev. A*, 35, 2342 (1987).