

## Tesis de Posgrado

# Interacción de átomos de hidrógeno excitado con iones y campos magnéticos

Blanco, Susana Alicia Ana

1989

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Blanco, Susana Alicia Ana. (1989). Interacción de átomos de hidrógeno excitado con iones y campos magnéticos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2225\\_Blanco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2225_Blanco.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Blanco, Susana Alicia Ana. "Interacción de átomos de hidrógeno excitado con iones y campos magnéticos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1989. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_2225\\_Blanco.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2225_Blanco.pdf)

Tesis  
2225

Ej. 2

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**

Tema de Tesis

**INTERACCION DE ATOMOS DE  
HIDROGENO EXCITADO CON IONES Y  
CAMPOS MAGNETICOS**

Autor

**Susana A. A. Blanco**

Director de Tesis

**Ruben D. Piacentini**

Lugar de trabajo

**INSTITUTO DE ASTRONOMIA Y  
FISICA DEL ESPACIO**

- 2225 -  
y. 2

Tesis presentada para optar al titulo de Doctor en Ciencias Fisicas

1989

**Agradezco:**

a los Dres. Rubén Piacentini y Carlos Falcón por su guía y colaboración permanentes,

a la Dra. Liliana Opradolce por sus consejos y apoyo,

a todos mis compañeros del grupo de Colisiones Atómicas, en especial al Lic. Manfred Pachén, por el trabajo compartido,

a la Lic. Andrea Costa por la ayuda y apoyo que me brindó, y por todo el trabajo realizado en común,

a la Dra. Lili Romanelli y al Dr. Anibal Sicardi por las fructíferas discusiones sobre la segunda parte de esta Tesis,

a mis compañeros y a la Dirección del Instituto de Astronomía y Física del Espacio,

a las siguientes instituciones: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), CONICET, Instituto de Física Rosario (CONICET) y Observatorio Municipal de Rosario.

## INDICE

### INTRODUCCION

### PRIMERA PARTE

#### CAPITULO I: Breve introducción teórica.

1.1 Colisiones a baja energía. Aproximación semiclásica.....	I-1
1.2 Método Eikonal.....	I-4
1.3 Bases moleculares.....	I-7
1.3.1 Ecuaciones resultantes. Método de canales acoplados.....	I-10
1.3.2 Acoplamientos dinámicos.....	I-11
1.3.3 Problemas del método molecular.....	I-13
1.4 Factores de traslación electrónicos.....	I-16
1.4.1 Factores de Bates y McCarroll.....	I-16
1.4.2 Factores de traslación común FTC.....	I-18
1.4.3 Determinación de la función $U(r,R)$ .....	I-18
1.4.4 Nuevo sistema de ecuaciones.....	I-21
1.4.5 Integración de las ecuaciones.....	I-21

**CAPITULO II: Desarrollo de la primera parte.**

2.1 Estados excitados y metaestables. Generalidades...	II-1
2.2 Efectos de un acoplamiento entre un estado estable y uno inestable.....	II-4
2.3 Inconvenientes en la determinación de condiciones iniciales y finales.....	II-7
2.4 Proyección de orbitales atómicos sobre orbitales moleculares.....	II-9
2.5 Método analítico de Demkov.....	II-10

**CAPITULO III: Aplicaciones**

3.1 Introducción.....	III-1
3.1 Aplicación al sistema $H(n=2)+H^+ \rightarrow H(n=2)+H^+$ ...	III-1
3.2 Aplicación al sistema $He^{2+}+H(2s) \rightarrow$ $He^+(n=3,4)+H$ .....	III-10

**CONCLUSIONES Y PROYECCION DE LA PRIMERA PARTE.....C.1**

**SEGUNDA PARTE**

**CAPITULO IV: Análisis de las manifestaciones de caos en el  
espectro del átomo de H, sometido a un campo  
magnético**

4.1	Introducción.....	IV-1
4.2	Caos.....	IV-2
4.2.1	Mapa de Poincaré.....	IV-3
4.2.2	Exponentes de Liapunov.....	IV-4
4.2.3	Espectro de potencia.....	IV-8
4.3	Aplicación al átomo de hidrógeno.....	IV-9
	Procedimiento Empleado.....	IV-12
	Conclusiones y proyecciones.....	IV.14

**APENDICE I: Separación de Born-Oppenheimer**

**APENDICE II: Funciones OEDM.**

**APENDICE III: Funciones de onda moleculares y acoplamientos  
en representación OEDM.**

**APENDICE IV: Aproximación de Landau-Zener.**

**BIBLIOGRAFIA**

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.....	I-9
FIGURA 2.....	I-12
FIGURA 3.....	II-12
FIGURA 4.....	III-5
FIGURA 5.....	III-15
FIGURA 6.....	III-16
FIGURA 7.....	III-17
FIGURA 8.....	III-20
FIGURA 9.....	III-21
FIGURA 10.....	III-22
FIGURA 11.....	C-7
FIGURA 12.....	C-8
FIGURA 13.....	IV-17
FIGURA 14.....	IV-18
FIGURA 15.....	IV-19
FIGURA 16.....	IV-20
FIGURA 17.....	IV-21
FIGURA 18.....	IV-22
FIGURA 19.....	IV-23
FIGURA 20.....	IV-24
FIGURA 21.....	IV-25
FIGURA 22.....	IV-26
FIGURA 23.....	IV-27

FIGURA 24.

FIGURA 25.

FIGURA 26.

IV. 28.

AIII.

AIV.



## INDICE DE TABLAS

TABLA 1.....	III-6
TABLA 2.....	III-8
TABLA 3.....	III-19
TABLA 4.....	III-23

## INTRODUCCION

En esta tesis hemos abordado el estudio teórico de las interacciones del átomo de hidrógeno excitado, con campos eléctricos producidos por iones incidentes y con campos magnéticos constantes.

En la primera parte, hemos analizado los procesos de intercambio de carga por colisiones de protones y núcleos de helio con  $H(n=2)$ , teniendo especial cuidado en incluir las transiciones que tienen lugar a grandes distancias internucleares debido a la interacción dipolar eléctrica entre el blanco y el proyectil. En la segunda parte, se abordó un estudio de la estabilidad de los estados excitados del átomo de H en presencia de un campo magnético uniforme en el límite cuasi-Landau.

Las colisiones de intercambio de carga electrónica fundamentales: simétrica ( $H^+ + H$ ) y asimétrica ( $He^{2++} + H$ ), son importantes por la posibilidad de poner a prueba distintos métodos para la determinación de secciones eficaces diferenciales y totales, ya que las energías de interacción pueden determinarse con la precisión que se desee /1/, y se dispone de códigos computacionales eficientes para la solución de las ecuaciones diferenciales acopladas que dan la evolución temporal del sistema /2/.

Los trabajos teóricos concernientes al estudio de procesos colisionales a baja energía que involucran iones livianos, han sido objeto de un intenso estudio en las últimas décadas (/3/-/14/). Sin embargo el tema dista mucho de haberse agotado. En general se ha comprobado que las secciones eficaces de las colisiones de iones con átomos excitados son muy superiores a las de estos iones con los mismos átomos en su estado fundamental. Esto introduce un nuevo interés en el estudio detallado de dichas colisiones, dado que pueden colaborar significativamente en diversos procesos físicos. En particular, la presencia indeseada de proyectiles excitados suele introducir errores en la determinación experimental de secciones eficaces, tal como lo han observado, entre otros, Wilkie et al /15/.

En la interpretación de determinados fenómenos astrofísicos y de plasmas de fusión, tienen especial relevancia aquellas reacciones que involucran hidrógeno en estado metaestable, H(2s) (/16/-/22/).

La recombinación de electrones en átomos de Hidrógeno en forma radiativa, produce una cascada de emisión que en numerosos casos termina en la formación de niveles metaestables. Para el caso particular del H, este proceso de recombinación da lugar a dos tipos de emisión continua. La primera ligada a las transiciones libre-ligado inherente al proceso de recombinación y la segunda relacionada con las transiciones de dos fotones, que tienen

lugar como consecuencia del decaimiento al nivel fundamental desde estados metaestables.

A muy bajas densidades del medio, la desexcitación se produce fundamentalmente por decaimiento radiativo espontáneo.

Cuando los procesos de colisión comienzan a ser importantes éstos pueden constituirse en uno de los mecanismos principales de decaimiento.

Interesa en consecuencia estudiar la competitividad de este proceso con las transiciones colisionales.

La radiación de microondas  $2s-2p$  puede por su parte, dar información sobre la población de  $H(2s)$  (/19/--/22/).

Varios fueron los pioneros en hacer un estudio detallado de la metaestabilidad de los átomos de H y He en condiciones astrofísicas (/23/--/29/). Sus resultados son importantes para la determinación de las vidas medias de dichos átomos, que constituyen parámetros importantes a ser tenidos en cuenta cuando son comparados con los tiempos característicos de colisión.

Existe muy poca información experimental sobre las colisiones de iones con átomos en estado inicial excitado. Esto se debe a la dificultad de poseer una población estable de partículas atómicas con estas características en condiciones de laboratorio.

Sin embargo esta situación está en tren de revertirse ante la introducción de técnicas de excitación por laser /30/.

Debido a las dificultades antes mencionadas y teniendo en cuenta el interés de contar con datos, por la necesidad de emplearlos en diversas aplicaciones, algunos autores han llevado a cabo estudios teóricos de colisiones de iones con átomos metaestables o excitados. (/21/, /22/, /31/-/38/).

Por otra parte, varios autores han analizado el problema de la distribución de subniveles después de la colisión con átomos en estado inicial fundamental (/39/-/44/). Los trabajos correspondientes se han tomado como referencia en esta tesis y se han generalizado para su aplicación en las colisiones con H en estado inicial excitado.

En la primera parte de esta tesis se ha abordado el cálculo del proceso de intercambio de carga entre protones y átomos de H metaestable a bajas energías de colisión, atendiendo la distribución inicial de subniveles debida a la interacción del átomo de hidrógeno con el campo eléctrico del proyectil.

El rango internuclear fue separado en dos regiones, de acuerdo a la importancia relativa de las interacciones en juego.

En la región exterior,  $R > 30$  au, se empleó una

solución exacta de las ecuaciones de evolución para determinar las probabilidades de los subniveles de la capa L del hidrógeno, que fueron luego utilizadas para el empalme con la región interior.

La región interior ha sido tratada dentro del formalismo molecular. El rango de energías considerado corresponde a velocidades del proyectil entre 0.05 y 0.3 au. Esto ha permitido resolver la dinámica de la colisión dentro de la aproximación semiclásica en el método de parámetro de impacto, con trayectorias rectilíneas.

Seguidamente se ha abordado el proceso de intercambio de carga entre  $\text{He}^{2+}$  y H metaestable, en un rango similar de velocidades de colisión. Las probabilidades sobre los distintos subniveles del nivel  $n=2$ , fueron resueltas a partir de la solución exacta de la ecuación de evolución. Se empleó también para este caso, el formalismo molecular. El sistema fue tratado con Factores de Traslación Electrónicos dada la sensibilidad de los resultados a la elección del origen de coordenadas electrónicas.

Como segunda parte de esta tesis y atendiendo a un estudio más general del átomo de hidrógeno, hemos realizado un análisis de su interacción con campos magnéticos uniformes, en un enfoque particular.

Determinaciones recientes, mediante técnicas de alta resolución, de los espectros de átomos de hidrógeno

sometidos a la acción de campos magnéticos fuertes y constantes, ponen en evidencia un comportamiento caótico del sistema /45/.

Cuando la densidad de estados es muy alta, un pequeño cambio en el método de cálculo puede conducir a determinaciones muy diferentes, tanto de los autoestados electrónicos como de los correspondientes autovalores. Dado que esto puede atribuirse también a una pérdida de estabilidad de los mismos, el mayor problema es el de identificar propiedades que puedan ser calculadas y medidas y que permitan cuantificar la inestabilidad del sistema.

La relación entre las mecánicas clásica y cuántica es bastante bien conocida para sistemas integrables. Tales sistemas admiten un conjunto de variables de acción clásicas que se conservan.

Es posible establecer la equivalencia entre el átomo de hidrógeno en un campo magnético y un sistema clásico de osciladores acoplados. La misma es de importancia para obtener algunas características de dicho sistema /46/. Este conocimiento resulta de interés en el tratamiento de los estados de Rydberg y podrá ser empleado, con las adaptaciones correspondientes, para el análisis de colisiones con átomos en esta situación /47/.

El sistema elegido que ha sido tratado teóricamente /48/, /49/, /50/, /51/, /52/, /53/, /54/, y experimentalmente, /45/, /55/, /56/, constituye un elemento

idóneo para desarrollar técnicas que podrán ser contrastadas, ya que se dispone de mucho material al respecto.

Nuestra intención en esta Tesis ha sido demostrar algunas características de las órbitas clásicas del átomo de H y encontrar un método confiable para medir su inestabilidad.

En todo el desarrollo de esta Tesis usamos unidades atómicas a menos que hayamos especificado lo contrario.





## CAPITULO I

### 1.1 Colisiones a bajas energías. Aproximación semiclassical.

Cuando dos átomos o iones colisionan entre sí, se puede analizar el proceso de acuerdo a distintos aspectos:

1) Atendiendo al rango de energías de las partículas colisionantes. De acuerdo con esto las colisiones atómicas pueden clasificarse según tres tipos:

a) Lentas o de bajas energías: Son aquellas en que la velocidad de la colisión es menor que la velocidad de los electrones activos alrededor del núcleo, que participan del proceso de excitación, de intercambio de carga o ionización.

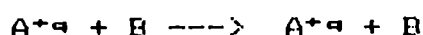
b) De energías intermedias: En este caso la velocidad de colisión es del mismo orden que la velocidad del electrón activo en su órbita.

c) De altas energías: Son aquellas en las cuales la velocidad del proyectil supera a la del electrón activo.

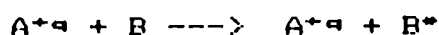
2) Atendiendo a los procesos involucrados: Dentro del rango de energías a considerar, se distinguen

fundamentalmente 4 tipos de procesos.

a) Difusión elástica: Cuando ambas partículas se encuentran después de la colisión en el mismo estado de energía interna que tenían antes de la colisión



b) Difusión inelástica: En este caso, alguna o ambas partículas colisionantes modifican su estado de energía interna luego de la colisión, como se indica en la siguiente reacción



c) Intercambio de carga: En este proceso se produce el traspaso de un electrón de una partícula a otra



d) Ionización: Luego de producida la interacción, un electrón es emitido desde cualesquiera de las dos partículas en colisión. Por ejemplo



De acuerdo al rango de energías que se considere, se tendrá un tipo de tratamiento distinto para el análisis de estos procesos.

En esta tesis se estudiaron los procesos de intercambio de carga a energías bajas. Dentro de este rango de energías se aplican comunmente los tratamientos cuánticos para el rango de energías térmicas de pocos eV, y los semiclásicos para energías del orden de los Kev.

Los casos aquí considerados entran dentro de las aproximaciones semiclásicas.

Las aproximaciones semiclásicas empleadas en el presente trabajo suponen que los núcleos, debido a su gran masa, describen trayectorias clásicas.

Estas trayectorias pueden considerarse rectilíneas o coulombianas, según el tipo de aproximación. El movimiento electrónico es tratado independientemente del nuclear. Los electrones activos son representados por su función de onda cuántica desarrollada en una base conveniente. En el átomo de hidrógeno, la velocidad del electrón en su órbita fundamental es de 1 au. Para sistemas colisionantes de masa reducida  $\mu$  veces la masa del protón, la velocidad de colisión igualará a la del electrón en su órbita, para un valor aproximado de energía cinética de colisión de  $10^3 \mu$  au (aprox. 25 Kev). Esta energía marcará entonces un límite superior para los procesos en estudio.

## 1.2 Método Eikonal.

Este método fue introducido para el tratamiento de las colisiones atómicas por varios autores en forma coetánea (/57/-/60/). Tenía entonces una bien ganada fama en la óptica, y fue empleado por Moliere /61/ en el caso de dispersión por un potencial. Se trata de una aproximación a primer orden que asume una trayectoria clásica para los núcleos durante una colisión atómica y desarrolla la función de onda electrónica en potencias de la masa nuclear reducida.

Se partirá para su desarrollo, de la ecuación de Schrodinger del sistema colisionante, esto es

$$\left[ \frac{\nabla_R^2}{2\mu} + H_{e1}(\vec{r}, \vec{p}, \vec{R}) - E \right] \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = 0. \quad (1.1)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida de los núcleos y  $H_{e1}$  el Hamiltoniano electrónico.

Si se extrae de  $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  la fase  $\exp(i\vec{K}\vec{R})$  (con  $K = \mu v$ ) tal que  $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{Y}(\vec{r}, \vec{R}) \exp(i\vec{K}\vec{R})$  y se reemplaza en la ecuación (1.1) resultará que

$$\left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} - i \vec{v} \cdot \nabla_R + H_{e1}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \mathcal{Y}(\vec{r}, \vec{R}) = 0 \quad (1.2)$$

Dado que la masa nuclear reducida  $\mu$  es mucho mayor

que la masa del electrón ( $m=1$ ), tiene sentido desarrollar la función de onda en potencias de  $\mu^{-1}$ .

$$\Psi(\bar{r}, \bar{R}) = \exp(i\bar{K}\bar{R}) (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1 + \dots) \quad (1.3)$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación (1.1) se obtiene

$$(H-E) \Psi(\bar{r}, \bar{R}) = 0.$$

$$\left[ \frac{V_R^2}{2\mu} + H_{e1} - E \right] \Psi(\bar{r}, \bar{R}) = 0.$$

$$\left[ \frac{V_R^2}{2\mu} + H_{e1} - E \right] \exp(i\bar{K}\bar{R}) (\varphi^0 + \varphi^1 \mu^{-1} + \dots) = 0 \quad (1.4)$$

Como

$$\begin{aligned} V_R^2 \exp(i\bar{K}\bar{R}) (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1 + \dots) &= (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1 + \dots) V_R^2 \exp(i\bar{K}\bar{R}) + \\ \exp(i\bar{K}\bar{R}) V_R^2 (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1) &+ 2 V_R \exp(i\bar{K}\bar{R}) V_R (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1) \\ &= K^2 \exp(i\bar{K}\bar{R}) (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1) + \exp(i\bar{K}\bar{R}) V_R^2 (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1) \\ &+ 2i \exp(i\bar{K}\bar{R}) \mu R V_R (\varphi^0 + \mu^{-1} \varphi^1) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Entonces

$$\left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} + H_{m1} - E \right] \exp(i\bar{k}\bar{R}) (\psi^0 + \mu^{-1}\psi^1) = \exp(i\bar{k}\bar{R}) \left[ -\frac{\nabla_R^2}{2\mu} - i\kappa \frac{\nabla_R}{\mu} + H_{m1} - E + \frac{\kappa^2}{2\mu} \right] (\psi^0 + \mu^{-1}\psi^1) \quad (1.6)$$

lo que conduce a

$$\left[ \frac{\nabla_R^2}{2\mu} - i\kappa \nabla_R + H_{m1} \right] (\psi^0 + \mu^{-1}\psi^1) = 0 \quad (1.7)$$

El primer término en un desarrollo perturbativo en  $\mu^{-1}$  será

$$\left[ -i\bar{v} \cdot \nabla_R + H_{m1} \right] \psi^0(r, R) = 0. \quad (1.8)$$

De este modo, la ecuación puede escribirse como:

$$i\bar{v} \frac{\partial \psi^0}{\partial \bar{z}} = H_{m1} \psi^0 \quad (1.9)$$

Puede introducirse en lugar de la coordenada  $Z$ , el "tiempo semiclásico" a través de  $\bar{z} = \bar{v}t$ , de forma tal que

$$\bar{R} = \bar{b} + Z \hat{z} = \bar{b} + \bar{v} t \quad (1.10)$$

con  $\bar{v} = v \hat{k}$  y  $\bar{b}$  un vector perpendicular a  $\bar{z}$  que puede asimilarse al parámetro de impacto. Escrita de esta manera, la aproximación Eikonal en su simplificación de parámetro de impacto se transforma en:

$$-i \frac{\partial \psi^0}{\partial t} = H_{el} \quad (1.11)$$

Esta ecuación es muy parecida a la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, salvo que aparece el Hamiltoniano electrónico en lugar del Hamiltoniano total. Esta ecuación se integra a lo largo de trayectorias rectilíneas paralelas a  $\bar{Z}$ .

Pasamos por lo tanto de una ecuación de segundo orden en derivadas parciales a otra de primer orden. Simultáneamente se pasa de una condición de contorno definida sobre una esfera, a otra que en su límite asintótico debe definirse en la recta  $\bar{R} = \bar{b} + \bar{v}t$  y que por lo tanto admite una única condición inicial.

En este procedimiento, existen dos parámetros que deberán ser pequeños para que el mismo pueda ser empleado: el primero es la relación entre la longitud de onda nuclear y el tamaño del átomo. El segundo es la relación entre la energía electrónica y la energía cinética del proyectil. Lo primero asegura poder considerar trayectorias clásicas para los núcleos, lo segundo que esas trayectorias puedan ser rectilíneas.

### 1.3 Bases moleculares.

Se vió que la ecuación (1.11)



$$-i \frac{\partial \psi^0}{\partial t} = H_{el} \psi^0$$

quedó planteada para la aproximación semiclásica. En ésta la derivada temporal deberá tomarse dejando fijas las coordenadas electrónicas respecto del origen O (FIG 1).

El Hamiltoniano electrónico para un sistema monoelectrónico es

$$H_{el} = - \frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}$$

Para resolver esta ecuación se debe plantear en qué base puede desarrollarse la función de onda del Hamiltoniano electrónico.

Se proponen funciones de base tales que la función de onda del sistema se exprese:

$$\psi^0(\bar{r}, t) = \sum_n a_n(t) \chi_n(\bar{r}, \bar{R}) e^{-iE_n t} \quad (1.12)$$

que cumplen la propiedad

$$H_{el} \chi_n(\bar{r}, \bar{R}) = E_n(\bar{R}) \chi_n(\bar{r}, \bar{R})$$

Para energías bajas e intermedias es muy utilizado el método de desarrollar la función de onda del Hamiltoniano electrónico en un conjunto de autoestados del Hamiltoniano de una molécula diatómica, definidos en la aproximación de

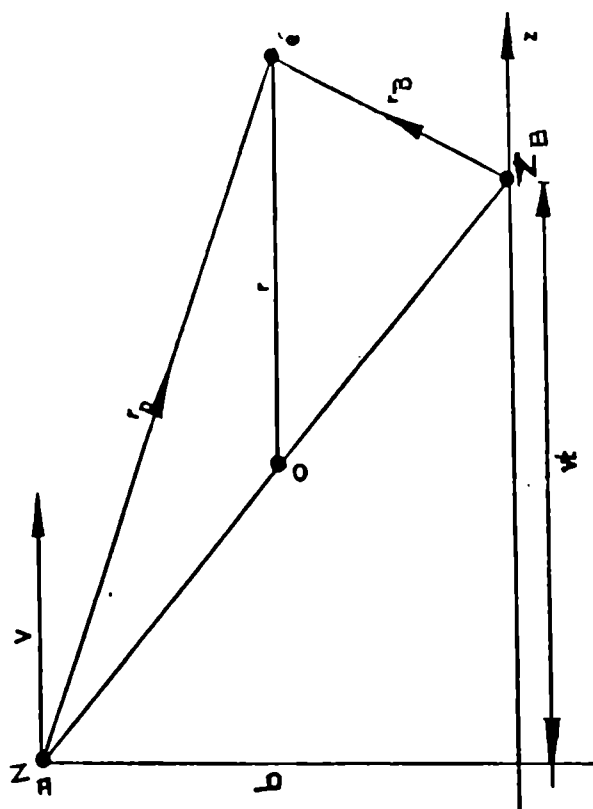


FIG 1: Sistema de coordenadas de una base molecular monoeléctronica.

Born-Oppenheimer (APENDICE I). El uso de esta aproximación se justifica en el hecho razonable de suponer que se formen a distancias internucleares finitas, estados moleculares no muy diferentes a los correspondientes a un caso vibracional. Esto se debe a que, a las energías consideradas, existe gran diferencia entre la velocidad de los electrones (rápida) y de los núcleos (lenta). En general el empleo de este tipo de base disminuye considerablemente el número de funciones a emplear en un caso concreto.

Las autofunciones se definen para una distancia internuclear fija. Puesto que ella cambia durante la colisión, se debe tomar una combinación lineal de las mismas con coeficientes dependientes del tiempo.

### 1.3.1 Ecuaciones resultantes

Si reemplazamos (1.12) en (1.11) se obtendrá

$$\sum_n a_n(t) e^{-iE_n t} H_{el} \chi_n = \sum_n -i \dot{a}_n(t) E_n \chi_n + \dot{a}_n(t) \chi_n + a_n(t) \frac{\partial}{\partial t} \chi_n e^{-iE_n t} \quad (1.13)$$

Si ahora se multiplican ambos miembros por  $\chi_m^* e^{-iE_m t}$  y se integra sobre la variable electrónica  $\bar{r}$ , resulta la siguiente expresión para las amplitudes  $a(t)$

$$\dot{a}_m(t) = -i \sum_n a_n(t) \langle \chi_n | \frac{\partial}{\partial t} | \chi_m \rangle e^{-i(\epsilon_m - \epsilon_n)t} \quad (1.14)$$

Se trata de un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas que deberán ser resueltas numéricamente. Este método se conoce comunmente con el nombre de Canales Acoplados.

### 1.3.2 Acoplamientos dinámicos

Las funciones moleculares  $\chi(\bar{r}, \bar{R})$  están definidas en un sistema de coordenadas cuyo eje Z coincide con el eje internuclear  $\bar{R}$  (sistema  $\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}$ ). Este eje gira en el espacio durante la colisión, dado que los núcleos se suponen describiendo trayectorias rectilíneas en el plano xz (FIG 2).

En la ecuación (1.9) de la aproximación Eikonal, el operador  $\frac{\partial}{\partial z} \Big|_r$  se define como ya se dijo en un sistema de ejes fijos en el espacio (xyz). La transformación de coordenadas entre ambos sistemas ( $\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}$ ) y (xyz), podrá entonces expresarse como

$$\begin{aligned} \bar{X} &= x \cos \alpha + z \sin \alpha \\ \bar{Y} &= y \\ \bar{Z} &= -x \sin \alpha + z \cos \alpha \end{aligned} \quad (1.15)$$

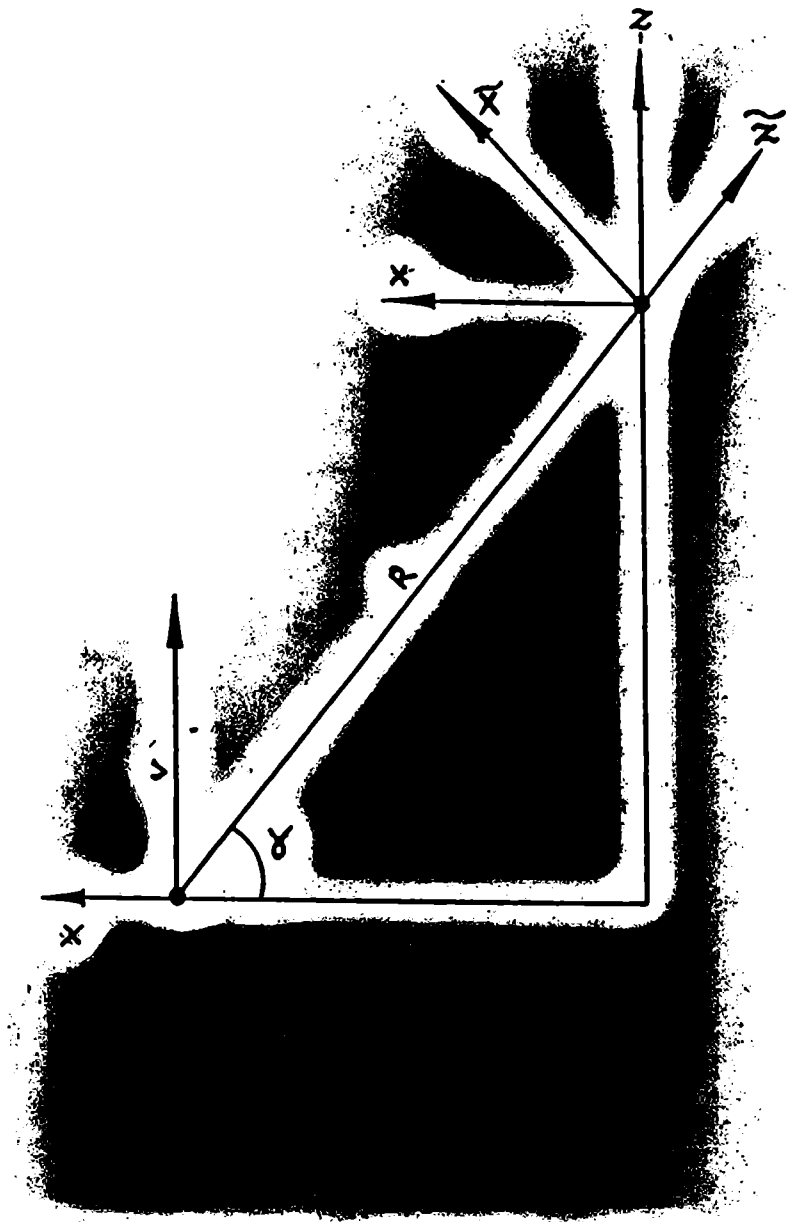


FIG 2: Sistema de coordenadas rotante.

siendo 
$$\dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt} = -bv/R^2$$

Luego el operador derivada temporal de (1.14) se expresa como

$$\frac{\partial}{\partial t} \Big|_r = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_r + \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial}{\partial Z} = \frac{\partial}{\partial t} \Big|_r - i\dot{\alpha} L_y \quad (1.16)$$

representando  $L_y$  la proyección del momento angular sobre el eje perpendicular al plano de colisión  $xz$ . Puesto que

$$\frac{\partial}{\partial t} \Big|_r = \frac{\partial}{\partial R} \frac{dR}{dt} \Big|_r = \bar{v} \nabla_R = \frac{v^2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \Big|_r \quad (1.17)$$

resultará

$$\begin{aligned} \langle \chi_m | i \frac{\partial}{\partial t} \chi_n \rangle &= i v^2 / R \langle \chi_m | \frac{\partial}{\partial R} \Big|_r \chi_n \rangle \\ &+ i b v / R^2 \langle \chi_m | L_y \chi_n \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

Al primer término se lo conoce como acoplamiento radial y al segundo como acoplamiento rotacional.

### 1.3.3 Problemas del método molecular.

Si el desarrollo de la función de onda en la base molecular se hiciera para un conjunto completo de funciones se podría obtener la solución del sistema de ecuaciones

(1.14) en forma exacta. Sin embargo a los efectos prácticos es imposible trabajar con un conjunto completo y debemos truncar la serie utilizando solamente un número acotado de funciones bien elegidas.

Al hacer esto la función de onda resultante no podrá cumplir con las condiciones asintóticas correctas en el límite de  $t \rightarrow -\infty$ . Dicho límite para la solución de la ecuación Eikonal puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Psi(\vec{r}, t) \rightarrow \phi_i(r_A) \exp(ip\vec{v}\vec{r} - i/2p^2v^2t - iE_i t) \quad (1.19)$$

Aquí  $\phi_i(r_A)$  representa un orbital atómico centrado en el núcleo A, p es tal que el núcleo A se encuentra a una distancia pR del origen, siendo R la distancia internuclear. Se supone el electrón ligado al núcleo A, antes de la colisión.  $E_i$  es la energía correspondiente al orbital molecular  $\chi_i(\vec{r}, \vec{R})$  cuando  $\chi_i(\vec{r}, \vec{R}) \rightarrow \phi_i(r_A)$ . Un conjunto finito de funciones moleculares no podrán reproducir correctamente la fase  $\exp(ip\vec{v}\vec{r} - i/2p^2v^2t)$ , denominada factor de traslación electrónico (IFE).

Como consecuencia de esto aparecen dos tipos de dificultades importantes.

1) Las secciones eficaces dependen del origen de coordenadas electrónico elegido. Este grave inconveniente (ruptura del principio de invariancia galileana) proviene de que la condición de contorno que se impone habitualmente

al desarrollo molecular truncado, para resolver el sistema de ecuaciones (1.14)

$$a(t = -\infty) = \delta_{ij},$$

es independiente del origen de coordenadas electrónicas mientras que los acoplamientos dinámicos dependen de dicho origen.

Se vera que si se pasa de un origen  $U$  a un origen  $U'$ , séparados una distancia  $\eta$ , la expresión para los acoplamientos dinámicos será la siguiente.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} \Big|_{0'} &= \frac{d}{dR} \Big|_0 + \eta \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \\ iLy \Big|_{0'} &= iLy \Big|_0 - \eta R \frac{\partial}{\partial \bar{x}} \end{aligned} \quad (1.20)$$

2) Existencia de acoplamientos espúreos cuando  $R \rightarrow \infty$ . Esto es debido a que la función de onda no alcanza por si sola el comportamiento asintótico correcto.

Para resolver estos dos inconvenientes se recurrió a distintos metodos aproximados dentro del método molecular usual, pero se vió que la única solución correcta a ellos consistía en la inclusión de los llamados factores de traslación.



#### 1.4 Factores de Traslacion Electrónicos.

Los Factores de Traslación tienen por finalidad incorporar al electrón transferido una componente adicional del momento lineal y de la energía cinética debido a su traslación, no considerada al seguir al núcleo al cual permanece ligado.

Su inclusión no fue sin embargo inmediata debido a las nuevas dificultades de cálculo que aparecen.

Dado que la inclusión de los Factores de Traslación debe asegurar el correcto límite asintótico de la función de onda molecular, siguiendo a Bates y McCarroll se debe imponer la siguiente condición /62/

$$\phi_k^A = \chi_k^A \exp(ip\bar{v}\bar{r} - i/2 p^2 v^2 t)$$

$$\phi_k^B = \chi_k^B \exp(ip\bar{v}\bar{r} - i/2 p^2 v^2 t) \quad (1.21)$$

donde los supraíndices en las funciones moleculares indican el límite al que tienden dichos estados.

De hecho esta condición no dice nada del comportamiento de los FTE a distancias finitas. Esta dificultad ha sido resuelta de diversas formas (/63/-/65/).

##### 1.4.1 Factores de traslación de Bates y McCarroll.

Bates y McCarroll en 1958 /62/ fueron los primeros en proponer la incorporación de los factores de traslación.

Los definieron para todas las distancias internucleares, de la siguiente manera

$$D^A = \exp(-ip\bar{v}\bar{r} - ip^2v^2t) \text{ si}$$

$$D^B = \exp(iq\bar{v}\bar{r} - iq^2v^2t) \text{ si} \quad (1.22)$$

En estas expresiones  $p\bar{v} = \bar{v}_A$  y  $q\bar{v} = \bar{v}_B$  son las velocidades de los átomos A y B, respecto del origen de coordenadas O, p y q son tales que pR y qR expresan respectivamente las distancias de los átomos A y B a dicho origen de coordenadas.

Con el método de Bates y McCarroll, desaparecen las dificultades enunciadas en 1.3, sin embargo como lo analiza Errea en su tesis /63/, el hecho que  $D^A$  y  $D^B$  dependan del conjunto de variables electrónicas  $\bar{r}$  destruye, en general, la completitud de la base.

También surgen ambigüedades según se trate de desarrollos diabáticos o adiabáticos, pues la asignación de los factores de traslación no es la misma para ambos casos. Además el método no es aplicable a casos homonucleares ya que entonces los orbitales moleculares en el  $\lim R \rightarrow \infty$  no tienden a un solo orbital atómico sino a combinaciones

lineales de orbitales sobre uno u otro centro.

Una forma de resolver estos inconvenientes fue la incorporación del factor de traslación común.

#### 1.4.2 Factores de Traslación Común (FTC).

Schneiderman y Russek /66/ introdujeron el llamado factor de traslación común (FTC) .

Por este método se sustituye el desarrollo molecular de (1.12) por otro de la forma:

$$\Psi^{\text{FTC}} = e^{iU(\bar{r}, \bar{R})} \sum_n a_n(t) \chi_n(\bar{r}, \bar{R}) \quad (1.23)$$

donde las  $\chi_n$  representan las funciones moleculares comunes y  $\exp(i U(\bar{r}, \bar{R}))$  es el factor de traslación común. La función  $U(\bar{r}, \bar{R})$  depende en general de las coordenadas electrónicas y de la distancia internuclear. Este factor de traslación asigna a todos los estados moleculares el mismo flujo electrónico, por lo tanto ahora la función de onda que representa al sistema colisionante contendrá dos términos que representan dicho flujo. Las cantidades  $a_n(t)$  son las amplitudes de transición.

#### 1.4.3 Determinación de la función $U(r, R)$ .

Se ha visto que la forma del factor de traslación,

queda indeterminada para toda distancia internuclear, es en principio arbitraria y debe ser definida para poder aplicar este método.

Mencionaremos dos de las formas posibles de estimar la función  $U(r,R)$ , y de esta manera, el factor de traslación común.

a) Determinación variacional: Algunos autores determinan la función  $U(r,R)$  en forma variacional como por ejemplo Schmid /67/, Schneidermann y Russek/66/, Ponce /68/, y otros /69/-/80/.

Este método requiere que la funcional:

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int d^3r \Psi^* (H e^{i \frac{d}{dt}}) \Psi \quad (1.24)$$

sea estacionaria respecto a variaciones arbitrarias de los parámetros o funciones a optimizar contenidos en la función de prueba. (Riley y Green /81/, Ponce /82/).

Incluso en el caso más sencillo en que los parámetros incluidos en  $U(\bar{r}, \bar{R})$  entren en la misma, en forma lineal, se obtiene del desarrollo de las variaciones de la funcional, un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas, en el que los coeficientes del desarrollo  $a_i(t)$  y los parámetros deben resolverse conjuntamente.

Este método tiene la ventaja, de poder eliminar por completo la arbitrariedad en la determinación del factor de traslación, pero tienen el inconveniente de la

resolución.

b) Determinación semiempírica: Se Puede obtener la función  $U(\bar{r}, \bar{R})$  de manera semiempírica (Errea /63/). Para esto se define  $U(\bar{r}, \bar{R})$  como

$$U(\bar{r}, \bar{R}) = f(\bar{r}, \bar{R}) \bar{v} \cdot \bar{r} - 0.5 f^2(\bar{r}, \bar{R}) v^2 t \quad (1.25)$$

Esto tiene la ventaja que al no depender  $f(\bar{r}, \bar{R})$  de la velocidad ni del parámetro de impacto  $\bar{b}$ , todas las integrales que contienen  $f(\bar{r}, \bar{R})$  pueden evaluarse en función de  $R$ , como ocurre con los acoplamientos.

Se pedirá que ante un dado cambio de coordenadas  $O-O'$ , separados por una distancia  $\eta$ , se verifique la siguiente transformación:

$$\exp(iU'(r, R)) = \exp(i U(r, R) - \eta \bar{v} \cdot \bar{r} - 0.5 \eta^2 v^2 t) \quad (1.26)$$

y que además

$$\lim_{R \rightarrow \infty} U(\bar{r}, \bar{R}) = 0. \quad (1.27)$$

En nuestro trabajo se tomo para la función  $U(\bar{r}, \bar{R})$  la expresión propuesta por Errea et al. /83/.

$$U(\bar{r}, \bar{R}) = f(\bar{r}, \bar{R}) \left( \bar{v} \bar{r} - f(\bar{r}, \bar{R}) v^2 t / 2 \right) \quad (1.28)$$

$$\text{donde } f(\bar{r}, \bar{R}) = \frac{R^2 \bar{Z}}{R^2 + \Omega^2}$$

El parámetro  $\Omega$  se introduce a fin de cancelar el factor de traslación para pequeños valores de  $R$  y así cumplir con la condición (1.27).

#### 1.4.4 Nuevo sistema de ecuaciones.

Al introducir la función de onda (1.23) en la ecuación Eikonal resultará:

$$\left[ H_{-1} - i \frac{d}{dt} \Big|_{\bar{r}} \right] \Psi^{FC} = \sum_n a_n(t) e^{iU} \left[ H_{-1} - i \frac{d}{dt} - i \frac{\nabla^2 U}{2} + (\nabla U)^2 - i \nabla U \nabla + \dot{U} \right] \chi_n - i \sum_n a_n(t) \chi_n e^{iU} = 0 \quad (1.29)$$

si ahora se multiplica por  $\Psi^{FC*}$  y se integra en  $\bar{r}$  resulta

$$i \dot{a}_m(t) = \langle \chi_m | H_{-1} - i \frac{d}{dt} \Big|_{\bar{r}} - i \nabla^2 U + (\nabla U)^2 - i \nabla U \nabla + \dot{U} | \chi_m \rangle \quad (1.30)$$

Este nuevo sistema de ecuaciones deberá ser resuelto previo el cálculo de los nuevos acoplamientos.

#### 1.4.5 Integración de las ecuaciones.

Las ecuaciones resultantes para este método

semiclasico en la aproximación de parametro de impacto (1.18) se integran en el formalismo de canales acoplados en forma numérica. Previamente deben ser conocidos los acoplamientos de tipo radial y rotacional.

Para los cálculos en que no fueron empleados los Factores de Traslación, las funciones de base moleculares y los acoplamientos fueron calculados a través del programa OEDM (Salin /84/). Para la integración de las ecuaciones (1.14) se empleó el programa Pampa (Gaussorgues et al. /85/).

Al introducir el Factor de Traslación Común (1.23), aparecen nuevos acoplamientos (1.30) que fueron calculados con el programa OEDM, modificado por A Salin /86/ (APENDICE II).

La integración de las ecuaciones se realizó incorporando al programa Pampa /85/, dichos acoplamientos.

## CAPITULO II

### 2.1 Estados excitados y metaestables. Generalidades.

Debido a la interacción con el campo electromagnético los estados excitados de un átomo, con una energía mayor que la del fundamental, son inestables.

Las transiciones radiativas entre los estados  $(n, l, m) \rightarrow (n', l', m')$  son posibles solamente si los números cuánticos  $l, m$  cambian de la siguiente manera:

$$\Delta l = l' - l = \pm 1$$

$$\Delta m = m' - m = 0, \pm 1 \quad (2.1)$$

sin limitaciones sobre el número cuántico  $n$ .

Estas reglas de selección se conocen como las reglas de selección para la radiación dipolar eléctrica.

Si las mismas no pueden cumplirse entre dos estados, la transición entre los mismos se dice prohibida. En este caso es posible encontrar radiación cuadrupolar o dipolar magnética. La probabilidad de dichas transiciones sin embargo es  $10^8$  veces menor que la de una transición dipolar eléctrica.



Un nivel es llamado metaestable si la probabilidad de transición a un nivel más bajo, es extremadamente pequeña, en comparación con la probabilidad de una transición dipolar eléctrica.

Se verá cómo tratar esto teóricamente:

Si se considera un sistema conservativo, preparado a un tiempo inicial 0 en un autoestado  $|\varphi_n\rangle$  del Hamiltoniano H, a un tiempo t este estado puede describirse por:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iE_n t} |\varphi_n\rangle \quad (2.2)$$

La probabilidad  $p_n(t)$  de encontrar a un tiempo t, el átomo en el estado  $|\varphi_n\rangle$  será

$$p_n(t) = |e^{-iE_n t}|^2 \quad (2.3)$$

Puesto que la energía  $E_n$  es real (H es un observable), esta probabilidad es constante e igual a 1; se está en presencia de un estado estacionario.

Examinemos qué sucede en la expresión (2.3) si reemplazamos la energía  $E_n$  por el número complejo

$$E'_n = E_n - i \gamma_n / 2 \quad (2.4)$$

La probabilidad entonces será

$$p_n(t) = |e^{-1} \langle \Psi_n | \frac{d}{dt} \rangle e^{-\gamma_n t}|^2 = e^{-\gamma_n t} \quad (2.5)$$

Se puede interpretar esta forma de considerar la energía, como un intento de tratar fenomenológicamente la inestabilidad.

La constante  $\gamma_n = 1/\tau_n$ ; y  $\tau_n$  es lo que se conoce como la vida media del estado  $|\Psi_n\rangle$ .

Un estado estable tendrá, por lo tanto una vida media infinita.

De acuerdo a la relación de incerteza tiempo energía

$$\Delta E = 1/\tau \quad (2.6)$$

lo que nos indica que la energía de un estado excitado no puede ser conocida con una aproximación mayor que la indicada en (2.6),  $\Delta E$  se conoce como el ancho natural del estado  $\Psi$ .

En una colisión donde toman parte átomos excitados o metaestables, es de interés conocer cómo se ve alterada su vida media con la aparición de la perturbación ocasionada por el proyectil.

Esta perturbación puede dar lugar a nuevas transiciones que, a los efectos de conocer las condiciones iniciales al momento de la colisión, deberán tomarse en

cuenta.

Los estados metaestables, debido a su larga vida media en un sistema de baja densidad de partículas, pueden perder su energía en procesos colisionales. El átomo de hidrógeno en el nivel  $2s$  es metaestable, con una vida media que es de alrededor de una fracción de segundo, dependiendo fuertemente de la densidad del medio, y de la intensidad de los campos.

Puesto que la perturbación ocasionada por la interacción del momento dipolar del átomo con un campo eléctrico, (por ejemplo el de un ión), tiene elementos de matriz no nulo entre los estados  $2s$  y  $2p_0$ , se produce una mezcla entre los mismos que reducirá la vida media del estado metaestable.

## 2.2 Efectos de un acoplamiento entre un estado estable y uno inestable.

A los efectos de nuestro trabajo, será de interés analizar este problema para el caso de estados degenerados en energía.

Se supondrá también, para hacer más sencillos los cálculos, que la vida media del estado metaestable es infinita comparada con la del estado inestable.

Sean los estados  $|\psi_1\rangle$  y  $|\psi_2\rangle$ , el primero inestable de vida media  $\tau_1$  y el segundo estable. Puesto

que las energías  $E_1$  y  $E_2$  son iguales, el operador  $H$  al actuar una perturbación  $W$ , puede escribirse.

$$H = (E - i \delta_1/4) \mathbb{1} + K \quad (2.7)$$

Aquí  $\mathbb{1}$  es el operador identidad y  $K$  es un operador que en la base de estados  $|\varphi_1\rangle$ ,  $|\varphi_2\rangle$  tiene por matriz la siguiente:

$$K = \begin{vmatrix} -i \delta_1/4 & W_{12} \\ W_{12} & i \delta_1/4 \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

$W_{12}$  representa la perturbación.

Los autovalores de  $H$  serán entonces:

$$E'_1 = E_1 - i \delta_1/4 + k_1 \quad (2.9)$$

con  $k_1$  autovalor del operador  $K$  igual a las raíces de

$$k^2 = |W_{12}|^2 - 1/16 \delta_1^2 \quad (2.10)$$

Se asumirá que a un tiempo  $t=0$  el sistema se encuentra en un estado  $|\varphi_2\rangle$  que sería estable en ausencia de acoplamiento. Se observa que existe una probabilidad de encontrar al sistema en el estado  $|\varphi_1\rangle$  que es la siguiente:

$$P_{21}(t) = |\langle \varphi_1 | \Psi(t) \rangle|^2 = \frac{1}{4k_1^2} e^{-\gamma_1 t/2} |W_{12}|^2 |e^{-iK_1 t} - e^{iK_1 t}| \quad (2.11)$$

Resultará de interés distinguir entre dos casos posibles según el valor relativo de la perturbación  $W$  :

1)  $|W_{12}| > \gamma_1/4$  siendo  $\gamma_1 = 1/\tau_1$  y  $\tau_1$  la vida media del estado 1.

Para este caso y según lo desarrollado antes

$$E_{\pm} = E_1 \pm \left[ |W_{12}|^2 - (\gamma_1/4)^2 - i\gamma_1/4 \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

y la probabilidad de encontrar al sistema a un tiempo  $t$  en  $|\varphi_2\rangle$  será

$$P_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{|W_{12}|^2 - (\gamma_1/4)^2} e^{-\gamma_1 t/2} \sin^2 \left( \sqrt{|W_{12}|^2 - (\gamma_1/4)^2} t \right) \quad (2.13)$$

Se trata de una senoide amortiguada. Por lo tanto puede verse que el acoplamiento permite que el sistema oscile entre los estados  $|\varphi_1\rangle$  y  $|\varphi_2\rangle$  antes que la inestabilidad de  $|\varphi_1\rangle$  se haga sentir, y se produzca su decaimiento.

2) Si en cambio  $|W_{12}| < \gamma_1/4$  las energías respectivas serán:

$$\begin{aligned}
E'_1 &= E_1 - i \left[ \gamma_1/4 - \left[ (\gamma_1/4)^2 - |W_{12}|^2 \right]^{1/2} \right] \\
E'_2 &= E_2 - i \left[ \gamma_1/4 + \left[ (\gamma_1/4)^2 - |W_{12}|^2 \right]^{1/2} \right]
\end{aligned}
\tag{2.14}$$

Se ve que los estados tienen diferente vida media e igual energía. La expresión de la probabilidad para encontrar el sistema en el estado  $|\varphi_1\rangle$  será

$$P_{21}(t) = \frac{|W_{12}|^2}{(\gamma_1/4)^2 - |W_{12}|^2} e^{-\gamma_1 t} \sinh^2 \left[ (\gamma_1/4)^2 - |W_{12}|^2 \right]^{1/2} t
\tag{2.15}$$

En este caso la vida media es tan corta que no permite al sistema oscilar entre los dos estados y decae rápidamente.

### 2.3 Inconvenientes en la determinación de las condiciones iniciales de integración.

Se ha visto que el estado  $|\varphi_2\rangle$  bajo el efecto del acoplamiento adquiere una vida media finita. Se dice que el estado inestable por efectos de la perturbación le entrega a  $|\varphi_1\rangle$  parte de su inestabilidad.

En el caso estudiado en esta tesis, se analizó el efecto de la perturbación dipolar que por efecto Stark mezcla el estado 2s del átomo de hidrógeno, que es metaestable, con el estado 2p<sub>o</sub> del mismo, que tiene una

vida media corta.

Para el cálculo por canales acoplados es importante, al fijar las condiciones iniciales para la integración numérica, hacerlo correctamente. Puede verse que en el caso de un estado  $2s$  deberá tenerse en cuenta su pérdida de estabilidad por los efectos que acaban de considerarse; no hacerlo trae aparejado una pérdida de la convergencia en los valores de las secciones eficaces calculadas.

Será de interés, estimar la magnitud de la perturbación que ocasiona una carga a una distancia internuclear característica para verificar que se encara correctamente el problema.

Se supone para esto que la vida media del estado  $2s$ , es del orden de  $1 \text{ s}$  y que la vida media del estado  $2p_0$  es aproximadamente de  $10^{-9} \text{ s}$ . Si se estima el valor del término  $\gamma_1/4$  se ve que para una vida media como la del estado  $2p_0$  tendrá un valor de aproximadamente  $10^{-9} \text{ ua}$  (aprox.  $10^{-17} \text{ erg}$ ).

La perturbación que una carga eléctrica de una unidad de carga puede producir será del orden de  $10^{-1} \text{ ua}$  (aprox.  $10^{-10} \text{ erg}$ ) a una distancia internuclear de  $10 \text{ ua}$ .

Se está en presencia del primer caso del párrafo anterior o sea que el electrón tendrá tiempo de oscilar entre los estados  $2s$  y el  $2p_0$  antes de decaer, o ser alcanzado por el proyectil.

Se discutirán ahora las dos formas en que hemos encarado la determinación de la amplitud y la fase sobre los estados  $2s$  y  $2p_{\sigma}$ , teniendo en cuenta las oscilaciones entre ellos debido a la perturbación del proyectil, a una distancia internuclear finita.

#### 2.4 Proyección de estados atómicos sobre estados moleculares.

Las bases moleculares como ya fue analizado, por si solas no reproducen el correcto límite asintótico de la función de onda, y por esa razón aparecen también errores numéricos cuando se las trata de calcular para grandes distancias internucleares donde se podría suponer nula la perturbación.

Para representar el blanco de una colisión a grandes distancias internucleares, puede hacerse uso de bases atómicas. Estas serán adecuadas para representar un átomo en estado metaestable en ausencia de perturbación a gran distancia del proyectil.

En la región atómica el sistema puede representarse con una función de onda

$$\Psi(\vec{r}, \vec{Z}) = \sum_l A_l(\vec{Z}) \phi_l(\vec{r}) e^{-i E_l \vec{Z} \cdot \vec{v}} \quad (2.16)$$

donde los  $\phi_l$  son las funciones atómicas del blanco. En este



caso  $\bar{Z} = \bar{v}t$  es la coordenada del proyectil paralela a la velocidad incidente. A la distancia de empalme entre ambas representaciones es decir  $Z = -Z^*$ , las amplitudes de los estados moleculares  $a_i$ , podrán ser obtenidas de las amplitudes de los estados atómicos  $A_i$ .

Sin embargo debe tenerse en cuenta que los estados moleculares son descritos en un sistema rotante (FIG 2), mientras que los estados atómicos están definidos en un sistema fijo.

En el sistema rotante las funciones de onda electrónicas pueden ser obtenidas de las correspondientes en el sistema fijo por medio de la siguiente transformación

$$\chi' = e^{i\theta L_y} \chi \quad (2.17)$$

donde  $\theta$  es el ángulo de rotación y  $L_y$  es la componente  $y$  del operador momento angular. Se asume por supuesto que la colisión tiene lugar en el plano  $xz$ .

El ángulo de rotación se puede determinar en este modelo semiclásico como

$$\cos \theta = Z^* / (Z^{*2} + b^2)^{1/2} \quad (2.18)$$

## 2.5 Método analítico de Demkov.

A través de este método es posible determinar la matriz evolución  $\hat{U}(t)$  que permitirá definir el valor de las amplitudes  $a(t)$  del desarrollo  $\Psi$  en las funciones de onda moleculares para una distancia finita  $-Z^*$ .

La simetría  $O(4)$ , /87/, está íntimamente conectada a la degeneración del átomo de H, con respecto al número cuántico  $l$ . Es bien sabido también, que la simetría rotacional ( $O(3)$ ) del Hamiltoniano, explica solamente la degeneración con respecto al número cuántico  $m$ . La degeneración en  $l$  viene dada por la simetría adicional de los potenciales de Coulomb.

Un átomo de H o uno hidrogenoide, en presencia de un campo eléctrico y un campo magnético cruzados, puede ser resuelto haciendo uso de estas simetrías /88/.

Cuando se considera un átomo hidrogenoide de carga  $Z_A$  que colisiona con un núcleo de carga  $Z_B$ , y se describe dicha colisión en un sistema rotante, donde el eje  $x$  está dirigido según  $R(t)$ , (FIG 3) se tiene la siguiente expresión para el Hamiltoniano:

$$\left[ H'(t) - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\vec{r}', t) = 0. \quad (2.19)$$

con

$$\Psi' = e^{i\theta(t)} I_2 \Psi \quad (2.20)$$

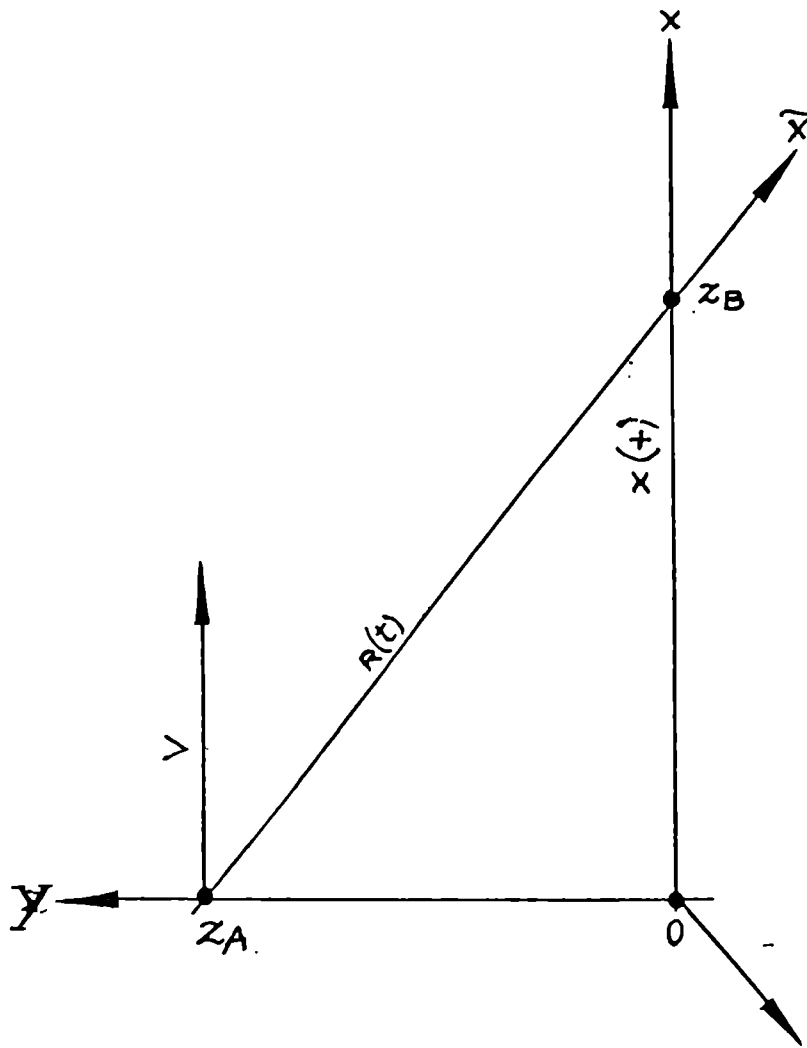


FIG 3: Sistema de coordenadas rotante empleado por Demkov.

En estas expresiones

$$H'(t) = H'_0 - Z e \frac{x'}{R^3(t)} - \frac{L_z l'_z}{\mu R^2(t)} \quad ; \quad \mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$$

$\theta(t)$  es el ángulo que gira  $R(t)$  respecto del eje fijo  $X$ ,  $l_z$  es el momento angular del electrón y  $L_z$  el momento angular relativo de las partículas pesadas. Su expresión puede escribirse como

$$L = L_z = \mu R^2 \frac{d\theta}{dt} \quad (2.21)$$

y estará dirigido en la dirección  $Z$ .

Puede asimilarse  $H'$ , al Hamiltoniano de un átomo hidrogenoide perturbado por un campo eléctrico  $\vec{E}$  y un campo magnético  $\vec{H}$ , dirigidos en forma perpendicular.

Resulta entonces escrito de esta manera

$$H' = H'_0 + \vec{E} \vec{r}' + \vec{H} \vec{l}' / 2c = H' + H'_0 \quad (2.22)$$

Para resolver este Hamiltoniano se emplean las propiedades de simetría antes mencionadas.

Para aplicar este método perturbativo, hay que restringirse al subespacio de las  $n^2$  autofunciones de número cuántico  $n$ , ya que de esta manera tiene validez la identidad

$$\bar{r} = - 3n\bar{A}/2Z_a \quad (2.23)$$

$\bar{A}$  es el vector de Runge- Lenz y constituye otra integral de movimiento del átomo hidrogenoide (/89/, /90/). Se define como

$$\bar{A} = (2H_0)^{1/2} ( .5 (\bar{p} \times \bar{l}) - (\bar{l} \times \bar{p}) - Z_a \frac{\bar{r}}{r} ) \quad (2.24)$$

donde p representa el momento del electrón. El vector de Runge-Lenz, para órbitas elípticas que corresponden a estados ligados de la mecánica cuántica, está dirigido a lo largo del semieje mayor, con magnitud determinada por la excentricidad de la elipse y la magnitud del potencial. Así como l, la otra integral de movimiento especifica el plano de la órbita, especifica la orientación en ese plano.

Como fue establecido por Pauli /91/, se podrán definir los operadores

$$\bar{I}_1 = .5(\bar{l} + \bar{A}) \quad \bar{I}_2 = .5(\bar{l} - \bar{A}) \quad (2.25)$$

que obedecen las leyes de conmutación ordinarias para el momento angular.

Esto resulta del hecho, de que las álgebras de los grupos O(4) y O(3)xO(3) son isomórficas.

Con ayuda de las relaciones (2.23) y (2.25) la perturbación puede escribirse como

$$H = \bar{\omega}_1 \cdot \bar{I}_1 + \bar{\omega}_2 \cdot \bar{I}_2 \quad (2.26)$$

donde  $\bar{\omega}_1$  y  $\bar{\omega}_2$  son los vectores

$$\begin{aligned} \bar{\omega}_1 &= \frac{1}{2c} \bar{\mathcal{H}} - \frac{3m}{2Z_A} \bar{\mathcal{E}} \\ \bar{\omega}_2 &= \frac{1}{2c} \bar{\mathcal{H}} + \frac{3m}{2Z_A} \bar{\mathcal{E}} \end{aligned} \quad (2.27)$$

Los operadores  $\bar{I}_1$  e  $\bar{I}_2$  tienen autovalores  $n'$  y  $n''$  respectivamente a lo largo de los vectores  $\bar{\omega}_1$  y  $\bar{\omega}_2$ . En esta base  $H'$  es diagonalizable y presenta los siguientes autovalores (/88/)

$$E_{nn''} = E_n^0 + \zeta R^{-2} (n' + n'')$$

$$n', n'' = -j, -j+1, \dots, j \quad ; \quad j = (n-1)/2 \quad (2.28)$$

y

$$\zeta = R^2 \left[ \left( \frac{3m}{2Z_A} \mathcal{E} \right)^2 - \left( \frac{\mathcal{H}}{2c} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.29)$$

La solución para los estados del Hamiltoniano se puede expresar entonces:

$$\Psi' = \sum_{n'n''} c_{n'n''} \Psi_{n'n''} e^{-iE_{n'n''}^0 t} \quad (2.30)$$

Reemplazando este desarrollo en la ecuación (2.19), e introduciendo la variable angular  $\theta$  que se relaciona con el tiempo por

$$\frac{d}{dt} = (\mu R^2)^{-1} \frac{d}{d\theta} \quad (2.31)$$

se obtiene para las amplitudes  $C_{n'n''}$  un sistema de ecuaciones desacoplado

$$i \frac{dC_{n'n''}}{d\theta} = \frac{\mu \zeta}{4} (n' + n'') C_{n'n''} \quad (2.32)$$

que permitirá obtener fácilmente el operador evolución  $\mathcal{U}(t)$ . Este será, por lo visto anteriormente, diagonal en esta base, y sus elementos podrán escribirse:

$$\langle n' n'' | \mathcal{U} | n' n'' \rangle = e^{-iV(n'+n'')}$$

aquí

$$V = \int \mu L^{-1} d\theta \quad \text{y} \quad \Delta\theta = \theta(t_+) - \theta(t_1) \quad (2.33)$$

Se rotará ahora la función en la base de autovalores  $n', n''$  a una base parabólica con ejes móviles, para obtener las funciones sobre las que se pondrán las condiciones iniciales.

Estas funciones se caracterizan por los números cuánticos

$$i_1 = 1/2 ( m + n_1 - n_2 )$$

$$i_2 = 1/2 ( m + n_2 - n_1 ) \quad (2.34)$$

y están por lo tanto relacionados en forma sencilla con las tradicionales funciones parabólicas  $(n_1, n_2, m / 92/$ .

La función  $\Psi_{n_1, n_2}$  es una combinación lineal de funciones  $\Psi_{n_1, i_2}$  donde los coeficientes se obtienen a partir de la función de Wigner  $D(\alpha, \beta, \gamma)$  /93/ de acuerdo a la siguiente expresión ( $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  son los correspondientes ángulos de Euler).

$$\Psi_{n_1, n_2} = \sum_{i_1, i_2} D_{i_1, n_1}(0, \beta, 0) D_{i_2, n_2}(0, \beta, 0) \Psi_{n_1, i_2} \quad (2.35)$$

Haciendo también uso de las funciones de Wigner se pueden rotar directamente los elementos del operador evolución

$$\begin{aligned} \langle n, i_1, i_2 | U | n, i_1, i_2 \rangle &= \sum_{n', n''} D_{i_1, n'}(0, \beta, 0) D_{i_2, n''}(0, -\beta, 0) \\ &\times D_{i_1, n'}(0, \beta, 0) D_{i_2, n''}(0, \beta, 0) e^{-V(n'+n'')} \end{aligned} \quad (2.36)$$

$\beta$  es el ángulo que forma  $\vec{H}$  con los vectores  $\vec{\omega}_1$  y  $\vec{\omega}_2$  y se obtiene de la expresión:



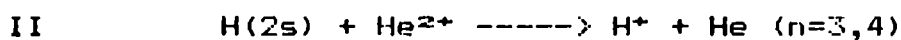
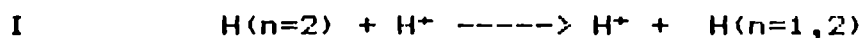
$$\operatorname{tg} \beta = -3n\mu Z_B / 2LZ_A ; \quad \pi/2 < \beta < \pi \quad (2.37)$$

A partir de estas premisas se obtiene la matriz de evolución que permite conocer las amplitudes  $c_{nn'}$  desde un tiempo  $t = -\infty$  a un tiempo  $t_1$ , o equivalentemente desde un ángulo  $\theta = 0$  correspondiente a  $t = -\infty$  a un ángulo  $\theta(t_1)$ . De esta manera se pueden fijar las condiciones iniciales sobre cada uno de los estados cuánticos a una distancia finita.

## CAPITULO III

### 3.1 Introducción.

Como aplicación a los desarrollos presentados en los dos capítulos anteriores se analizaron dos sistemas en los que se calcularon las secciones eficaces totales de captura desde el estado metaestable y desde los estados excitados del nivel  $n = 2$  del átomo de hidrógeno. Estos son:



### 3.2 Sistema I.

En este caso se puede diferenciar el estudio en:

a) Análisis de la captura electrónica resonante por protones desde el subnivel metaestable  $2s$  del átomo de hidrógeno.

b) Análisis de la captura electrónica por protones desde los subniveles del nivel  $n = 2$  del átomo de hidrógeno hacia el nivel  $n=1$  y los subniveles de  $n=2$ .

a) El cálculo de la sección eficaz de captura resonante desde  $H(2s)$  por protones, se realizó para un rango de velocidades de impacto entre 0.05 y 0.3 au. En la región de distancias internucleares donde tiene lugar la captura, la dinámica de la colisión se resolvió utilizando el método de Canales Acoplados, con funciones de base moleculares. La interacción dipolar de largo rango que induce transiciones entre los estados  $2s$  y  $2p\sigma$ , y que afectan a la población de los canales moleculares de entrada fueron tomadas en cuenta de dos maneras. En el primer caso se resolvieron las ecuaciones semiclásicas con trayectorias rectilíneas para los núcleos expandiendo la función de onda electrónica en una base de funciones atómicas centradas sobre el blanco. Estos cálculos atómicos fueron empleados para obtener, a la distancia de empalme entre representaciones, las apropiadas condiciones iniciales sobre la función de onda total del sistema y así integrar las ecuaciones acopladas (2.5).

Se empleó también el método analítico de Demkov para obtener las mismas condiciones iniciales.

Para el sistema tratado, y debido a su simetría con respecto al punto medio del eje internuclear, hay seis estados moleculares conectados con  $H(n=2)$  a grandes distancias internucleares. Estos estados son:  $|3d\sigma_g\rangle$ ,  $|4f\sigma_v\rangle$ ,  $|2p\pi_v\rangle$ ,  $|3d\pi_g\rangle$ ,  $|2s\sigma_g\rangle$  y  $|3d\sigma_v\rangle$ . En una distancia

internuclear límite estos estados correlacionan con las funciones de onda en base parabólica  $|1,0,0\rangle$ ,  $|0,1,0\rangle$  y  $|0,0,1\rangle$  del átomo de hidrógeno.

Estos estados parabólicos diagonalizan la perturbación de un campo eléctrico uniforme y están relacionados con el desdoblamiento Stark de los subniveles. Además, dichos estados, pueden ser expresados como combinaciones lineales de funciones atómicas esféricas de diferentes valores del número cuántico  $l$  y el mismo valor del número  $m$ .

En términos de estas combinaciones, a distancia infinita, las funciones de onda moleculares se pueden expresar de la siguiente manera (/94/)

$$\begin{aligned}
 |3d \sigma_g\rangle &= 0.5 \quad \left[ (|2s^a\rangle + |2p^a\rangle) + (|2s^b\rangle - |2p^b\rangle) \right] \\
 |4f \sigma_u\rangle &= 0.5 \quad \left[ (|2s^a\rangle + |2p^a\rangle) - (|2s^b\rangle - |2p^b\rangle) \right] \\
 |2p \pi_u\rangle &= 1/2 \quad (|2p^a\rangle + |2p^b\rangle) \\
 |2p \pi_g\rangle &= 1/2 \quad (|2p^a\rangle - |2p^b\rangle) \\
 |2s \sigma_g\rangle &= 0.5 \quad \left[ (|2s^a\rangle - |2p^a\rangle) + (|2s^b\rangle + |2p^b\rangle) \right] \\
 |3d \sigma_u\rangle &= 0.5 \quad \left[ (|2s^a\rangle - |2p^a\rangle) - (|2s^b\rangle + |2p^b\rangle) \right] \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

La función de onda total del sistema, queda expresada como

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) \chi_n(\vec{r}) e^{-i \int E_n dt} \quad (3.2)$$

donde las  $\chi_n(\vec{r})$ , son las definidas en (3.1).

Las amplitudes de transición son obtenidas integrando las ecuaciones

$$\dot{a}_k(z) = - \sum_j \langle \chi_j | \frac{\partial}{\partial t} \chi_k \rangle a_j e^{-i(E_j - E_k)z/v} \quad (3.3)$$

con apropiadas condiciones iniciales.

En una primera fase se realizó el empalme entre las amplitudes y las fases de las funciones atómicas, y las de las funciones moleculares tal como lo expresado en 2.4. Para las funciones de base empleadas, las ecuaciones para obtener las amplitudes moleculares correspondientes, en función de las atómicas son

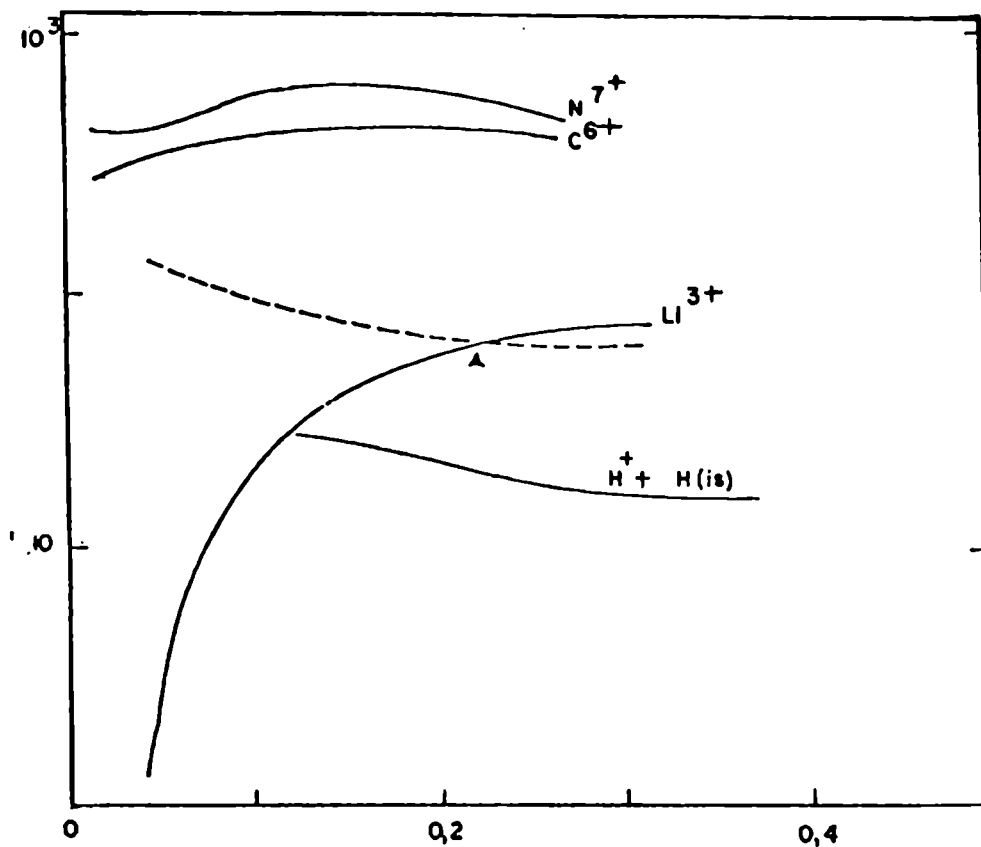
$$a_{3d\sigma_g} = a_{4f\sigma_u} = .5(A_{2s} + A_{2p} \cos \theta + A_{2p} \sin \theta)$$

$$a_{3d\pi_g} = a_{2p\pi_u} = 1/\sqrt{2} (A_{2p} \cos \theta - A_{2p} \sin \theta)$$

$$a_{3d\sigma_u} = a_{2s\sigma_g} = .5(A_{2s} - A_{2p} \cos \theta - A_{2p} \sin \theta) \quad (3.4)$$

Este empalme se realizó para una distancia  $-Z^* = 30$  au, con el ángulo  $\theta$  definido según (2.18) para parámetros de impacto entre .1 ua y 20 ua.

Los valores de las secciones eficaces de captura electrónica para este caso aparecen tabulados en la TABLA 1 y graficados en la (FIG 4).



**FIG 4:** Resultados de la sección eficaz de intercambio de carga para iones desnudos colisionando con  $H(2s)$ . Los datos de  $N^{7+}$  y  $C^{6+}$  son resultados de Salop y los de  $Li^{3+}$  corresponden a Casaubón y Piacentini. Los resultados  $\blacktriangle$ , corresponden a Reinhold y Miraglia. ----son los resultados de la colisión  $H^+ + H(2s)$ . Se incluyen para comparar los datos de la colisión  $H^+ + H(1s)$ .

**TABLA 1:** Sección eficaz total de captura para  $H^+ + H(2s)$ .  $\sigma_D$  corresponde a los resultados empleando la matriz evolución  $\sigma_B$  corresponde a los resultados obtenidos al empalmar bases atómicas con bases moleculares.

v (au)	Sec. Ef. Parciales				Sec. Totales	
	1s	2s	2p <sub>0</sub>	2p <sub>±1</sub>	$\sigma_D$	$\sigma_B$
	(en $10^{-16} \text{ cm}^2$ )					
0.05	0.05	52.1	48.9	31.8	132.35	134.21
0.1	0.04	40.0	31.0	24.7	95.74	97.13
0.2	0.14	33.7	21.6	17.3	72.74	69.30
0.3	0.20	38.5	15.7	8.6	63.00	63.00

En una segunda etapa del trabajo, se incluyó el estado final  $1s$  para estimar su sección eficaz de captura partiendo de un estado excitado. Se incluyeron por lo tanto las funciones moleculares  $|1s \sigma_g\rangle$  y  $|2p \sigma_u\rangle$  que a grandes distancias internucleares correlacionan con los estados atómicos de la siguiente manera

$$\begin{aligned}
 |1s \sigma_g\rangle &= (1/\sqrt{2}) ( |1s^A\rangle + |1s^B\rangle ) \\
 |2p \sigma_u\rangle &= (1/\sqrt{2}) ( |1s^A\rangle - |1s^B\rangle )
 \end{aligned}
 \tag{3.5}$$

En este caso se empleó la expresión de la matriz evolución  $U(t)$  para calcular las condiciones iniciales sobre los estados moleculares. Dicha matriz, se calculó de acuerdo a la ecuación (2.37), y es tal que

$$\begin{pmatrix} a_{100} \\ a_{010} \\ a_{001} \end{pmatrix}_{Z^*} = U \begin{pmatrix} a_{100} \\ a_{010} \\ a_{001} \end{pmatrix}_{-\infty}
 \tag{3.6}$$

Las funciones de Wigner que se emplearon para efectuar las rotaciones de estos elementos de matriz se expresan como

$$D^j_{mm'}(0, \beta, 0) = [(j+m)!(j-m)!(j+m)!(j-m)!]^{1/2} \times$$



$$\sum_p (-1)^p [(j-m-p)! (j+m-p)! (p+m'-m)!]^{-1} \cos \beta z^{j+m'-m-2p} (-\sin \beta)^{m-m'2p} \quad (3.7)$$

Aquí  $p$  representa un entero tal que los argumentos de los factoriales resulten positivos y  $\beta$  es el definido en la ecuación (2.33).

Deben tenerse en cuenta también las correctas relaciones de fase entre las funciones de la base  $|n_1, n_2, m\rangle$  y las de la base  $|n, i_1, i_2\rangle$ .

De acuerdo con Hughes /92/ y Belckic /95/ esta relación esta dada por

$$|n_1, n_2, m\rangle = (-1)^{n_1 + (n_2 - m)/2} |n, i_1, n_2\rangle \quad (3.8)$$

Para nuestro problema se consideró que

$$\beta = \arctg 3n\mu Z_B / 2LZ_A \quad \text{y} \quad L = \mu R^2 \frac{d\theta}{dt} \quad (3.9)$$

eso significa que

$$\beta = \arctg 3nZ_B / 2R^2 Z_A \frac{d\theta}{dt} \quad (3.10)$$

Dado que en el modelo de parámetro de impacto es:

$$d/dt = 1/v \quad d/dz \quad \text{y} \quad \text{puesto que } \theta(t) = \arctg(b/z), \quad \text{entonces} \\ \frac{d\theta}{dt} = -b/vR^2.$$

También especificamos de la siguiente manera

$$V = \int \Delta\theta \mu/L = [\text{tg}^2 \beta + 1]^{1/2} \quad (3.11)$$

En nuestro caso para  $t_1 = -\infty$ ,  $\theta = 0$ , implica  $\Delta\theta = \theta(t_2) - \theta(t_1)$  y  $\Delta\theta = \theta(t_2) = \text{artg}(b/z^*)$ .

De este modo

$$V = [\text{tg}^2 \beta + 1]^{1/2} \text{arctg}(b/z) \quad (3.12)$$

Dado que los estados moleculares de simetría par (g) y los de simetría impar (u), están desacoplados entre sí, se procedió a hallar independientemente las condiciones iniciales sobre cada conjunto.

Para el caso de la determinación de las condiciones después de la colisión, se tuvo en cuenta que  $\theta_2 = 0$  y  $\theta_1 = \pi - \text{artg}(b/-z^*)$ .

De esta forma se definieron los elementos de  $U'(t)$  tal que:

$$\begin{pmatrix} a_{100} \\ a_{010} \\ a_{001} \end{pmatrix}_{\infty} \quad u' \quad \begin{pmatrix} a_{100} \\ a_{010} \\ a_{001} \end{pmatrix}_{z^*} \quad (3.13)$$

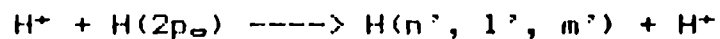
en forma análoga a los de  $U(t)$ .

Los resultados aparecen la TABLA 1, donde también

podemos comparar las secciones de captura totales para el nivel  $n = 2$ , obtenidas por estos dos métodos diferentes.

En la FIG 5 aparecen las secciones eficaces de captura electrónica a los distintos subniveles del nivel  $n = 2$ , partiendo del estado metaestable  $2s$ .

b) Como segunda aplicación, se calcularon las secciones eficaces de captura electrónica para las colisiones:



para  $n' = 1, 2$  y  $l', m'$  los subniveles correspondientes. En las TABLAS 2 y 3 se pueden observar los resultados obtenidos para el rango de velocidades entre 0.05 y 0.3 au.

En este caso se empleó el método teórico de Demkov para obtener, tanto las condiciones iniciales como las finales. Estos valores se encuentran graficados en las FIG 6 y FIG 7.

### 3.3 Sistema II

Como ya describimos, el estudio de este sistema se realizó dentro de uno más general de multicargados con

H(2s).

El sistema colisionante se estudió a energías bajas, dentro del rango con que se trató el sistema H(2s) + H<sup>+</sup>, con velocidades de colisión entre los .05 y .5 au. Se trata del sistema asimétrico más simple que es posible estudiar a bajas energías, y exhibe las principales características que pueden hallarse en los demás sistemas asimétricos.

En término de orbitales moleculares, los estados atómicos del nivel n = 2 del átomo de H pueden expresarse a grandes distancias internucleares por

$$|2s \rangle = 1/\sqrt{2} (|5g \sigma \rangle + |4d \sigma \rangle)$$

$$|2p_{\sigma} \rangle = 1/\sqrt{2} (|5g \sigma \rangle + |4d \sigma \rangle)$$

$$|2p_{\pm 1} \rangle = |4f \pi \rangle \quad (3.14)$$

Aquí también las interacciones dipolares de largo rango inducen transiciones entre los estados |2s⟩ y |2p<sub>σ</sub>⟩ antes de entrar en la región molecular donde tienen lugar los procesos de captura.

En este caso tuvimos en cuenta estas transiciones a través del operador evolución  $\hat{U}(t)$ , debidamente modificado, ( $Z_{\sigma} = 2$ ), en el subespacio de n = 2.

Este sistema resultó especialmente sensible a los

cambios en el origen de coordenadas y por esa razón fue necesario incluir factores de traslación. Se usaron los factores de traslación propuestos por Errea et al. /83/, que fueron ya descritos en el § 1.4.3.

En la FIG 8 se pueden ver graficadas las curvas de energía como función de la distancia internuclear R, de los estados considerados.

Los acoplamientos radiales entre el estado  $|5g \sigma\rangle$  y los estados  $|6h \sigma\rangle$ ,  $|4p \sigma\rangle$ ,  $|4s \sigma\rangle$ ,  $|3p \sigma\rangle$ , debieron ser calculados analíticamente, por problemas de precisión en el origen (ver APENDICE III).

Las amplitudes de transición de las funciones de onda molecular fueron obtenidas integrando el sistema de ecuaciones correspondiente a (1.30).

Los cálculos iniciales se realizaron con una base de 19 estados moleculares conectados a grandes distancias con el nivel  $n=2$  del hidrógeno y los niveles  $n=3$  y  $n=4$  del He. Los estados moleculares empleados, en el límite de átomos separados se observan en la siguiente tabla.

H(n=2)	$ 5g \sigma\rangle$	$ 4d \sigma\rangle$	$ 4f \pi\rangle$
He <sup>+</sup> (n=3)	$ 4f \sigma\rangle$	$ 3d \pi\rangle$	$ 3d \sigma\rangle$
	$ 3p \pi\rangle$	$ 3s \sigma\rangle$	
He <sup>+</sup> (n=4)	$ 6h \sigma\rangle$	$ 5f \sigma\rangle$	$ 5g \pi\rangle$ $ 4f \varphi\rangle$

$$\begin{array}{cccc}
|4f \delta \rangle & |4d \pi \rangle & |4d \delta \rangle & |4p \sigma \rangle \\
|4p \pi \rangle & |4s \sigma \rangle & & 
\end{array} \quad (3.15)$$

Cálculos preliminares demostraron que los estados  $|3d \pi \rangle$ ,  $|3d \delta \rangle$ ,  $|3s \sigma \rangle$ ,  $|4f \varphi \rangle$ ,  $|4f \delta \rangle$ ,  $|4d \delta \rangle$ ,  $|4p \sigma \rangle$ ,  $|4p \pi \rangle$  y  $|4s \sigma \rangle$ , daban una contribución despreciable a la sección eficaz de captura. Además en el rango de energía investigado tampoco tenían un papel importante como estados intermedios. Estos estados fueron removidos manteniéndose, en definitiva, una base de 10 estados.

La inclusión de los factores de traslación resuelve el problema de la dependencia de la sección diferencial del origen sobre el H o sobre el He. Quedaba por analizarse la dependencia respecto del parámetro  $\Omega$ . Para revisar esta dependencia se hicieron cálculos para distintos valores de este parámetro, entre 0 y 1, que no arrojaron ninguna diferencia significativa.

En la FIG 9 se comparan los valores de las SET de captura a los niveles  $n = 3$  y  $n = 4$  del He respecto de los resultados obtenidos por el método de Landau-Zener (APENDICE IV).

La premisa básica para la aplicación de esta aproximación, es que el proceso de captura tiene lugar a través de los pseudocruces en cascada que se producen a partir del estado inicial.

La aplicación de la regla de no-cruce, modificada

para moléculas diatómicas de 1 electrón (/96/, /97/) define los pares de pseudocruces fuertemente interactuantes que son considerados en la cascada mencionada más arriba.

El estado inicial del  $H(2s)$ , se expresa a  $R$  grandes, como combinación lineal de los estados moleculares  $|5g \sigma\rangle$  y  $|4d \sigma\rangle$  de acuerdo a la relación (3.16).

Como consecuencia se generan dos cascadas independientes. La sección eficaz de captura se computa como la suma igualmente pesada de los resultados para cada cascada.

Para el ión molecular  $(HeH)^+$  la aplicación de la regla de no-cruces junto con una inspección de los acoplamientos, muestra que en el rango de energía considerado los pseudocruces relevantes eran aquellos entre los pares de estados  $|4d \sigma\rangle$ ,  $|3p \sigma\rangle$  y  $|5g \sigma\rangle$ ,  $|4f \sigma\rangle$ . Las distancias de cruces encuentran localizadas respectivamente a  $R=8.1$  au y  $R=18.2$  au.

En la Fig. 10 se comparan los resultados obtenidos, con otros de distintos autores para las reacciones  $H(2s) + A^{+q} \rightarrow H^+ + A^{+(q-1)}$ .

Los valores obtenidos para las secciones eficaces totales aparecen en la TABLA 4.

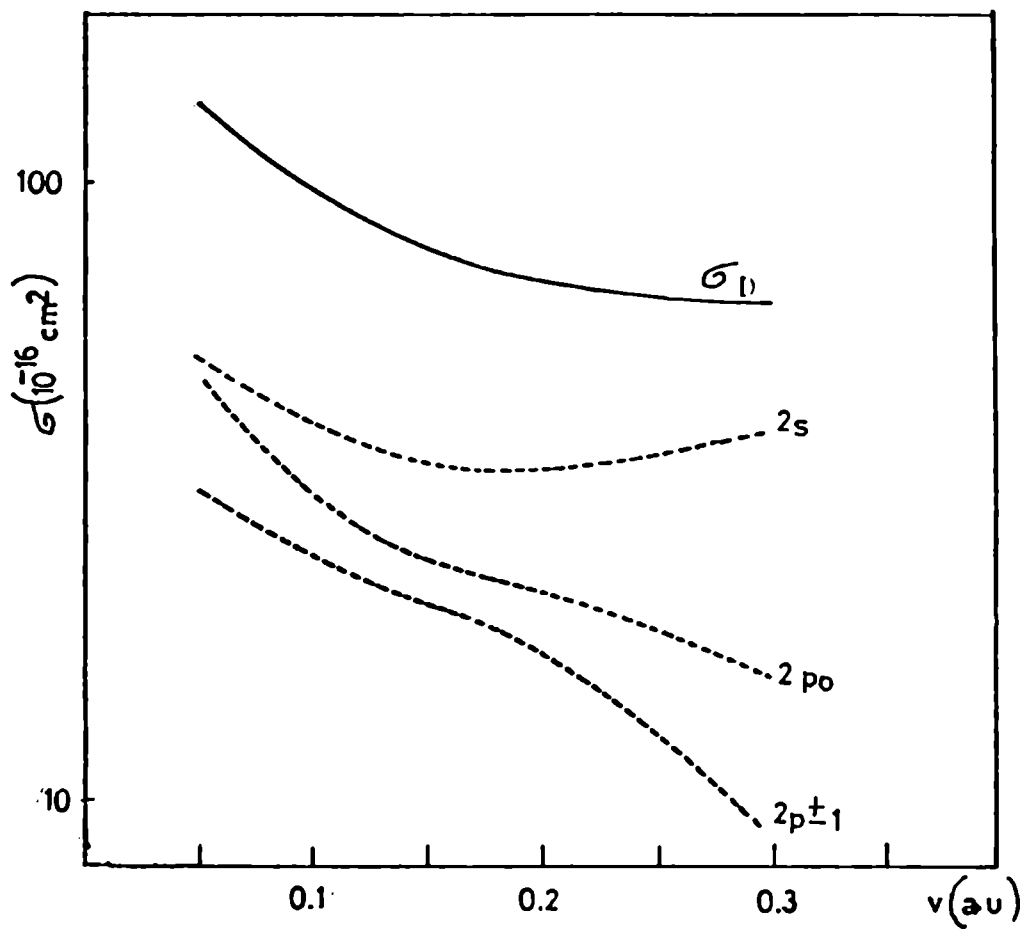


FIG 5: Secciones eficaces totales para los estados finales  $2s$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{\pm 1}$ , y la correspondiente suma  $\sigma_D$  para la colisión de intercambio de carga  $H^+ + H(2s)$ .



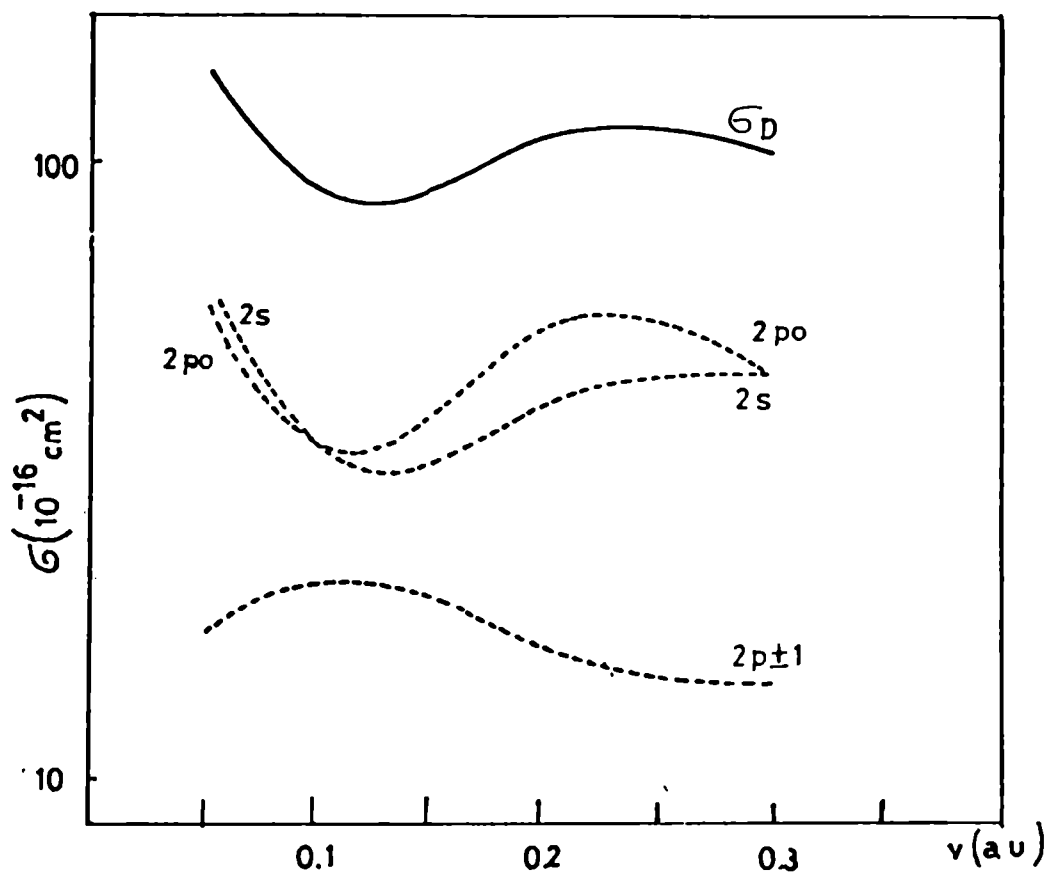


FIG 6: Secciones eficaces totales para los estados finales  $2s$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{\pm 1}$ , y la correspondiente suma  $\sigma_D$  para la colisión de intercambio de carga  $H^+ + H(2p_0)$ .

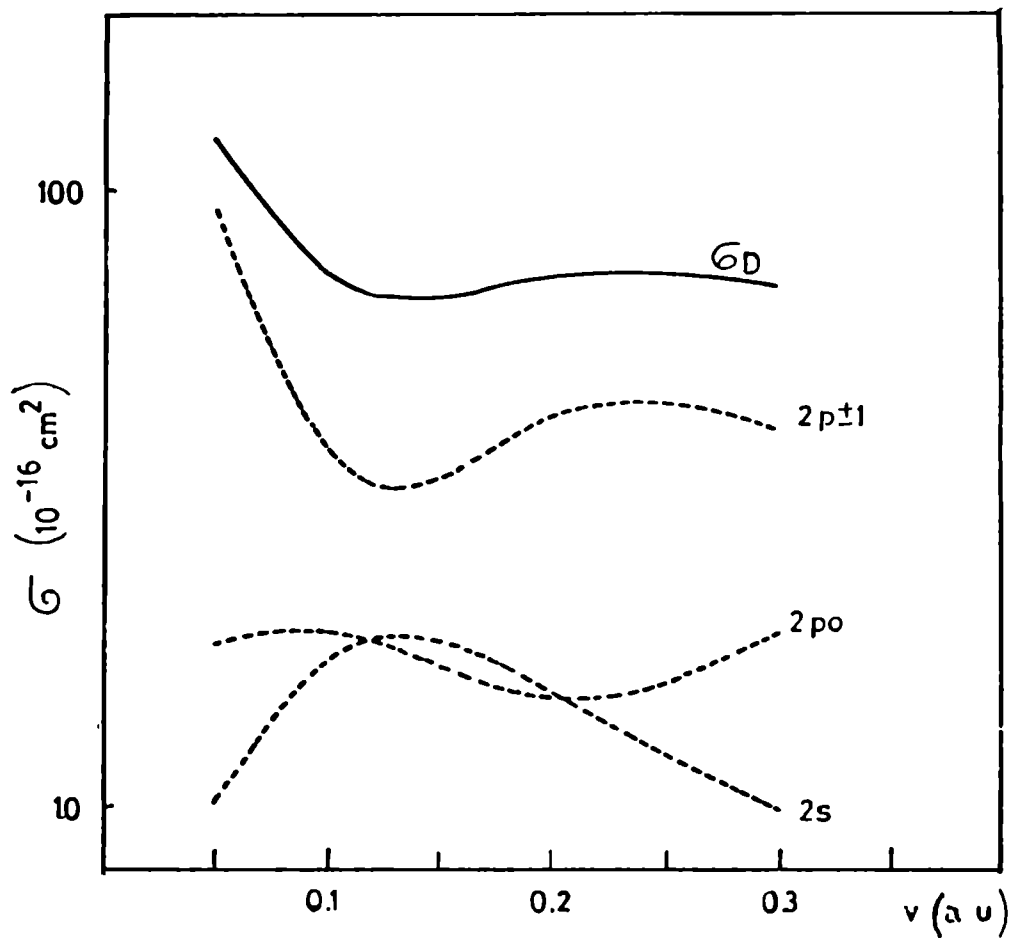


FIG 7: Secciones eficaces totales para los estados finales  $2s$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{\pm 1}$ , y la correspondiente suma  $\sigma_D$  para la colisión de intercambio de carga  $H^+ + H(2p_{\pm 1})$ .

**TABLA 2** Secciones eficaces totales para la reacción  $H^+ + H(2p_0)$ . La notación es la misma que la de TABLA 1

v (au)	Sec. Ef. Parciales				Sec. Total
	1s	2s	2p <sub>0</sub>	2p <sub>1</sub>	$\sigma_D$
	(en $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> )				
0.05	0.03	64.4	61.7	17.4	143.53
0.1	0.05	34.6	35.0	21.4	91.05
0.2	0.17	40.2	54.0	16.5	110.37
0.3	.20	45.1	45.1	14.4	104.80

**TABLA 3** Secciones eficaces totales para la reacción  $H^+ + H(2p_{\pm 1})$ . La notación es la misma que la de TABLA 1.

v (au)	Sec. Ef. Parciales				Sec. Total
	1s	2s	2p <sub>0</sub>	2p <sub>±1</sub>	σ <sub>D</sub>
	(en 10 <sup>-16</sup> cm <sup>2</sup> )				
0.05	0.08	10.03	18.34	93.59	122.04
0.1	0.16	17.2	19.24	38.53	74.95
0.2	0.35	15.36	14.94	43.09	73.74
0.3	0.58	9.82	19.02	41.37	70.79

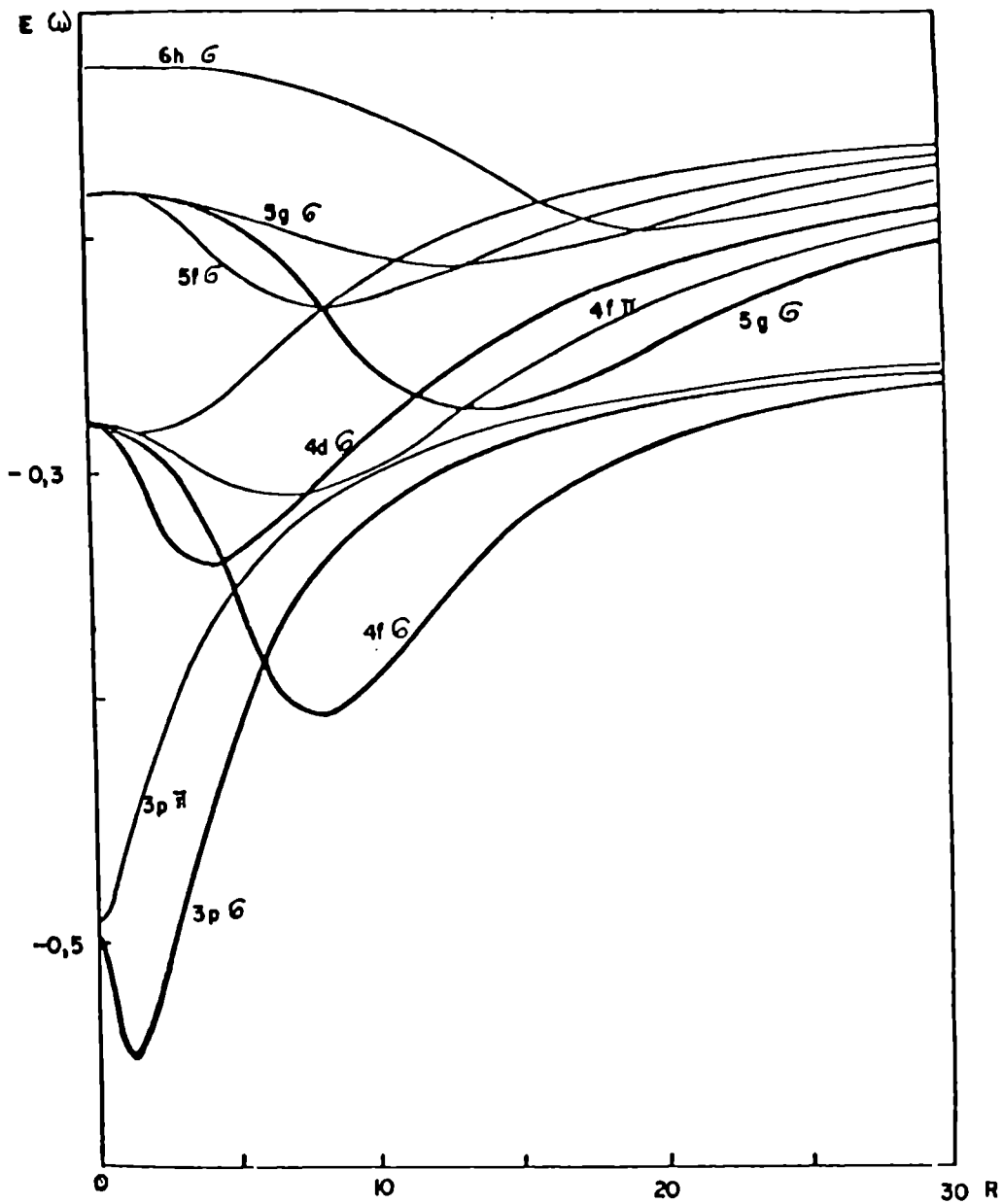


FIG 8: Curvas de energía potencial adiabáticas para la molécula  $(\text{HeH})^+$ . Se presentan sólo las curvas utilizadas en los cálculos. Las curvas engrosadas corresponden a las empleadas en los cálculos por el método de Landau-Zener.

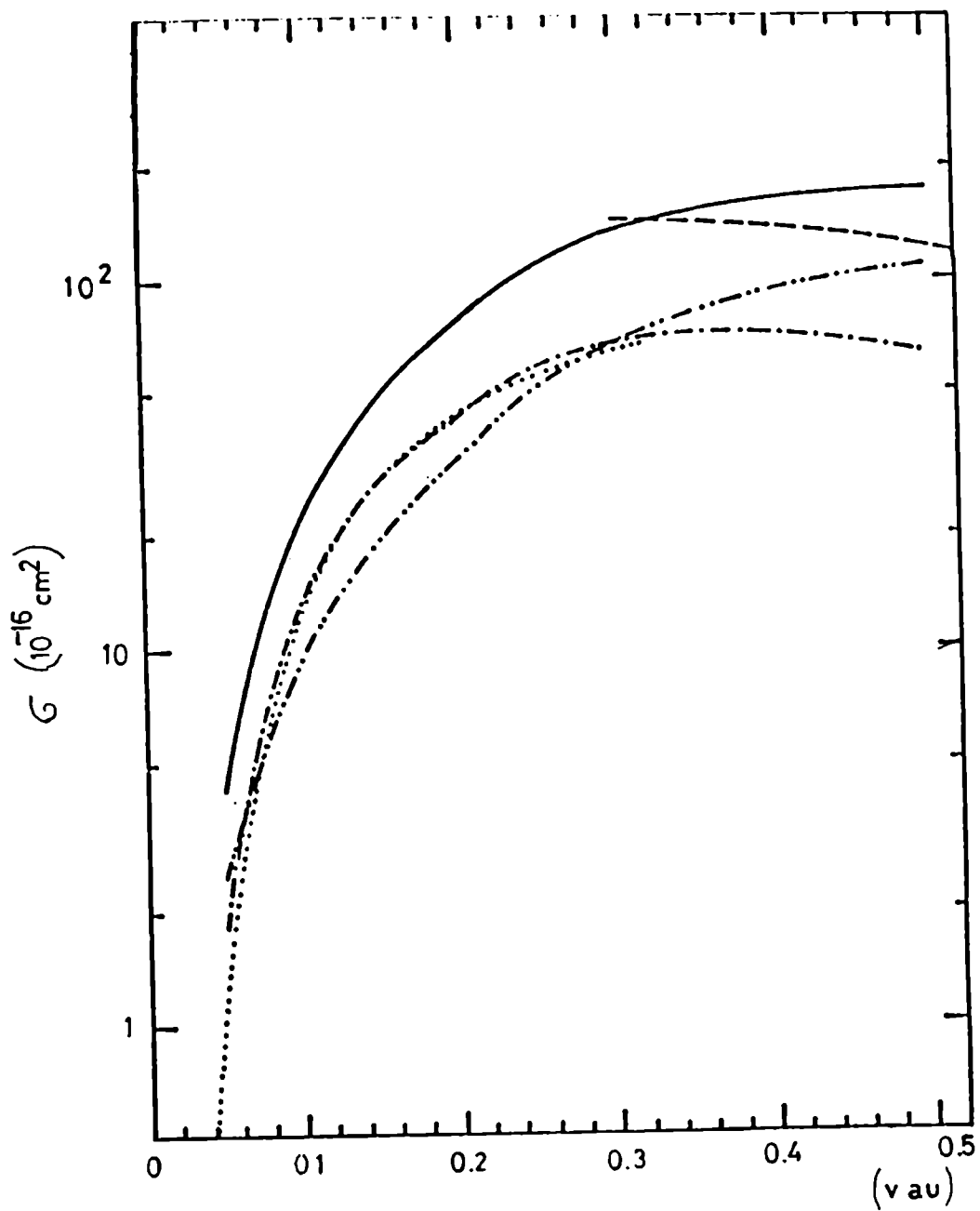


FIG 9: Sección eficaz de captura total para el  $\text{He}^{2+} + \text{H}(2s)$ . — Cálculo con diez estados moleculares. - - - diez estados moleculares al nivel  $n=3$  del  $\text{He}^+$ . - · - · - diez estados moleculares al nivel  $n=4$  del  $\text{He}^+$ . ····· Resultados obtenidos por el método de Landau-Zener. ---- Resultados obtenidos por el método CTMC.

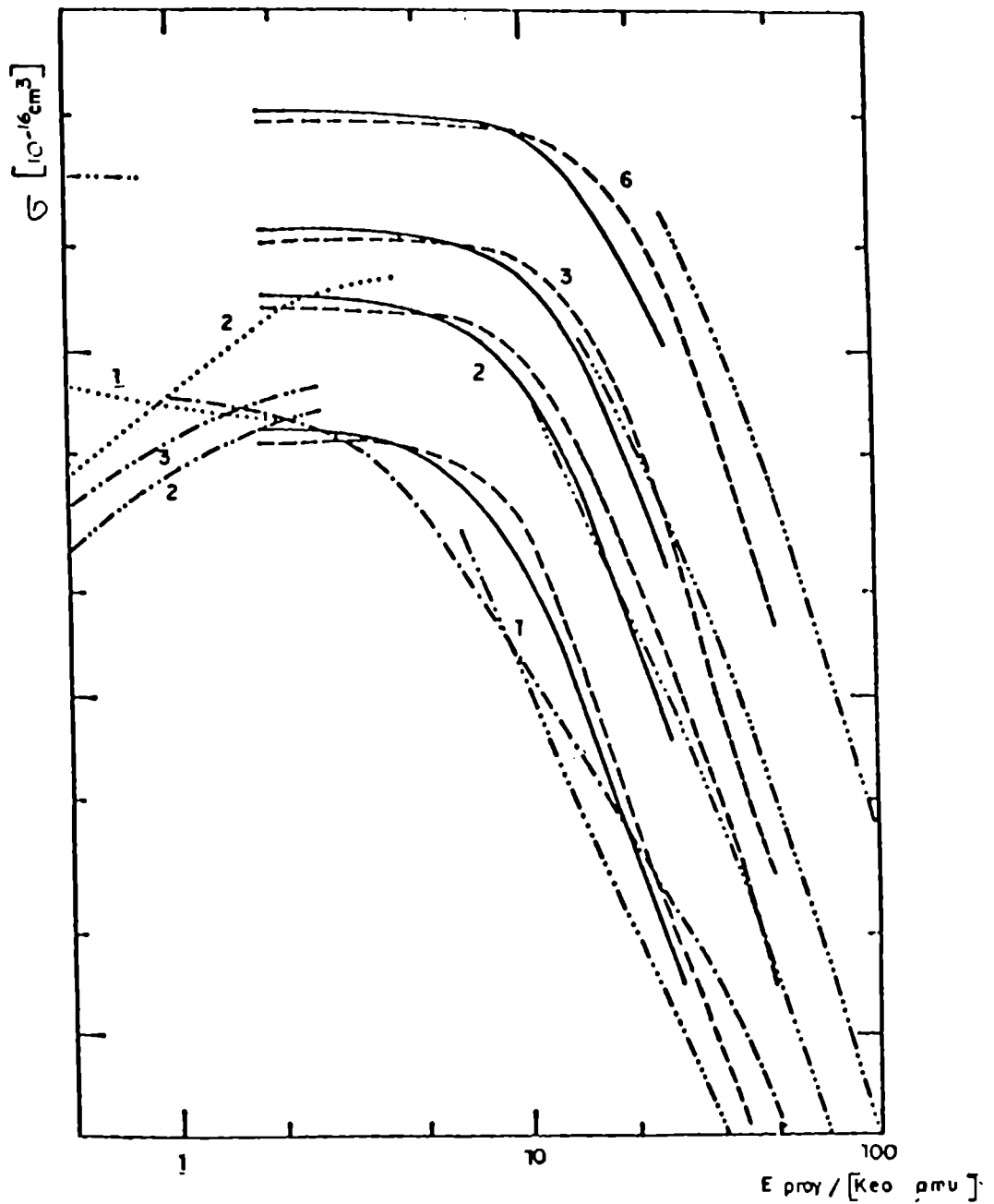


FIG 10: Sección eficaz de captura desde  $H(2s)$ , por impacto de  $H^+$ ,  $He^{2+}$ ,  $Li^{3+}$  y  $C^{6+}$ . Los números en la figura indican la carga del proyectil. Las curvas punteadas corresponden a los resultados de esta Tesis. -.-.- Landau-Zener. -.-.- CTMC. -.-.- Canales acoplados con bases atómicas. -.-.- Aproximación Eikonal usando expresiones de Chan y Eichler.

**TABLA 4** Resultados de las secciones eficaces de captura parciales (niveles  $n=2$  y  $3$  del He) y totales correspondientes a la reaccion  $\text{He}^{2+} + \text{H}(2s)$

$v$ (au)	$\sigma(n=3)$	$\sigma(n=4)$	$\sigma_D$
	(en $10^{-16} \text{ cm}^2$ )		
0.05	1.8	2.5	4.3
0.1	13.8	9.4	23.2
0.2	41.8	32.7	74.5
0.3	68.2	68.9	137.1
0.5	63.4	110.0	173.4



## CONCLUSIONES Y PROYECCION DE LA PRIMERA PARTE

La captura electrónica desde el estado  $2s$  de un sistema hidrogenoide es un ejemplo típico de las reacciones donde las interacciones de largo rango dificultan la convergencia de las secciones eficaces obtenidas por integración numérica de las ecuaciones acopladas de movimiento, al trabajar con bases moleculares.

En este caso la interacción de tipo dipolar causa, a grandes distancias, transiciones entre los subniveles del nivel  $n=2$ .

Para la integración numérica de las ecuaciones acopladas a estas distancias internucleares, para el caso de protones con  $H(2s)$ , se usó una base atómica centrada en el blanco, hasta una distancia internuclear a la que resulta adecuado el empleo de una base molecular, para obtener, en esa región de empalme las correspondientes condiciones iniciales para la función de onda total del sistema. Esto es, desde  $-500$  au hasta  $-30$  au. Allí se realizó el empalme entre ambas bases.

La misma integración para este sistema, se realizó en forma analítica, al obtenerse el operador de evolución para las amplitudes del desarrollo de la función de onda en una base molecular. Esto nos permitió realizar una

comparación entre ambos métodos, para el rango de energía de nuestros cálculos. En la misma se pudo comprobar un buen acuerdo entre ellos (TABLA 1).

El procedimiento de empalmar cálculos atómicos y moleculares numéricos puede ser empleado en problemas análogos, tales como el de colisiones con blancos altamente excitados o para realizar una discriminación de la población final de subniveles cuánticos excitados durante una colisión. Su sencillez es una ventaja en los casos en que la resolución analítica de la ecuación de evolución se vuelve más engorroso (niveles superiores a  $n=2$ ).

Pudimos observar que para la captura electrónica por protones desde  $H(n=2)$ , la sección eficaz total es significativamente mayor que la de captura desde el nivel  $1s$  (ver FIG.4). También determinamos que la captura al nivel fundamental del proyectil, representa sólo una pequeña contribución, para el rango de energías considerado. La misma crece con la velocidad, pero sin exceder el 0.4% de la contribución total de los otros estados. Sin embargo es de señalar que resultó del mismo orden que la de la reacción de captra al  $1s$  desde el fundamental del blanco (TABLAS 1, 2 y 3).

En lo que se refiere a la captura desde los distintos subniveles del nivel  $n=2$ , la mayor contribución a la sección eficaz total corresponde a las reacciones resonantes ( $2s \rightarrow 2s$ ,  $2p_0 \rightarrow 2p_0$ ,  $2p_{\pm 1} \rightarrow 2p_{\pm 1}$ ) (TABLAS 1, 2 y

3).

En las FIG 5, 6 y 7 se puede observar el comportamiento característico de la captura resonante. En todos los casos vemos que la sección eficaz aumenta su valor para valores decrecientes de la velocidad, para dichos canales, mientras que disminuye para los demás. En el caso de condiciones iniciales sobre los subniveles  $2s$  o  $2p_0$  (FIG 6 y 7) las secciones eficaces de captura  $2p_0$  y  $2s$  poseen ambas un comportamiento creciente a bajas energías.

Se observó que al sumar las secciones totales para las diferentes reacciones estudiadas, para una velocidad de  $0.2$  au ( $E=1\text{Kev}$ ) obtenemos un valor para  $\sigma(n=2) = 101.08 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ . Este resultado se encuentra dentro de un buen acuerdo con los valores presentados por Eichler /98/. Cuando hacemos la misma comparación para  $v=0.3$  au ( $E=2.82 \text{ Kev}$ ), el valor que obtenemos para la suma  $\sigma(n=2)=94.84 \cdot 10^{-16}$ , que también resulta comparable con el de Eichler para una energía de  $3 \text{ Kev}$  (FIG 11).

Si observamos la FIG 12 donde se encuentra graficada la probabilidad de captura en función del parámetro de impacto, para el canal de entrada  $2s$ , se verá que la mayor probabilidad se obtiene para grandes parámetros de impacto. Esto se repite en todos los casos y es la razón de los altos valores de la sección eficaz total de captura obtenidos.

El análisis de la reacción II fue realizado para el rango de velocidades entre 0.05 y 0.5 au. La aproximación molecular es válida cuando  $v \ll v_0$ , siendo  $v_0$  la velocidad característica del electrón activo. Para blancos H(1s)  $v_0$  puede ser elegida como la velocidad de Bohr ( $v_0 = 1.$ ).

Para H(2s), el valor de  $v_0$  a ser considerado no es único puesto que la velocidad cuadrática media, la velocidad media y la velocidad más probable no son iguales como en el caso del 1s. Esperamos que nuestros cálculos sean válidos hasta  $v = 0.2$  au. El haber realizado cálculos a velocidades mayores, cuyos resultados pueden tener una relativa validez, se debió al interés de tener una estimación analítica de la sección eficaz total de captura, en ausencia de valores experimentales.

Este sistema fue tratado con los factores de tralación comunes propuestos por Errea según lo ya mencionado.

Respecto de los valores obtenidos para las secciones eficaces totales, podemos acotar que el método de Landau Zenner reproduce en forma correcta únicamente la captura al nivel  $n=3$  de  $\text{He}^+$ . Este acuerdo era de esperarse, puesto que los cálculos L-Z sólo tienen en cuenta los pseudocruces  $|4d\sigma\rangle$ ,  $|3p\sigma\rangle$  y  $|5g\sigma\rangle$ ,  $|4f\sigma\rangle$ . El cálculo de canales acoplados muestra por el contrario que la sección eficaz de captura al nivel  $n=4$  del He puede ser mayor que

la sección eficaz de captura al nivel  $n=3$  (TABLA 4).

En la FIG.10 también se observa la comparación de los resultados de la colisión de protones y  $\text{He}^{2+}$  obtenidos por el método de Canales Acoplados y bases moleculares, con los obtenidos por el método CTMC. Se puede ver que si bien los valores son comparables no resulta lo mismo con la tendencia de las curvas.

A partir de la realización de esta tesis se plantean una gran cantidad de temas afines que es de interés continuar investigando.

Una tarea que se impone por su gran utilidad práctica, es la generalización de las curvas semiempíricas de Riviere que dan las secciones eficaces para las reacciones de captura entre iones y átomos de H y He. Las fórmulas correspondientes pueden ser reobtenidas a partir de estos nuevos datos, mas otros de la literatura reciente.

También nos planteamos el tratamiento de sistemas a más de un electrón. Son de interés para nosotros las colisiones con He y con Li en el nivel fundamental y en estados excitados. El primero tiene la ventaja de la cantidad de datos experimentales con que se cuenta, dada la facilidad de obtenerlo en el laboratorio.

El Li, tiene gran interés dado que presenta similitudes con el H (un electrón fuera de capa cerrada), y también diferencias con el mismo (estado fundamental no degenerado).

Una aplicación inmediata de la metodología desarrollada hasta aquí, nos permitirá también realizar el estudio de la polarización de la radiación emitida y de su alineamiento para las transiciones  $|p\rangle, |s\rangle$ .

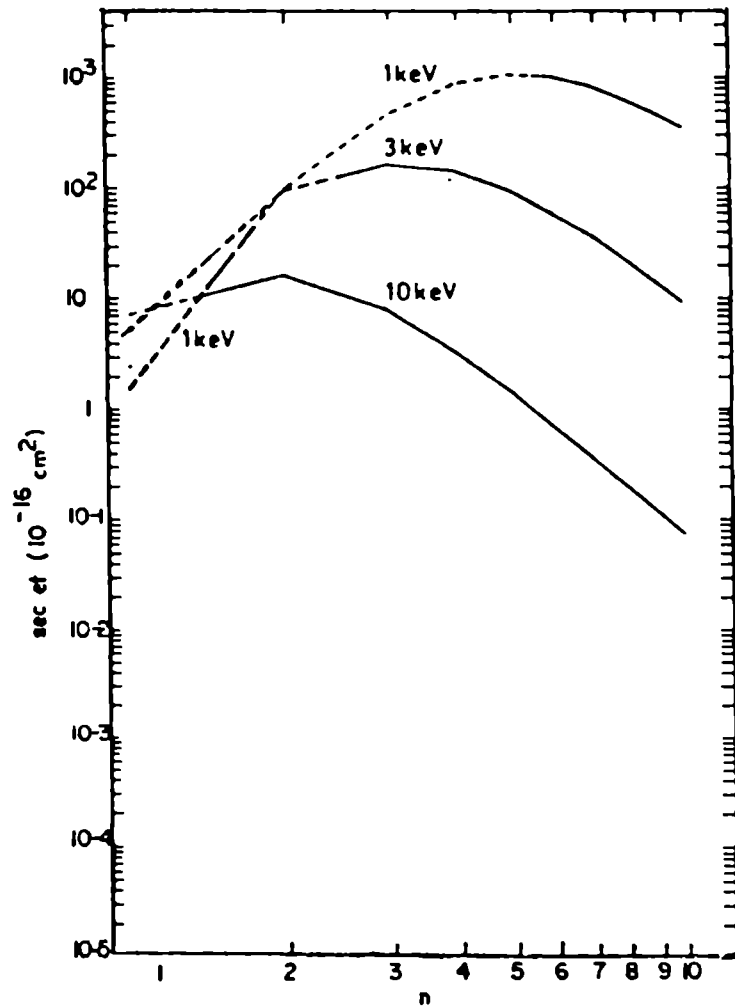


FIG 11: Sección eficaz de intercambio de carga en la reacción  $H^+ + H(n) \rightarrow H + H^+$  como función del número cuántico inicial  $n$ , para varias energías del protón. La sección eficaz aparece sumada sobre todos los  $n'$  estados finales.

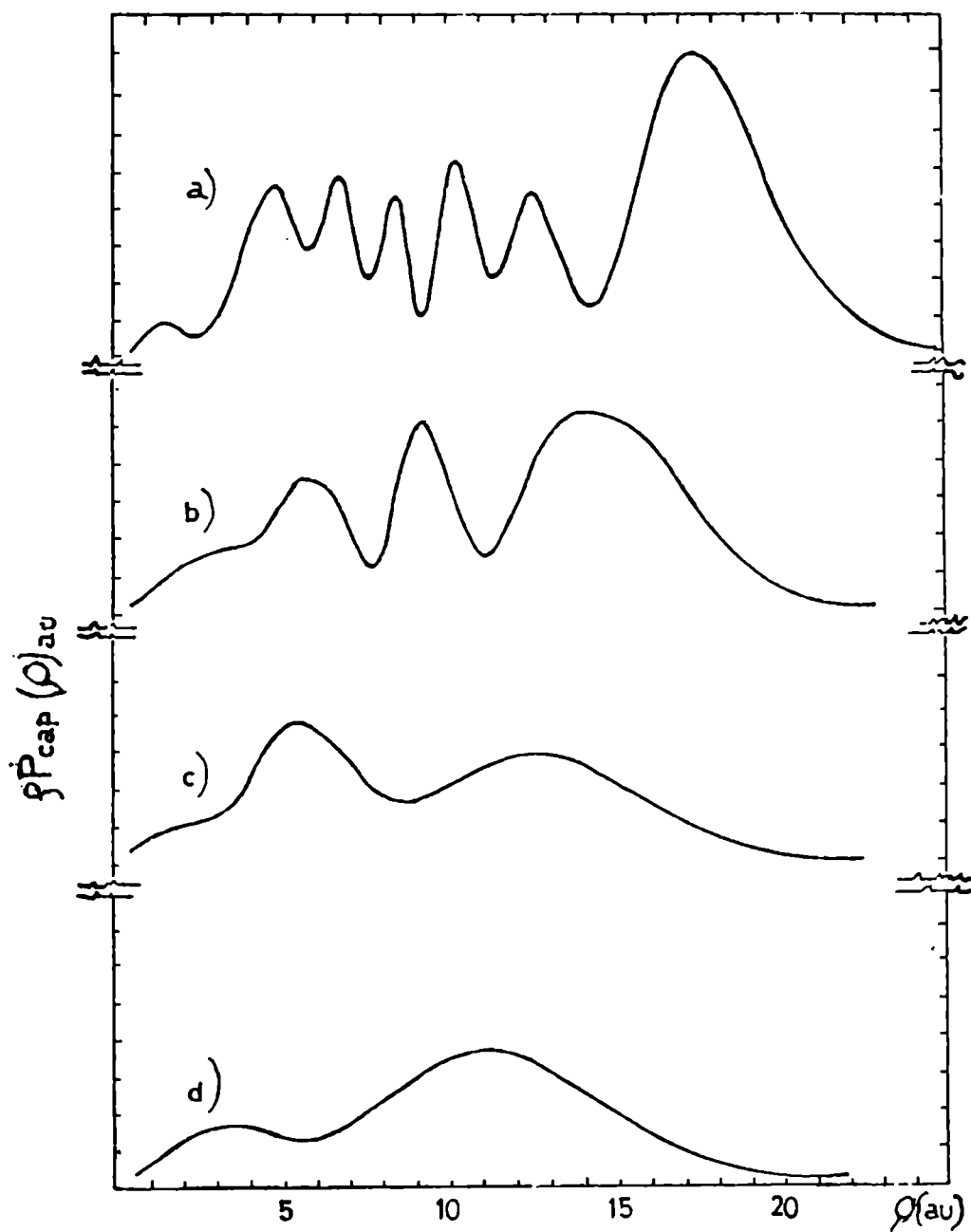


FIG 12: Resultados teóricos para la amplitud de captura electrónica (sumada sobre todos los subestados de  $n=2$ ) como función del parámetro de impacto. Velocidades de impacto a) 0.05, b) 0.1, c) 0.2, d) 0.3.





## CAPITULO IV

### 4.1 Introducción

las propiedades de átomos altamente excitados en campos eléctricos y magnéticos que producen corrimientos mayores o del orden de la distancia entre sus niveles en ausencia de campos, han sido recientemente estudiados /99/, /100/.

Para estados muy excitados del electrón, los métodos cuánticos conocidos para el cálculo de autoestados y autovalores suelen fracasar, en cambio los modelos clásicos son más apropiados para su tratamiento.

Las equivalencias entre el Hamiltoniano clásico de un átomo de hidrógeno en un campo magnético, y un sistema de osciladores acoplados, ha permitido profundizar los estudios del análogo cuántico del caos clásico.

Los billares bidimensionales caóticos han sido profusamente estudiados y se puede afirmar que las fluctuaciones en los niveles de energía cercanos, mantienen una estadística de Poisson, durante el régimen regular. En el régimen caótico se produce un drástico cambio en la estadística y la fluctuación de estados cercanos pasa a cumplir una estadística de Wigner. Un comportamiento similar es el que se obtiene para la distribución de las

órbitas clásicas del átomo de hidrógeno /49/. Estas comprobaciones justifican el tratamiento que daremos al sistema.

No es intención de este trabajo dar una explicación pormenorizada del efecto cuasi-Landau, sino valernos de algunas manifestaciones del mismo para poner a prueba un método que nos permita cuantificar la probabilidad de permanencia de un electrón en una órbita determinada.

#### 4.2 Caos

Los sistemas no lineales juegan papel primordial en el estudio de los fenómenos naturales. El descubrimiento del caos en estos sistemas, generó nuevos métodos para su tratamiento.

Uno de los postulados básicos de la ciencia es que los sistemas determinísticos son predecibles; dada una condición inicial y las ecuaciones que describen el sistema, su comportamiento puede predecirse para todo tiempo. El descubrimiento de sistemas caóticos ha modificado este punto de vista. Dicho de manera simple un sistema caótico es un sistema determinístico que presenta comportamiento aleatorio.

Una de las mayores dificultades que encontramos a partir de esta imprecisa definición es determinar cuán aleatorio o caótico es un movimiento. Podemos en general

decir todo aquello que un movimiento caótico no es, pero es difícil precisar qué propiedades tiene el mismo.

Podemos decir que un movimiento caótico no es periódico, su espectro además de frecuencias discretas presenta un ancho de banda natural.

Otra propiedad de sistemas caóticos es su sensible dependencia a las condiciones iniciales: dadas dos condiciones iniciales arbitrariamente próximas una de otra, las trayectorias que emanan de esos puntos divergen con una constante característica del sistema hasta que, para propósitos prácticos, ambas están totalmente no correlacionadas /101/, /102/.

Se verá cuáles son algunas formas, una cuantitativa y dos cualitativas, de evaluar el comportamiento caótico.

#### 4.2.1 Mapa de Poincaré

Es posible representar la evolución de alguna de las variables del espacio de las fases como una serie temporal.

Diremos entonces que tenemos un flujo de dicha variable.

Se denomina Mapa de Poincaré, a la intersección de dicho flujo con el hiperplano definido por el valor dado de una variable  $x_1$ , que luego es proyectada en los planos  $x_1$ ,

$x_i$  ( $i \neq j$ ), respectivamente. Diferentes tipos de trayectorias pueden distinguirse a través del mapa de Poincaré. Una órbita periódica por ejemplo interseca al plano en un punto fijo, un movimiento cuasi periódico corresponderá a una curva suave y cerrada en dicho mapa, mientras que una serie de puntos distribuidos estocásticamente sobre dicha área, indicará un movimiento caótico.

Es claro que el mapa, si bien resulta una forma inmediata de visualizar el caos, no permite una cuantificación del mismo.

Para este propósito, resultan de utilidad los exponentes de Liapunov.

#### 4.2.2 Exponentes de Liapunov

Los exponentes de Liapunov han probado ser el diagnóstico más útil para un sistema caótico.

Son una medida simple y adecuada de la estabilidad. Representan el promedio exponencial de la evolución (divergencia o convergencia) de órbitas cercanas en el espacio de las fases. Cualquier sistema que posea al menos un exponente de Liapunov positivo se define como caótico y la magnitud del exponente refleja el tiempo en el cual la dinámica del sistema se vuelve impredecible.

En un mapa, puntos adyacentes se encuentran relacionados por

$$x_{n+1} = F(x_n)$$

$$\begin{array}{ccc} \text{---} \eta x & & \eta x e^{N\lambda(x_0)} \\ | & & | \\ x_0 & (x_0 + \eta x) & F(x_0) \quad F(x_0 + \eta x) \end{array} \quad (4.1)$$

El exponente de Liapunov  $\lambda(x_0)$  mide, como se muestra en el esquema, la separación exponencial entre  $F(x_0)$  y  $F(x_0 + \eta x)$  al cabo de  $N$  iteraciones. Por lo tanto:

$$e^{N\lambda(x_0)} = F^N(x_0 + \eta x) - F^N(x_0) \quad (4.2)$$

Para  $N \rightarrow \infty$  y  $\eta x \rightarrow 0$ , tenemos la definición formal del exponente de Liapunov.

$$\lambda(x_0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \lim_{\eta x \rightarrow 0} \frac{1}{N} \ln \left| \frac{F^N(x_0 + \eta x) - F^N(x_0)}{\eta x} \right|$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln \left| \frac{dF^N(x_0)}{dx_0} \right| \quad (4.3)$$

Un simple ejemplo puede ilustrar el concepto de los exponentes de Liapunov. Consideremos primero un sistema de una sola variable que obedece la ecuación diferencial no lineal:

$$\dot{q} = W(q) \quad (4.4)$$

La estabilidad de un punto particular  $q_0$  puede ser analizada introduciendo en la ecuación anterior  $q(t) = q(0) + \eta q(t)$ . Linealizando la ecuación podemos obtener que

$$\lambda_q = \frac{d q}{dt}, \text{ donde } \frac{\partial W(q)}{\partial q} = \lambda \quad (4.5)$$

con solución

$$q(t) = \eta q(0) e^{\lambda t} \quad (4.6)$$

Si  $\lambda$  es negativo, el punto se dice estable, y se llama inestable si  $\lambda$  es positivo. Para el primer caso y tiempos suficientemente largos el sistema alcanza una solución atractiva ("atractor") y por lo tanto estable; esta solución es en una dimensión, un punto fijo. Puede demostrarse que para una solución atractiva

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} 1/t \ln |\eta q(t)| \quad (4.7)$$

Este concepto puede generalizarse a más de una dimensión y entonces  $\lambda$  pasa a ser una matriz. En estos casos generalizados aparecen otros atractores (ciclos límites, toros, etc).

Cuando el espacio de las fases tiene dimensión mayor que tres aparecen también los llamados atractores extraños. Todos ellos son caracterizados por un conjunto de

exponentes de Liapunov que corresponden a una generalización del exponente en una dimensión. Los atractores caóticos se caracterizan por tener exponentes de Liapunov positivos (los otros atractores tienen sus exponentes  $<0$ ).

Recientemente se han desarrollado códigos numéricos adecuados para evaluar los exponentes de Liapunov /103/, /104/. Hasta entonces el método consistía en la estimación, a partir de un mapa de Poincaré, de un exponente dominante.

Esta técnica está limitada a sistemas con pocos grados de libertad o a aquellos que tienen un corte bien definido /101/. Sin embargo debe tenerse en cuenta que en este caso siempre se hace la suposición de que el tiempo de las intersecciones de las órbitas sobre el plano elegido del mapa, es siempre el mismo. Esta aseveración no es siempre cierta y mucho menos en el caso de movimiento caótico.

Para conocer la topología de un atractor, debe además conocerse el conjunto completo de exponentes,  $n$  uno por cada grado de libertad.

Un procedimiento más general, que permite la evaluación de un conjunto completo de exponentes, consiste en el análisis de la evolución en el espacio de las fases de una  $n$ -esfera de condiciones iniciales. La evolución del sistema no lineal es seguido en este caso por la



integración de las ecuaciones de Hamilton del sistema. Se definen también trayectorias auxiliares linealizando dichas ecuaciones y se parte de condiciones iniciales tan próximas como lo permita la precisión de la computadora. Punto a punto se mide la variación de los ejes principales del n-elipsoide hasta que se converge a solución estacionaria.

Este n-elipsoide es el que se ha desarrollado a partir de la n-esfera inicial.

El i-esimo exponente, correspondiente al eje principal  $p_i$ , se define:

$$\lambda_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \log_2 \frac{p_i(t)}{p_i(0)} \quad (4.8)$$

Si el sistema es Hamiltoniano el volumen en el espacio de las fases deberá conservarse por el teorema de Liouville /105/, esto implica que  $\sum_i \lambda_i = 0$ .

Otra interpretación de los exponentes de Liapunov puede ser vista usando la teoría de la información. La entropía de Kolmogorov-Sinai /105/, definida a partir de estos, mide la velocidad a que se pierde la información acerca de un sistema dinámico.

#### 4.2.3 Espectros de Potencia

El espectro de potencias  $P(\omega)$  de una señal escalar  $u(t)$ , está definido como el módulo del cuadrado de su amplitud Fourier por unidad de tiempo. Mide la cantidad de energía por unidad de tiempo (potencia), contenida en la señal como función de  $\omega$ .

El espectro de potencias indica si el sistema es periódico o cuasiperiódico. Si es periódico con frecuencia  $\omega$ , tendrá picos más o menos angostos en  $\omega$  y sus armónicas. En un sistema cuasiperiódico con frecuencias básicas  $\omega_1$ , tendrá picos en estas posiciones y en las respectivas armónicas.

Sistemas que no sean cuasiperiódicos son habitualmente caóticos. En ese caso aunque el espectro pueda contener picos estos serán bastante anchos y presentarán un fondo ruidoso. Estos espectros son conocidos como de banda ancha. No siempre es cierto que un espectro de banda ancha corresponda a un sistema caótico.

#### **4.3 Aplicación al átomo de hidrógeno**

El diamagnetismo del átomo de hidrógeno, en el régimen cuasi-Landau, es un problema abierto de gran interés en la actualidad. Se denomina de esta manera al comportamiento de los electrones altamente excitados del átomo, casi en su límite de ionización, en presencia de un campo magnético uniforme.

Para este caso, aún el Hamiltoniano más simple que contiene sólo los términos de Coulomb y diamagnético es no separable. En este caso no se considerará el corrimiento Zeeman lineal.

Hasta hace poco tiempo era aceptado que el espectro atómico cuasi-Landau estaba gobernado por una sola resonancia, que explicaba el movimiento electrónico en el plano perpendicular al campo magnético (plano  $z=0$ ).

En espectros más recientes y de mayor resolución, se ha observado una apariencia caótica que se ha intentado explicar como resultado de apartamientos aleatorios del electrón fuera de dicho plano.

Para tratar de cuantificar esta caoticidad, y obtener una posible asimilación entre los espectros experimentales y esa cuantificación, se procedió al cálculo de los exponentes de Liapunov para el sistema del átomo de hidrógeno.

Se debieron plantear las ecuaciones de Hamilton para obtener a partir de su integración los exponentes de Liapunov correspondientes, de acuerdo a lo expuesto en 4.2.2.

El Hamiltoniano clásico en coordenadas cilíndricas  $(z, \rho, \theta)$  resulta

$$H = (p_\rho^2 + p_z^2 + l_z^2 / \rho^2) / 2 + 1/8 \rho^2 - (\rho^2 + z^2)^{-1/2} \quad (4.9)$$

Es conveniente transformar el Hamiltoniano clásico empleando coordenadas semiparabólicas, tales que:

$$\mu = (\bar{r} + \bar{z})^{1/2} \quad \nu = (\bar{r} - \bar{z})^{1/2} \quad (4.10)$$

donde aquí  $\bar{r}$  corresponde a la coordenada esférica. Este cambio de coordenadas se hace con la intención de obtener ecuaciones no singulares en el origen y por lo tanto de más fácil integración.

También se adimensionalizarán convenientemente todas las variables de la ecuación de Hamilton según las siguientes expresiones:

$$\gamma = B/B_0 \quad \mathcal{E} = \gamma^{-2/3} E$$

$$(\hat{p}_\mu, \hat{p}_\nu) = \gamma^{-1/3} (p_\mu, p_\nu) \quad (\hat{\mu}, \hat{\nu}) = \gamma^{2/3} (\mu, \nu)$$

donde  $B_0 = 2.35 \cdot 10^9$  T,  $\bar{B}$  es el campo magnético y  $E$  la energía del Hamiltoniano.

El Hamiltoniano reescrito en función de estas nuevas variables adimensionales resulta:

$$H = 1/2 (\hat{p}_\mu^2 + \hat{p}_\nu^2) - \mathcal{E}(\hat{\mu}^2 + \hat{\nu}^2) - \frac{1}{8}(\hat{\mu}^2 \hat{\nu}^4 + \hat{\nu}^2 \hat{\mu}^4) = 2 \quad (4.11)$$

Dicho Hamiltoniano tiene la ventaja de tener un solo parámetro de control  $\mathcal{E}$ , que depende de la energía y del

campo. Este hecho facilitará el estudio del sistema.

El problema tiene cuatro grados de libertad y la energía es una constante de movimiento. Así, como ya se ha indicado, uno de los exponentes de Liapunov deberá ser cero lo mismo que la suma de los otros tres, por el teorema de Liouville.

#### Procedimiento empleado

Se intenta demostrar que los exponentes de Liapunov dan una ponderación de la inestabilidad de las órbitas clásicas del átomo de hidrógeno, como una función del parámetro  $\mathcal{E}$ . Así los  $\lambda$  nos proveerán de una estimación del tiempo en el que podemos asegurar la permanencia del electrón en una órbita clásica dada. Por lo tanto deberán calcularse teniendo en cuenta las condiciones iniciales (CI) para una correcta interpretación.

Para obtener los exponentes de Liapunov se procedió de acuerdo a lo expresado en el párrafo 4.2.2, integrando las correspondientes ecuaciones de Hamilton para dos condiciones iniciales muy próximas. Se tomaron para el análisis tres conjuntos de CI, en el plano perpendicular al campo magnético otro en un plano paralelo a éste y un tercero fuera de dichos planos, para observar las variaciones del comportamiento de las órbitas correspondientes en función del parámetro  $\mathcal{E}$ .

No todos los exponentes de Liapunov convergen con la misma velocidad, por lo tanto fue necesario tomar en cada caso el número apropiado de iteraciones para obtener el valor de los mismos con un error menor que  $10^{-4}$ . Los exponentes de Liapunov dependen del parámetro  $\hat{E}$  y para órbitas estables la convergencia se alcanza en pocas iteraciones.

También como Wintgen /54/, calculamos los mapas de Poincaré, exponentes de Liapunov y además los espectros de potencias correspondientes a la variable  $p_v$ , para el plano perpendicular al campo B, que arrojaron resultados similares a los de este autor.

En la FIG 13 mostramos el mapa de Poincaré correspondiente a un corte  $v, p_v$  para  $\hat{E} = -0.5$  y CI en el plano perpendicular al campo magnético, observamos que para este valor del parámetro las órbitas son estables. El espectro de potencias correspondiente al flujo de la variable  $p_v$ , para este caso (FIG 14) permite apreciar que se trata de un movimiento con frecuencias bien definidas. El gráfico de los exponentes de Liapunov en función de  $\hat{E}$  se muestra en la FIG 15. Vemos que la pérdida de estabilidad para las órbitas sobre este plano se produce para  $\hat{E} = -0.1273$ .

Para CI en el plano paralelo al campo magnético un cálculo de los exponentes de Liapunov nos permite observar (FIG 16) una pérdida de la estabilidad a partir de  $\hat{E} = -0.39$

y la modulación característica que puede compararse con la encontrada por Wintgen /54/ (FIG 17). Sin embargo nuestro espectro no alcanza el 0 en los mismos valores de  $\mathcal{E}$  en que lo hacen los exponentes calculados por este autor, dado que las CI que se emplearon en este trabajo son generales, mientras que las de Wintgen corresponden a una órbita muy particular ( $z=0, r=0, \theta=90$ ).

Un mapa de Poincaré de corte  $\psi, p_\psi$  (FIG 18) permite ver el por qué de esta diferencia. Aún para un valor del parámetro  $\mathcal{E}$  en que Wintgen encuentra órbitas estables ( $\mathcal{E}=-0.225$ ) el mapa se presenta caótico salvo en dos zonas bien definidas. Si en cambio tomamos CI dentro de las zonas estables el mapa (FIG 19) muestra órbitas estables.

Los espectros de potencias correspondientes a estos casos FIG 20 y 21 son coherentes con los resultados de los mapas.

Un gráfico de exponentes de Liapunov (FIG 22), y un espectro de potencias (FIG 23) para  $\mathcal{E}=-0.1$  y condiciones iniciales sobre un plano oblicuo respecto de B se presentan. Ambos representan una situación caótica. Este caso general se intentará comparar con los espectros experimentales.

### Conclusiones y proyecciones

Se ha podido comprobar que el átomo de hidrógeno

para algunas órbitas clásicas y determinados valores del parámetro  $\mathcal{E}$  presenta un comportamiento caótico cuya medida puede darse a través de los exponentes de Liapunov.

Se observa también que para este caso los espectros de potencia arrojan resultados concordantes en el diagnóstico del caos con los otros métodos tradicionales (mapas y exponentes de Liapunov).

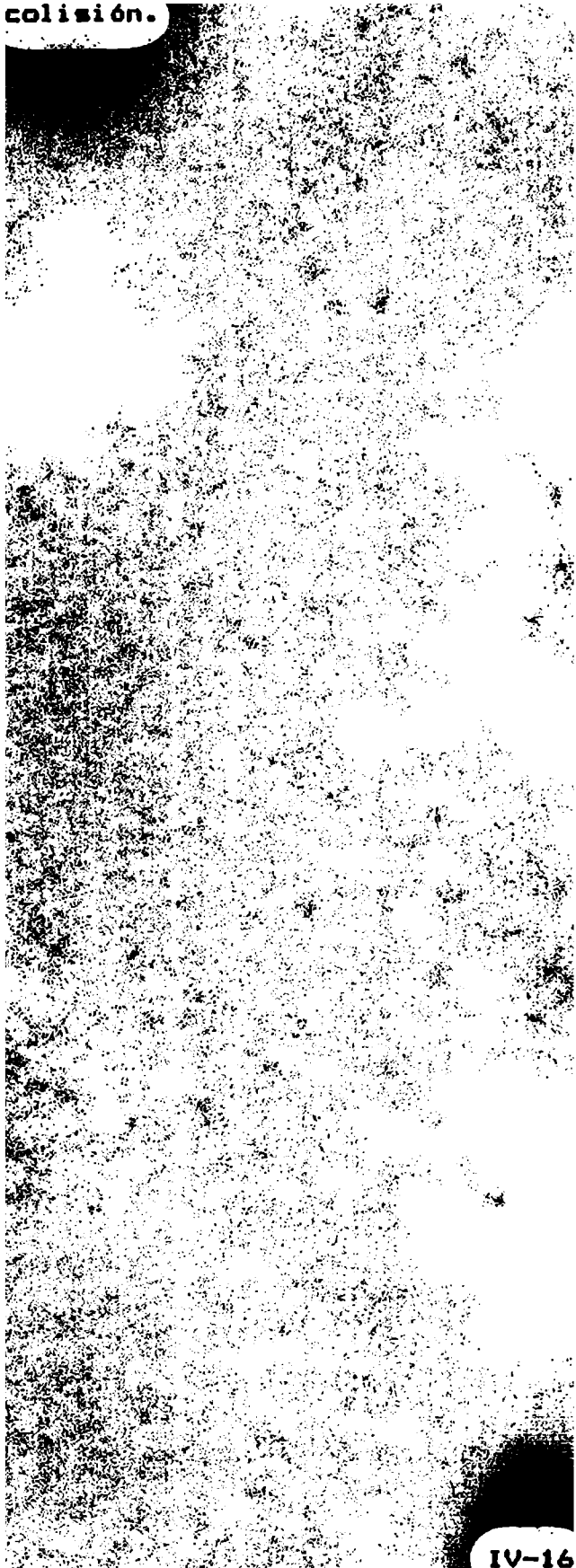
El gráfico de los exponentes de Liapunov para el caso caótico con CI en un plano ni paralelo ni perpendicular al campo es comparable con el espectro experimental obtenido por Main et al /45/ para un campo de 5.96 T (FIG 24), si se correlaciona el exponente de Liapunov con el valor de la señal de la intensidad de excitación del hidrógeno en presencia del campo homogéneo estático. Físicamente podemos efectuar esta correlación dado que los picos de alta intensidad espectral obtenidos experimentalmente pueden asociarse cualitativamente con los máximos de  $\lambda$ .

El estudio de la estabilidad de las órbitas clásicas del átomo de hidrógeno por un análisis de dinámica no lineal y una simplificación clásica, da una buena descripción del comportamiento del sistema.

Los resultados anticipan el interés de un estudio más detallado para extender este método y emplearlo como herramienta en la determinación de las probabilidades de ocupación de estados iniciales y finales durante una



colisión.



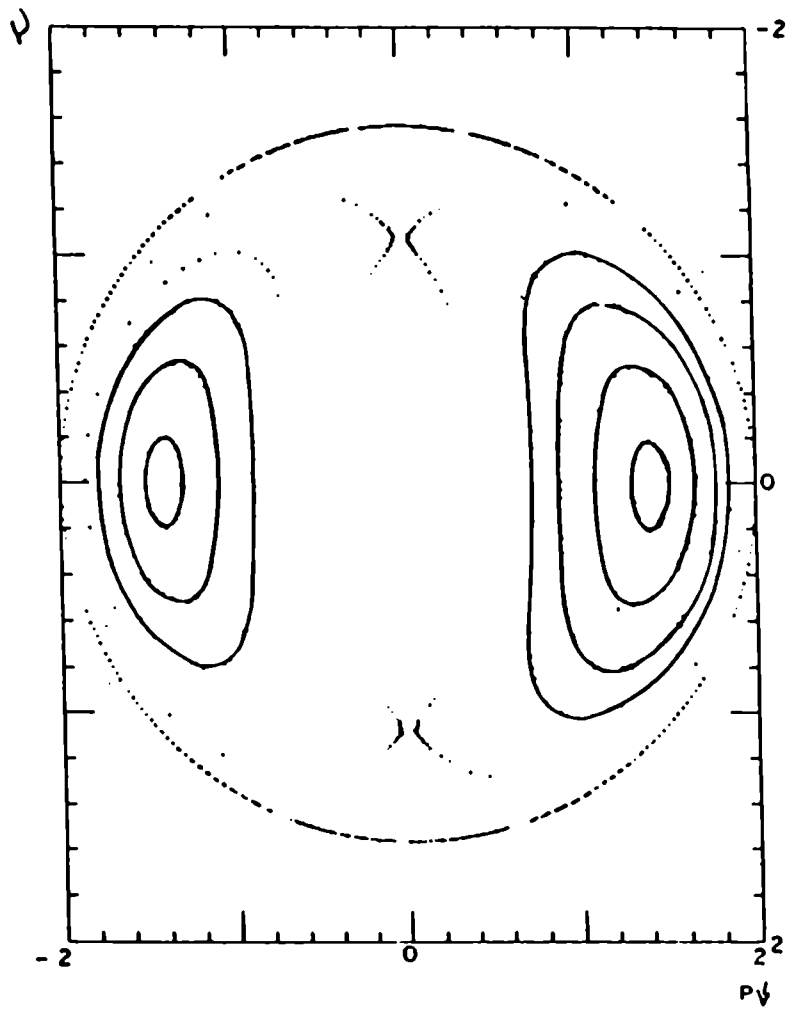


FIG 13: Mapa de Poincaré para el corte  $\psi$ ,  $p_\psi$  y  $\epsilon = 0.5$ .

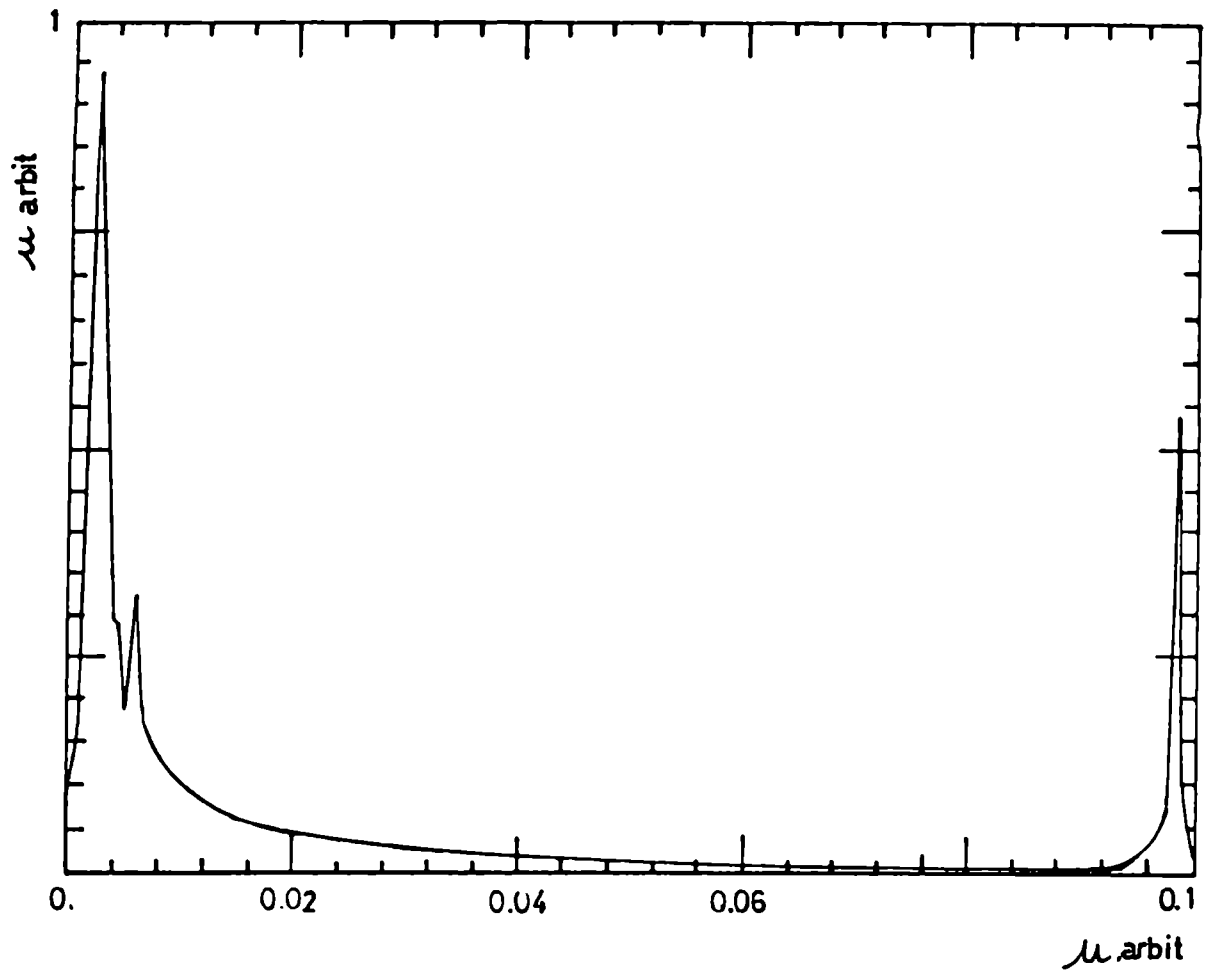


FIG 14:Espectro de potencias para la variable  $p_j$  con  $\epsilon = 0.5$ .

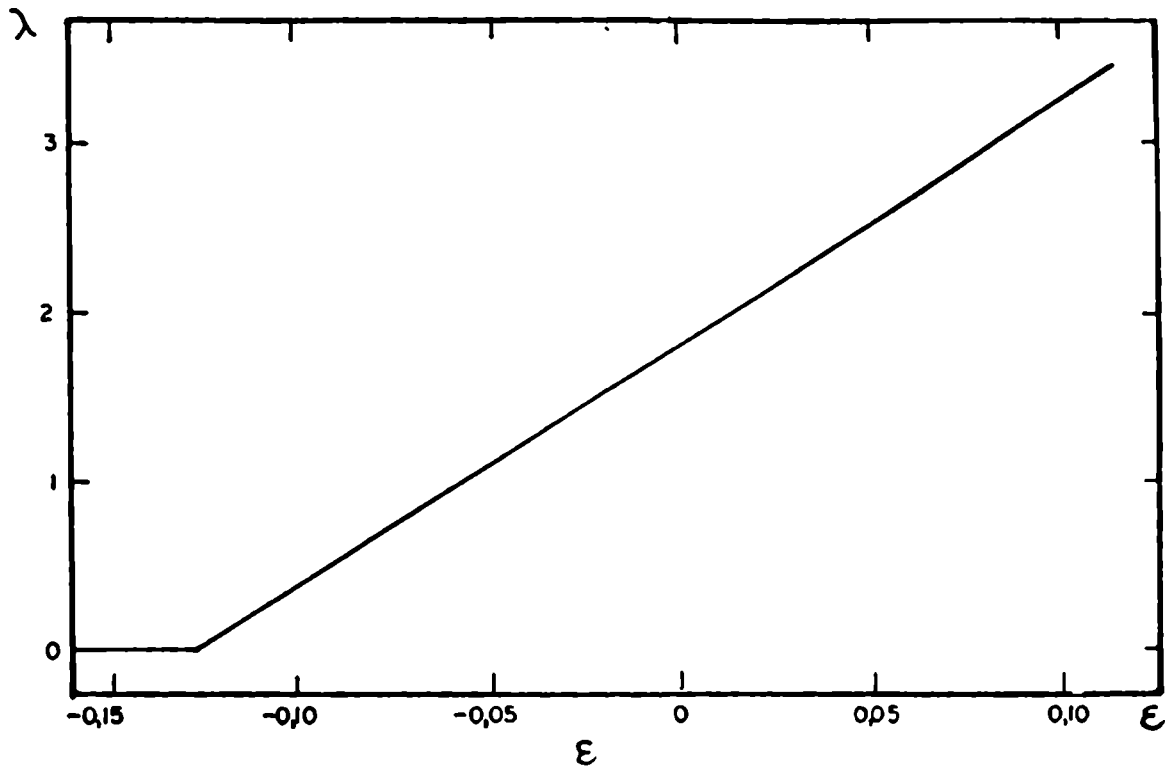


FIG 15: Dependencia del exponente de Liapunov respecto del parámetro  $\epsilon$ .

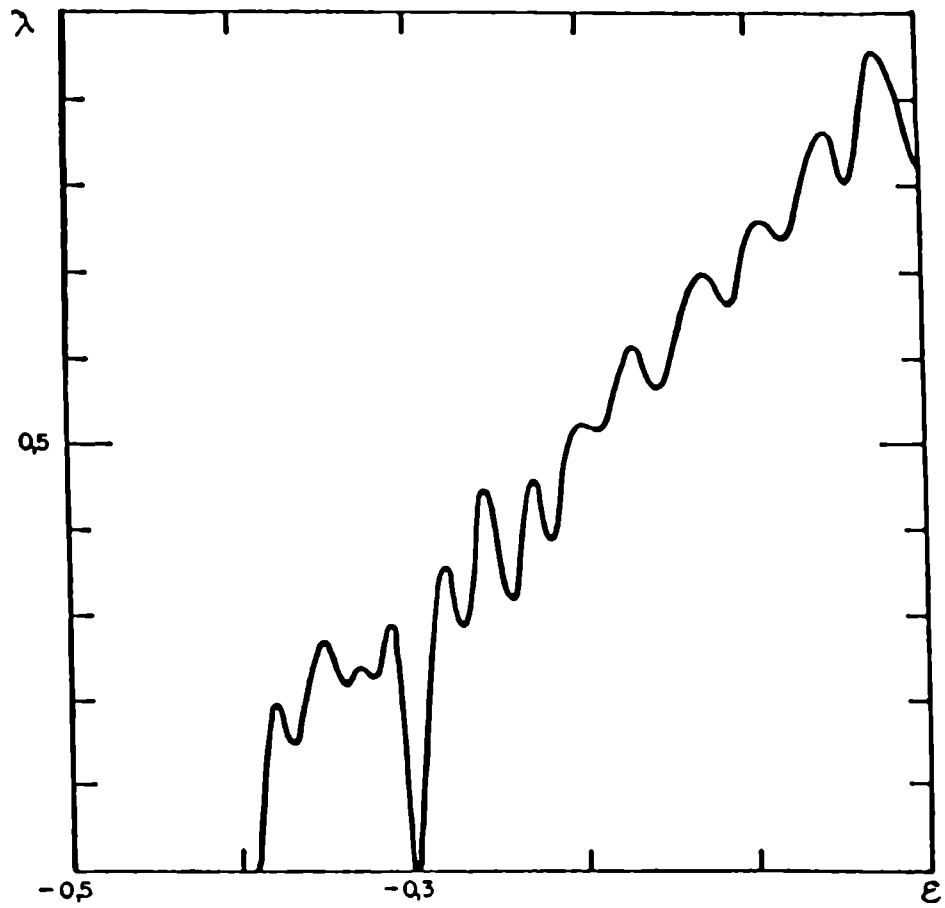


FIG 16: Exponentes de Liapunov como función de  $\epsilon$  para CI en el plano paralelo al campo magnético.

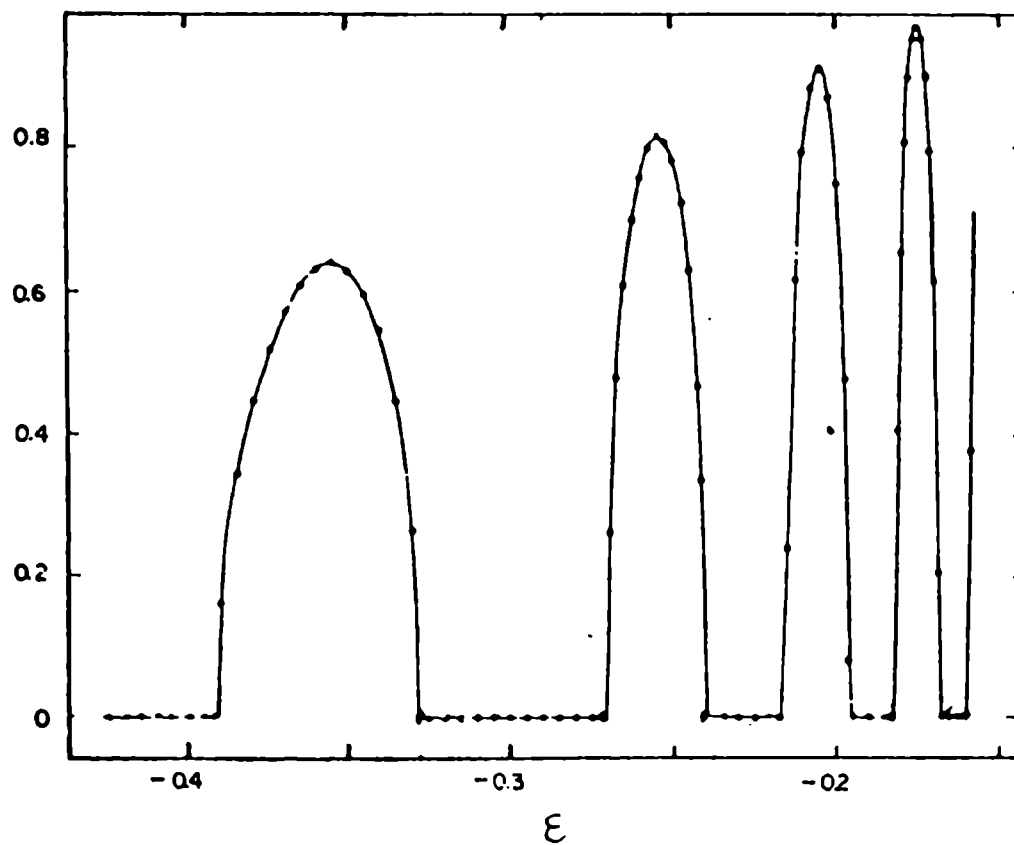


FIG 17: Exponentes de Liapunov como función de  $\epsilon$  para la órbita  $z=0, r=0, \theta=0$ .

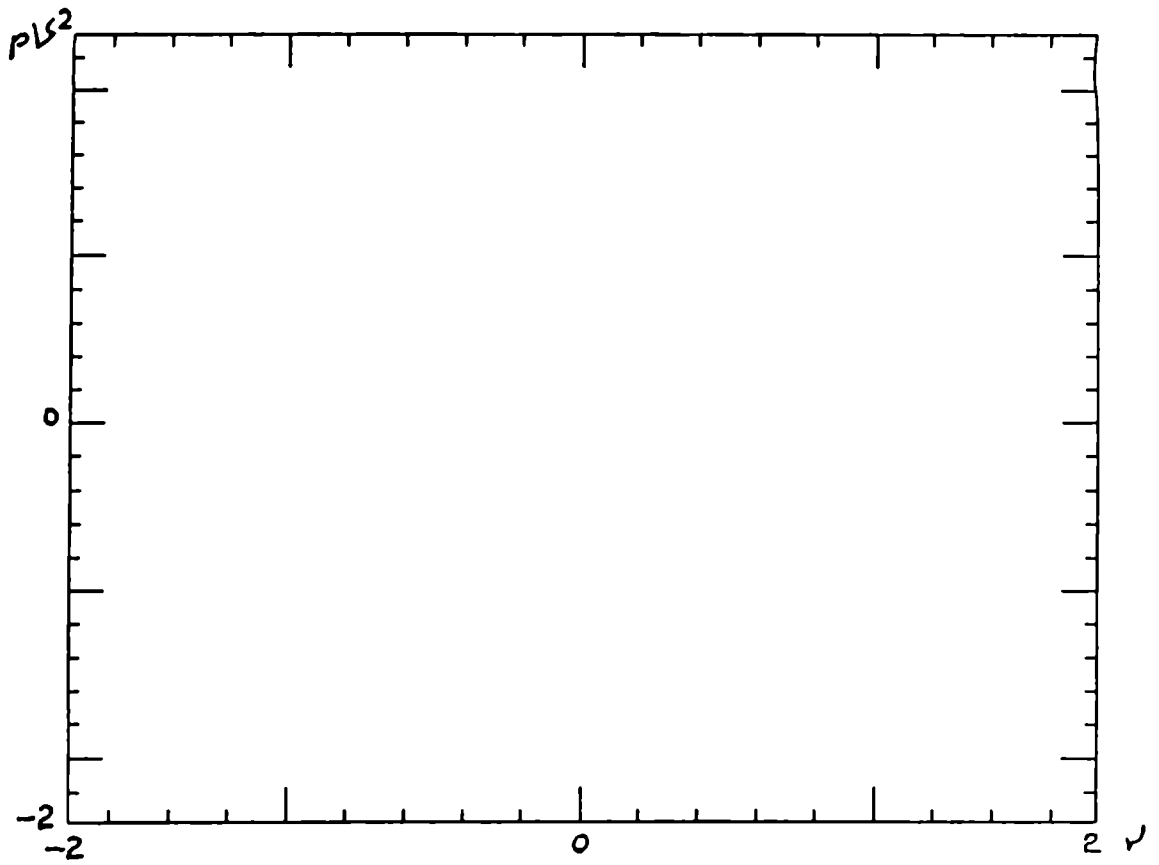


FIG 18: Mapa de Poincaré de corte  $V$  ,  $pV$   
y  $E = -0.225$ .

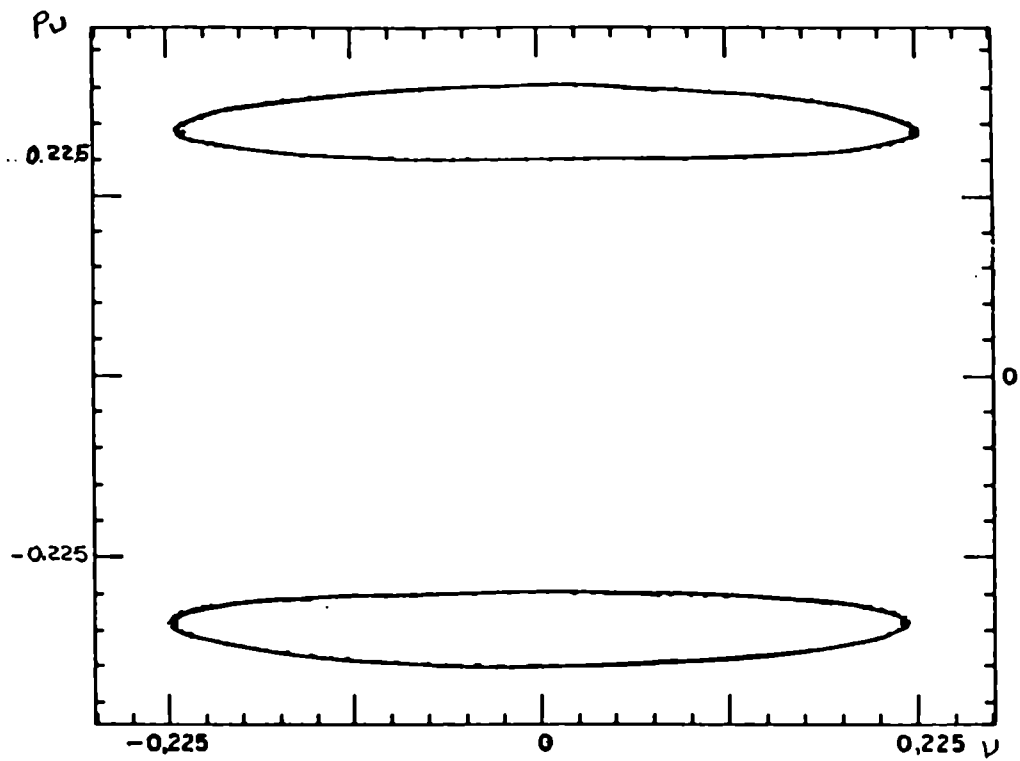


FIG19: Mapa de Poincaré para  $\epsilon = -0.225$  y CI dentro de las zona estable.



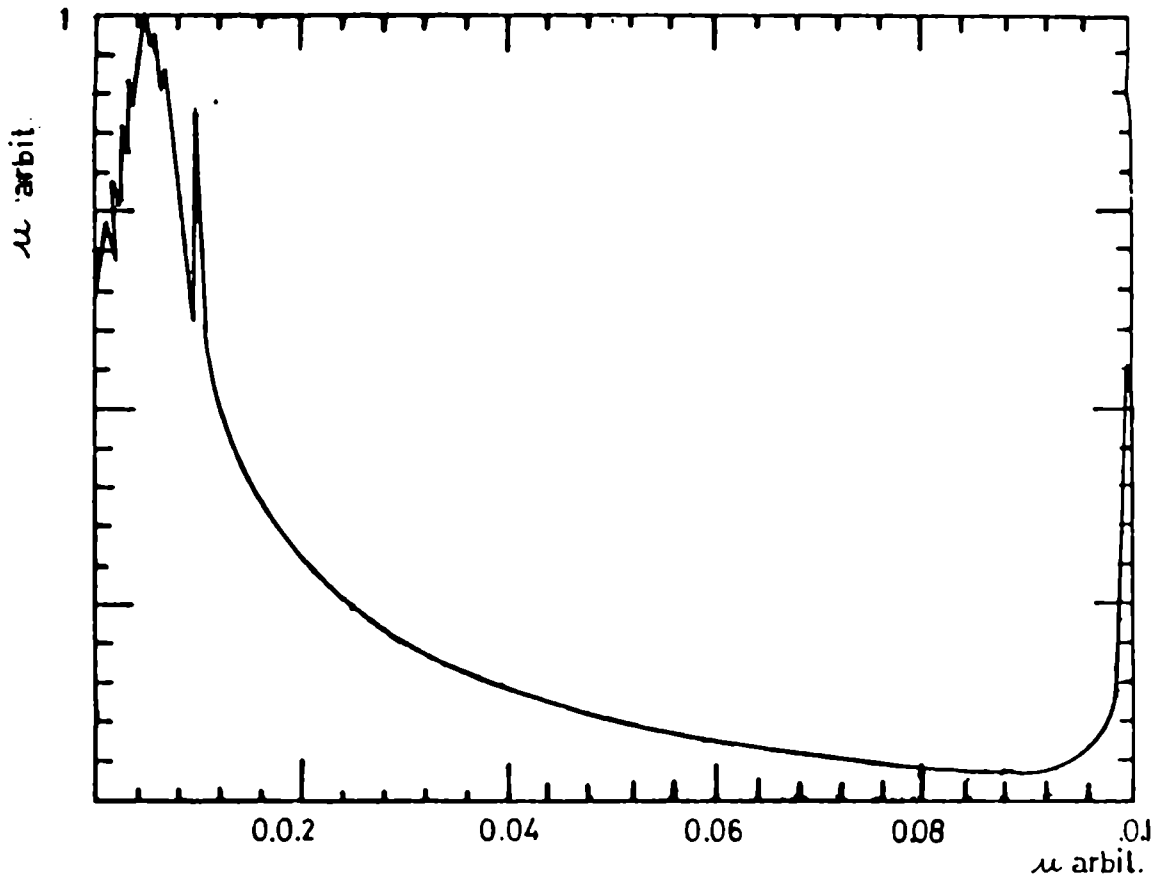
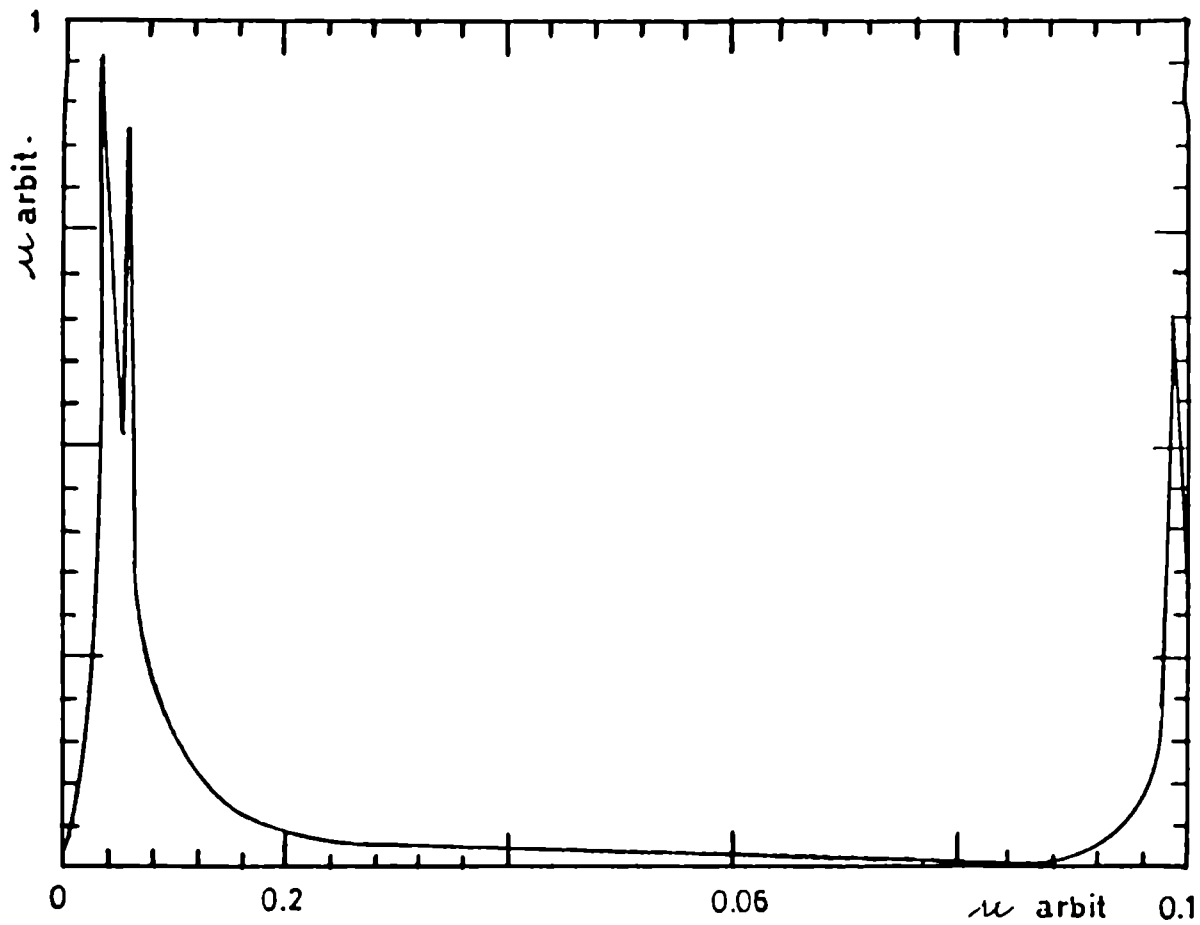
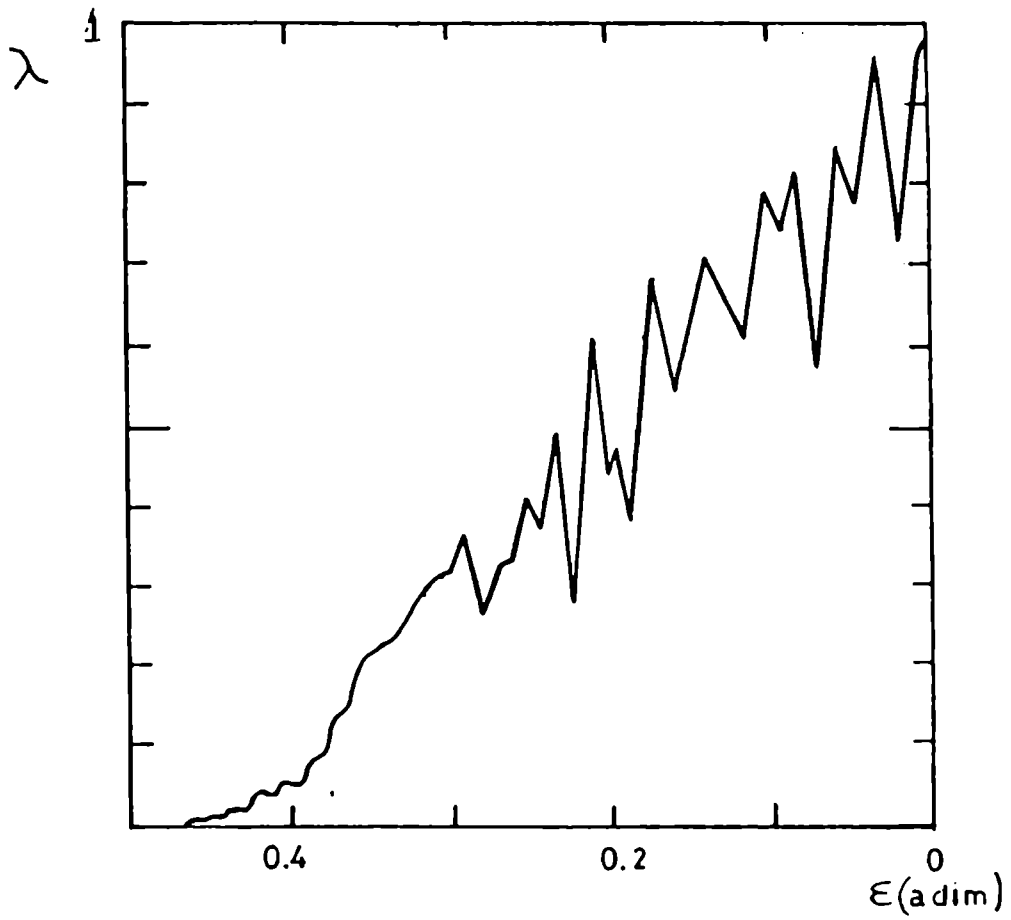


FIG 20:Espectro de potencia  
correspondiente al mapa de Poincaré de la  
FIG 18.



**FIG 21:Espectro de potencia  
correspondiente al mapa de la FIG 19.**



**FIG 22:** Exponentes de Liapunov como función de  $\epsilon$  en un plano oblicuo respecto del campo magnético.

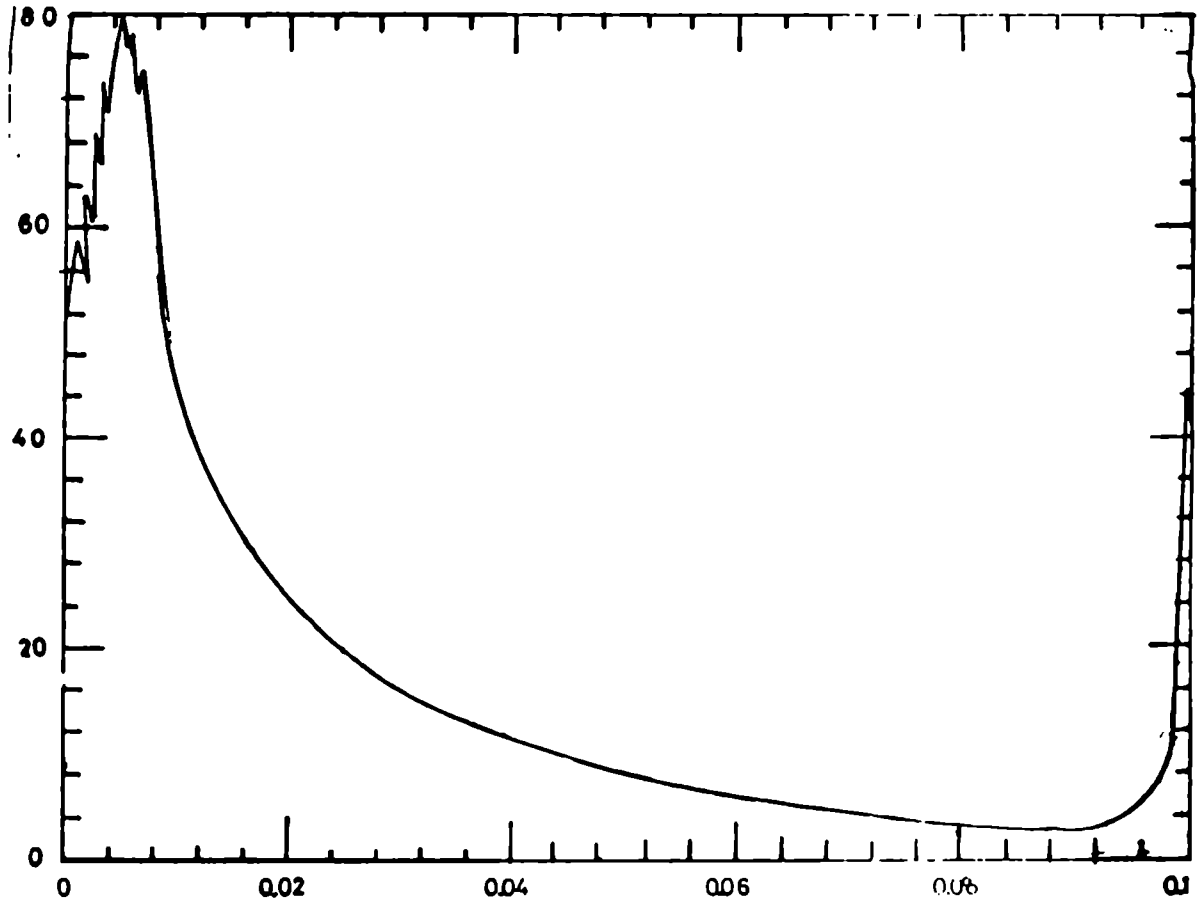
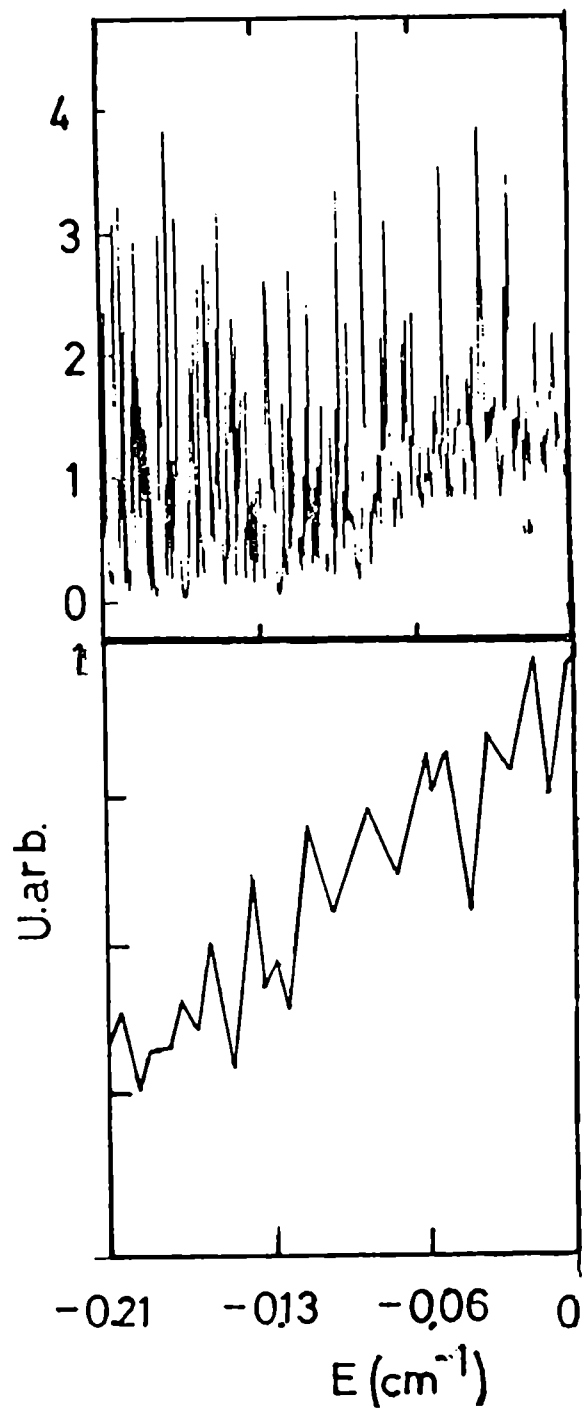


FIG 23: Espectro de potencia para  $\mathcal{E} = -0.1$  y CI en un plano oblicuo al campo magnético.



**FIG 24:** Comparación entre el espectro de exponentes de Liapunov para un plano oblicuo al campo magnético y el espectro experimental de Main et al /45/ para un campo de 5.96 T en el rango de los cálculos efectuados.

## APENDICE I: Separación de Born-Oppenheimer

Si la velocidad relativa de los núcleos de un sistema diatómico es despreciable respecto de la velocidad característica de los electrones, estos pueden adaptarse al campo nuclear variable. En estas condiciones se puede describir el movimiento nuclear forma separada del movimiento electrónico.

En un sistema de coordenadas fijas podemos escribir el hamiltoniano total de una molécula diatómica como:

$$H = T_N + H_{e1} \quad (I.1)$$

$H_{e1}$  representa el Hamiltoniano electrónico ya definido y

$$T_N = - 1/2M_A \nabla_A^2 - 1/2M_B \nabla_B^2 \quad (I.2)$$

representa el operador de la energía cinética de los núcleos A y B. Si efectuamos la separación del movimiento del centro de masa total del sistema (núcleos más electrones), H se convierte en

$$H = H_{e1} - 1/2 \mu \nabla_R^2 \quad (I.3)$$

donde  $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$  y  $R$  es la coordenada internuclear.

Se admite que para una dada distancia internuclear  $R$  se conocen los autovalores de las funciones propias del Hamiltoniano electrónico tales que:

$$H_{el} \varphi_n(\bar{r}, \bar{R}) = E_n(R) \varphi_n(\bar{r}, \bar{R}) \quad (I.4)$$

Puesto que las funciones  $\varphi_n$  forman una base completa la función de onda total puede escribirse:

$$\Psi(\bar{r}, \bar{R}) = \sum_k F_k(\bar{R}) \varphi_k(\bar{r}, \bar{R}) \quad (I.5)$$

Las funciones  $F_n(\bar{R})$  tienen en cuenta el movimiento de los núcleos.

Si introducimos esta función en la ecuación de Schrodinger del sistema total:

$$H \Psi(\bar{r}, \bar{R}) = E \Psi(\bar{r}, \bar{R}) \quad (I.6)$$

se llega a un sistema de ecuaciones para las funciones de onda nuclear.

$$(-\nabla_{\bar{R}}^2 + E_1(R) - E) F_1(\bar{R}) = \sum_k \left( \frac{1}{2} \right) \left( \langle \varphi_1 | \nabla_{\bar{R}}^2 \varphi_k \rangle + \langle \varphi_1 | \nabla_{\bar{R}} \varphi_k \rangle \right) F_k \quad (I.7)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste en

despreciar los acoplamientos de la izquierda de la ecuación de modo que

$$(-\nabla_{\mathbf{R}}^2 + E_1(\mathbf{R}) - E) \bar{\chi}_1(\mathbf{R}) = 0 \quad (1.8)$$

Se observa en (1.8) que la energía electrónica  $E_1$  juega el rol de una energía potencial para el movimiento de los núcleos. Esto permite resolver el movimiento nuclear en forma separada del electrónico.



**APENDICE II: Funciones de onda moleculares y acoplamientos  
en representación OEDM (one electron diatomic orbitals).**

Los sistemas monoeléctronicos, en los casos de colisiones ión-átomo, han sido profusamente abordados. En los casos en que es válida la aproximación molecular, las funciones de onda correspondientes a una molécula monoeléctronica, son una base apropiada para tratar estos problemas.

Nosotros hemos empleado, a los efectos de calcular estas funciones, el programa desarrollado por A Salin /84/.

Presentaremos a continuación los detalles de la teoría correspondiente a ese programa.

Se considerarán dos núcleos fijos de cargas  $Z_A$ ,  $Z_B$  y un electrón.

La distancia entre las cargas es  $R$  y llamaremos  $r_A$  y  $r_B$  a los vectores posición del electrón respecto de cada núcleo (FIG 25).

La ecuación de Schrodinger que describe el movimiento del electrón en el campo de los núcleos es:

$$(H-E_1) \Psi_1 = \left[ -0.5 \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B} + \frac{Z_A Z_B}{R} - E_1(R) \right] \Psi_1(R, r) = 0 \quad (\text{II.1})$$

Introduciendo coordenadas esferoidales

la ecuación (II.1) se transforma en tres ecuaciones desacopladas

$$\left[ \frac{d}{d\lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{d}{d\lambda} + (A + p^2 \lambda^2 - m^2 / (\lambda^2 - 1)) Z_A R \lambda (1 + q) \right] \Lambda(\lambda) = 0 \quad (\text{II.2a})$$

$$\left[ \frac{d}{d\mu} (1 - \mu^2) \frac{d}{d\mu} - (A - p^2 \mu^2 - m^2 / (1 - \mu^2)) Z_A R \mu (1 - q) \right] M(\mu) = 0 \quad (\text{II.2b})$$

$$\left[ \frac{d^2}{d\phi^2} + m^2 \right] \Omega(\phi) = 0 \quad (\text{II.2c})$$

con  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \Lambda(\lambda) M(\mu) \Omega(\phi)$

La primera ecuación es habitualmente llamada externa y la segunda interna. La constante A de separación es la misma en las dos primeras ecuaciones.

Introduciremos ahora las cantidades

$q = Z_B / Z_A$  ;  $p = R(-W/2)^{1/2}$  y  $W(R) = E_1(R) - \frac{Z_A Z_B}{R}$ , donde esta última es la energía puramente electrónica. Siguiendo a Hunter y Pritchard /108/, se usará la siguiente expansión semianalítica para la solución de las ecuaciones (II.2).

$$\Lambda(\lambda R) = (\lambda^2 - 1)^{m/2} (\lambda + 1)^\delta e^{-p\lambda} \sum_t g_t(R) (\lambda^{-1} / \lambda + 1)^t \quad (\text{II.3a})$$

con  $R(1-q)/2p - m - 1 = \delta$

$$M(\mu, R) = \sum_s f_s(R) P_{m+s}^m(\mu) \quad (\text{II.3b})$$

$$\Omega(\phi) = \begin{cases} (4\pi)^{1/2} e^{im\phi} e^{-im\phi} & m \neq 0 \\ 2\pi & m = 0 \end{cases} \quad (\text{II.3c})$$

En las expresiones anteriores  $m$  es un entero no negativo y los  $P_{m+s}^m$  son los polinomios de Legendre no normalizados (/93/).

Los estados son rotulados de acuerdo a su límite de átomo unido, puesto que existe una correspondencia uno a uno entre los estados atómicos para  $R=0$ . y para  $R \neq 0$ . Los estados degenerados correspondientes a un valor fijo de  $m$  son rotulados de acuerdo a simetría respecto de una reflexión a través de un plano que contenga al eje internuclear.

En coordenadas  $(\vec{r}, \vec{R})$  la expresión de los acoplamientos es la siguiente

$$\frac{d}{dR} = D_1 + (1-2a) D_2 \quad (\text{II.4a})$$

$$iL_y = L_1 + (1-2a) L_2 \quad (\text{II.4b})$$

donde:

$$D_1 = \frac{d}{dR} \Big|_{\lambda\mu} + \frac{1}{R} \frac{\lambda(1-\lambda^2)}{\lambda^2-\mu^2} \frac{d}{d\lambda} \Big|_{R\mu} + \frac{1}{R} \frac{\mu(\mu^2-1)}{\lambda^2-\mu^2} \frac{d}{d\mu} \Big|_{\lambda R}$$

$$D_2 = \frac{1}{R} - \frac{\mu(1-\lambda^2)}{\lambda^2-\mu^2} \frac{d}{d\lambda} \Big|_{\mu R} + \frac{\lambda(\mu^2-1)}{\lambda^2-\mu^2} \frac{d}{d\mu} \Big|_{\lambda R}$$

$$L_1 = \cos\phi \frac{(\lambda^2-1)^{1/2}(1-\mu^2)^{1/2}}{\lambda^2-\mu^2} \left( \mu \frac{d}{d\lambda} - \lambda \frac{d}{d\mu} \right) - \sin\phi \frac{\lambda\mu}{(\lambda^2-1)^{1/2}(1-\mu^2)^{1/2}} \frac{d}{d\phi}$$

$$L_2 = \cos\phi \frac{(\lambda^2-1)^{1/2}(1-\mu^2)^{1/2}}{\lambda^2-\mu^2} \left( \lambda \frac{d}{d\lambda} - \mu \frac{d}{d\mu} \right) - \sin\phi (1-\mu^2)^{1/2}(\lambda^2-1)^{1/2} \frac{d}{d\phi}$$

**APENDICE III: Cálculo del acoplamiento radial en el origen.**

Considerando las funciones de onda definidas en el APENDICE II, el acoplamiento radial también puede estimarse a partir de la siguiente propiedad:

$$\begin{aligned}
 \langle \varphi_1 | d/dR H | \varphi_2 \rangle &= \langle \varphi_1 | d/dR (H | \varphi_2 \rangle) - \langle \varphi_1 | \frac{dH}{dR} | \varphi_2 \rangle = \\
 &= E_2 \langle \varphi_1 | d/dR | \varphi_2 \rangle - E_1 \langle \varphi_1 | d/dR | \varphi_2 \rangle \\
 &= \Delta E \langle \varphi_1 | d/dR | \varphi_2 \rangle \quad \text{(III.1)}
 \end{aligned}$$

Ya que:

$$\langle \varphi_1 | d/dR | \varphi_2 \rangle = \frac{1}{\Delta E} \langle \varphi_1 | d/dR H | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_1 | d/dR V | \varphi_2 \rangle \quad \text{(III.2)}$$

donde el potencial  $V$  es:

$$V = \frac{1}{r_1} - \frac{q}{r_2} = \frac{1}{r+aR} - \frac{q}{r-(1-a)R}$$

para  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $a$  y  $R$  como se indican en la FIG 25 y  $q$  la carga del proyectil, suponiendo un blanco de  $H$ .

Derivando obtenemos:

$$\frac{dV}{dR} = \frac{2a^2R+2a\cos\theta}{2(r^2+aR^2+2aRr\cos\theta)} - \frac{q(2(1-a)R-2r(1-a)\cos\theta)}{2(r^2(1-a^2)-2r(1-a)R\cos\theta)} \quad \text{(III.3)}$$

donde el ángulo  $\theta$  aparece en la FIG 25.

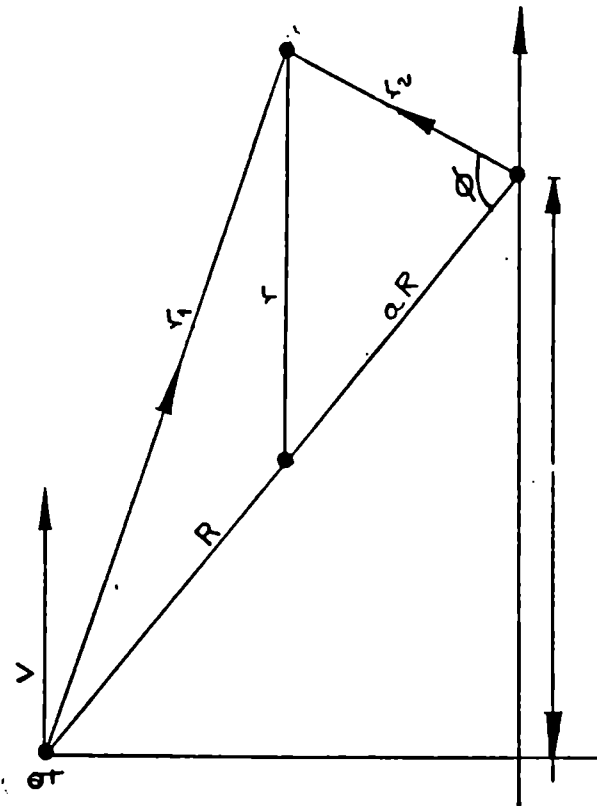
Si  $R$  es pequeño podemos despreciar en el denominador todos los términos frente a  $r^2$ . Entonces la expresión queda reducida a:

$$\frac{dV}{dR} = \frac{R}{r^3} (a^2 - q(1-a)^2) + \frac{\cos\theta}{r^2} (a - (1-a)q) \quad (\text{III.4})$$

y para el caso  $a=0$ , tendremos

$$\frac{dV}{dR} = \frac{qR}{r^3} - \frac{q\cos\theta}{r^2} \quad (\text{III.5})$$

Esto permitirá hallar los acoplamientos radiales para pequeños valores de  $R$ . Para encontrar el valor de los acoplamientos mencionados en el párrafo 3.3 se tomaron las funciones de onda dadas por Schiff /109/.



IGURA 25: Sistema de coordenadas OEDM.

#### APENDICE IV: Aproximación de Landau-Zener.

Se trata de una aproximación semiclásica aplicable a cálculos realizados con bases moleculares. Considera transiciones entre estados, solamente en zonas de determinada separación internuclear  $R$ . Este método fue desarrollado por Landau y Zener (/110/, /111/).

Esta aproximación es de menor exactitud que el cálculo por Canales Acoplados, puesto que desprecia los acoplamientos rotacionales y solo toma en cuenta, en un tratamiento diferente, los acoplamientos radiales en los seudocruces. Estos últimos se producen cuando dos energías electrónicas adiabáticas (que son soluciones exactas del Hamiltoniano electrónico) se aproximan entre sí, sin cruzarse, para cierta distancia internuclear  $R_c$  (FIG 26).

Es sabido que los seudocruces poseen propiedades físicas singulares. En  $R_c$  las energías adiabáticas cambian bruscamente de forma, pareciendo continuar una sobre la otra, lo que se representa en la FIG 26 por una línea punteada. Por otro lado las propiedades de la función de onda parecen intercambiarse en los pseudocruces (/112/), de manera que podemos pensar que tenemos estados llamados diabáticos, que si bien no son soluciones del Hamiltoniano electrónico, representan una variación suave de las propiedades. Las energías de esos estados diabáticos se



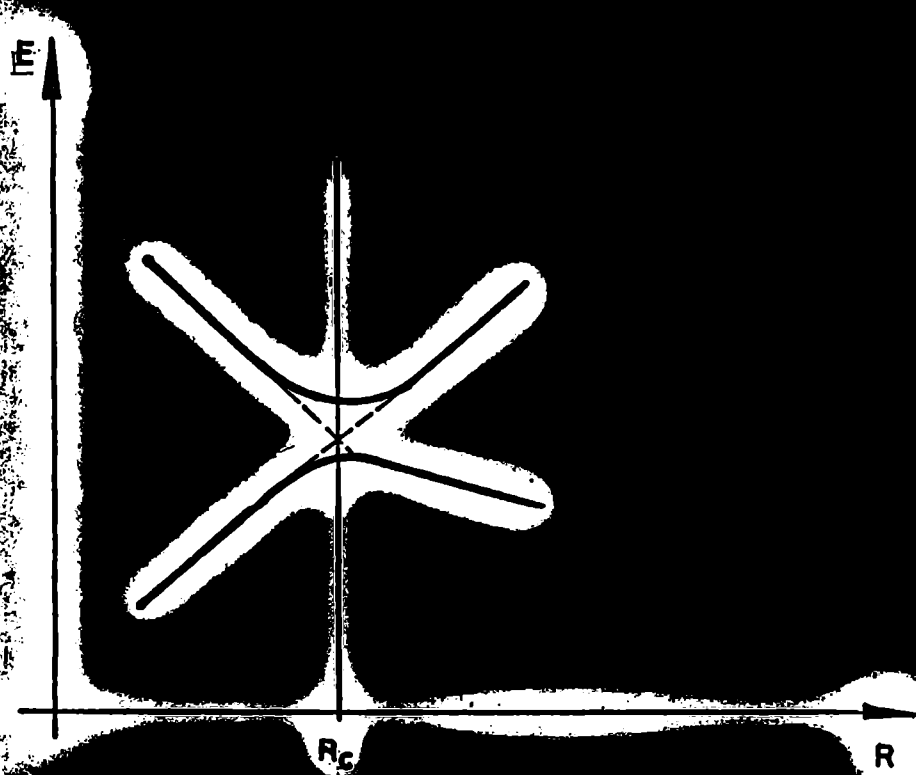


FIGURA 26: Seudocruce a la distancia  $R_c$ :  
 — Energías adiabáticas. - - - Energías diabáticas.

cruzan como se indica en la FIG 26.

Estos estados diabáticos  $\varphi_1^d(\bar{r}, t)$  y  $\varphi_2^d(\bar{r}, t)$ , dependen paramétricamente de  $t$  a través de la posición clásica de los núcleos  $R(t)$  y están normalizados.

Se analizará en primer lugar la relación entre los estados diabáticos y adiabáticos suponiendo que una buena aproximación para estos últimos es la siguiente combinación lineal de los estados diabáticos:

$$\chi_1 = c_{11} \varphi_1^d + c_{21} \varphi_2^d$$

Las  $\chi_1$  deben cumplir:

$$\langle \varphi_1^d | \text{HeI} - E_1 | \chi_1 \rangle = 0 = c_{11} (H_{11} - E_1) + c_{21} (H_{12} - E_1 S_{12}) \quad (\text{IV.1a})$$

$$\langle \varphi_2^d | \text{HeI} - E_1 | \chi_1 \rangle = 0 = c_{21} (H_{21} - E_1 S_{21}) + c_{11} (H_{22} - E_1) \quad (\text{IV.1b})$$

donde:

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | \text{HeI} | \varphi_j \rangle \quad S_{12} = S_{21}^* = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

Imponiendo que el sistema (IV.1) posea determinante no nulo

$$(H_{11} - E_1)(H_{22} - E_1) - (H_{21} - E_1 S_{21})(H_{12} - E_1 S_{12}) = 0 \quad (\text{IV.2})$$

se pueden obtener las energías  $E_1$  y  $E_2$  que, reemplazadas en (AIV.1), permiten calcular los coeficientes  $C_1$ , y en consecuencia  $\chi_1$  y  $\chi_2$ . Estas son aproximaciones de las autofunciones adiabáticas  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$ . Lo mismo puede decirse de las energías. En general  $H_{11}$  y  $H_{22}$  tendrán un cruce en  $R_c$  mientras que  $E_1$  y  $E_2$  lo evitarán. Si se tiene que  $S_{12}=0$  en  $R=R_c$ , la ecuación (AIV.2) resultará:

$$E_1 - 2 H_{11}E_1 + H_{12}^2 = 0. \quad (\text{IV.3})$$

lo que da por resultado:

$$E_1 = H_{11} + |H_{12}| \quad (\text{IV.4})$$

Esta es una relación entre las energías adiabáticas aproximadas en  $R_c$  y los elementos de matriz diabáticos.

Para tratar el sistema colisionante aproximamos la función de onda total por una combinación lineal de estados diabáticos:

$$\Psi(\bar{r}, t) = a_1(t) \varphi_1^d(\bar{r}, t) + a_2(t) \varphi_2^d(\bar{r}, t) \quad (\text{IV.5})$$

Introduciendo (IV.5) en la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo, se obtiene:

$$i\dot{a}_1 + i\dot{a}_2 S_{12} = a_1 H_{11} + a_2 (H_{12} - i \langle \varphi_1^d | \varphi_2^d \rangle)$$

$$i\dot{a}_2 + i\dot{a}_1 S_{21} = a_2 H_{22} + a_1 (H_{21} - i \langle \varphi_2^d | \varphi_1^d \rangle)$$

Haciendo un cambio de variables:

$$a_1(t) = b_1(t) \exp \left( -i \int H_{11} dt \right)$$

resulta

$$i\dot{b}_1 + i S_{12} b_2 \exp \left( i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt \right) = b_2 \exp \left( i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt \right) \times \\ H_{22} S_{12} + H_{12} - i \langle \varphi_1^d | \varphi_2^d \rangle \quad (\text{IV.6a})$$

$$i\dot{b}_2 + i S_{12} b_1 \exp \left( i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt \right) = b_1 \exp \left( i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt \right) \times \\ H_{11} S_{12} + H_{12} - i \langle \varphi_2^d | \varphi_1^d \rangle \quad (\text{IV.6b})$$

La aproximación de Landau-Zener consiste en suponer que, si el cruce en  $R_c$  está a gran distancia, como  $\varphi_1^d$  y  $\varphi_2^d$  tienen las características de unirse asintóticamente a los núcleos 1 y 2 respectivamente, entonces  $S_{12} \approx 0$ . Por consiguiente las ecuaciones (IV.6) quedan:

$$i\dot{b}_1 = b_2 H_{12} \exp \left( i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt \right) \quad (\text{IV.7a})$$

$$i\dot{b}_2 = b_1 H_{12} \exp \left( i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt \right) \quad (\text{IV.7b})$$

También se hacen las suposiciones adicionales:

$H_{12} = H_{21} = \text{cte}$  y  $H_{11} - H_{22} = D (R - R_c)$  en la zona de cruce. Sólo en esa zona se produce la transferencia de probabilidad entre 1 y 2 dado que lejos de  $R_c$  la exponencial contribuye con términos que oscilan fuertemente y que hacen inefectivo el acoplamiento.

Con estas aproximaciones y el origen de los tiempos tomado de forma que  $R(t=0)=R_c$  las ecuaciones (IV.7) resultan:

$$i \, db_1/dR = H_{12} b_2 \exp (iD R^2/2v_R) \quad (\text{IV.8a})$$

$$i \, db_2/dR = H_{12} b_1 \exp-(iD R^2/2v_R) \quad (\text{IV.8b})$$

donde  $R_d = R-R_c$  y  $v_R=dR = \text{cte}$  en la zona de cruce. Podemos reescribir las ecuaciones (IV.8) de la siguiente manera:

$$\frac{d^2 b_1}{dR^2} - \frac{iDR_d}{v_R} \frac{db_1}{dR_d} - \left[ \frac{H_{12}}{v_R} \right]^2 b_1 = 0$$

Esta ecuación puede transformarse en la ecuación de Weber /7/. Si inicialmente el estado era  $\varphi_1$ , al pasar por primera vez por la zona de cruce  $R_c$ , la probabilidad de tener el estado en 1 se obtiene de la forma asintótica de las funciones de Weber:

$$p = \exp (2 \pi H_{12}/2Dv_R)$$

Al volver a pasar por  $R_c$  se tendrá como nueva condición inicial una probabilidad  $p$  de estar en 1 y  $(1 - p)$  de estar en 2, por lo tanto al considerar la nueva transición se obtiene  $2p(1 - p)$  como probabilidad final del estado 2.

La sección eficaz total, puede expresarse como la superficie efectiva de la colisión:

$$\sigma_{LZ} = 2\pi \int_0^{\rho^*} 2p(1 - p) \rho \, d\rho$$

El límite de integración  $\rho^*$  corresponde al parámetro de impacto máximo para el cual el mínimo acercamiento nuclear es  $R_c$ . Tanto  $\rho^*$  como  $v_n$  pueden obtenerse mediante las fórmulas clásicas

$$\rho^* = (1 - U/E_r)^{1/2}$$

$$v_n = v (1 - U/E_r - (\rho/R_c)^2)^{1/2}$$

donde  $U$  es el potencial diabático en  $R_c$  y  $E_r = 0.5\mu v^2$  la energía relativa de la colisión.

## BIBLIOGRAFIA

- /1/.- Macias A and Riera A; Physics Report 90, 301 (1982).
- /2/.- Piacentini R D and Salin A; J. Phys. B 13, 1966 (1974).
- /3/.- Chidichimo-Frank M C and Piacentini R D; J. Phys. B 7, 548 (1974).
- /4/.- Olson R E and Salop A; Phys Rev A 16, 531 (1977).
- /5/.- Bransden B H, Newby C W and Noble C J; J. Phys. B 13, 4245 (1980).
- /6/.- Bransden B H and Noble C J; J. Phys. B 14, 1849 (1981).
- /7/.- Bransden B H; Atomic Collision Theory 2nd ed. (Reading, Ma: Benjamin-Cummings).
- /8/.- Bransden B H , Noble C J and Chandler J; J. Phys. B 16, 4191 (1983).
- /9/.- van Hemert M C, van Dishoeck E F, van der Hart J A and Koike F; Phys. Rev. A 31, 2227 (1985).
- /10/.- Shah M B and Gilbody H B; J Phys. B 7, 630 (1975).
- /11/.- Shah M B and Gilbody H B; J Phys. B 7, 637 (1974).
- /12/.- Bayfield J E and Khayrallah G A; Phys. Rev A 12, 869 (1975).
- /13/.- Shah M B and Gibody H B; J Phys B 11, 121 (1978)
- /14/.- Nutt W L, McCullough R W, Brody K, Shah M B and Gilbody H B; J Phys B 11, 1457 (1978).

- /15/.- Wilkie F G, Mc Collough R W, Gilbody H B; J Phys. B  
19, 1564 (1986).
- /16/.- Dalgarno A; Adv. At. Mol. Phys. 15, 37 (1979).
- /17/.- Seaton M J; Proc. Phys. Soc. 6A, LXVIII, 31 (1954).
- /18/.- Seaton M J; Proc. Phys. Soc. I, LXXVII, 174 (1960).
- /19/.- Osterbrock D E; Ann. Rev. Astrn. Astrphys. 2, 95  
(1964).
- /20/.- Gilbody H B; Adv. At. Mol. Phys. 15, 293 (1979).
- /21/.- Salop A; Phys. Rev. A 13, 1321 (1976).
- /22/.- Olson R E and Salop A; Phys. Rev. A 16, 531 (1977).
- /23/.- Bethe A; Handbuch d. Phys. 24, Part I, 452 (1933).
- /24/.- Struve O, Wurm K; Ap. J. 88, 84 (1938).
- /25/.- Struve O, Wurm K and Henyey S; Proc. Nat. Acad. 25,  
67 (1939).
- /26/.- Struve O; Proc. Nat. Acad. 25, 36 (1939).
- /27/.- Goepert M; Naturwiss 17, 932 (1929).
- /28/.- Breit G and teller E; Astrphys. J. 91, 215 (1940).
- /29/.- Goepert M; Ann. d. Phys. 9, 273 (1931).
- /30/.- Claeys W, Cornet A, Lorent V and Fussen D; J. Phys.  
B 18, 3667 (1985).
- /31/.- Piacentini R D and Casaubón J I, J Phys B 17, 1623  
(1984).
- /32/.- Chan F T and Eichler J; J phys B 12, L305 (1979).
- /33/.- Chibisov M I; Opt. Spek. 27, 9 (1969).
- /34/.- Demkov Y N, Ostrvskii V N and Solov'ev E A; Zh.  
Eksp. Teor. Fiz. 66, 125 (1974).



- /35/.- Reinhold C O and Miraglia J E; J. Phys. B 20,  
541 (1987).
- /36/.- Ghosh M, Datta S and Mukherjee S C; Phys. Rev. A  
30, 1307 (1984).
- /37/.- Andra N; Comunicación privada (1987).
- /38/.- Ferro Fontán C; Comunicación privada (1987).
- /39/.- Crothers S F and Todd N R; J. Phys. B 14, 2251  
(1981).
- /40/.- Burgdorfer J; Phys. Rev. A 24, 1956 (1981).
- /41/.- Cheshire I M; J Phys. B 1, 428 (1968).
- /42/.- Harel C and Jouin H; en prensa.
- /43/.- Eichler J K; Phys. Rev. A 23, 498 (1981).
- /44/.- Harel C and Salin A; Xi Int. Conf. on the Phys. of  
Elec. and At. Coll. Brighton (1987).
- /45/.- Main J, Wiebusch G, Holle A and Welge K H; Phys.  
Rev. Lett. 57, 2790 (1986).
- /46/.- Sumetskii M Yu; Sov. Phys. JETP 56, 959 (1982).
- /47/.- Burgdorfer J and Botcher C; Phys. Rev. Lett. 61,  
2917 (1988).
- /48/.- Wintgen D and Friedrich H; J. Phys. B 19, L104  
(1986).
- /49/.- Delande d and Gay J; Phys. Rev. Lett. 57, 2006  
(1986).
- /50/.- Wintgen D and Friedrich H; Phys. Rev. Lett. 57, 571  
(1986).
- /51/.- Wintgen D and Friedrich H; Phys. Rev. A 35, 1464

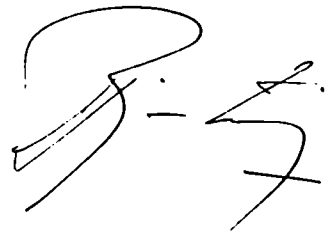
- (1987).
- /52/.- Du M L and Delos J; Phys. Rev. Lett. 58, 1731  
(1987).
- /53/.- Wintgen D; Phys. Rev. Lett. 58, 1589 (1987).
- /54/.- Wintgen D; J. Phys. B 20, L511 (1987).
- /55/.- Holle A, Wiebusch G, Main J, Hager B, Rottke H and  
Welge H; Phys. Rev. Lett. 56, 2594 (1986).
- /56/.- Wunner G, Wolk u, Zech I, Zeller G, Ertl T, Geyer F,  
Schweitzer W and Ruder H; Phys. Rev. Lett. 57, 3261  
(1986).
- /57/.- Mac Carroll R and Salin A; J. Phys. b 1, 163  
(1968).
- /58/.- Chen J C I and Watson K M; Phys. Rev. 174, 152  
(1968).
- /59/.- Willets L and Wallace S J; Phys. Rev. A 169, 84  
(1968).
- /60/.- Glauber R J; Lect. in Theoretical Physics VI Brittin  
ed. (1968).
- /61/. -Moliere G; Naturforsch 29, 133 (1947).
- /62/.- Bates D R and McCarroll R; Proc. Roy. Soc. a245,  
175 (1958).
- /63/.- Errea L F; Tesis Doctoral. Universidad Autonoma  
de Madrid (1981).
- /64/.- Riera A, Salin A; J Phys. B 9, 2877 (1976).
- /65/.- Piacentini R D; Int. J. of Q. Chem. XXIII (1983).
- /66/.- Schneiderman S B and Russek A; Phys. Rev 181, 311

(1969).

- /67/.- Schmid G B& J Phys. B 12, 3909 (1979).
- /68/.- Ponce V H; J Phys. B 14, 2823 (1981).
- /69/.- Taulbjerg K, Vaaben J and Fastrup B; Phys. Rev. A 12, 2325 (1975).
- /70/.- Hatton G J, Chen J C Y and Ishihara T Phys. Rev. A 12, 1281 (1975).
- /71/.- Delos J R, and Thorson W R; J. Chem. Phys. 70, 1774 (1979).
- /72/.- Bates D R and Sprengel D; J. Phys. B 4, 147 (1971).
- /73/.- Vaaben J and Taulbjerg K; Proc XI ICPEAC (1979)
- /74/.- Levi I I and Thorson W R; Phys. Rev 181, 252 (1969).
- /75/.- Lebeda C F, Thorson W R and Levy I I; Phys. Rev A 4, 900 (1971).
- /76/.- Sethuraman V, Thorson W R and Lebeda C F; Phys. Rev. A 18, 1816 (1973).
- /77/.- Rankin J and Thorson W R; Phys. rev. A 18, 1990 (1978).
- /78/.- Crothers D S F and Hughes J G; Proc. Roy. Soc. 292, 539 (1979).
- /79/.- Crothers D S F and Hughes J G; Proc. Roy. Soc. 359, 345 (1978).
- /80/.- Burns W D and Crothers D S F; J Phys. B 14, 2479 (1976).
- /81/.- Riley M E and Green T A; Phys. Rev. A 4, 619 (1971).
- /82/.- Ponce V H; J. Phys. B 12, 3731 (1979).

- /83/.- Errea L F, Mendez L and Riera A; J. Phys 15, 101  
(1982)
- /84/.- Salin A; Comp. Phys. Com. 14, 121 (1977).
- /85/.- Gaussorges C, Piacentini R D and Salin A; Comp.  
Phys. Com. 10, 223 (1975).
- /86/.- Salin A. Comunicación privada (1987).
- /87/.- Fock V A; Z Physik 98, 145 (1932).
- /88/.- Demkov Y N, Monozon B S and Ostrovskii V N; JETP 30,  
775 (1979).
- /89/.- Bargmann V; Z. Physik 99, 576 (1935).
- /90/.- Vestnik L G U; Bulletin Leningrad State Univ. 10,  
5 (1957).
- /91/.- Pauli W; Z. Physik; 36, 336 (1926).
- /92/.- Hughes J W B; Proc. Phys. Soc. 91, 810 (1967).
- /93/.- Abramowitz M Stegun I A; I E U U Dep. of Commerce  
(1972).
- /94/.- Fano U and Fano L; Physic of Atoms and Molecules  
(Chicago Press) (1972).
- /95/.- Belkic Dz; J. Phys B 14, 1907 (1981).
- /96/.- Power J D; Phil. Trans. Roy. Soc. 274, 54 (1973).
- /97/.- Gershtein SS and Krivchenkov V I; Zh. eksp. teor.  
Fiz. 40, 1491 (1961).
- /98/.- Eichler J K M; Phys. Rev. A 23, 498 (1981).
- /99/.- Bayfield J E; Phys. Rept 51, 316 (1979).
- /100/.- Garstang R H; Rep. Progr. Phys. 40, 105 (1977).
- /101/.- Schuster H G; Deterministic Chaos. Physik Verlag.

- (1984).
- /102/.- Haken H; Synergetics. Springer-Verlag. (1978).
- /103/.- Wolf A, Swift J B, Swinney H L, and Vastano J A;  
Physica **16d**, 285 (1985).
- /104/.- Parker T S and Chua L O; Proc of IEEE **75**, 982  
(1987).
- /105/.- Nicolis G; Rep. Prog. Phys. **49**, 873 (1986).
- /106/.- Wintgen D; The Am. Phys. Soc. **58**, 1589 (1987).
- /107/.- Hunter G and Pritchard H O; J. Chem. **46**, 2146  
(1967).
- /108/.- Schiff L I; Quantum Mechanics; Mc Graw Hill NY  
(1968).
- /109/.- Landau L; Phys. Z. Sowjetunion **2**, 46 (1932).
- /110/.- Zener C; Proc. R. Soc. **A137**, 696 (1932).
- /111/.- Macias A and Riera A J. Phys. B **11**, 2498 (1978).

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. J. ...' with a horizontal line underneath.A handwritten signature in black ink, appearing to read 'P. S.' with a horizontal line underneath.