

## Tesis de Posgrado

# Tratamiento molecular de las colisiones ion - átomo

Casaubon, Juan Ignacio

1984

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:**

Casaubon, Juan Ignacio. (1984). Tratamiento molecular de las colisiones ion - átomo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1838\\_Casaubon.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1838_Casaubon.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Casaubon, Juan Ignacio. "Tratamiento molecular de las colisiones ion - átomo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1984.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1838\\_Casaubon.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1838_Casaubon.pdf)

TESIS

presentada a la

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

por

Juan Ignacio Casaubon

Director

Doctor Rubén Darío Piacentini

---

"TRATAMIENTO MOLECULAR DE LAS COLISIONES ION-ATOMO"

---

1984

1838  
Ej. 2

Agradezco

al Dr. Rubén Piacentini por su dirección certera y su constante ayuda,

a los doctores Roberto Rivarola, Jorge Miraglia, Victor Hugo Ponce, Roberto Gariboti, Antoine Salin, Ronald Mc Carroll, Carlos Falcón, Liliana Opradolce y David Micha por los trabajos realizados en conjunto,

a los licenciados Luis Lara y José María Maída - gan como compañeros de estudio y trabajo en el viaje hacia el doctorado,

a Hugo Navone y Lina Cerrato por sus colaboraciones en los aspectos computacionales,

al personal de las siguientes instituciones: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UNBA), Facultad de Ciencias Básicas (UNR), Instituto de Astronomía y Física del Espacio (CONICET), Instituto de Física Rosario (CONICET) y Centro Atómico Balseiro (CNEA).

I.	Introducción. . . . .	1
II.	Teoría. . . . .	
	A. Validez de la aproximación semiclásica . . . . .	5
	B. Validez de la aproximación molecular . . . . .	11
	C. Método semiclásico y molecular	
	C.1. Molécula diatómica con un electrón. . . . .	14
	C.2. Sistema de ecuaciones acopladas para las amplitudes de transición. . . . .	22
	C.3. Diferencias entre trayectorias rectilíneas y coulombianas en el cálculo de las amplitudes. El problema isotópico . . . . .	30
	C.4. El problema del origen. . . . .	32
	C.4.1. Términos inerciales. . . . .	32
	C.4.2. Problema de las condiciones iniciales y finales. La transferencia de momento eléctrico. . . . .	35
	i. Condición inicial . . . . .	36
	ii. Condición final . . . . .	39
	iii. Cálculo de las proyecciones . . . . .	41
	C.4.3. Acoplamientos espúreos al infinito . . . . .	44
	C.4.4. Variación de los resultados con el origen. Interpretación . . . . .	50
	i. Variación por carencia de fuerzas inerciales. . . . .	50
	ii. Variación por defecto en la descripción de las condiciones iniciales . . . . .	51
	iii. Variación por diferencias en los acoplamientos . . . . .	53
	iv. Inclusión de los factores de traslación. . . . .	56
	v. Elección de la prescripción PS y estudio de la convergencia. . . . .	58
	D. Aproximación de Landau-Zener . . . . .	63
	E. Secciones eficaces diferenciales y totales . . . . .	70
	E.1. Expresión semiclásica de la sección eficaz diferencial . . . . .	70
	E.2. Expresión eikonal de la sección eficaz diferencial . . . . .	71
	E.3. Sección eficaz total. . . . .	72
III.	Aplicación a Sistemas:	
	A. Sistemas de un electrón y dos núcleos. . . . .	74
	B. Aplicación al sistema $\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$ . . . . .	81
	C. Aplicación a sistemas de dos o más electrones. . . . .	96
	D. Método de Landau-Zener aplicado al sistema $\text{Li}^{3+} + \text{H}(2s)$ . . . . .	101
	Conclusiones . . . . .	108
	Referencias . . . . .	110

## I. INTRODUCCION

Las colisiones que involucran dos núcleos y electrones inicialmente ligados a uno o ambos centros de fuerzas y en las que se estudian las eventuales transiciones electrónicas se denominan atómicas.

El estudio teórico de estas colisiones comienza casi simultáneamente con el nacimiento de la Mecánica Cuántica /1/. Con anterioridad se realizaron interesantes investigaciones fundamentadas en la Mecánica Clásica que daban información sobre ciertos fenómenos como Cinética de los Gases /2/, dispersión por centros coulombianos /3/, etc.

El gran desarrollo experimental de este tipo de colisiones realizado en las últimas décadas se ha logrado con el uso de aceleradores de iones y espectrómetros de masas cada vez más elaborados, que permiten seleccionar la velocidad y el tipo de proyectil iónico. A su vez las técnicas de alto vacío permiten asegurar la colisión binaria del proyectil contra el blanco. Es decir, cada proyectil interactúa con una sola partícula del blanco. Detectores de alta sensibilidad y resolución en ángulo permiten medir secciones eficaces totales y diferenciales. Las primeras son evaluaciones de la eficacia de un determinado proceso físico ocurrido en la colisión, expresadas en unidades de superficie. Imaginariamente puede suponerse que el blanco se comporta como una superficie efectiva cuya magnitud es la sección eficaz total. La sección eficaz diferencial es el integrando de la sección eficaz total correspondiente a un ángulo de desviación del proyectil respecto a la dirección de incidencia. Por lo tanto mide también en unidades de área la probabilidad de que el

proceso estudiado ocurra a un ángulo determinado.

La teoría ha acompañado y en varias oportunidades se ha adelantado a la éxperiencia, determinando estas secciones eficaces e interpretando los mecanismos por los cuales se producen las transiciones electrónicas observadas.

Cuando las velocidades involucradas en el proceso son pequeñas respecto de la velocidad de la luz, la Mecánica Cuántica no-relativista es suficiente para estudiar la colisión. En caso contrario, las velocidades de colisión determinarán si las fuerzas en juego son puramente electrostáticas o si es necesario también tener en cuenta las de origen nuclear. Como en este trabajo estas velocidades son pequeñas respecto a la velocidad de la luz y el acercamiento entre núcleos es siempre mayor que el alcance del potencial nuclear, se utilizará la teoría no-relativista, basada en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

La colisión más simple es la que realizan dos partículas cargadas eléctricamente, estando la dinámica correspondiente resuelta en forma analítica y exacta tanto en Mecánica Clásica como en la Cuántica. Por ejemplo, la colisión entre dos núcleos positivos da como resultado la sección eficaz diferencial de Rutherford utilizando cualquiera de las dos mecánicas. Sin embargo cuando existen tres partículas, en ambos formalismos, el problema se complica enormemente, no existiendo al presente una solución analítica. Es por ello que para resolverlo debe acudir al cálculo numérico o bien a aproximaciones. El cálculo numérico directo es sumamente laborioso y poco interpretativo de los procesos físicos en cuestión.

En este trabajo se recurre a métodos aproximados para re-

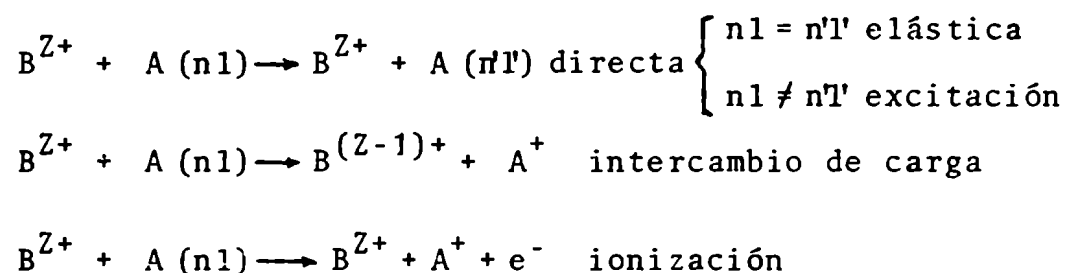
resolver el problema cuántico de la interacción entre tres partículas (dos núcleos y un electrón). El tratamiento, si bien requiere de técnicas computacionales, permite comprender los procesos físicos involucrados y puede ser generalizado a un sistema de mayor número de partículas.

Teniendo en cuenta la diferencia de masas entre los núcleos y el electrón, para cierto rango de velocidades puede considerarse una trayectoria clásica para los núcleos, suponiendo que se mueven independientemente de la acción del electrón sobre ellos. Por su lado, el electrón se moverá en un campo eléctrico variable producido por el movimiento clásico de los centros de fuerza y será descrito cuánticamente. Por consiguiente, se llama a esta una descripción semiclásica.

A su vez el movimiento cuántico electrónico se lo tratará en aproximación molecular. Esto consiste en desarrollar la función de onda electrónica en autoestados de la molécula diatómica constituida por dos núcleos y un electrón.

Estas dos aproximaciones, semiclásica y molecular, son adecuadas, como se verá en II.A y II.B, en el rango de energías de colisión alrededor de 1 keV/amu.

Los posibles procesos de colisión entre un ión  $B^{Z+}$ , de carga nuclear  $Z$  y un átomo  $A$  son:



Se estudiará en particular el intercambio de carga electrónica que tiene importante significación, tanto desde el punto

de vista teórico y experimental como en sus aplicaciones en áreas como Astrofísica, Fusión Nuclear, Laser, Aceleradores de partículas, etc. Este efecto fue observado primeramente por Henderson /4/.

En los cálculos siguientes se aplicarán unidades atómicas ( $m_e = \hbar = e = 1$ ), salvo en los casos donde se lo indique expresamente.

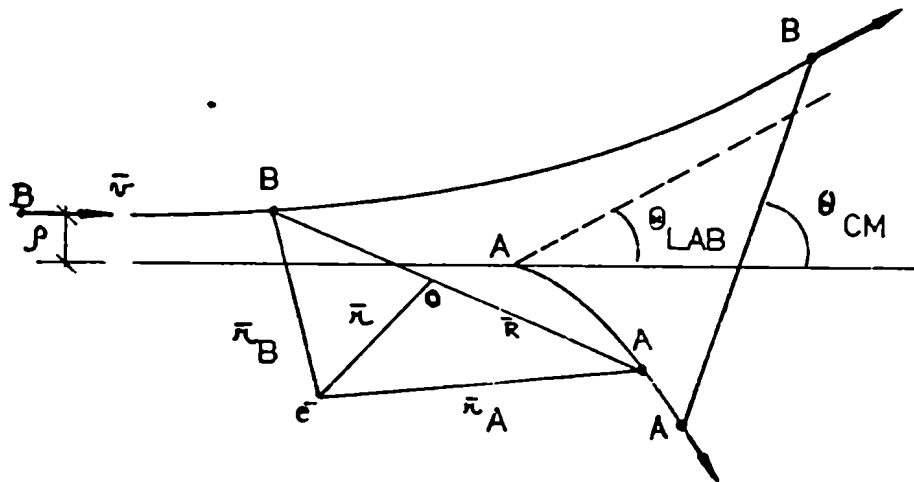


Figura 1: Esquema de la colisión mostrando varias posiciones de los núcleos A y B, de cargas  $Z_A$  y  $Z_B$  y masas  $m_A$  y  $m_B$ ,  $e^-$  es el electrón,  $\rho$  es el parámetro de impacto. Se indica con  $O$  el O rigen de coordenadas.  $\theta_{LAB}$  es el ángulo de dispersión de laboratorio y  $\theta_{CM}$  el correspondiente al centro de masas.



## II. TEORIA

### A. Validez de la aproximación semiclásica.

Teniendo en cuenta que las colisiones atómicas son procesos de la microfísica, deben tratarse mediante la Mecánica Cuántica, disciplina que describe los átomos y moléculas, sus interacciones mutuas y las interacciones con campos externos.

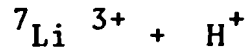
La dificultad de tratar clásicamente la colisión de un proyectil nuclear contra un blanco atómico, consiste en que la Mecánica Clásica no es capaz de describir el átomo del blanco inicial (átomo en estado fundamental), ni el resultado de la colisión formado por átomos en estados excitados, ni el proceso intermedio, al no poder establecer posición y velocidad definidas de las partículas involucradas.

Sin embargo, es posible hacer un estudio estadístico clásico promediando situaciones que resultan de condiciones iniciales distintas. Este es el método de Montecarlo. El átomo del blanco se lo toma inicialmente representado por una función de distribución clásica en el momento y la posición que describa la distribución de probabilidades cuántica en forma aproximada /5/. Sin embargo, la más general de las distribuciones clásicas no satisface todos los requerimientos de la Cuántica /6/. Los resultados del método de Montecarlo solo pueden aplicarse en un rango restringido de velocidades.

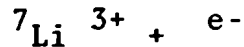
En el caso de considerar las tres partículas como clásicas se puede mostrar en forma sencilla, con un ejemplo, que la trayectoria nuclear se verá poco desviada por la presencia del electrón, resultando ser determinada esencialmente por la repulsión con el núcleo. Se considera independientemente la desvia-

ción del núcleo respecto a la colisión con un electrón o con un núcleo.

Se toman como ejemplo los casos



y



Los ángulos de desviación del proyectil en sistemas de centro de masas (CM) y de laboratorio (LAB) son, según la Mecánica Clásica /7/:

$$\Theta_{\text{CM}} = 2 \arctg \left[ \frac{z_A z_B}{v^2 \rho \mu} \right]; \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

$$\Theta_{\text{LAB}} = \arctg \left[ \frac{\sin \Theta_{\text{CM}}}{\cos \Theta_{\text{CM}} + \frac{m_B}{m_A}} \right]$$

donde  $z_i$  son las cargas nucleares,  $\mu$  la masa relativa,  $v$  la velocidad relativa;  $\rho$  el parámetro de impacto,  $m_i$  las masas. Tomando  $\rho = 1$  y  $v = 0,5$  y usando superíndices para designar el blanco:

$$\Theta_{\text{LAB}}^{\text{e}^-} = 0,0008^\circ$$

$$\Theta_{\text{LAB}}^{\text{p}^+} = 0,12^\circ$$

Este simple ejemplo induce a pensar en cuales son las condiciones para que el proyectil describa una trayectoria clásica /8/. De la misma forma que se utiliza la óptica geométrica para explicar el pasaje de la luz por un orificio (zona de interacción) de dimensiones muy superiores a la longitud de onda y en cambio la óptica física cuando las dimensiones son semejantes; análogamente podemos suponer trayectoria clásica pa

ra un proyectil masivo con una longitud de onda de de Broglie mucho menor que la zona de interacción. La zona de interacción es del orden de las dimensiones del átomo blanco, es decir, del orden de la unidad atómica de distancia. Por lo tanto, la condición para tener trayectorias clásicas bien definidas es

$$\frac{1}{m_B v} \ll 1$$

$$v \gg \frac{1}{1836 \eta} \quad (1)$$

$\eta$  es el n.º de nucleones del proyectil.

La segunda condición es que el ángulo de dispersión esté bien definido. Al haber una incerteza en el ancho del haz incidente efectivo de la colisión  $\Delta y$  (que será del orden de las dimensiones atómicas) y su momento conjugado, habrá una incerteza en el ángulo cero por causa del ensanchamiento propio del haz.

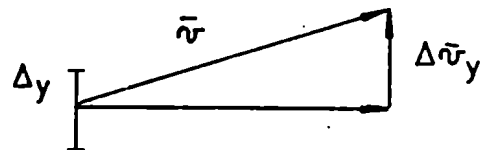


Figura 2: Incerteza  $\Delta v_y$  en la velocidad debida a la correspondiente  $\Delta y$  en la posición.

El ángulo de desviación deberá ser mucho más grande que la incerteza en el ángulo cero

$$\Theta_{LAB} \gg \frac{\Delta v_y}{v} \quad (2)$$

Usando las relaciones de incerteza de Heisenberg

$$\Theta_{LAB} \gg (m_B v \Delta y)^{-1}$$

Como  $\Delta y \gg \rho$ , la condición requerida se satisface si

$$\Theta_{\text{LAB}} \gg \frac{1}{m_B v \rho} \quad (3)$$

En el caso de colisión coulombiana tendremos para  $m_A \approx m_B$ ,  $Z_A \approx Z_B$  y  $\Theta_{\text{CM}} \ll 1$

$$\Theta_{\text{LAB}} \approx \frac{\Theta_{\text{CM}}}{2} \approx \frac{Z_A Z_B}{v^2 \rho \mu} \approx \frac{Z_A Z_B}{v^2 \rho \frac{m_B}{2}}$$

Entonces la condición (3) puede escribirse como

$$\frac{2 Z_A Z_B}{v} \gg 1 \quad (4)$$

Habiendo determinado las condiciones para poder suponer comportamiento clásico de los núcleos, se propone como aproximación semiclassical aquella en la cual los núcleos se mueven en trayectorias definidas y el electrón se lo representa cuánticamente. Es decir, el electrón podrá describirse con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, que contiene el potencial producido por los núcleos. Despreciando totalmente la acción del electrón, la trayectoria queda perfectamente fijada. Sin embargo se han hecho intentos de corregir la trayectoria teniendo en cuenta la acción del electrón. Se ha propuesto usar un potencial que afecte al proyectil:

$$V = \frac{Z_A Z_B}{R} + \int \frac{|\Psi(\vec{r}, \vec{R})|^2}{|\vec{r} - \vec{R}|} dV \quad (5)$$

Donde el primer término representa la interacción núcleo-núcleo y el segundo la interacción núcleo-electrón. El último está descrito por una función de onda  $\Psi$  dependiente de su posición  $\vec{r}$  y paramétricamente dependiente de la posición de los núcleos  $\vec{R}$ . El problema del potencial (5) consiste en que  $\Psi$  es la solución de la ecuación de Schrödinger del electrón, en la

9

cual la trayectoria debe ser conocida, produciéndose así un círculo vicioso. Por lo tanto sólo una solución autoconsistente es posible: elegir una trayectoria, evaluar  $\Psi(\bar{r}, \bar{R})$ , calcular una nueva trayectoria, ... Este método es sumamente tedioso.

Solo hay un caso donde la trayectoria puede obtenerse directamente a partir de (5) y es el caso donde  $\Psi(r, R)$  es conocida de antemano  $\forall R$ . Sería el caso en el cual el electrón permanece en un estado molecular definido de la molécula diatómica. Para ello es necesario elegir una velocidad pequeña de forma tal que sea imposible la transición a estados distintos del fundamental.

Sin embargo este caso es muy particular, ya que se trata de una colisión elástica a bajas velocidades. En la mayoría de los casos  $\Psi$  es una mezcla variable en el tiempo de distintos estados cuánticos.

Vista la dificultad de evaluar la acción del electrón sobre la trayectoria nuclear a causa del difícil problema de interacción entre una partícula supuesta clásica y otra supuesta cuántica, es mejor establecer los criterios respecto del tipo trayectoria de la siguiente forma:

"La trayectoria seguida por los núcleos es una dispersión coulombiana regida únicamente por el potencial internuclear, / siempre y cuando la variación de la energía del electrón sufrida durante la colisión  $\Delta E$  sea mucho menor que la energía de la colisión  $E_c$  (lo cual permite asegurar que el  $\Delta E$  posiblemente transferido a los núcleos no alterará esencialmente su trayectoria)".

Es decir

$$E_c \gg \Delta E \quad (6)$$

El valor de  $\Delta E$  se obtiene por diferencia entre las energías electrónicas de los estados cuánticos entre los cuáles se produce la transición colisional. Para iones livianos  $\Delta E$  es del orden de los electrón volts, por tanto la energía  $E_c$  deberá ser del orden de los cientos o miles de eV.

$$\text{Con } m_A \approx m_B, \quad Z_A \approx Z_B = Z$$

$$\Delta E \lesssim \frac{Z^2}{2}$$

entonces

$$\frac{1}{2} m_B v^2 \gg \frac{Z^2}{2}$$

$$v \gg \frac{Z}{42,8 \eta^{1/2}} \quad (7)$$

esta condición es más restrictiva que la (1), ya que en esta última se impone trayectoria clásica genérica, en cambio en (7) se la especifica como coulombiana.

Además para que la trayectoria coulombiana produzca una desviación superior a la incerteza del ángulo cero debe cumplirse la ecuación (4).

## B. Validez de la aproximación molecular.

La aproximación molecular consiste en desarrollar la función de onda electrónica en autofunciones de la molécula diatómica formada por los dos núcleos y el electrón. Las autofunciones se definen cuando los núcleos poseen posiciones fijas, es decir, distancia internuclear invariable. Como en la colisión esta distancia  $R$  cambia, la función de onda puede tomarse como combinación lineal de autofunciones moleculares  $X_j$ , donde los coeficientes dependen del tiempo:

$$\Psi(\bar{r}, t) = \sum_j a'_j(t) X_j(\bar{r}, R(t)) \quad (8)$$

La evolución de los coeficientes  $a'_j(t)$  será gobernada por la ecuación que resulta de reemplazar (8) en la ecuación de Schrödinger.

Si la base  $X_j$  elegida fuera completa se podría resolver la colisión para cualquier velocidad del proyectil. Sin embargo, a los efectos del cálculo numérico se debe elegir una base "truncada", compuesta usualmente por algunos estados del discreto de la molécula. Entonces esta aproximación será correcta cuando los estados no incluidos en la base sean de influencia despreciable en el caso de haber incluido la base completa. Es decir cuando sólo unos pocos estados moleculares discretos se pueblan considerablemente. Como en el límite adiabático ( $v \rightarrow 0$ ) con un estado molecular se describe bien la colisión, entonces es lógico pensar que a velocidades pequeñas sólo se necesita un pequeño número de estados moleculares. Efectivamente esto puede comprobarse cuantitativamente si se emplea el sistema de ecuaciones acopladas para la  $a'_j(t)$  (sección C). De todas formas se verá que la elección de una base finita trae como con-

secuencia problemas de precisión.

Para fijar el valor de la velocidad de colisión a fin de poder trabajar con una base molecular finita, lo que se puede expresar como: "asegurar las características moleculares de la colisión", es preciso que la velocidad de colisión sea menor que la velocidad de orbitación del electrón en torno a los núcleos. Es decir el electrón tiene tiempo de dar varias vueltas alrededor de los núcleos durante la colisión, como una pseudomolécula.

Cuando la velocidad de colisión es mayor que la orbitación se podría también elegir una base molecular pero se necesitarían una gran cantidad de estados e incluso, en algunos casos, los del continuo, lo que hace muy laborioso el cálculo. En estas condiciones se ha comprobado que una base "atómica" es más adecuada que una molecular. Físicamente eso significa que las características "atómicas" del sistema son predominantes.

Como resultado de lo analizado se puede dividir el rango de velocidades de colisión  $v$  respecto a la velocidad de orbitación del electrón  $v_{e^-}$  en tres zonas.

energías bajas	$v < v_{e^-}$
energías intermedias	$v \approx v_{e^-}$
energías altas	$v > v_{e^-}$

Las experiencias de transferencia de carga entre núcleos asimétricos generalmente muestran una sección eficaz total creciente en la zona de bajas energías; un máximo aproximadamente en la zona intermedia y un comportamiento decreciente a energías altas.

En cuanto a la velocidad de orbitación del electrón  $v_{e^-}$  se hace muy difícil su evaluación en el transcurso de la colisión, especialmente cuando el sistema transcita por varios es-



tados moleculares distintos. Entonces se la aproxima por la velocidad del electrón en el núcleo blanco antes de la colisión o la velocidad del electrón capturado en una órbita alrededor del proyectil después del choque. Según el modelo de Bohr:

$$v_{e^-} = \text{mín} \left( \frac{Z_A}{n_A}, \frac{Z_B}{n_B} \right)$$

Donde  $n_i$  representa el número cuántico principal. Por ejemplo en la colisión que se analizará extensamente en el capítulo III



la condición de bajas velocidades es

$$v < 1 \quad \text{para} \quad n = 3$$

Se debe aclarar que varios desarrollos de la aproximación semiclásica y molecular parten de la ecuación cuántica completa para el sistema de tres partículas /9/ y luego establecen la separación de Born-Oppenheimer /10/ restringiéndose a velocidades moderadas. Obtienen así una ecuación para el electrón en presencia de los núcleos y otra para el movimiento nuclear.

El presente tratamiento, en cambio, supone desde el principio trayectorias clásicas y comportamiento cuasimolecular del electrón. El análisis de validez de una aproximación semiclásica-molecular, es análoga el establecimiento de las condiciones necesarias para desacoplar el movimiento electrónico del nuclear y para reemplazar la ecuación nuclear por una ecuación clásica.

### C. Método semiclásico y molecular.

#### C.1. Molécula diatómica con un electrón.

La ecuación de Schrödinger que describe un electrón en presencia de dos núcleos puntuales fijos de cargas  $Z_A$  y  $Z_B$  es

$$H_{el} X = E X \quad (9)$$

donde

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_A}{r_A} - \frac{Z_B}{r_B}$$

y  $E$  es la energía total del sistema.

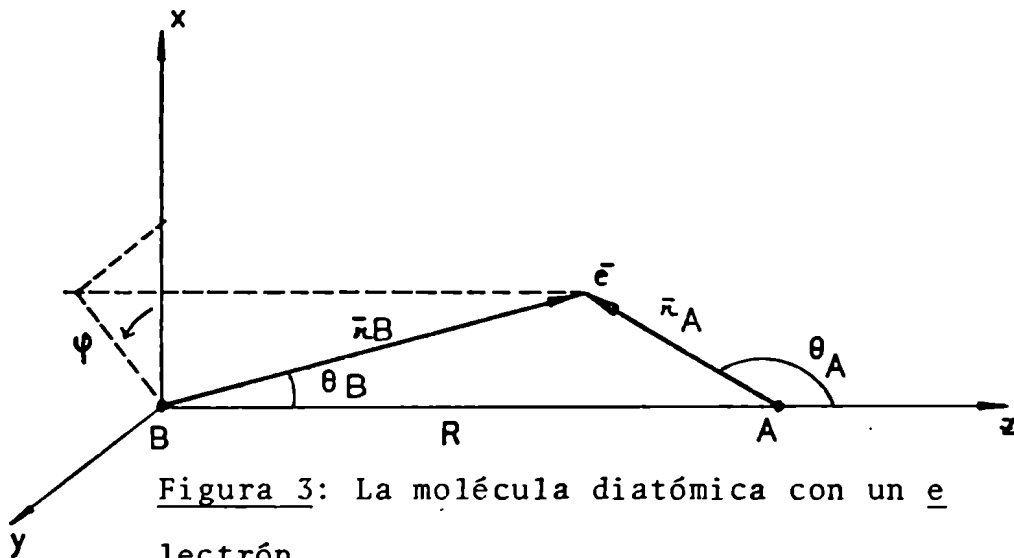


Figura 3: La molécula diatómica con un electrón.

La ecuación (9) fue separada en coordenadas elípticas con focales por Burrau /11/ de la misma forma que Pauli /12/ separó su análogo clásico. Las nuevas coordenadas son:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R} \quad \nu = \frac{r_A - r_B}{R} \quad \varphi = \arctan \left( \frac{y}{x} \right)$$

Se propone como solución

$$X = \Xi(\xi) \cdot \Upsilon(\nu) \cdot \Phi(\varphi) \quad (10)$$

donde  $\Phi(\varphi) = \exp(\pm im\varphi)$  y  $m$  = proyección del momento angular sobre  $Z$ . Reemplazando (10) en (9), con el adecuado cambio de variables, se obtienen dos ecuaciones con las variables separadas

$$\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{d\bar{\psi}}{d\xi} + \left( -\frac{m^2}{\xi^2 - 1} + R(Z_A + Z_B)\xi - p^2\xi^2 + K \right) = 0 \quad (11)$$

$$\frac{d}{d\nu} (1 - \nu^2) \frac{d\bar{\psi}}{d\nu} + \left( -\frac{m^2}{1 - \nu^2} + R(Z_A - Z_B)\nu + p^2\nu^2 - K \right) = 0$$

donde  $K$  es la constante de separación y  $p = \left(-\frac{1}{2} E(R)\right)^{1/2} R$ .

Cada autoestado de la molécula se corresponde con determinados estados atómicos para  $R = 0$  (átomo unido) y para  $R \rightarrow \infty$  (átomo separado). Entonces existe correlación entre los números cuánticos del átomo unido (de carga  $Z = Z_A + Z_B$ ), y los números cuánticos del átomo separado.

En el límite  $R \rightarrow \infty$ , si  $Z_A \neq Z_B$ , el electrón se unirá a sólo uno de los dos núcleos (A o B según el estado molecular). En el caso simétrico  $Z_A = Z_B$ , el electrón estará en un autoestado que tendrá igual probabilidad de unirse a uno u otro núcleo, puesto que las funciones de onda tendrán simetría par (g) o impar (u) por inversión de la coordenada electrónica respecto al punto medio del eje internuclear. Las reglas de correlación de estados moleculares con los estados atómicos para  $R = 0$  y para  $R \rightarrow \infty$  se establecen usando una importante propiedad de las soluciones de las ecuaciones (11). En efecto, esas soluciones conservan el n° de nodos al variar el parámetro  $R$ . Por lo tanto cada autofunción molecular tendrá un número de nodos definido, que será el mismo número de nodos de las autofunciones atómicas que le corresponden en el límite de átomo unido (AU) o separado (AS).

En el caso AU las autofunciones moleculares se transforman en las soluciones hidrogenoides en coordenadas esféricas,

puesto que las coordenadas elípticas confocales se transforman en las coordenadas esféricas usuales.

Por el contrario, en el caso AS, las coordenadas elípticas confocales se transforman en coordenadas parabólicas. Por lo tanto se deben correlacionar autoestados moleculares con funciones de onda hidrogenoides en coordenadas parabólicas. Estos últimos se identifican por los números cuánticos parabólicos  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ , con:

$$n_3 = m$$

$$n = n_1 + n_2 + |m| + 1$$

donde  $n$ ,  $m$  son números cuánticos esféricos de AS correspondientes a  $n_1, n_2, n_3$ . Queda claro entonces que los autoestados moleculares no tienen definido el momento angular  $l$  en el átomo separado, sino que cada estado molecular se corresponde con un estado parabólico, el cuál a su vez es combinación lineal de estados esféricos de distintos  $l$ , con  $n$  y  $m$  fijos. Así

$$\chi_j \xrightarrow{R \rightarrow \infty} |n_1, n_2, n_3\rangle = \sum_l C_l^{(j)} |n, l, m\rangle$$

Para encontrar la correlación átomo unido-átomo separado a través de la conservación del número de nodos se debe igualar el número de nodos de las funciones de onda (coor. esféricas) en AU con el número de nodos de las funciones de onda (coor. parabólicas) del AS /14/. El primero es función de los números cuánticos esféricos y el segundo de los parabólicos. En consecuencia se puede establecer la correlación que se muestra en la tabla I. Ejemplos de estas correlaciones para  $H_2^+$  y  $(LiH)^3^+$  se dan en tablas II y III. Los estados moleculares se denominan por su límite en  $R = 0$  con  $n_{au}, l_{au}, |m| = \lambda$  Donde  $l_{au} = s, p, d, f, \dots, \lambda = \sigma, \pi, \delta, \dots$ . Se define promoción de un estado molecular si posee  $n_{au} > n_{as}$ .

a)  $Z_A = Z_B$

$$n_{au} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} n + n_2 \quad \text{estado g} \\ n + n_2 + 1 \quad \text{estado u} \end{array} \right\} & m \text{ par} \\ \left. \begin{array}{l} n + n_2 + 1 \quad \text{estado g} \\ n + n_2 \quad \text{estado u} \end{array} \right\} & m \text{ impar} \end{cases}$$

$$l_{au} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} 2n_2 + |m| \quad \text{estado g} \\ 2n_2 + |m| + 1 \quad \text{estado u} \end{array} \right\} & m \text{ par} \\ \left. \begin{array}{l} 2n_2 + |m| + 1 \quad \text{estado g} \\ 2n_2 + |m| \quad \text{estado u} \end{array} \right\} & m \text{ impar} \end{cases}$$

b)  $Z_A < Z_B$  y  $e^- \in Z_A$  en  $R = \infty$ .

$$n_{au} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} n + 1 + \text{Ent} \left| n_2 + n \frac{Z_B - Z_A}{Z_A} \right| ; \frac{Z_B}{Z_A} n \notin \mathbb{Z} \\ n_2 + n \frac{Z_B}{Z_A} ; \frac{Z_B}{Z_A} n \in \mathbb{Z} \end{array} \right\} \end{cases}$$

$$l_{au} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} n_2 + |m| + 1 + \text{Ent} \left| n_2 + n \frac{Z_B - Z_A}{Z_A} \right| ; \frac{Z_B}{Z_A} n \notin \mathbb{Z} \\ 2n_2 + |m| + n \frac{Z_B - Z_A}{Z_A} ; \frac{Z_B}{Z_A} n \in \mathbb{Z} \end{array} \right\} \end{cases}$$

e)  $Z_A < Z_B$   $e^- \in Z_B$  en  $R = \infty$

$$n_{au} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} n' \quad ; n'_2 < n' \frac{Z_B - Z_A}{Z_B} \\ n' + 1 + \text{Ent} \left| n'_2 - n' \frac{Z_B - Z_A}{Z_B} \right| ; n'_2 \geq n' \frac{Z_B - Z_A}{Z_B} \end{array} \right\} \end{cases}$$

$$l_{au} = \begin{cases} \left. \begin{array}{l} n'_2 + |m| \quad ; n'_2 < n' \frac{Z_B - Z_A}{Z_B} \\ n'_2 + |m| + 1 + \text{Ent} \left| n'_2 - n' \frac{Z_B - Z_A}{Z_B} \right| ; n'_2 \geq n' \frac{Z_B - Z_A}{Z_B} \end{array} \right\} \end{cases}$$

Tabla I: Correlación entre los estados del átomo unido y de átomos separados para moléculas diatómicas con un electrón.

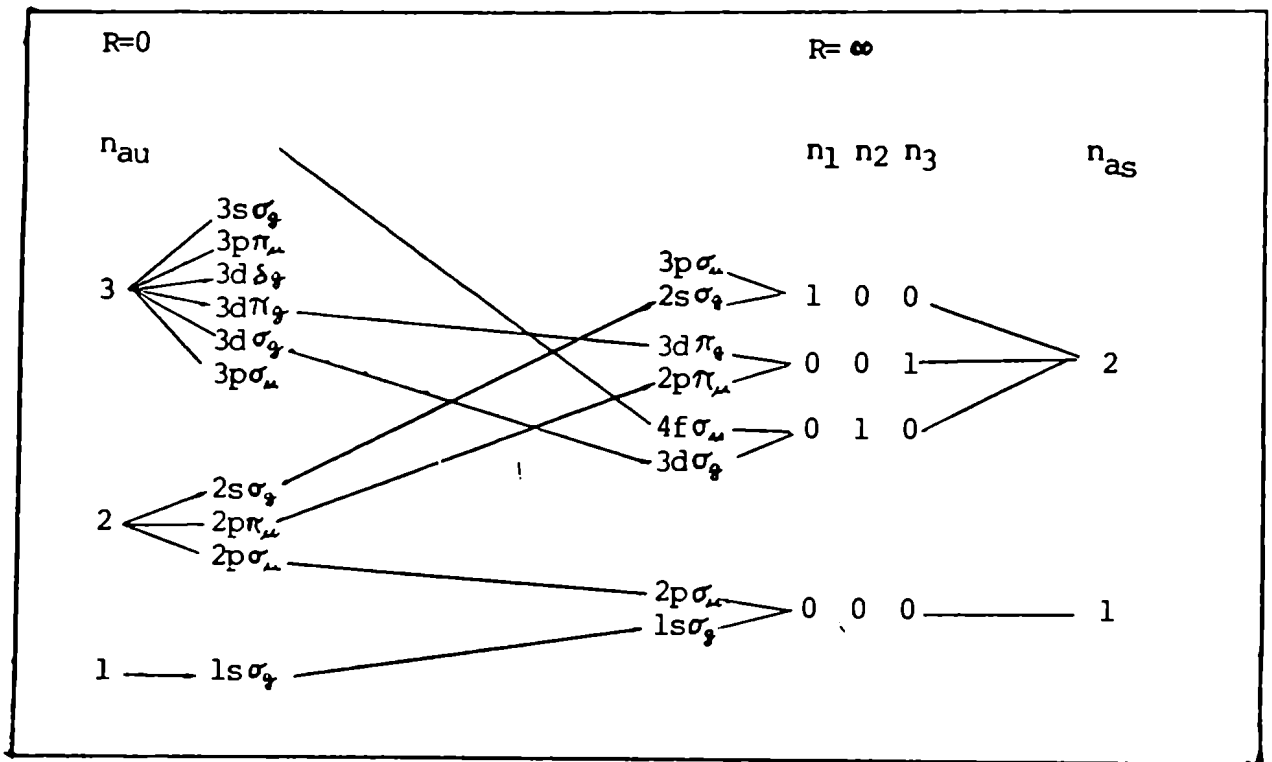


Tabla II. Diagrama de correlacion de la molécula  $H_2^+$ . Se observan algunas promociones.

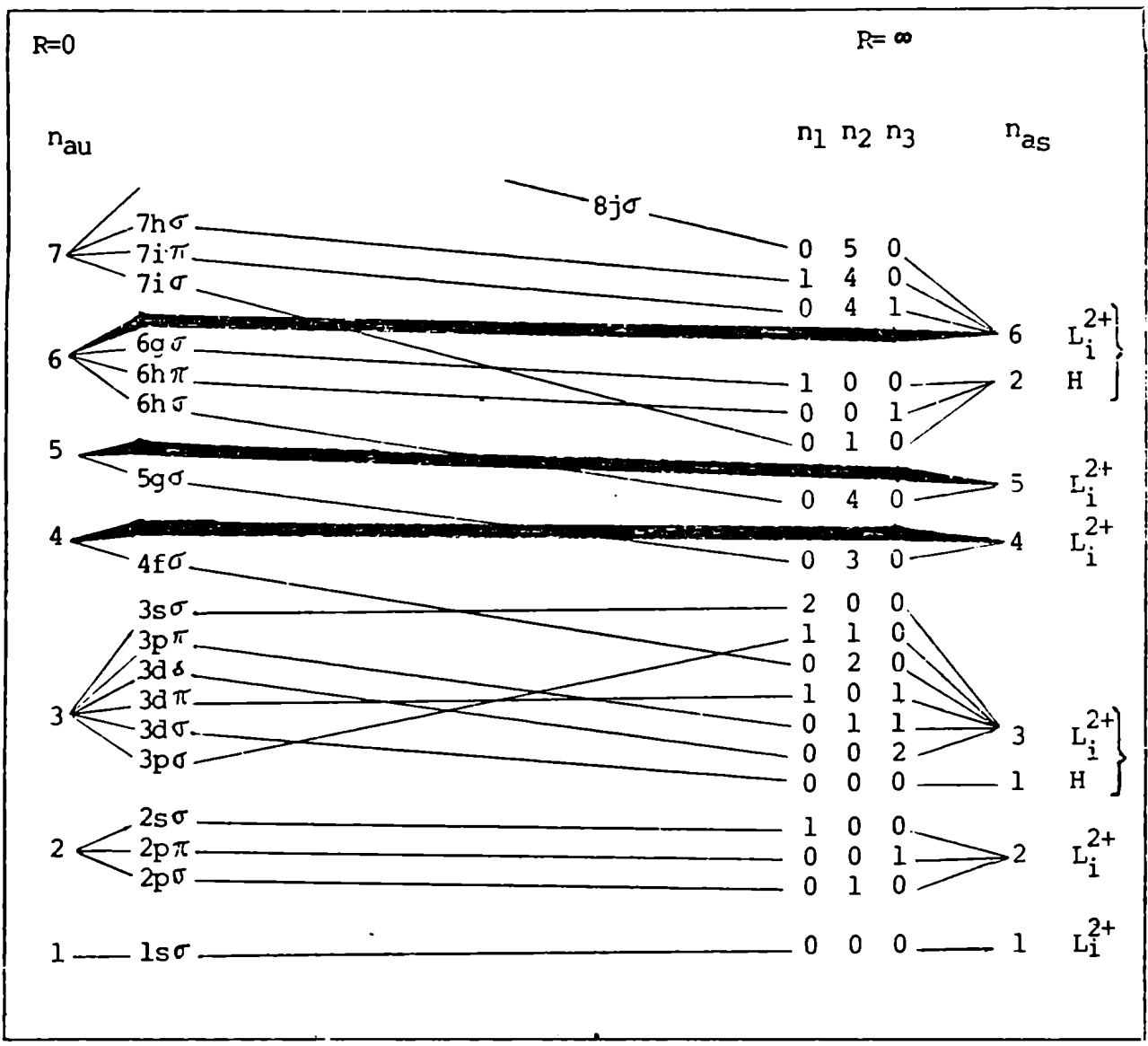


Tabla III. Diagrama de correlación de la molécula  $(L_1H)^{3+}$ . Las bandas gruesas simbolizan un número grande de estados que no se promueven y han sido unidos por razones de espacio. En el lado derecho de la tabla se explicita sobre que núcleo se tiene al electrón en el límite de átomo separado. Las llaves simbolizan las resonancia entre niveles energéticos.

Actualmente existen programas de computación /15/ con alto grado de optimización que calculan las autoenergías de la molécula diatómica con un electrón (OEDM). Las autofunciones de onda pueden desarrollarse semianalíticamente /16/ y es posible obtener estas energías con tanta precisión como sea requerida. Se muestran, en las figuras 4 y 5, ejemplos de energías electrónicas  $E(R)$  para un caso simétrico y otro antisimétrico respectivamente.

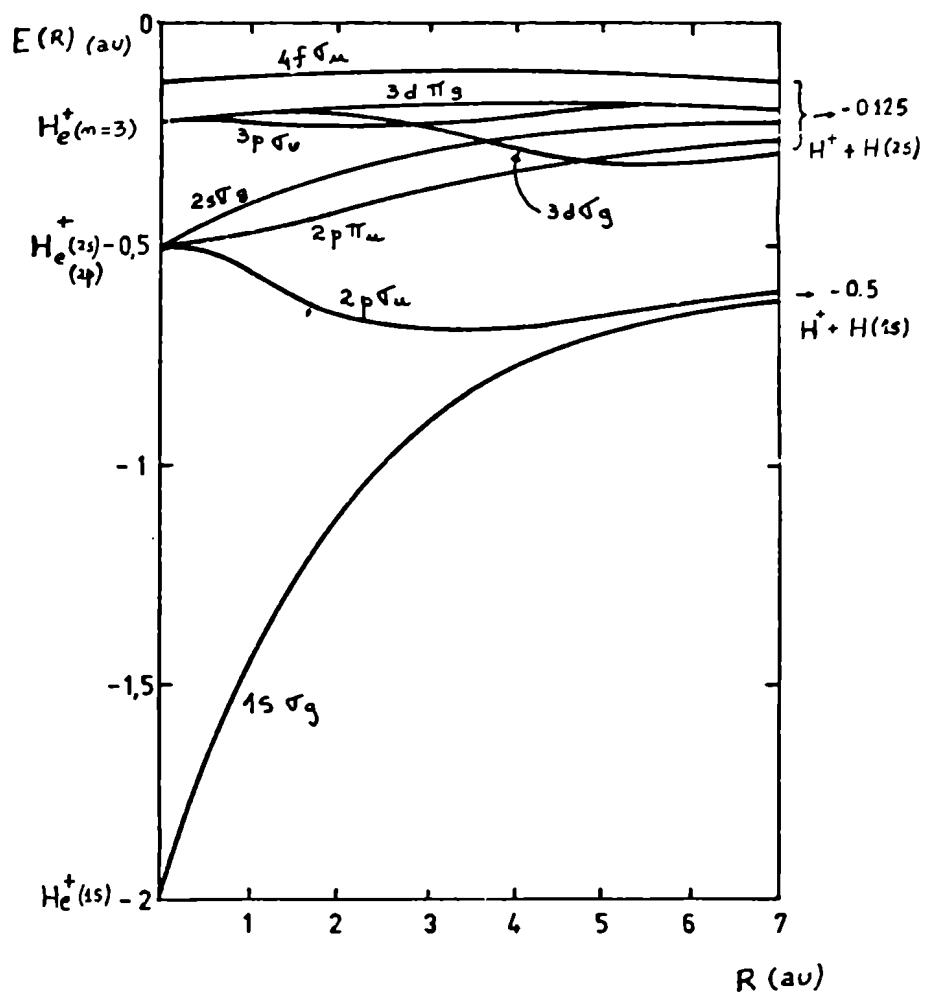


Figura 4: Energías electrónicas en función de la distancia internuclear para el sistema  $H_2^+$ .



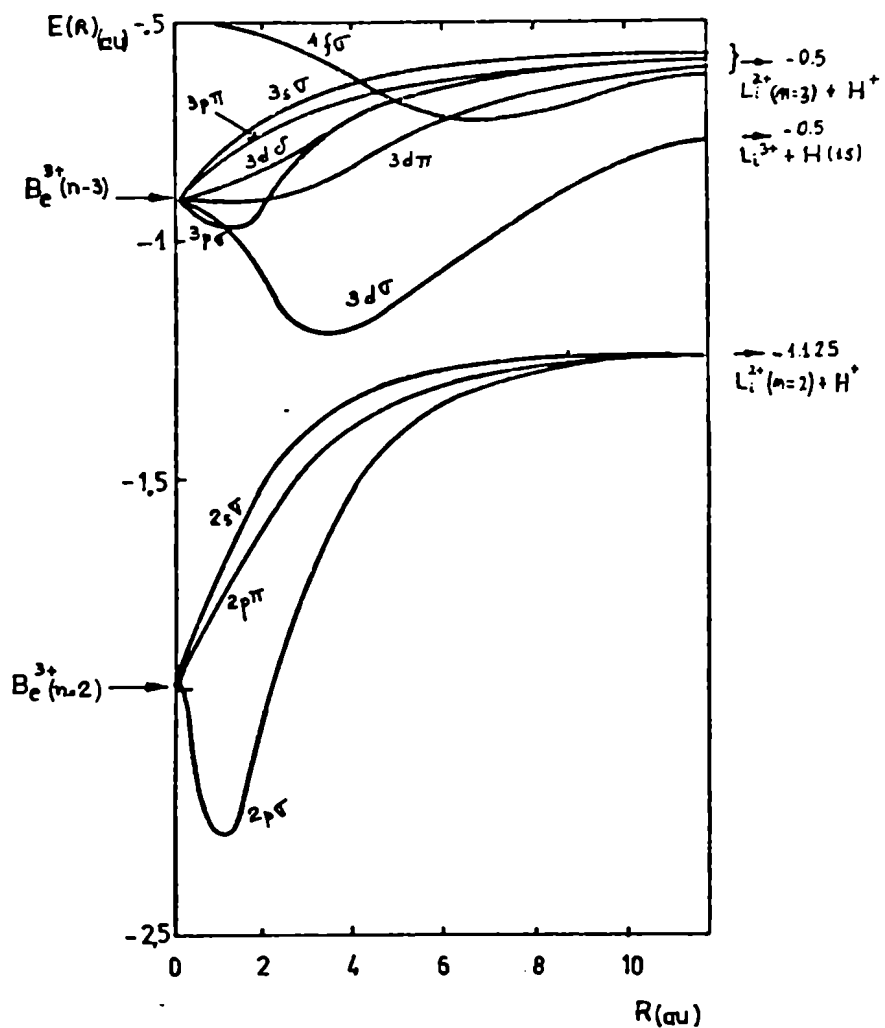


Figura 5: Energías electrónicas en función de la distancia internuclear para el sistema  $(\text{LiH})^{3+}$ .

Las autofunciones de onda, una vez desarrolladas semianáliticamente, permitirán obtener otras magnitudes necesarias para el cálculo de las amplitudes de transición según se verá en la sección C.2.

C.2. Sistemas de ecuaciones acopladas para las amplitudes de transición:

La función de onda del electrón se desarrolla en autofunciones estacionarias  $X_k$  correspondientes a la molécula diatómica. Por eso suele llamarse método de Estados Estacionarios Perturbados (PSS).

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{k=1}^N a_k(t) X_k(\vec{r}', R) \exp\left(-i \int_{-t_M}^t E_k(R(t')) dt'\right)$$

donde  $E_k$  y  $a_k$  son la energía electrónica y amplitud de transición del estado  $k$ .

En este desarrollo y en lo que sigue de esta tesis, no se han incluido los estados del continuo por su pequeña contribución en el rango de energías y para los sistemas que se analizarán. Un tratamiento, tanto cuántico como semiclásico, con / discretización del continuo, ha sido hecho por Micha y Piacentini /17/.

El sistema de coordenadas  $\vec{r}$ , tendrá su origen en un punto del eje internuclear que divide al mismo en dos partes que mantienen su proporcionalidad en función del tiempo  $t$ . En el mismo origen que el sistema de referencia se introduce un sistema "rotante" de coordenadas primadas, cuyo eje  $z'$  rota solidariamente con el eje internuclear.

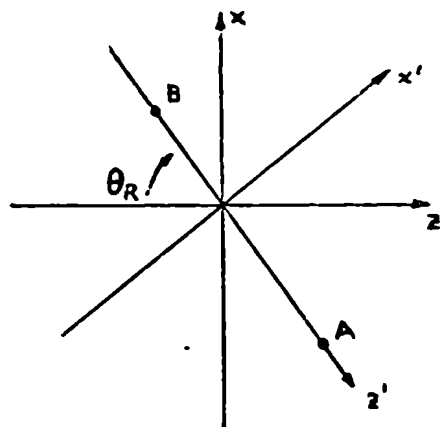


Figura 6: Ejes del sistema de referencia y del sistema rotante.

En el sistema de referencia se plantea la ecuación de Schrödinger usual

$$H_{el} \Psi(\bar{r}, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\bar{r}, t) \quad (12)$$

$\bar{r} = \text{cte}$

donde  $H_{el}$  es invariante por rotación.

Las autofunciones moleculares se escriben en el sistema rotante (que es el solidario a la molécula) y dependerán de las coordenadas del sistema de referencia mediante la rotación

$$\bar{r}' = \bar{r}'(\bar{r}, \theta_R) \quad (13)$$

donde

$$x' = x \cos \theta_R + z \sin \theta_R$$

$$y' = y$$

$$z' = -x \sin \theta_R + z \cos \theta_R.$$

Reemplazando  $\Psi$  en la ecuación (12) se obtiene:

$$\sum_k a_k H_{el} X_k \exp(-i \int_{-t_M}^t E_k(R) dt') = i \sum_k \frac{da_k}{dt} X_k \exp(-i \int_{-t_M}^t E_k(R) dt') +$$

$$+ \sum_k a_k X_k E_k(R) \exp(-i \int_{-t_M}^t E_k(R) dt') + i \sum_k a_k \exp(-i \int_{-t_M}^t E_k(R) dt') \frac{\partial}{\partial t} X_k$$

$\bar{r} = \text{cte}$

Multiplicando por  $X_j$ , integrando sobre las coordenadas electrónicas y usando la ortogonalidad de las autofunciones resulta:

$$\frac{d}{dt} a_j = - \sum_{k \neq j}^N a_k \left\langle X_j \left| \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\bar{r} = \text{cte}} \right\rangle \left| X_k \right\rangle \exp \left[ -i \int_{-t_M}^t (E_k - E_j) dt' \right] \quad (14)$$

que es un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas para las amplitudes.

El término  $\left\langle X_j \left| \frac{\partial}{\partial t} \right|_{\bar{r} = \text{cte}} \right\rangle \left| X_k \right\rangle$  se llama acoplamiento entre estados. El símbolo  $\langle || \rangle$  indica integración sobre las coordenadas electrónicas. Puede escribirse como suma de dos términos usando:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\bar{r} = \text{cte}} X_k (\bar{r}' (\bar{r}, \theta_R), R) &= \left( \bar{\nabla}_{\bar{r}'} \cdot X_k \cdot \frac{\partial \bar{r}'}{\partial \theta_R} \right) \frac{d \theta_R}{dt} + \frac{\partial X_k}{\partial R} \cdot \frac{dR}{dt} = \\ &= \left( \frac{\partial X_k}{\partial x'} \frac{\partial x'}{\partial \theta_R} + \frac{\partial X_k}{\partial z'} \frac{\partial z'}{\partial \theta_R} \right) \frac{d \theta_R}{dt} + \frac{\partial X_k}{\partial R} \frac{dR}{dt} \end{aligned}$$

con las transformaciones (13) se tendrá:

$$\begin{aligned} \left( z' \frac{\partial X_k}{\partial x'} - x' \frac{\partial X_k}{\partial z'} \right) \frac{d \theta_R}{dt} + \frac{\partial X_k}{\partial R} \frac{dR}{dt} = \\ = i Ly' X_k \frac{d \theta_R}{dt} + \frac{\partial X_k}{\partial R} \frac{dR}{dt} \end{aligned}$$

Donde  $Ly'$  es el operador componente del momento angular electrónico sobre el eje  $y'$ . Los acoplamientos pueden expresarse entonces:

$$\left\langle X_j \left| \frac{\partial}{\partial t} \right| X_k \right\rangle = \frac{d \theta_R}{dt} \left\langle X_j \left| i Ly' \right| X_k \right\rangle + \frac{dR}{dt} \left\langle X_j \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| X_k \right\rangle$$

El primer término del segundo miembro es el acoplamiento angular (o rotacional), que es producto de la velocidad angular del eje internuclear por el elemento de matriz rotacional. El segundo término es el acoplamiento radial, que es producto de la velocidad con que varía la distancia internuclear por el elemento de matriz radial. Ambos elementos de matriz pueden ser evaluados con el programa MEDOC /18/.

Las ecuaciones acopladas resultan entonces:

$$\frac{d a_j}{dt} = - \sum_{k \neq j}^N a_k \left( \frac{d \theta_R}{dt} \langle X_j | i L_y | X_k \rangle + \frac{dR}{dt} \langle X_j | \frac{\partial}{\partial R} | X_k \rangle \right) \exp \left( -i \int_{-t_M}^t (E_k - E_j) dt' \right)$$

Las velocidades angular  $\frac{d \theta_R}{dt}$  y radial  $\frac{dR}{dt}$  serán función del tipo de trayectoria que se considere para los núcleos. Dadas las cargas  $Z_A$  y  $Z_B$ , las masas  $m_A$  y  $m_B$  y la velocidad inicial  $v$  del proyectil, la trayectoria dependerá del parámetro de impacto  $\rho$ . Para cada  $\rho$  las ecuaciones acopladas son un sistema de  $N \times N$  ecuaciones diferenciales cuyas incógnitas  $a_j(t)$  se obtienen por integración temporal.

Una vez reducido el sistema de las dos partículas nucleares al sistema centro de masas, las ecuaciones clásicas del movimiento serán /7/:

$$\dot{\theta}_R = \frac{\rho v}{R^2} \quad (15)$$

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu (R^2 + R^2 \cdot \dot{\theta}_R^2) + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (16)$$

Reemplazando (15) en (16) se obtiene:

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu \dot{R}^2 + \frac{1}{2} \mu \frac{\rho^2 v^2}{R^2} + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (17)$$

La solución puede parametrizarse como:

$$R = (\gamma^2 + \rho^2)^{1/2} \cosh \zeta$$

$$t = \frac{1}{v} \left[ (\gamma^2 + \rho^2)^{1/2} \operatorname{sh} \zeta + \gamma \zeta \right] \quad (18)$$

donde  $\gamma = \frac{Z_A Z_B}{\mu v^2}$

lo que se demuestra con un simple reemplazo de (18) en (17). Introducing una nueva variable:

$$\tau = (\gamma^2 + \rho^2)^{1/2} \operatorname{sh} \zeta$$

entonces

$$R = (\tau^2 + \gamma^2 + \rho^2)^{1/2} + \gamma \quad (19)$$

Pasando las ecuaciones acopladas a esta nueva variable:

$$\frac{d a_j}{dt} = \frac{d a_j}{d\tau} \frac{d\tau}{dt} = - \sum_{k \neq j}^N a_k(\tau) \frac{d\theta_R}{dt} \langle X_j | i L_y | X_k \rangle + \frac{dR}{dt} \langle X_j | \frac{\partial}{\partial R} | X_k \rangle$$

$$\cdot \exp \left( -i \int_{-\tau_M}^{\tau} (E_k - E_j) \frac{dt'}{d\tau'} d\tau' \right).$$

$$\frac{d a_j}{d\tau} = - \sum_{k \neq j}^N a_k(\tau) \left( \frac{d\theta_R}{dt} \frac{dt}{d\tau} \langle X_j | i L_y | X_k \rangle + \frac{dR}{dt} \frac{dt}{d\tau} \langle X_j | \frac{\partial}{\partial R} | X_k \rangle \right).$$

$$\cdot \exp \left( -i \int_{-\tau_M}^{\tau} (E_k - E_j) \frac{dt'}{d\tau'} d\tau' \right). \quad (20)$$

Evaluando  $dt$  y  $d\tau$  se puede probar que

$$\frac{dt}{d\tau} = \frac{R}{R - \gamma} \cdot \left( \frac{1}{v} \right)$$

entonces de (15) se obtiene

$$\frac{d\theta_R}{dt} \frac{dt}{d\tau} = \frac{\rho}{(R-Y) R}$$

y usando (19):

$$\frac{dR}{dt} \frac{dt}{d\tau} = \frac{dR}{d\tau} = \frac{\tau}{(\tau^2 + Y^2 + \rho^2)^{1/2}} = \frac{\tau}{R - Y}$$

las ecuaciones (20) quedan:

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\tau} a_j(\tau) = & - \sum_{k \neq j}^N a_k(\tau) \left( \frac{\tau}{R - Y} \langle X_j | \frac{\partial}{\partial R} | X_k \rangle + \right. \\ & + \frac{\rho}{R(R - Y)} \langle X_j | i L_y | X_k \rangle \cdot \\ & \left. \exp \left( -\frac{i}{v} \int_{\tau_M}^{\tau} (E_k - E_j) \frac{R'}{R' - Y} d\tau' \right) \right). \end{aligned} \quad (21)$$

Si despreciamos la deflexión internuclear y suponemos que el proyectil se mueve en línea recta se tiene:

$$Y = 0, \quad \tau = vt = z; \quad R = \sqrt{z^2 + \rho^2}.$$

La condición inicial de las ecuaciones consiste en definir  $a_j(-\tau_M)$ , donde  $\tau_M$  se elige suficientemente grande con el fin de que las autofunciones moleculares se acerquen a su límite de átomos separados. Para representar inicialmente al electrón ligado al núcleo blanco tendremos distintas condiciones según sea elegido el origen de cálculo (ver sección C.4.2.).

Una vez dadas las condiciones iniciales, resolver el sistema es encontrar los  $a_k(\tau_M)$  que definirán la población final de los estados moleculares. Las ecuaciones acopladas dependen de los elementos de matrices radiales y rotacionales los cuales

son funciones de R. Como estas dependen paramétricamente de R y como el número de ecuaciones en general es grande, solo un método numérico de resolución es factible. Unicamente para casos sencillos, por ejemplo dos ecuaciones y un acoplamiento analítico, la solución (en ciertos casos) es a su vez analítica /19/.

El método utilizado en esta tesis se basa en la técnica numérica de Bulirsh y Stoer /20/. Los programas desarrollados en base al método citado son el PAMPA /21/ para trayectorias rectilíneas y el TANGO /22/ para las coulombianas.

Con estos programas se obtienen las amplitudes  $a_k(\tau_M)$  cuyos módulos al cuadrado representan la probabilidad final de los distintos estados moleculares. Como se ha elegido  $\tau_M$  suficientemente grande, los núcleos están alejados entre sí de forma tal que las autofunciones moleculares representan estados atómicos alrededor de ambos centros de fuerzas. Adecuadas combinaciones lineales de las  $a_k$  representarán la probabilidad de excitación del blanco o la transferencia de carga de un núcleo a otro. Estas combinaciones lineales dependerán del origen de coordenadas (ver sección C.4.2.).

En todo momento el programa asegura:

$$\sum_k^N |a_k|^2 = 1$$

si las amplitudes de los estados no incluidos pueden ser despreciados, esta condición asegura la clausura cuántica del sistema.

Como en la práctica se debe usar un número finito N de estados, deben elegírseles cuidadosamente entre los que más se poblarían en un hipotético cálculo completo. En particular deberán incluirse los canales de entrada que son aquellos que tie-



nen  $a_k$  ( $- \mathcal{R}_M$ ) no nulos. Además se eligen los estados cuyos elementos de matriz respecto a los canales de entradas y entre sí, son grandes y cuyas diferencias de energía electrónica son pequeñas. El primer criterio es fácil comprobarlo en las mismas ecuaciones acopladas (21). El segundo se adopta a causa del término exponencial de (21). En efecto, cuando se integran las ecuaciones se avanza en  $\mathcal{R}$  paso a paso. Sin pérdida de generalidad supongamos una trayectoria rectilínea ( $\mathcal{R} = z$ ). Entonces si en una zona de  $z$  se tiene  $E_k - E_j \approx \Delta E = \text{cte}$ , en cada paso se incrementará el factor exponencial así:

$$\exp \left[ \frac{-i}{v} \int_z^{z + \Delta z} (E_k - E_j) dz \right] \approx \exp \left( -\frac{i}{v} \Delta E \cdot \Delta z \right)$$

si  $\frac{\Delta E}{v}$  es grande, este término será altamente oscilatorio en  $z$  y destruirá en porciones positivas y negativas el acoplamiento. Si la velocidad de colisión es baja este criterio es aún más aplicable, en concordancia con el límite adiabático, que consiste en la ausencia de transiciones para  $v \rightarrow 0$ .

En las ecuaciones acopladas (21) los acoplamientos tienen en cuenta la influencia de la geometría seguida por las partículas nucleares. El término diferencias de energías, junto con las características moleculares de las autofunciones entre los cuales se establecen los elementos de matriz, posee la información electrostática del proceso.

C.3. Diferencias entre trayectorias rectilíneas y coulombianas en el cálculo de las amplitudes. El problema isotópico.

De lo expuesto en la sección anterior se comprueba que las amplitudes  $a_k$  que se obtienen como solución de las ecuaciones acopladas (21) serán distintas si se las ha calculado siguiendo una trayectoria rectilínea o una coulombiana. Sin embargo, en el caso de un proyectil a altas velocidades y no muy pequeños parámetros de impacto se desviará poco de una trayectoria recta, y el cálculo coulombiano será muy próximo al rectilíneo. El primero se diferencia del segundo por la presencia del término  $\Upsilon$  (ó  $\Upsilon^2$ ) sumado a una expresión del orden de  $\rho$  (ó  $\rho^2$ ). Por lo tanto se obtiene una diferencia entre ambos métodos cuando no pueda despreciarse  $\Upsilon$  frente a  $\rho$ .

Por cálculos hechos expresamente para evaluar este efecto se encuentra que las  $|a_k(\tau_M, \rho)|^2$  solo difieren apreciablemente (más de un 5%) cuando

$$\rho \lesssim \Upsilon \cdot 10 = \frac{Z_A Z_B}{\mu v^2} \cdot 10$$

Utilizando la relación clásica entre el ángulo de dispersión y el parámetro de impacto este criterio se convierte en:

$$\Theta_{CM} \gtrsim 10^\circ$$

A su vez por un análisis similar se concluye que usando trayectoria coulombiana es posible distinguir el comportamiento entre los distintos isótopos del proyectil y/o del blanco. En efecto, la variación de los resultados con el isótopo está claramente representado en el término  $\Upsilon$ , ya que contiene  $\mu$  en su denominador.

Por lo tanto a pequeños parámetros de impacto, es decir, grandes ángulos podrían ser distintas las poblaciones de los  $d_i$

versos estados correspondientes a uno u otro isótopo. Entonces, la sección eficaz diferencial podrá diferir para grandes ángulos. Sin embargo, la sección eficaz total no diferirá apreciablemente en los casos en que sólo los pequeños parámetros de impacto que contribuyen a su integrando presenten diferencias por trayectoria. Esto podrá entenderse mirando la ecuación (65) de la sección II-E.

#### C.4. El problema del origen

El origen de cálculo se elige en un punto del eje internuclear. En C.4.1., C.4.2. y C.4.3. se analizarán aspectos del método, que deben tenerse en cuenta al calcular desde distintos orígenes. Por el principio de relatividad, el resultado físico debería ser independiente de la posición del origen. Sin embargo, si no se tienen en cuenta las fuerzas inerciales, o bien, si existen aproximaciones en el tratamiento, los resultados pueden diferir entre los distintos marcos de referencia. Esto se estudiará en C.4.4.

##### C.4.1. Términos inerciales

Se considera el caso de núcleos asimétricos con trayectorias rectilíneas a velocidad constante, donde el núcleo blanco se encuentra en reposo respecto al laboratorio. En principio cualquier punto del eje internuclear puede servir de origen del sistema de coordenadas, ya que todos sus puntos se mueven a velocidad constante, aunque crecientes desde A hacia B

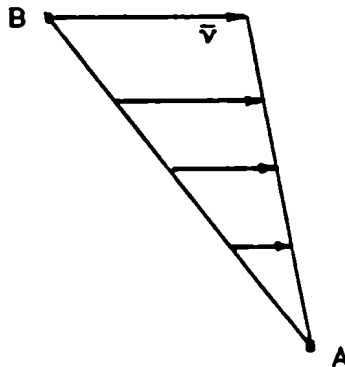


Figura 7: Velocidad de los posibles orígenes de coordenadas para trayectorias rectilíneas.

Por lo tanto los posibles sistemas de referencia constituyen sistemas inerciales donde vale la ecuación de Schrödinger sin términos adicionales.

Si el movimiento del origen es acelerado, lo que sucede al

utilizar trayectorias coulombianas, deberá agregarse la fuerza inercial sobre el electrón en los orígenes que no sean el centro de masa de los núcleos. Clásicamente la fuerza inercial es

$$\bar{F}_i = - m_e \cdot \ddot{\bar{r}}_0 = - \ddot{\bar{r}}_0$$

Donde  $m_e$  es la masa del electrón y  $\bar{r}_0$  la posición del sistema de coordenadas respecto al CM. Se debe corregir la ecuación de evolución del electrón en presencia del movimiento clásico nuclear. La fórmula (12) no vale, a menos que el origen sea el centro de masas, por lo tanto debe incluirse en (12) el término cuántico que corresponde a la fuerza  $\bar{F}_i$ .

Sea  $\bar{R}_B$  la coordenada del núcleo B respecto al CM. Entonces:

$$\bar{r}_0 = c \bar{R}_B \quad - \frac{m_B}{m_A} \leq c \leq 1$$

usando

$$\bar{R}_B = \frac{m_A}{m_A + m_B} \bar{R}$$

se obtiene

$$\bar{F}_i = \frac{-c m_A}{m_A + m_B} \bar{R}$$

La ecuación del movimiento nuclear será expresado en el sistema reducido como:

$$\mu \ddot{\bar{R}} = \frac{Z_A Z_B}{R^2} \quad ( - \hat{k} )$$

por lo tanto

$$\bar{F}_i = \frac{c Z_A Z_B}{m_B R^2} \hat{k}$$

$$\bar{F}_i = \frac{c Z_A Z_B}{m_B R^2} \left[ (\cos \theta_R) \hat{k} - (\sin \theta_R) \hat{\lambda} \right]$$

Este término representa un campo de fuerzas sobre el elec

trón, constante en el espacio y variable en el tiempo a través de  $R(t)$  y  $\theta_R(t)$ . Calculando el potencial  $V$  tal que

-  $\bar{\nabla} V_i = \bar{F}_i$  resulta

$$V_i = \frac{c z_A z_B}{m_B R^2} (x \operatorname{sen} \theta_R - z \operatorname{cos} \theta_R) + C$$

La constante  $C$  puede tomarse nula. De no ser así solo una fase intrascendente se agrega a la solución  $\Psi$ . La ecuación de Schrödinger queda:

$$\left[ H_{el} + \frac{c z_B z_A}{m_B R^2} (x \operatorname{sen} \theta_R - z \operatorname{cos} \theta_R) \right] \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

Al buscar las nuevas ecuaciones acopladas se agregarán a las ecuaciones (14) términos del tipo

$$+ \sum a_k(t) \frac{c z_A z_B}{m_B R^2} \left[ - \operatorname{sen} \theta_R \langle x_j | x | x_k \rangle + \operatorname{cos} \theta_R \langle x_j | z | x_k \rangle \right] \exp \left( -i \int (E_k - E_j) dt' \right).$$

Como era de esperar, estos nuevos acoplamientos serán importantes solo a muy cortas distancias ( $R \approx 0$ ) por la presencia de  $m_B$  en el denominador. Solo para muy pequeños parámetros de impacto y no muy bajas velocidades, de tal forma que se permita un gran acercamiento entre núcleos, será importante el término inercial. Cabe destacarse que en cada situación particular habría que hacer una comparación de los acoplamientos radiales y angulares respecto a estos nuevos acoplamientos inerciales. Razonando en forma análoga a la sección C.3., se tendrá diferencias al no incluir al término inercial en los grandes ángulos de la sección eficaz diferencial, mientras que en la generalidad de los casos no habrá diferencias notorias en la sección eficaz total.

C.4.2. Problema de las condiciones iniciales y finales. La transferencia de momento electrónico.

El segundo aspecto a tener en cuenta al elegir un origen de coordenadas arbitrario consiste en evaluar correctamente las condiciones inicial y final de la colisión, las cuales se expresarán distinto según el sistema de referencia adoptado.

Se restringe el estudio a la colisión de un proyectil nuclear con carga  $Z_B$  contra un átomo hidrogenoide cuyo núcleo tiene carga  $Z_A \neq Z_B$ .

Debe conocerse la función de onda correspondiente a un átomo hidrogenoide que viaja con velocidad  $v$  respecto de un origen distinto del propio núcleo del átomo (orbital viajante). Se llamarán a los núcleos 1 y 2 para luego identificarlos con A y B o con B y A según se estudie una condición final o inicial. El núcleo 2 posee al electrón en un estado hidrogenoide  $\Phi_{n, l, m}$  de números cuánticos  $n, l, m$  y viaja respecto del origen 1 con velocidad  $v$

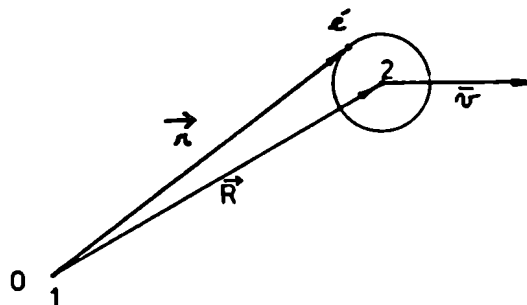


Figura 8: Hidrogenoide viajante lejos del núcleo perturbador 1.

Este orbital viajante debe satisfacer, en el origen 0,

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}(t)|} \right] \Psi^A = i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^A \quad (23)$$

No se incluye la perturbación  $\frac{1}{r}$  por considerarse 2 sufi-

cientemente alejado de 1, es decir  $\Psi^A$  es la forma asintótica de la función de onda. La solución no es simplemente una autofunción hidrogenoide:

$$\Phi_{n1m}(\bar{r} - \bar{R}(t)) e^{-i E_n t}$$

sino que se debe incluir el momento y la energía electrónica del movimiento del electrón respecto de 0. La solución será:

$$\Psi^A = \Phi_{n1m}(\bar{r} - \bar{R}(t)) \exp(-i \bar{v} \cdot \bar{r} - \frac{i v^2}{2} t - i E_n t) \quad (24)$$

Como puede verificarse reemplazando (24) en (23). Se supondrá trayectoria rectilínea, sin pérdida de generalidad.

i) Condición inicial:

Se estudia la condición inicial para las amplitudes  $a_k(-z_M)$ , con  $z_M$  suficientemente grande como para que valga el límite atómico asintótico de las autofunciones moleculares. La función de onda a representar consiste un hidrogenoide situado en el núcleo blanco. Como el origen de coordenadas se sitúa en un punto del eje internuclear (por ejemplo en el proyectil B, sin pérdida de generalidad), la condición inicial será un orbital viajante del tipo (24):

$$\Phi_{n1m}(\bar{r}_A) \exp(-i \bar{v} \cdot \bar{r}_B - i \frac{v^2}{2} t - i E_n t).$$

La función de onda con la cuál se describe el sistema según se vió en la sección C.2, es:

$$\Psi_0 = \sum_j a_j(-z_M) X_j$$

entonces debe cumplirse:

$$\Phi_{n1m}(\bar{r}_A) \exp(-i \bar{v} \cdot \bar{r}_B - i \frac{v^2}{2} t - i E_n t) = \sum_j a_j(-z_M) X_j$$

Multiplicando por  $X_k$  e integrando en la coordenada electrónica:



$$a_k^A = \langle \chi_k | \Phi_{nlm}(\bar{r}_A) \exp(-i \bar{v} \cdot \bar{r}_A) \rangle \exp(-i \frac{v^2}{2} t - i E_n t + i \bar{R} \cdot \bar{v})$$

donde se hacen cero todas las amplitudes correspondientes a estados moleculares con límite atómico en el proyectil  $a_k^B$ , a causa de la ausencia de superposición con la función de onda  $\Phi_{nlm}$  del blanco. El límite atómico de  $\chi_k$  tiene definido el  $n'_k$  y  $m'_k$  pero no el  $l$ . Será en general una combinación lineal de hidrogenoides de distinto  $l'$  con  $n_k$  y  $m_k$  fijos.

$$a_k^A = \left[ \sum_{n'_k-1 \gg l' \gg m'_k} C_{l'}^{(k)} \langle \Phi_{n'_k l' m'_k} \exp(i \bar{v} \cdot \bar{r}_A) | \Phi_{nlm} \rangle \right] \cdot \exp(-i \frac{v^2}{2} t - i E_n t + i \bar{R} \cdot \bar{v}) \tag{25}$$

donde  $C_{l'}^{(k)}$  son los coeficientes del desarrollo de la autofunción molecular  $k$  en hidrogenoides expresados en coordenadas esféricas cuando  $R \rightarrow \infty$  /23/. El factor exponencial de (25) es independiente de  $\bar{r}_A$ , puede salir fuera de la sumatoria afectando a todos los  $a_k^A$  por igual; por tanto puede eliminarse.

Resulta entonces

$$a_k^A = \sum_{n'_k-1 \gg l' \gg m'_k} C_{l'}^{(k)} \omega_{\substack{n'_k, l', m'_k \\ n, l, m}} \tag{26}$$

donde  $\omega_{\substack{n'_k, l', m'_k \\ n, l, m}} = \langle \Phi_{n'_k l' m'_k} \exp(i \bar{v} \cdot \bar{r}) | \Phi_{nlm} \rangle$

son llamadas proyecciones de un orbital viajante respecto a un orbital fijo. Estos serán más adelante evaluadas y cumplen las siguientes propiedades:

$$\omega_{\substack{m'_k, l', m'_k \\ m, l, m}} = 0 \quad \text{si } m'_k \neq m \tag{27}$$

$$\lim_{v \rightarrow 0} \omega_{\substack{n'_k, 1', m'_k \\ n, 1, m}} = \delta_{n'_k, n} \cdot \delta_{1, 1'} \cdot \delta_{m'_k, m} \quad (28)$$

a causa de (27) se puede escribir (26) como:

$$a_k^A = \sum_{\substack{n'_k - 1 \geq 1' \geq m'_k \\ n, 1, m}} C_{1'}^{(k)} \cdot \omega_{\substack{n'_k, 1', m \\ n, 1, m}} \cdot \delta_{m'_k, m} \quad (29)$$

Esta última fórmula muestra que las condiciones iniciales serán distintamente escritas si se describe la colisión desde el proyectil, desde el blanco o desde un punto intermedio. En efecto, para cada origen, la velocidad del hidrogenoide es distinta.

Por ejemplo si el sistema de referencia es el núcleo blanco la ecuación (29) será, en virtud de (28):

$$a_k^A = C_1^{(k)} \cdot \delta_{n'_k, n} \cdot \delta_{1', 1} \cdot \delta_{m'_k, m} \quad (30)$$

Se analizarán algunos ejemplos. Si inicialmente se tiene en el blanco un hidrogenoide en estado fundamental, existirá un solo estado molecular, con números cuánticos parabólicos 0 0 0, que tiene a ese hidrogenoide como límite en  $R \rightarrow \infty$  (ver tabla I). A este estado lo llamamos  $X_1$ . Entonces desde el origen en el blanco será

$$a_1^A = C_0^{(1)} \quad ; \quad a_k^A = 0 \quad \forall k \neq 1$$

pero

$$X_1 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} C_0^{(1)} \cdot \Phi_{100} \quad , \quad C_0^{(1)} = 1$$

entonces

$$a_1^A = 1 \quad , \quad a_k^A = 0 \quad \forall k \neq 1.$$

En cambio si el origen es el proyectil:

$$a_k^A = \sum_{n'_k - 1 \geq 1' \geq 0} C_{1'}^{(k)} \omega_{n'_k, 1', 0} \\ 1, 0, 0$$

Como segundo ejemplo se tendrá una condición inicial de un hidrogenoide en el blanco en un estado excitado 2s. En este caso hay dos autofunciones moleculares, de números cuánticos parabólicos (1, 0, 0) y (0, 1, 0), que se las llamará por simplicidad  $X_2$  y  $X_3$ , cuyos desarrollos en estados atómicos asintóticos contienen el 2s. Si el origen está en el blanco se tendrá:

$$a_k^A = \sum_{n'_k - 1 \geq 0} C_0^{(k)} \delta_{n'_k, 2}$$

pero:

$$X_2 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} C_0^{(2)} \cdot \Phi_{200} + C_1^{(2)} \cdot \Phi_{210}$$

$$X_3 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} C_0^{(3)} \cdot \Phi_{200} + C_1^{(3)} \cdot \Phi_{210}$$

con  $C_0^{(2)} = C_0^{(3)} = -C_1^{(2)} = -C_1^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$

Entonces

$$a_2^A = C_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$a_3^A = C_0^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$a_k^A = 0 \quad \forall k \neq 2, 3$$

si en cambio el origen es el proyectil:

$$a_k^A = \sum_{n'_k - 1 \geq 1' \geq 0} C_{1'}^{(k)} \omega_{n'_k, 1', 0} \\ 2, 0, 0$$

ii) Condición final:

La condición final de la colisión consiste en evaluar la probabilidad de encontrar el electrón capturado por el proyectil en un estado cuántico o bien el electrón en el blanco en un estado excitado del mismo. Se estudia la expresión matemática del primer caso, es decir la transferencia de carga. (La condición de excitación del blanco tiene analogía con ésta, intercambiando la expresión con origen en el proyectil por la del blanco y viceversa).

Si se sitúa el sistema de referencia en el blanco, para hallar la probabilidad de encontrar el sistema en un estado hidrogenoide  $n, l, m$  de captura, se tendrá:

$$P_{n, l, m}^B(\rho) = \left| b_{n, l, m}^B(z_M, \rho) \right|^2 = \lim_{R \rightarrow \infty} \langle \Phi_{n l m}^B(r_B) \exp(i\bar{v}\bar{r}_A - i\frac{v^2}{2}t - iE_n t) | \Psi \rangle^2$$

procediendo análogamente que en i) resulta:

$$\left| b_{n l m}^B(z_M, \rho) \right|^2 = \left| \sum_j a_j^B \exp\left[-\frac{i}{v} \int_{-z_M}^{z_M} E_j dz\right] \sum_{\substack{(j) \\ n'_j-1 \gg 1' \gg m'_j}} C_1^{(j)} \omega_{n, l, m} \delta_{m, m_j} \right|^2 \quad (31)$$

donde las  $a_j^B = a_j^B(z_M, \rho)$  están evaluadas en  $z_M$  suficientemente grande como para poder considerar el límite atómico asintótico de las autofunciones  $X_j$ .

En cambio si el origen es el núcleo proyectil, entonces

$$\left| b_{n l m}^B(z_M, \rho) \right|^2 = \left| \sum_j a_j^B C_1^{(j)} \exp\left[-\frac{i}{v} \int_{-z_M}^{z_M} E_j dz\right] \delta_{m, m_j} \delta_{n, n_j} \right|^2 \quad (32)$$

En resumen de los casos i), ii) según las ecuaciones (29), (30), (31) y (32), si el origen está en el blanco, las condiciones iniciales consisten en asignar valores  $a_k \neq 0$  a un número finito de estados moleculares, mientras que para representar la

condición final de transferencia de carga se necesitan, en principio, infinitos. Si el origen es el proyectil la situación se invierte.

iii) Cálculo de las proyecciones:

Por lo expuesto en i) y en ii), es necesario conocer las proyecciones

$$\omega_{n \ 1 \ m}^{n' \ 1' \ m'} = \int \Phi_{n \ 1 \ m}^* (\bar{r}) \Phi_{n' \ 1' \ m'} (\bar{r}) \exp(-i \bar{v} \cdot \bar{r}) d\bar{r}$$

siguiendo la notación de Messiah /24/ para las  $\Phi_{n \ 1 \ m}$ :

$$\omega_{n \ 1 \ m}^{n' \ 1' \ m'} = N_{n \ 1}^{(Z)} N_{n' \ 1'}^{(Z)} \int_0^\infty \left(\frac{2rZ}{n}\right)^{1'} \left(\frac{2rZ}{n'}\right)^{1'} \mathcal{L}_{n-1-1'}^{2 \ 1'+1} \left(\frac{2rZ}{n}\right) \mathcal{L}_{n'-1'-1}^{2 \ 1'+1} \left(\frac{2rZ}{n'}\right) r^2 dr \cdot \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{(-i \bar{v} \cdot \bar{r})} \mathcal{Y}_1^{m*}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_1^m(\theta, \varphi) d\Omega$$

donde

$$N_{n \ 1} = \frac{2}{n^2} \sqrt{\frac{(n-1-1)!}{[(n+1)!]^3}} ; \quad N_{n \ 1}^{(Z)} = Z^{3/2} N_{n \ 1}$$

$\mathcal{L}_p^p$  son polinomios de Laguerre

$\mathcal{Y}_1^m$  son armónicos esféricos

Definiendo  $r' = Zr$  y  $v' = \frac{v}{Z}$  se obtiene:

$$\omega_{n \ 1 \ m}^{n' \ 1' \ m'} = \frac{2^{1'+1} N_{n \ 1} N_{n' \ 1'}}{n^1 n'^1} \int_0^\infty r'^{1'+1+2} e^{-\left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'}\right) \cdot r'} \mathcal{L}_{n-1-1}^{2 \ 1'+1} \left(\frac{2r'}{n}\right) \mathcal{L}_{n'-1'-1}^{2 \ 1'+1} \left(\frac{2r'}{n'}\right) r'^2 dr'^2 \cdot$$

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{i\left(-\frac{\bar{v}}{Z}\right) \cdot \bar{r}} \mathcal{Y}_1^{m*}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_1^{m'}(\theta, \varphi) d\Omega$$

Desarrollando  $e^{i\left(-\frac{\bar{v}}{Z}\right) \cdot \bar{r}}$  en polinomios de Legendre  $P_1^m$  /24/,

$$\omega_{n \ 1 \ m} = \frac{2^{1+1'} N_{n1} N_{n'1'}}{n^1 n'^1} \int_0^\infty r^{1'+1+2} e^{-(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'})r} \mathcal{L}_{n-1-1}^{21+1} \left(\frac{2r}{n}\right) \mathcal{L}_{n'-1'-1}^{21'+1} \left(\frac{2r}{n'}\right) \cdot$$

$$\cdot \sum_{l''=0} (2l''+1) i^{l''} j_{l''} \left(\frac{\sqrt{v}}{Z} r\right) (-1)^{l''} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} P_{l''}(\cos \theta) \mathcal{Y}_{l''}^{*m}(\theta, \varphi) \mathcal{Y}_{l''}^{m'}(\theta, \varphi) d\Omega$$

con  $j_{l''}(S) = \left(-\frac{\pi}{2S}\right)^{1/2} \mathcal{J}_{l''+1/2}(S)$

donde  $\mathcal{J}_{l''+1/2}$  es la función de Bessel de orden semientero. Considerando que

$$\mathcal{Y}_{l''}^{m''}(\theta, \varphi) = G_{l''m''} (-1)^{m''} P_{l''}^{m''}(\cos \theta) e^{im''\varphi}$$

y

$$P_{l''}^0(\cos \theta) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l''+1)}} \mathcal{Y}_{l''}^0(\theta, \varphi)$$

resulta:

$$\omega_{n \ 1 \ m} = \frac{\sqrt{4\pi} 2^{1+1'} (-)^m N_{n1} N_{n'1'}}{n^1 n'^1} \sum_{l''=0} \sqrt{2l''+1} (-i)^{l''}$$

$$\cdot \left[ \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \mathcal{Y}_1^{-m} \mathcal{Y}_1^{m'} \mathcal{Y}_1^0 d\Omega \right] \cdot \left[ \int_0^\infty r^{1'+1+2} e^{-(\frac{1}{n} + \frac{1}{n'})r} \mathcal{L}_{n-1-1}^{21+1} \left(\frac{2r}{n}\right) \mathcal{L}_{n'-1'-1}^{21'+1} \left(\frac{2r}{n'}\right) j_{l''} \left(\frac{\sqrt{v}}{Z} r\right) dr \right]$$

La integral angular de los tres armónicos esféricos se escribe en función de los símbolos  $3j$ , y éstos a su vez se evalúan mediante la fórmula de Racah /24/.

La integral sobre la parte radial se calcula desarrollando explícitamente los polinomios de Laguerre y utilizando las

transformadas de Hankel /25/.

Luego de varios pasos algebraicos se arriba a la expresión:

$$\omega_{n \ 1 \ m} = \sum_{m, m'} \frac{(-)^{1-1+m} \sqrt{\pi} 2^{1+1'+1}}{n^{1+2} n'^{1'+2}} \left[ (n-1-1)! (n'-1'-1)! (21+1) (21'+1) (1-m)! (1+m)! (1'-m)! (1'+m)! \right]^{1/2} .$$

$$\sum_{\substack{l''=1-1' \\ l''+1+1' \text{ par}}}^{1+1'} (-i)^{l''} \left(\frac{v}{2Z}\right)^{l''} \frac{(2l''+1) l''!}{(l'' + \frac{3}{2})} (-)^{\frac{l''+1+1'}{2}} \cdot \frac{(1+1'-l'')! (1+1''-1')!}{(l''+1'+1+1) (\frac{l''+1+1'}{2} - 1)!}$$

$$\frac{(1'+1''-1)! (\frac{l''+1'+1}{2})!}{(\frac{l''+1'+1}{2} - 1')! (\frac{l''+1'+1}{2} - 1'')!} \cdot \sum_{t=0}^{c.f.c.} (-1)^t \left[ t! (l''-1+t-m)! (l''-1+t-m)! \right]$$

$$\cdot (1+1'-l''-t)! (1-t+m)! (1-t+m)! \Big]^{-1} \sum_{S=0}^{n-1-1} \sum_{S'=0}^{n'-1'-1} (-2)^{S+S'}$$

$$\frac{\Gamma(1''+S+S'+1+1'+3)}{(n-1-1-S)! (n'-1'-1-S')! (21+1+S)! (21'+1+S')!} \cdot \frac{1}{S! S'! n^S n'^{S'} \left\{ \left[ \frac{1}{n} + \frac{1}{n'} \right]^2 + \left(\frac{v}{Z}\right)^2 \right\}^{\frac{1''+S+S'+1+1'+3}{2}}} \cdot \Gamma_1 \left( \frac{1''+S+S'+1+1'+3}{2}, \frac{-1-S-S'-1-1'+1''}{2}; 1'' + \frac{3}{2}; \frac{(\frac{v}{Z})}{\left\{ \frac{1}{n} + \frac{1}{n'} \right\}^2 + \left(\frac{v}{Z}\right)^2} \right) \quad (33)$$

Esta fórmula es analítica y contiene un número finito (generalmente pequeño) de términos a causa de las desigualdades de triángulo sobre l''. A su vez, la sumatoria subindicada con c.f.c. significa con factoriales compatibles, lo cual le limi-

ta el número de términos.  ${}_2F_1$  es la función hipergeométrica. Quizás lo más notable es que las proyecciones de un hidrógeno ( $Z = 1$ ) con velocidad  $v$ , son iguales a las proyección del hidrógenoide  $Z$  y velocidad  $\frac{v}{Z}$ .

A pesar de ser una fórmula analítica, es útil y sencillo realizar un programa numérico para calcular /26/.

Por otro lado, en algunos casos simples es conveniente tener una expresión analítica de la proyección. Esta puede obtenerse como caso particular a partir de la fórmula general o bien calcularse por integración directa a partir de los hidrogenoides particulares. Algunos ejemplos son:

$$w_{100}^{100} = \left[ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{v}{Z} \right)^2 \right]^{-2} \quad (34)$$

$$w_{200}^{100} = \frac{4 \sqrt{2} \left( \frac{v}{Z} \right)^2}{\left[ 2.25 + \left( \frac{v}{Z} \right)^2 \right]^3} \quad (35)$$

$$w_{210}^{100} = \frac{-i \ 12 \cdot \frac{v}{Z}}{\sqrt{2} \left[ 2.25 + \left( \frac{v}{Z} \right)^2 \right]^3} \quad (36)$$

$$w_{200}^{200} = \frac{2 \left( \frac{v}{Z} \right)^4 - 3 \left( \frac{v}{Z} \right)^2 + 1}{\left[ 1 + \left( \frac{v}{Z} \right)^2 \right]^4} \quad (37)$$

#### C.4.3. Acoplamientos espúreos al infinito:

Se ha mostrado que las ecuaciones acopladas están gobernadas por los acoplamientos entre los estados moleculares, provocando el poblamiento de unos estados en detrimento de otros a lo largo del tiempo de colisión. Los acoplamientos radiales se



dan entre estados del mismo  $\lambda$  y los rotacionales entre estados cuyos  $\lambda$  difieren en  $\pm 1$  /27/.

Es de suma importancia estudiar el valor asintótico de los acoplamientos para distancias internucleares R grandes ( $R \rightarrow \infty$ ). Si persisten acoplamientos al infinito, es decir, si algunos acoplamientos no tienden a cero a grandes distancias, no se podrá definir un "tiempo de colisión" y las amplitudes de los estados moleculares seguirán variando para todo R. El valor de cada acoplamiento es el producto de la velocidad por el elemento de matriz.

Es evidente que, usando la trayectoria clásica, el acoplamiento radial se anula cuando la distancia internuclear R se hace mínima (distancia de máximo acercamiento), mientras que la velocidad angular toma allí su más alto valor. En cambio, cuando la distancia R aumenta tendremos:

$$\frac{d \theta_R}{dt} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0$$

$$\frac{dR}{dt} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} v$$

Por tanto, los acoplamientos angulares se anulan para  $R \rightarrow \infty$  mientras que los radiales, si los elementos de matriz no tienden a cero, quedarán como acoplamientos espúreos. Sin embargo, en el caso asimétrico ( $Z_A \neq Z_B$ ), cada estado molecular tiende a un estado atómico centrado sobre uno u otro núcleo; por lo tanto todos los acoplamientos entre estados cuyos límites se encuentran sobre átomos distintos se anulan, a causa del no recubrimiento de las funciones de onda.

Además, si el origen de coordenadas está sobre uno de los núcleos, por ejemplo A, todos los acoplamientos radiales entre

estados que tienen su límite atómico en A se anulan a distancias R grandes, mientras que pueden resultar espúreos si se trata de estados con sus límites sobre el otro centro B. Esto puede entenderse con la siguiente simple explicación:

Se debe calcular  $\langle X_j | \frac{\partial}{\partial R} | X_k \rangle$  en el límite  $\bar{r} = \bar{r}_A = \text{cte}$ .  
 $R \rightarrow \infty$  las autofunciones moleculares tienden a estabilizarse formando hidrogenoides (o combinación lineal de éstas) alrededor de los núcleos. Se supone en primer lugar que  $X_k^A$  y  $X_j^A$  se centren sobre A a grandes R. Se estudia el valor de  $X_k^A(R + dR) - X_k^A(R)$  en  $\bar{r}_A = \text{cte}$ .

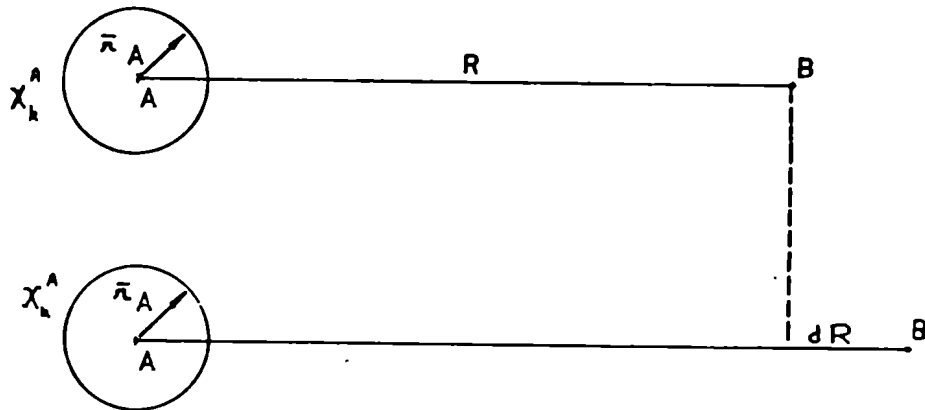


Figura 9: El orbital  $X_k^A$  tiende a estabilizarse a grandes R, provocando acoplamiento nulo con estados con límite en el centro A.

Mirando la figura 9 es claro que  $X_k^A(R + dR) - X_k^A(R) \approx 0$  para  $\bar{r}_A = \text{cte}$ , por lo tanto  $\langle X_j^A | \frac{\partial}{\partial R} | X_k^A \rangle \approx 0$ .

En cambio si  $X_j^B$  y  $X_k^B$  tienen límite asintótico sobre B la figura 10 muestra que

$$X_k^B(R + dR) - X_k^B(R) \neq 0 \text{ para } \bar{r}_A = \text{cte:}$$

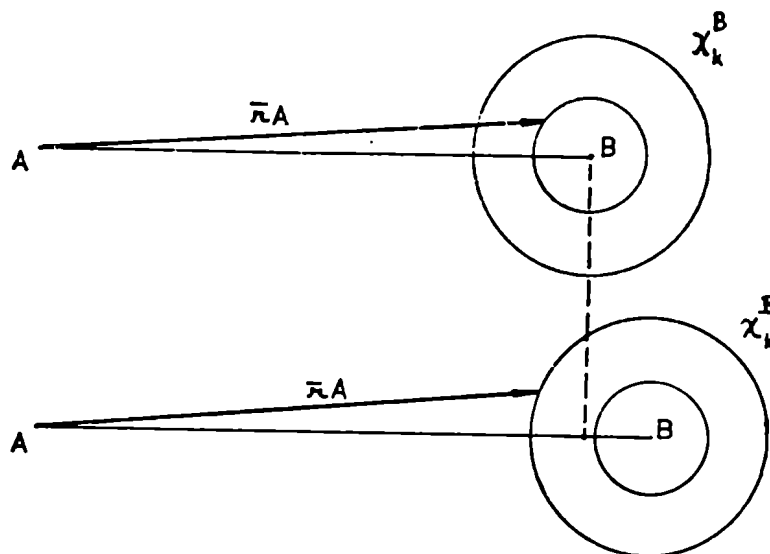


Figura 10: El orbital  $\chi_k^B$  tiende a estabilizarse pero alrededor de un núcleo B que cambia de posición. Se graficaron dos curvas de nivel, en cada una de las cuales  $\chi_k^B$  toma un valor distinto.

Entonces los acoplamientos  $\langle \chi_j^B | \frac{\partial}{\partial R} | \chi_k^B \rangle$  pueden ser no nulos, aún a grandes distancias. La existencia de estos acoplamientos espúreos está en íntima relación con los factores de traslación. En efecto, si en vez de la base  $\{\chi_j\}$  se hubiera tenido una con orbitales viajantes como límite asintótico, las  $\dot{a}_j$  se anularían por ser (24) solución de (23).

Desarrollando las funciones de onda moleculares en combinación lineal de sus hidrogenoides asintóticos correspondientes, puede obtenerse el valor de los acoplamientos espúreos a grandes separaciones internucleares de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \chi_j^B &\xrightarrow{R \rightarrow \infty} \sum_{l'} C_{l'}^{(j)} \Phi_{n_j l' m_j}^B \\ \chi_k^B &\xrightarrow{R \rightarrow \infty} \sum_l C_l^{(k)} \Phi_{n_k l m_k}^B \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\langle X_j^B | \frac{\partial}{\partial R} | X_k^B \rangle \xrightarrow{R \rightarrow \infty} l_{jk} = \sum_{l', l} C_{l'}^{(j)} C_l^{(k)} \langle \Phi_{n_j l' m_j}^B(\bar{r}_B) | \frac{\partial}{\partial R} \rangle_{\bar{r}_A} \Phi_{n_k l m_k}^B(\bar{r}_B) \rangle$$

con  $\bar{r}_B = \bar{r}_A - R \hat{k}$

queda

$$l_{jk} = \sum_{l', l} C_{l'}^{(j)} C_l^{(k)} \langle \Phi_{n_j l' m_j}^B(\bar{r}_B) | \frac{\partial}{\partial z_B} | \Phi_{n_k l m_k}^B(\bar{r}_B) \rangle$$

La existencia de estos  $l_{jk}$  provoca que las amplitudes  $a_j^B$  no se estabilicen en los tiempos grandes, lo que no permite de terminar la población individual de los estados moleculares al final de la colisión.

Se mostrará ahora que, si existen acoplamientos espúreos, los  $a_j^B$  quedan oscilando en función de  $z$  para tiempos grandes de colisión. Se supone que para  $z > z^*$  solo persisten los  $l_{jk}$  que acoplarán al subsistema de  $M \ll N$  ecuaciones acopladas:

$$\frac{d}{dz} a_j^B(z) = - \sum_{k \neq j} a_k^B(z) l_{jk} \exp\left(\frac{-i}{v} \int_{-z_M}^{z^*} (E_k - E_j) dz' - \frac{i}{v} \int_{z^*}^z (E_k - E_j) dz'\right)$$

donde se considera que las energías y los acoplamientos espúreos han alcanzado sus valores límites  $E_k^\infty$ ,  $E_j^\infty$  y  $l_{jk}$ . (Sus diferencias con dichos límites son despreciadas). Se pueden reescribir las ecuaciones de la forma:

$$\frac{d}{dz} a_j^B(z) = - \sum_{k \neq j} a_k^B C_{jk} \exp\left(\frac{i}{v} (E_k^\infty - E_j^\infty) z\right) \tag{39}$$

con

$$C_{jk} = l_{jk} \exp\left(\frac{-i}{v} \int_{-z_M}^{z_M} (E_k - E_j) dz'\right) \left( \exp \frac{-i}{v} (E_k^\infty - E_j^\infty) z^* \right)$$

donde estos nuevos  $C_{jk}$  son independientes de  $z$ . Multiplicando

las amplitudes por fases adecuadas:

$$a_j(z) = a'_j(z) \exp\left(\frac{i}{v} E_j z\right) \quad (40)$$

y reemplazando (40) en (39) resulta:

$$\frac{d}{dz} a'_j(z) = \frac{i}{v} E_j a'_j(z) - \sum_{k \neq j} C_{jk} a'_k(z)$$

Definiendo la matriz  $\mathbf{D}$  y el vector  $\mathbf{a}'$  tal que

$$\mathbf{a}' = \begin{bmatrix} a'_1 \\ a'_2 \\ \vdots \\ a'_m \end{bmatrix}$$

$$D_{jk} = -C_{jk}$$

$$D_{jj} = \frac{i}{v} E_j$$

resulta

$$\frac{d\mathbf{a}'}{dz} = \mathbf{D}\mathbf{a}'$$

Es un sistema de ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes /28/. Proponiendo

$$\mathbf{a}' = \mathbf{v} e^{qz}; \quad \mathbf{v} = \text{cte} = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_M \end{bmatrix}$$

se obtiene

$$(\mathbf{D} - q\mathbf{I})\mathbf{v} = 0 \quad (41)$$

donde  $\mathbf{I}$  es la matriz unidad. Para que (41) tenga solución debe anularse el determinante

$$|(\mathbf{D} - q\mathbf{I})| = 0 \quad (42)$$

Las raíces de esta ecuación son  $q_i$ ,  $i = 1, \dots, M$ . Reemplazando  $q_i$  en (41) se obtienen las componentes del vector  $\mathbf{v}^{(i)}$ . Por lo tanto las soluciones son

$$\mathbf{a}'^{(i)} = \mathbf{v}^{(i)} e^{q_i z} \quad i = 1, \dots, M.$$

y la solución general

$$\mathbf{a}' = \sum_{i=1}^M d_i \sqrt{v}^{(i)} e^{q_i z}$$

Los M coeficientes indeterminados  $d_i$  se calculan mediante las M condiciones de contorno para las  $a_j'(z)$  en  $z^*$ . Luego aplicando la transformación (40) se obtienen las amplitudes no primadas que se querían calcular

$$a_j(z) = \sum_{i=1}^M d_i \sqrt{v}^{(i)} \exp \left( \left( q_i + \frac{i}{v} E_j^\infty \right) z \right) \quad (43)$$

Los valores de  $q_i$  no pueden contener parte real positiva a causa de la conservación de la probabilidad total igual a uno. Entonces los términos de la ecuación (43) son oscilantes amortiguados (si existe parte real de  $q_i$ ) o bien oscilatorios. En definitiva, a  $z$  suficientemente grandes como para que los términos amortiguantes se consideren nulos, sólo quedarán combinaciones de senos y cosenos que harán oscilar las amplitudes con frecuencias dependientes de la velocidad de colisión, de las energías electrónicas y de los límites asintóticos de los acoplamientos espúreos.

#### C.4.4. Variación de los resultados con el origen. Interpretación.

Una importante variación de los resultados con el origen de cálculo, para el método semiclásico molecular de ecuaciones acopladas entre estados estacionarios perturbados (PSS), fue encontrada por numerosos autores. Por ejemplo, en la determinación de la transferencia de carga de los sistemas  $H_e^{2+} + H$  / 29 / ;  $Li^{3+} + H$  / 30 / ;  $O^{8+} + H$  / 31 /.

##### i) Variación por carencia de fuerzas inerciales.

Una primera falta de coincidencia de resultados según el sistema de referencia adoptado se debe a que, para el caso de

trayectorias coulombianas, el método PSS debe completarse agregando el término inercial según se estudió en C.4.1. Dicha corrección tiene importancia sólo para pequeños parámetros de impacto. Por lo tanto, en general este efecto tendrá importancia sólo en grandes ángulos de la sección eficaz diferencial. En efecto, si se coloca el origen sobre el núcleo blanco, al desprejar la fuerza inercial, independientemente de los demás mecanismos de acoplamiento, es posible que se subestime la transferencia de carga, la cual sería favorecida por la inclusión de esa fuerza. En cambio si se lo coloca sobre el proyectil, la captura electrónica podría ser sobrestimada por una razón análoga. Sólo en el CM vale el método PSS sin términos adicionales.



Figura 11: Dirección de la fuerza inercial según sea tomado el origen de coordenadas electrónicas.

Esta no es la causa de la variación con el origen de las referencias /29, 30, 31/ ya que en ellos puede desprejarse el término inercial según los criterios expresados en C.4.1.

ii) Variación por defecto en la descripción de las condiciones iniciales.

También los resultados pueden ser distintos en diversos orígenes cuando se toma una base truncada. En efecto, al describir la colisión desde el proyectil, según la ecuación (29), se

necesitan infinitos estados. De todas formas se han hecho cálculos /30/ imponiendo las mismas condiciones iniciales cuando el origen es A o B. En el primer caso puede satisfacerse correctamente las condiciones iniciales con una base truncada. En cambio con el sistema de coordenadas en B se comete un error que será en parte la consecuencia de la diferencia final de resultados. Sin embargo a bajas velocidades las proyecciones permiten escribir en forma muy semejante las condiciones iniciales. Por ejemplo en el trabajo /30/ se describe la colisión  $Li^{3+} + H(1s)$  usando 5 estados moleculares:  $3d\sigma$  (con límite atómico en  $H(1s)$ );  $3d\pi$ ,  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$ ,  $4f\sigma$  (estos cuatro últimos con límite en  $Li^{2+}(n)$ ). Si el origen es A la condición inicial, según (30), es:

$$a_{3d\sigma}^A = 1 \quad ; \quad a_k^B = 0 \quad \text{con } k = 3d\pi, 2p\sigma, 2p\pi, 4f\sigma$$

En cambio si el origen está en B se tiene, según (23) y (34):

$$a_{3d\sigma}^A = \left(1 + \frac{v^2}{4}\right)^{-2} \quad (44)$$

pero la restante probabilidad se debe repartir entre otros infinitos estados moleculares con límite asintótico sobre el blanco, los cuales se denominan estados excitados virtuales.

Sin embargo estos no están contenidos en la base. Solo a muy pequeñas velocidades la ecuación (44) asegura que puede desprejarse inicialmente la población de los canales no incluidos (siempre que no se aleje el origen a una posición fuera del segmento internuclear).

En /29/ se toma una solución intermedia. Si bien se tiene una base truncada, las condiciones de contorno para  $a_j$  se consideraran proporcionales a los valores que deberían tomar en una ba



se completa. La constante de proporcionalidad se elige de forma tal que la función de onda resultante sea normalizada a la unidad. Sin embargo asignar números fijos iniciales a los  $a_j$  según la ecuación (29), en una base truncada, carece en cierto modo de sentido por lo que se verá en iii).

En resumen, en una base truncada, por no poderse satisfacer las condiciones iniciales desde cualquier origen, los resultados dependerán del mismo.

### iii) Variación por diferencias en los acoplamientos.

Los elementos de matriz toman distintos valores según sea elegido el origen de cálculo /27/. Estas diferencias en los acoplamientos constituyen un hecho natural derivado de la necesidad de describir el mismo proceso físico desde distintos marcos de referencia.

En particular al describir la condición inicial desde el proyectil, la fórmula (29) está sujeta a cierta relatividad en el sentido de que no pueden darse números fijos a las  $a_j^A$  en vistas de que los acoplamientos espúreos, por razones análogas a las expuestas en C.4.3., transfieren probabilidades entre los distintos estados con límite asintóticos en el blanco, con proyección  $m$  del estado inicial. Es decir, los mismos estados sobre los cuales se deben hacer las proyecciones están espúreamente acoplados desde el inicio de la colisión.

Entonces, en rigor, la ecuación (29) sólo vale en el estricto límite asintótico ( $t = -\infty$ ). Una vez que se ponen de manifiesto los aspectos dinámicos de la colisión, los acoplamientos espúreos harán cambiar el valor de los  $a_j$ . Sin embargo, si los núcleos se acercan, y puede despreciarse la perturbación de B

sobre A, en una base infinita, los  $a_j$  variarían con fases arbitrarias análogas a (43), de tal forma que:

$$\left| \langle \Phi_{nlm}(\bar{r}_A) \exp(i \bar{v} \bar{r}_A) \mid \sum_j a_j X_j \exp\left(\frac{-i}{v} \int_{-\infty}^z E_j dz\right) \rangle \right|^2 = 1 \quad (45)$$

puesto que siempre con una base infinita es posible representar al hidrogenoide viajante.

En cambio en una base truncada, no se tendrán todos los mecanismos, representados por los acoplamientos espúreos, que aseguren la relación (45). Por lo tanto, no tendrá mucho sentido asignar valores fijos de los  $a_j^A$  de acuerdo con la ecuación (29), ya que, dependiendo del origen  $-z_M$  de integración elegido, los  $a_j$  variarían en los inicios de la colisión, sin asegurar la descripción del hidrogenoide viajante sin perturbaciones (45). Si el origen en cambio es el blanco, los acoplamientos recién analizados se anulan, pero la condición física estaría igualmente representada en la ecuación (30).

Una vez mostrado que la variación de los acoplamientos por el origen, en los primeros tiempos de colisión, permiten representar la misma condición física, puede decirse que en el transcurso de la colisión sucederá algo análogo. En distintos orígenes de cálculos pueden ser mecanismos diferentes (acoplamientos distintos) los que representen la misma situación física, en una base completa. Sin embargo, en una truncada, puede suceder que algunos de estos mecanismos no sean permitidos desde uno u otro origen, resultando como consecuencia una variación en los resultados finales. Cuantos más estados se incluyan en la base, menos mecanismos serán perdidos y la diferencia de resultados finales será menor. Pero como un mayor número de estados

trae más tiempo de cálculo numérico, deben elegirse los más influyentes según criterios dados en C.2.

Por último, cabe estudiar la situación final de la colisión. Por lo visto en C.4.3. si el origen es A, los  $a_j^B(z_M, \rho)$  que darán oscilando con el  $z_M$  de integración, no pudiendo definirse probabilidades finales correspondientes a las funciones moleculares ( $X_j$ ). Lo mismo ocurre con origen en B, si se quieren determinar las amplitudes de las autofunciones con límite en el blanco  $a_j^A$ . Sin embargo esto no es un inconveniente, pues la información requerida es la probabilidad de transferencia de carga (o excitación) a un estado atómico particular  $\Phi_{nlm}$  y no a un estado molecular. En el caso de la captura, esto se expresará según la ecuación (31), si el origen es A. En esa fórmula podrán oscilar las amplitudes particulares  $a_j^B$  con el  $z_M$  de integración, pero esas oscilaciones se compensarán entre sí, dejando a  $P_{nlm}^B(\rho)$  invariable, con tal de elegir  $z_M$  suficientemente alejado de la interacción con A y en la zona donde solo persisten acoplamientos espúreos entre los estados  $j$  que forman un subsistema de  $|m| = \lambda$  definido. Este subsistema, a su vez, es el que permite proyecciones de sus elementos entre sí. En una base completa el resultado  $P_{nlm}^B$  no dependerá del origen aunque se escribe más sencillamente, y sin oscilación de los  $a_j^B$ , desde el proyectil según la ecuación (32). En una base truncada, por el contrario, aparte de las diferencias debido a la carencia de todos los mecanismos de acoplamientos ya estudiadas, se tendrá el problema de no poder definir  $P_{nlm}^B(\rho)$ , al no existir una compensación / perfecta entre las infinitas oscilaciones de los  $a_j^B$ . En efecto, las  $P_{nlm}^B(z_M, \rho)$  retendrán cierta oscilación que será menor / cuanto más grande sea la base y mejor elegidos sean los estados que deben compensarse entre sí, para  $t \rightarrow \infty$ .

En resumen, en una base truncada, la ausencia de algunos a coplamientos, junto con la variación con el origen de los incluí dos, producen diferencias de resultados; y a su vez no permiten una correcta evaluación de las condiciones iniciales vistas desde de el proyectil, ni un valor determinado para la probabilidad de captura a un estado particular desde el blanco, ni la probabi lidad de excitación a un dado estado del blanco desde el proy ectil.

iv) Inclusión de los factores de traslación:

Existe una abundante bibliografía que afirma que, en una base truncada, las dificultades para evaluar las condiciones in iciales y el cambio en los acoplamientos con el origen, produce n resultados distintos en los diversos marcos de referencia. Además la existencia de acoplamientos espúreos dejaría indetermi nadas las probabilidades a estados particulares. Y en conseque ncia, que el uso del método PSS es limitado /32/.

Sin embargo todas las deficiencias del PSS se ha mostrado que se deben, en último término, al truncamiento de la base. Ento nces es una deficiencia de su aplicación técnico-numérica, como también es limitado el uso de otros métodos cuánticos perturba tivos, descritos por una base truncada de autofunciones no perturbadas. Sin intentar dar una demostración general de que tales bases arrojarán resultados distintos en diversos orígenes se dará un ejemplo: El cálculo del tensor de apantallamiento / magnético de la Teoría de Resonancia Magnética Nuclear arroja distintos valores según el sistema de referencia, a causa de la finitud de la base de orbitales moleculares, lo que es llamado una dependencia de gauge /33/.

La inclusión de factores de traslación multiplicando a la

base molecular

$$\Psi = \sum_j^N a_j^A x_j^A \exp \left\{ -i v \vartheta z - i \int ( E_j^A + \frac{1}{2} \vartheta^2 v^2 ) dt \right\} +$$

$$+ a_j^B x_j^B \exp \left\{ i v \vartheta z - i \int ( E_j^B + \frac{1}{2} \vartheta^2 v^2 ) dt \right\}$$

donde

$$\overline{AO} : \overline{OB} = \vartheta : \vartheta \quad \text{y} \quad \vartheta + \vartheta = 1. \text{ (ver figura 1),}$$

fue introducida primeramente por Bates y Mc Carroll con el fin de describir correctamente las condiciones iniciales y finales, y de anular los acoplamientos espúreos /34, 35/. Sin embargo se rias dificultades aparecen en la práctica: los nuevos acoplamientos son mucho más difíciles de calcular que en el método / PSS, debe reestudiarse el sentido de completitud de la base, los diagramas de correlación no pueden establecerse con precisión /32/. Por ejemplo, en el límite de átomo unido se tendrán hidrogenoides viajantes, en vez de fijos, por lo que se impide establecer correctamente la ley de correlación.

Otros autores han criticado esta falta de flexibilidad de los factores de Bates y Mc Carroll (ondas planas) en las pequeñas distancias internucleares y han propuesto un factor de traslación variable, cuyo límite asintótico es la onda plana /36/. Para determinar la forma funcional del factor variable, Riley y Green /37/ y Ponce /38/ han utilizado el principio variacional de Euler - Lagrange, obteniendo una ecuación de continuidad que relaciona una función de onda dependiente de las coordenadas electrónicas y del tiempo con la fase del factor de traslación. Esta ecuación da cuenta del dinamismo traslacional del electrón, optimizándolo aún en los pequeños R. Sin embargo, solo ha sido resuelta en forma aproximada. Además, este método incrementa mucho el esfuerzo numérico por la necesidad de resolver, además de las ecuaciones acopladas, la ecuación de continuidad.

Errea, Méndez y Riera /39/, en uno de los más recientes trabajos sobre el tema que estamos tratando, han concluido que un factor de traslación común a todos los orbitales es el más conveniente. Este método, en vez de optimizar variacionalmente dicho factor, consiste en elegir su forma ajustada a razonables restricciones. Por ejemplo, igualándolo a uno en el límite de átomo unido. Esto equivale a retomar el método PSS en las cortas distancias. Pero estos mismos autores reconocen que la dependencia de origen del PSS que se quiere resolver, vuelve a aparecer en el método del factor común por la existencia de un origen privilegiado al establecer la restricción mencionada. En efecto, cuando se anula la fase del factor de traslación desde un sistema de referencia deja de anularse desde otro.

Aparentemente, estos esfuerzos por solucionar la variación de los resultados con el origen del PSS son soluciones "ad hoc". Es decir, artificios para eliminar las dificultades de describir las condiciones iniciales y finales y la existencia de acoplamientos dependientes del origen, que son los hechos que producen diferencias, pero no remedian la causa de fondo que las provoca: el truncamiento de la base. A su vez estos métodos alternativos retienen las mismas causas de dependencia cuyas consecuencias se quisieron evitar pues también contienen un número finito de estados.

v) Elección de la prescripción PS y estudio de la convergencia:

La forma de calcular la colisión podría consistir en: 1) elegir un origen de forma tal que las condiciones iniciales estén exactamente representadas con una base finita; 2) establecer cuales magnitudes quedan bien definidas en tiempos grandes de colisión y cuáles mantienen una oscilación remanente / (debiendo ser constantes para tener interpretación física) a

causa de la finitud de la base; 3) repetir los cálculos varias veces agregando más estados, empezando por los que tienen grandes acoplamientos y pequeñas diferencias de energías; hasta que las magnitudes bien definidas presenten una variación despreciable por el agregado de estados, mientras que las que antes oscilaban resulten prácticamente constantes con el límite  $z_M$ .

Estos requisitos pueden lograrse con la prescripción PS de Piacentini y Salin /40/, la cual se la ejemplificará en el sistema colisionante mencionado en C.4.2. Para satisfacer el requisito 1) se toma como origen el protón A. Allí las condiciones iniciales están bien definidas y se escriben sencillamente

$$a_{3d\sigma}^A = 1, \quad a_k^B = 0 \quad k \neq 3d\sigma$$

una vez transcurrida la colisión, a tiempos grandes, lo que corresponde a grandes separaciones internucleares, se anulan los acoplamientos de estados  $\chi_j^B$  con el  $\chi_{3d\sigma}^A$ . Por lo tanto, a partir de un  $z^\circ$  se puede escribir:

$$\dot{a}_{3d\sigma}^A = 0 \quad \Leftrightarrow \quad a_{3d\sigma}^A = \text{cte} \quad (\forall z \gg z^\circ) \quad (46)$$

en virtud de

$$\sum_j |a_j^{A, B}|^2 = 1$$

se tiene, usando (46), que:

$$P(\rho)^B = 1 - |a_{3d\sigma}^A|^2 = \sum_{k \neq 3d\sigma} |a_k^B(\rho)|^2 = \text{cte} \quad (\forall z \gg z^\circ) \quad (47)$$

Esta última sumatoria es la probabilidad de transferencia de carga a todos los estados de captura incluidos en la base elegida y queda bien definida según el requisito 2); sin embargo, las  $a_k^B$  particulares quedan oscilando por causa de los aco-

plamientos espúreos, según se vió en C.4.3. En cuanto a la probabilidad de captura a un estado atómico particular, la expresión (31) puede retener una oscilación remanente por la falta de compensación entre las distintas variaciones de los  $a_k^B$  con el límite de integración  $z_M$ . Este último efecto se debe a la limitación de la base.

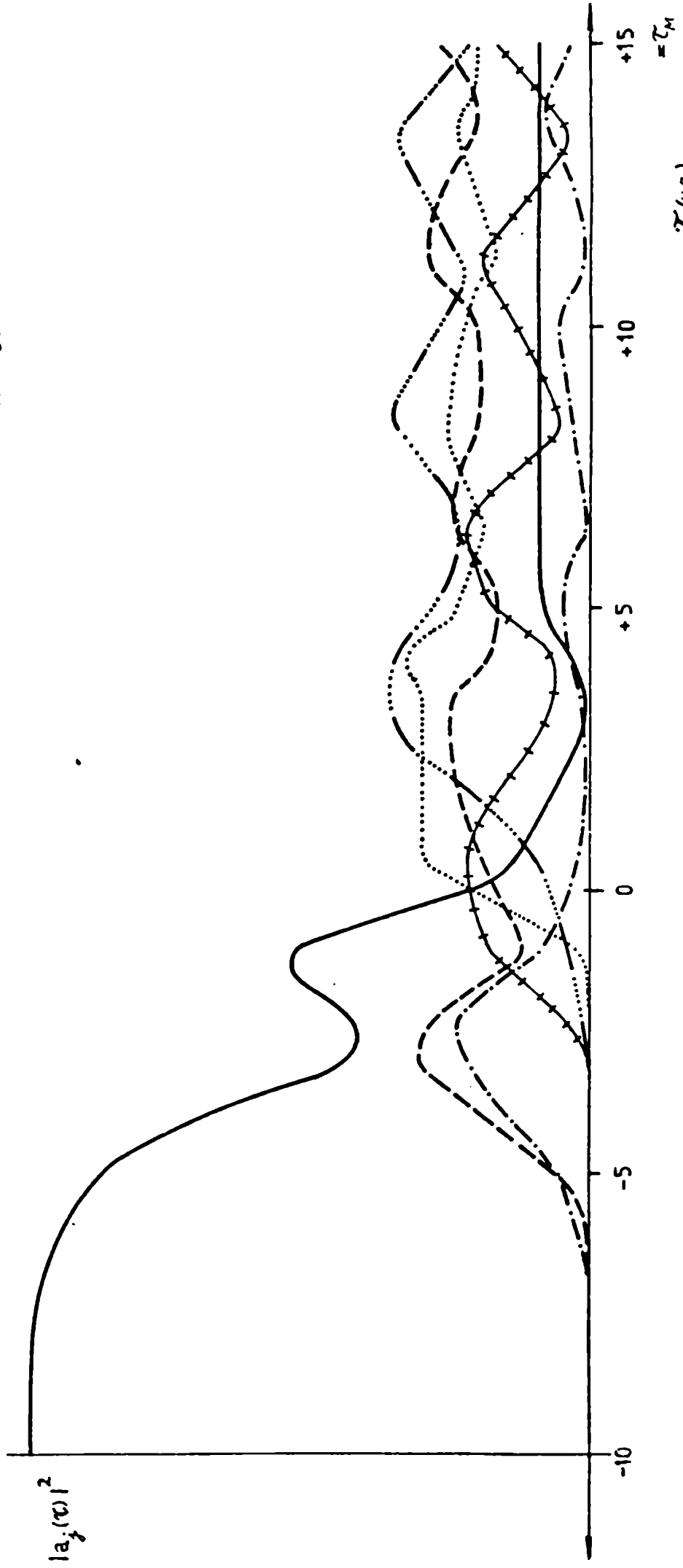
Para comprender mejor el proceso y su límite asintótico se representa en la figura 12 la "historia de la colisión"  $Li^{3+} + H \rightarrow Li^{2+} + H$ , con 6 estados en la base:  $3d\sigma$ ,  $3d\pi$ ,  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$ ,  $4f\sigma$ ,  $3d\delta$ . El estado  $3d\delta$ , agregado al ejemplo antes tomado, tiene su límite atómico sobre B. La velocidad de colisión es  $v = 0.5$ , el parámetro de impacto  $\rho = 1.7$ , y la trayectoria coulombiana. Siguiendo un orden cronológico ( $\tau$  creciente) se ve en la figura que, cuando se acercan los núcleos, al llegar a  $\tau \approx -5$ , crecen las amplitudes de los estados  $\sigma$  como consecuencia de los acoplamientos radiales. Más cerca del origen ( $\tau \approx -1$ ), lo hacen las de los estados  $\pi$ ,  $\delta$  a causa de los acoplamientos angulares, de importancia en las zonas de máxima aproximación nuclear. Cuando se empiezan a alejar los nucleos ( $\tau > 5$ ), alcanza su constancia en  $\tau$  la probabilidad del estado  $3d\sigma$  según la ecuación (46). En cambio los restantes estados, aunque no se ha llegado suficientemente a la zona de acoplamientos espúreos asintóticos, ya muestran la oscilación característica de sus amplitudes. En particular la amplitud del  $3d\delta$  no debe oscilar indefinidamente. La variación que aún muestra para  $\tau \approx 15$  se debe a la no anulación total de los acoplamientos rotacionales / con los estados  $\pi$  en esa distancia.



$$L_i^{3+} + H(1s) \longrightarrow L_i^{2+}(n) + H^+$$

- 3dσ
- + + + 3dπ
- · - 2pσ
- · · · 2pπ
- - - 4fσ
- · · · 3dδ

$\rho = 1.7$   
 $\gamma_0 = 0.5$   
 origen:  $H^+$



$r(u.a.)$

Figura 12

Por último se procede al estudio de la convergencia de acuerdo a los expresado en el criterio 3). Esto consiste, por ejemplo para evaluar la transferencia de carga, en agregar estados hasta que el cálculo de (47) sea invariable con el agregado de los mismos. Por otro lado, en cada cálculo particular hay que verificar si la probabilidad de captura a un estado particular oscila con  $\tau_M$  y entonces agregar estados hasta que su número sea suficiente como para que la oscilación sea despreciable.

La convergencia de los resultados con una base truncada hacia el límite del PSS completo, se llama convergencia interna del método. En cambio se adopta el término convergencia externa a la propiedad de reproducir bien la experiencia. Los cálculos de Salin /41/ a 20 estados moleculares ( $n_{au} \leq 4$ ,  $l_{au} \leq 3$ ,  $\lambda \leq l_{au}$ ) de la captura en la colisión  $Li^{3+} + H(1s)$  (y sección eficaz correspondiente) parecen mostrar los dos tipos de convergencia. En efecto, los resultados ajustan bien la experiencia y a su vez, por ejemplo para  $E=9$  kev, la inclusión de los estados  $n_{au} > 4$  probablemente den una contribución despreciable ya que en el cálculo a 20 estados los  $n_{au} = 4$  (salvo el  $4f\sigma$  que es especial por estar promovido) dan una contribución mucho menor que los  $n_{au} = 3, 2$  y el  $4f\sigma$  /42/. Sería conveniente completar el estudio del criterio 3), analizando la oscilación de los  $P_{nlm}^B$  con  $z_M$ .

Una vez dados los pasos 1), 2) y 3), el resultado es bastante próximo al que arrojaría la base completa. Entonces vale para cualquier origen. Claro está que el proceso, desde otro sistema de referencia, será completamente distinto: las condiciones iniciales exigirán la inclusión de otros estados, las magnitudes fijas u oscilantes serán otras y la velocidad de la convergencia habrá cambiado.

D. Aproximación de Landau-Zener:

Existe una aproximación también semiclásica y molecular que considera transiciones entre estados, solamente en zonas de determinada separación internuclear  $R$ . Este método fue desarrollado primeramente por Landau y Zener /43,44/. Esta aproximación es de menor exactitud que el cálculo por ecuaciones acopladas, puesto que desprecia los acoplamientos rotaciones y sólo 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 de  $H_{el}$ ) se aproximan entre sí sin cruzarse en cierta zona de  $R$  (ver figura 13)

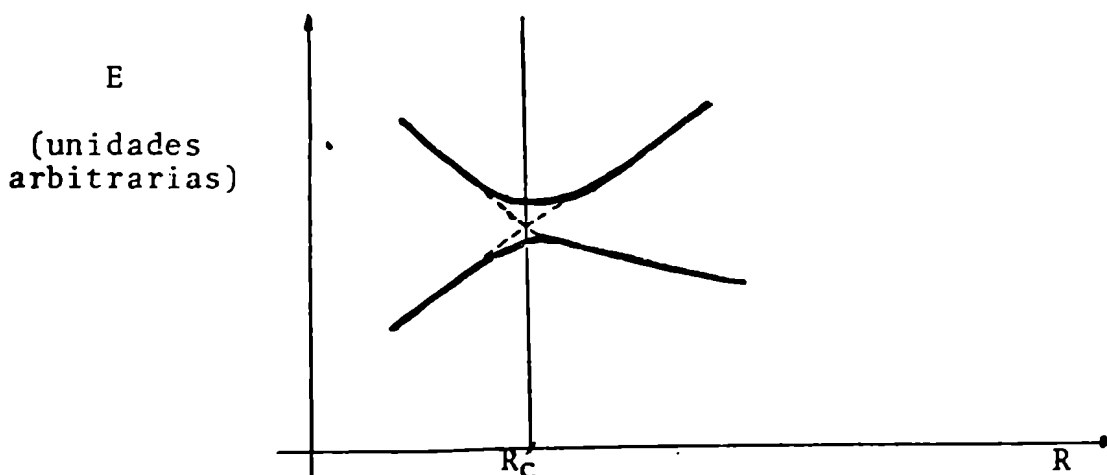


Figura 13: Seudocruce a la distancia  $R_c$ : — Energías adiabáticas - - - - - Energías diabáticas

Es conocido que los seudocruces poseen propiedades físicas singulares. En  $R_c$  las energías adiabáticas cambian bruscamente de forma, pareciendo continuar una sobre la otra, lo cual se representa por la línea punteada. Por otro lado las propiedades de las funciones de onda parecen intercambiarse en los seudocruces (Macias y Riera /45/), de tal forma que existen cier

tos estados llamados diabáticos, que si bien no son soluciones exactas del Hamiltoniano, representan una variación suave de propiedades y sus energías se cruzan en la forma indicada en la figura 13.

Sean estos estados diabáticos  $\psi_1(\bar{r}, t)$  y  $\psi_2(\bar{r}, t)$ , dependientes paramétricamente de  $t$  a través de la posición clásica de los núcleos  $R(t)$ . Para ellos, se ignoran los factores de translación, por trabajarse a bajas velocidades. Asintóticamente ( $R \rightarrow \infty$ ) los estados diabáticos representan estados atómicos, que también corresponden a los límites asintóticos de los adiabáticos correspondientes.

Se analiza en primer lugar la relación entre los estados diabáticos y adiabáticos. Sea una buena aproximación para los adiabáticos una combinación lineal de los diabáticos:

$$X_i = C_{1i} \psi_1 + C_{2i} \psi_2$$

$$\text{con } \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$$

Las  $X_i$  deben cumplir:

$$\langle \psi_1 | H_{el} - E_i | X_i \rangle = 0 = C_{1i} (H_{11} - E_i) + C_{2i} (H_{12} - E_i S_{12}) \quad (47)$$

$$\langle \psi_2 | H_{el} - E_i | X_i \rangle = 0 = C_{2i} (H_{21} - E_i S_{21}) + C_{1i} (H_{22} - E_i)$$

donde

$$H_{ii} = \langle \psi_i | H_{el} | \psi_i \rangle \quad H_{12} = H_{21}^* = \langle \psi_1 | H_{el} | \psi_2 \rangle$$

$$S_{12} = S_{21}^* = \langle \psi_1 | \psi_2 \rangle$$

Imponiendo que el sistema (47) posea determinante no nulo:

$$(H_{11} - E_i) (H_{22} - E_i) - (H_{21} - E_i S_{12}) (H_{12} - E_i S_{21}) = 0 \quad (48)$$

de esta ecuación se obtendrán las energías  $E_1$  y  $E_2$  que reemplazadas en (47) permiten calcular los coeficientes  $C_{ij}$  y en consecuencia  $X_1$  y  $X_2$ . Estas son aproximaciones de las autofunciones adiabáticas, más exactas que las diabáticas  $\varphi_1$  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 (ver figura 13). Si se tiene  $S_{12} \approx 0$  en  $R = R_c$  la ecuación (48) resulta

$$E_i - 2 H_{11} E_i + H_{11}^2 - |H_{12}|^2 = 0$$

$$E_i = H_{11} \pm |H_{12}| \quad (49)$$

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

Se estudia ahora la colisión. La función de onda total se la aproxima con una combinación lineal de estados diabáticos:

$$\Psi(\bar{r}, t) = a_1(t) \cdot \varphi_1(\bar{r}, t) + a_2(t) \cdot \varphi_2(\bar{r}, t) \quad (50)$$

introduciendo (50) en la ecuación de Schrödinger (12), se obtiene:

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

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

Haciendo un cambio de variables:

$$a_i(t) = b_i(t) \exp\left(-i \int_0^t H_{ii} dt\right)$$

se obtiene:

$$i \dot{b}_1 + i S_{12} \dot{b}_2 \exp\left(i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt\right) = b_2 \exp\left(i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt\right) \left\{ H_{22} S_{12} + \right.$$

$$\left. + H_{12} - i \langle \varphi_1 | \dot{\varphi}_2 \rangle \right\}$$

$$i\dot{b}_2 + iS_{12}^* \dot{b}_1 \exp(-i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt) = b_1 \exp(-i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt) \left\{ H_{11} S_{12}^* + H_{12}^* - i \langle \varphi_2 | \dot{\varphi}_1 \rangle \right\} \quad (51)$$

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

Entonces, las ecuaciones (51) quedan:

$$i \dot{b}_1 = b_2 H_{12} \exp(i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt)$$

$$i \dot{b}_2 = b_1 H_{12}^* \exp(-i \int_0^t (H_{11} - H_{22}) dt). \quad (52)$$

También se hacen dos suposiciones adicionales:

$H_{12} = H_{21} \approx \text{cte}$  y  $H_{11} - H_{22} \approx D (R - R_c)$  en la zona del cruce ( $R \approx R_c$ ). Sólo en esa zona se produce transferencia de probabilidad entre 1 y 2, suponiendo que lejos de  $R_c$  la exponencial contribuye con términos muy oscilatorios y hace inefectivo el acoplamiento, por los argumentos dados en C2.

Con estas aproximaciones y el origen de los tiempos tal que  $R(t=0) = R_c$ , las ecuaciones (52) resultan

$$i \frac{db_1}{dR} v_R = H_{12} b_2 \exp \left\{ \frac{i D R_d^2}{2 v_R} \right\} \quad (53)$$

$$i \frac{db_2}{dR} v_R = H_{12} b_1 \exp \left\{ \frac{-i D R_d^2}{2 v_R} \right\}$$

donde  $R_d = R - R_c$  y  $v_R = \frac{dR}{dt} \approx \text{cte}$  en la zona del cruce, usando (53), puede expresarse:

$$\frac{d^2 b_1}{d R_d^2} - \frac{i D R_d}{v_R} \cdot \frac{db_1}{d R_d} + \left[ \frac{H_{12}}{v_R} \right]^2 \cdot b_1 = 0$$

Esta ecuación puede transformarse en la ecuación de Weber. Si inicialmente el estado era  $\psi_1$ , al pasar por primera vez por la zona del cruce  $R_c$ , la probabilidad de tener el estado 1 se obtiene de la forma asintótica de las funciones de Weber /46/:

$$p = \exp \left\{ - \frac{2 \pi H_{12}^2}{v_R D} \right\}$$

o bien, usando (49),

$$p = \exp \left\{ - \frac{\pi (\Delta E)^2}{2 \cdot v_R \cdot D} \right\}$$

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

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

$$\sigma^{LZ} = 2\pi \int_0^{p^*} 2p(1-p) p \cdot dp \quad (54)$$

El límite de integración  $p^*$  corresponde al parámetro de impacto máximo, para el cuál el mínimo acercamiento nuclear es  $R_c$ . Tanto  $p^*$  como  $v_R$  pueden obtenerse mediante las fórmulas /7/:

$$p^* = \sqrt{1 - \frac{U}{E_r}}$$

$$v_R = v \sqrt{1 - \frac{U}{E_r} - \left(\frac{p}{R_c}\right)^2}$$

donde  $U$  es el potencial diabático en  $R_c$  y  $E_r = \frac{1}{2} \mu v^2$  la energía relativa de colisión.

Para calcular (54) se necesitan los parámetros molecula-

res  $\Delta E, U, D, R_c$ . Si se tienen datos exactos de las energías adiabáticas, se deberá efectuar un trazado gráfico para evaluar los parámetros (línea punteada de la figura 13), con lo cuál se tendrá en éstos un error. Si se los intenta calcular directamente, también se obtendrá una indeterminación según sean elegidos los estados diabáticos. En efecto, estos últimos no poseen una definición unívoca.

Por lo tanto, es conveniente hacer el estudio de la propagación de los errores de los parámetros en la fórmula (54) reescribiéndola como:

$$\sigma^{LZ}(\rho^*, R_c, U, \Delta E, D) = 2\pi \int_0^{\rho^*(R_c, U)} f(\rho, R_c, U, \Delta E, D) d\rho$$

donde  $f = 2 \rho p (1 - p)$

$$\begin{aligned} \Delta \sigma^{LZ} = 2\pi \left\{ \frac{\partial \sigma^{LZ}}{\partial \rho^*} \frac{\partial \rho^*}{\partial R_c} + \frac{\partial \sigma^{LZ}}{\partial R_c} \right\} \Delta R_c + 2\pi \left\{ \frac{\partial \sigma^{LZ}}{\partial \rho^*} \frac{\partial \rho^*}{\partial U} + \frac{\partial \sigma^{LZ}}{\partial U} \right\} \Delta U + \\ + 2\pi \left\{ \frac{\partial \sigma^{LZ}}{\partial (\Delta E)} \Delta (\Delta E) + \frac{\partial \sigma^{LZ}}{\partial D} \Delta D \right\} \end{aligned}$$

La derivada parcial de la integral en  $\rho$  con respecto al límite  $\rho^*$ , es igual al integrado en  $\rho = \rho^*$ .

Entonces:

$$\begin{aligned} \Delta \sigma^{LZ} = 2\pi \left\{ f(\rho^*, R_c, U, \Delta E, D) \frac{\partial \rho^*}{\partial R_c} \Delta R_c + f(\rho^*, R_c, U, \Delta E, D) \frac{\partial \rho^*}{\partial U} \Delta U + \right. \\ \left. + \int_0^{\rho^*} \Delta f d\rho \right\} \end{aligned} \quad (55)$$

Pero  $f(\rho^*, R_c, U, \Delta E, D) = 0$  por definición. Luego la ecuación (55) resulta,

$$\Delta \sigma^{LZ} = 2\pi \int_0^{\rho^*} \epsilon_f f \cdot d\rho$$

donde  $\epsilon_f$  es el error relativo de  $f$  ( $\epsilon_f = \Delta f / f$ ).

Por la definición de  $f$  se tiene:



$$\epsilon_f = \frac{\epsilon_p}{1 - p}$$

y

$$\epsilon_p = \frac{\pi (\Delta E)^2}{D v \Delta^{3/2}} \left[ \Delta \epsilon_{\Delta E} + \frac{\Delta}{2} \epsilon_D + \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{R_C}\right)^2 \epsilon_{R_C} + \frac{1}{4} \frac{U}{E} \epsilon_U \right] \quad (56)$$

donde  $\Delta = 1 - \frac{U}{E_T} - \left(\frac{\rho}{R_C}\right)^2$ . Los errores  $\epsilon_{\Delta E}$ ,  $\epsilon_D$ ,  $\epsilon_{R_C}$ ,  $\epsilon_U$  provienen de la indeterminación en el conocimiento de los correspondientes parámetros moleculares.

E. Secciones eficaces diferenciales y totales:

Hasta aquí las ecuaciones acopladas resuelven las amplitudes de probabilidad final de los estados moleculares. Gracias a ellas, se puede conocer la probabilidad (en función del parámetro de impacto) de obtener un estado atómico final de la colisión en el blanco o en el proyectil, este último por transferencia de carga (con las limitaciones propias del truncamiento de la base).

En esta sección se estudiará como calcular la sección eficaz diferencial y total, a partir de las amplitudes de probabilidad. La sección eficaz diferencial es el número de partículas que son desviadas por unidad de ángulo sólido y por unidad de tiempo después de haber producido un tipo de proceso físico, dividido el flujo incidente. La sección eficaz total es la integral de la sección eficaz diferencial a todo ángulo de dispersión. Estas secciones eficaces constituyen las magnitudes que se contrastan con los resultados experimentales.

E.1. Expresión semiclassical de la sección eficaz diferencial.

Para ser coherentes con el modelo de trayectorias nucleares coulombianas, la sección eficaz diferencial debe escribirse:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{CM} (\theta_{CM}) = \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{Ruth} (\theta_{CM}) \cdot P[\rho(\theta_{CM})] \quad (57)$$

donde

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{Ruth} = \frac{Z_A^2 Z_B^2}{16 E_r^2 \sin^4(\theta_{CM}/2)} \quad (58)$$

es la sección eficaz diferencial de la colisión elástica de los

núcleos /7/.  $P(\rho)$  es la probabilidad de un determinado proceso dependiente del parámetro de impacto  $\rho$ . A su vez,  $\rho$  se relaciona biunívocamente con  $\theta_{CM}$  a través de la trayectoria clásica /7/ según

$$\rho = \frac{Z_A Z_B}{E_r \cdot 2 \operatorname{tg}\left(\frac{\theta_{CM}}{2}\right)} \quad (59)$$

Si  $P$  es la probabilidad de obtener un estado atómico determinado en el blanco o en el proyectil, la expresión (57) se llamará sección eficaz diferencial parcial. Por el contrario si  $P$  es una probabilidad de obtener cualquier estado atómico de un determinado proceso (excitación, transferencia de carga,..) se llamará simplemente sección eficaz diferencial.

Si la trayectoria usada en el cálculo de  $P(\rho)$  es rectilínea, podrá también usarse (57) siempre y cuando se cumplan las condiciones exigidas en C.3. (cuando el cálculo de  $P(\rho)$  llevado a cabo con trayectoria rectilínea, no difiere del realizado con trayectoria coulombiana).

Para comparar los resultados experimentales, medidos en el sistema de laboratorio, con los teóricos, se emplea la relación /24/:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{LAB} (\theta_{LAB}) = \frac{\{1 + w^2 + 2w \cos \theta_{CM}\}^{3/2}}{|1 + w \cos \theta_{CM}|} \cdot \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{CM} (\theta_{CM})$$

donde  $w = m_B/m_A$  (60)

E.2. Expresión eikonal de la sección eficaz diferencial.

Partiendo del formalismo cuántico y despreciando la masa del electrón respecto de la del núcleo, puede probarse /47/ que la sección eficaz diferencial se escribe:

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{CM} = \mu^2 v^2 \left| \int_0^\infty \rho d\rho J_m(2\mu v \rho \sin \frac{\Theta}{2}_{CM}) b_{nlm}(\rho) \right|^2 \quad (61)$$

donde  $J_m$  es la función de Bessel de orden  $m$

$$y \quad b_{nlm}(\rho) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int \psi_f^* \Psi d\vec{r} \quad (62)$$

$b_{nlm}$  es la amplitud de transición, y  $\psi_f$  es la función de onda final correspondiente a un hidrogenoide  $n, l, m$  con su adecuado factor de translación (representa excitación o captura).

La expresión (61) se conoce como sección eficaz eikonal y tiene mayor contenido "cuántico" que (57). En efecto, la fórmula (57) puede ser derivada a partir de (61) como caso particular, en condiciones restringidas de validez /47, 48/. Para ello, debe cumplirse

$$\frac{2 z_1 z_2}{v} \gg 1 ,$$

esta no es otra que la condición (4), que exige que el proyectil se desvíe más que la incertidumbre del ángulo cero. Los cálculos de sección eficaz diferencial de la presente tesis, cumplen con esta condición y por tanto se ha usado la expresión / (57).

### E.3. Sección eficaz total:

La sección eficaz total es:

$$\sigma = \int \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{CM} d\Omega_{CM} \quad (63)$$

Usando (59) se puede obtener:

$$d\rho = \frac{z_A z_B}{4 \operatorname{sen}^2 \left\{ \frac{\Theta}{2}_{CM} \right\}} d\Theta_{CM} \quad (64)$$

Introduciendo (64) en (63) y el valor explícito de  $\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{CM}$  dado en (57) y (58) resulta:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\pi} \frac{z_A z_B}{4 \sin^2(\Theta_{CM}/2)} P(\rho) \sin \Theta_{CM} d\rho$$

multiplicando y dividiendo por  $\rho$

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{tg}\left(\frac{\Theta_{CM}}{2}\right) \sin \Theta_{CM}}{2 \sin^2(\Theta_{CM}/2)} P(\rho) d\rho$$

usando relaciones trigonométricas del ángulo con su mitad se obtiene:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\infty} \rho P(\rho) d\rho \quad (65)$$

Esta ecuación permite calcular inmediatamente la sección eficaz total, a partir de las probabilidades obtenidas directamente de la resolución de las ecuaciones acopladas, usando las adecuadas combinaciones de las amplitudes de los estados moleculares con las fórmulas (31), (32) o (47), según se trate de probabilidades a estados definidos o bien de transferencia de carga total.

A su vez la fórmula (65) sirve para visualizar que la sección eficaz total, como su nombre lo indica, es una magnitud / con dimensiones de área, representada por la intersección entre las trayectorias nucleares incidentes, cuyos parámetros de impacto son "efectivos" con una probabilidad  $P(\rho)$ , y un plano / perpendicular a la dirección del haz incidente.

### III. APLICACION A SISTEMAS.

#### A. Sistemas de un electrón y dos núcleos.

Para sistemas de un electrón y dos centros nucleares, los datos moleculares, energías y acoplamientos, se conocen con precisión (ver sección C.1.). Por lo tanto, son los sistemas más adecuados para un tratamiento molecular y semiclásico de ecuaciones acopladas. Las posibles colisiones a estudiar son, en principio, infinitas. En efecto, la situación del electrón al comienzo de la colisión puede encontrarse en cualquier estado / cuántico. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, es más sencillo preparar sistemas en estado fundamental o metaestable que en estados altamente excitados de corta vida media. A su vez, la naturaleza de los núcleos puede ser ampliamente variada. Respecto a esto último cabe decir que existe una limitación. Se trata de que la velocidad del electrón no sea nunca / comparable a la velocidad de la luz. De lo contrario se necesita una teoría relativista. Esto, no sólo debe suceder en los tiempos asintóticos de la colisión sino también en el transcurso de la misma. La situación más desfavorable consiste en el caso de átomo unido, por lo tanto debemos imponer:

$$\frac{Z_A + Z_B}{n} \ll 137$$

Imponiendo también la situación más desfavorable sobre  $n$  se obtienen:

$$(Z_A + Z_B) \ll 137 \quad (66)$$

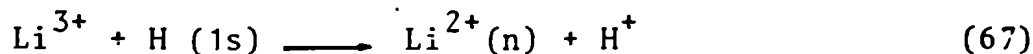
Sin embargo este último requisito no debe exigirse en los casos altamente asimétricos  $Z_B^{(Z_B+)} + Z_A^{(Z_A-1)+}$  con  $Z_B \gg Z_A$ , puesto que por análisis de las curvas moleculares es muy improbable que se pueble el estado  $1s$  de átomo unido.

En acuerdo con (66), podría aplicarse el método a los diez primeros elementos de la tabla periódica. En la tabla IV se muestran las posibles reacciones. Las filas representan los proyectiles nucleares posibles y las columnas los blancos hidrogenoides, o bien, considerando la reacción inversa, las columnas serían proyectiles hidrogenoides, mientras que las filas, blancos nucleares. En ambos casos, los hidrogenoides pueden tomarse en sus distintos posibles estados cuánticos.

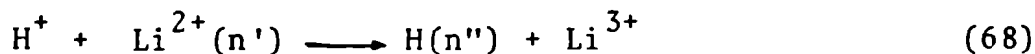
	H	H <sub>e</sub> <sup>+</sup>	Li <sup>2+</sup>	Be <sup>3+</sup>	B <sup>4+</sup>	C <sup>5+</sup>	N <sup>6+</sup>	O <sup>7+</sup>	F <sup>8+</sup>	Ne <sup>9+</sup>
H <sup>+</sup>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H <sub>e</sub> <sup>2+</sup>	2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	4	9/2	5
Li <sup>3+</sup>	3	3/2	1	4/3	5/3	2	7/3	8/3	3	10/3
Be <sup>4+</sup>	4	2	4/3	1	5/4	3/2	7/4	2	9/4	5/2
B <sup>5+</sup>	5	5/2	5/3	5/4	1	6/5	7/5	8/5	9/5	2
C <sup>6+</sup>	6	3	2	3/2	6/5	1	7/6	4/3	3/2	5/3
N <sup>7+</sup>	7	7/2	7/3	7/4	7/5	7/6	1	8/7	9/7	10/7
O <sup>8+</sup>	8	4	8/3	2	8/5	4/3	8/7	1	9/8	5/4
F <sup>9+</sup>	9	9/2	3	9/4	9/5	3/2	9/7	9/8	1	10/9
Ne <sup>10+</sup>	10	5	10/3	5/2	2	5/3	10/7	5/4	10/9	1

Tabla IV: Posibles sistemas de colisión donde las filas y columnas son proyectiles y blancos, o vice versa. El número de cada casillero corresponde a  $q = Z_B/Z_A$ .

En cuanto a la reacción inversa debe hacerse un comentario especial. En un caso asimétrico como



La reacción inversa consistiría en



En la colisión (67) los estados más importantes son los resonantes en infinito con H(1s) o los próximos a ellos (ver figura 4). En particular los estados de Litio más poblados por colisión tendrán  $n = 3, 2$ . Por lo tanto si en la reacción (68) se toma  $n' = 1$ , el canal inicial y los probablemente más poblados serán  $n' = 1$  y  $n'' = 2$ ; por lo tanto el truncamiento de la base debe ser distinto para ambos casos. No ocurre esto para el caso  $n' = 3$ , el cuál puede tratarse con los mismos estados que se usarían para calcular (67).

De las infinitas reacciones posibles de ser calculadas según se muestra en la tabla IV, existen subconjuntos (de varias reacciones cada uno) que pueden ser tratados con un factor de escala en las magnitudes moleculares requeridas para el cálculo de la colisión, Obteniéndose así información para varias reacciones, a partir del cálculo para una sola. Estos subconjuntos corresponden a

$$q = \text{cte} = \frac{Z_2}{Z_1}, \quad Z_2 > Z_1, \quad 2 = A \text{ ó } B, \quad 1 = B \text{ ó } A$$

Para comprobar el corrimiento se analiza la ecuación de Schrödinger de la molécula (9). Sea un sistema de cargas  $q$  y  $1$ :

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{q}{r_B} - \frac{1}{r_A} \right) \Psi(\vec{r}, R) = E(R) \Psi(\vec{r}, R)$$

haciendo un cambio de todas las variables espaciales:



$$\bar{r} = z_A \bar{r}'$$

y multiplicando por  $z_A^2$  se obtiene:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_{r'}^2 - \frac{z_A q}{r'_B} - \frac{z_A}{r'_A} \right) \Psi(\bar{r}' z_A, R' z_A) = z_A^2 E(R' z_A) \Psi(\bar{r}' z_A, R' z_A)$$

pero esta ecuación es la correspondiente al sistema con cargas

$$z_B = z_A q \quad \text{y} \quad z_A.$$

Por lo tanto, usando superíndices para indicar la carga menor:

$$\begin{aligned} \Psi^{(z_A)}(\bar{r}', R') &= \Psi^{(1)}(\bar{r}' z_A, R z_A) \\ E^{(z_A)}(R') &= z_A^2 E^{(1)}(R' z_A) \end{aligned} \quad (69)$$

También existirá un escalado en los elementos de matriz radiales y angulares, las cuales por un análisis dimensional darán:

$$\langle Ly^{(z_A)} \rangle (R') = \langle Ly^{(1)} \rangle (R' z_A) \quad (70)$$

$$\left\langle \frac{d}{dR'} \right\rangle^{(z_A)} (R') = z_A \left\langle \frac{d}{dR} \right\rangle^{(1)} (R' z_A) \quad (71)$$

Las ecuaciones (69), (70) y (71) permiten calcular las magnitudes requeridas para las colisiones de un subconjunto "q" en base a un sólo cálculo.

En lo que sigue se verá si es posible también un corrimiento en los cálculos de la colisión, de forma tal que los resultados de una de ellas puedan ser aplicados a otras del mismo subconjunto.

Para ello hay que analizar la ecuación de evolución (12), supuesto el método de parámetro de impacto  $R = R(t)$ .

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_r^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{q}{r_B} - i \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi(\bar{r}, R) = 0 \quad (72)$$

e intentar hacer un corrimiento similar al planteado sobre la ecuación independiente del tiempo.

Se ve directamente que también debe ser modificado el tiempo según

$$t = t' \cdot Z_A^2$$

Sin embargo la modificación en la posición espacial, debe ser compatible con el cambio de trayectoria nuclear. Si la trayectoria es coulombiana debe cumplirse

$$R = Z_A R'$$

pero R se lo parametriza según la ecuación (19):

$$R = (z^2 + \rho^2 + \gamma^2)^{1/2} + \gamma$$

por tanto debe cumplirse

$$\gamma = \gamma' Z_A$$

de donde

$$\frac{q}{\mu v^2} = \frac{Z_A^2 Z_B}{\mu' v'^2}$$

Por análisis dimensional

$$v^2 = \frac{1}{Z_A^2} v'^2$$

luego

$$\mu Z_A = \mu'$$

Sin embargo esto no siempre ocurre. Para que esto suceda, debe conservarse la proporción entre protones y neutrones. Por esto será impracticable en el caso en que una de las masas reducidas contenga hidrógeno. Si en cambio el corrimiento se hace respecto a sistemas con deuterio, servirá en casos particulares.

Con todo esto se ha demostrado que el factor de escala en los subconjuntos de un dado  $q$ , no puede hacerse si la trayectoria

es coulombiana, puesto que el cambio de escala usado para el problema eléctrico no siempre es compatible con el correspondiente a la trayectoria nuclear, la cual depende de las masas reducidas.

Para ver con más generalidad la imposibilidad de este corrimiento por causa del movimiento nuclear, podría intentárselo hacer a la ecuación de Schrödinger completa:

$$\left( -\frac{1}{2}\mu \nabla_{\bar{R}}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{\bar{r}}^2 + \frac{q}{R} - \frac{q}{r_B} - \frac{1}{r_A} \right) \Psi(\bar{r}, \bar{R}) = E \Psi(\bar{r}, \bar{R})$$

al multiplicar por  $Z_A^2$  la ecuación, e imponer  $r = r' Z_A$  como anteriormente, no se obtendrá la ecuación correspondiente al caso  $Z_A, Z_B$ .

Sin embargo, si la colisión se la estudia en aproximación de trayectoria rectilínea, entonces sí es posible un corrimiento de (72), compatible con el correspondiente a la distancia internuclear. En efecto:

$$R = \sqrt{z^2 + \rho^2} = \sqrt{z'^2 + \rho'^2} \cdot Z_A = R' Z_A$$

y el mismo vale para la amplitud final de la colisión por tanto:

$$b^{(Z_A)}(\rho', v') = b^{(1)}\left(\rho' Z_A, \frac{v'}{Z_A}\right) \quad (73)$$

y la sección eficaz total (65):

$$\sigma^{(Z_A)}(v') = 2\pi \int b^{(Z_A)}(\rho') \rho' d\rho' = 2\pi \int \frac{b^{(1)}}{Z_A^2}(\rho Z_A) \rho Z_A d(\rho Z_A)$$

Luego

$$\sigma^{(Z_A)}(v') = \frac{\sigma^{(1)}}{Z_A^2} \left(\frac{v'}{Z_A}\right) \quad (74)$$

Por supuesto que también debe respetarse el factor de escala para describir la condición inicial de la colisión.

En cuanto a la sección eficaz diferencial, no existirá corrrimiento, por los mismos argumentos dados anteriormente respecto a la presencia de  $\mathcal{N}$ , tanto en la expresión semiclassical (57) como en la expresión eikonal (61).

De todo lo visto puede decirse: de las 100 posibles reacciones (núcleo - hidrogenoide 1s) de la Tabla IV, basta calcular 32 casos para obtener los datos moleculares requeridos. Entre esas 100 colisiones, a las 55 correspondientes a  $Z_B \geq Z_A$  (requisito indispensable para el corrrimiento de la condición inicial) se les pueden evaluar las amplitudes de transición y sección eficaz total, considerando trayectoria rectilínea, con sólo calcular 32 casos. En particular, conociendo la colisión simétrica fundamental  $H^+ + H$ , tendremos los resultados para las nueve simétricas restantes. Evaluando la colisión asimétrica fundamental  $H_e^{2+} + H$ , tendremos calculadas las cuatro correspondientes a la relación  $q = Z_B/Z_A = 2$ , etc.

### B. Aplicación al sistema $\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$ :

Los sistemas fundamentales simétricos ( $\text{H}^+ + \text{H}$ ) y antisimétrico ( $\text{H}_e^{2+} + \text{H}$ ) fueron exitosamente tratados por el método desarrollado en esta tesis /49, 50/. Iones incidentes con  $Z_B \geq 4$  también fueron estudiados /51/. En el presente trabajo se estudia en detalle la colisión entre Litio totalmente ionizado en colisión con el átomo de hidrogeno, para completar la sistemática /30, 52, 53/.

Se utilizaron en primer lugar 5 estados moleculares para representar la transferencia de carga en el rango de energías 5keV-44keV. Los estados elegidos según los criterios dados en II-C.2 son  $3d\sigma$ ,  $3d\pi$ ,  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$ ,  $4f\sigma$ , siendo el primero el canal de entrada y los restantes representan asintóticamente la captura a estados del ión  $\text{Li}^{2+}(n)$  con  $n = 2, 3$  en el proceso de transferencia de carga:



Los pasos del cálculo siguieron rigurosamente el método desarrollado en esta tesis, utilizando para las ecuaciones acopladas (21) una trayectoria coulombiana, para reducir al mínimo el número de aproximaciones.

La integración de las ecuaciones acopladas se realizó mediante el programa TANGO /22/ en computadoras 360/44, a razón de 2 minutos por velocidad y por parámetro de impacto. A velocidades menores el tiempo de cálculo se incrementa.

Una vez obtenidas las amplitudes de transición en función del parámetro de impacto (ver algunos ejemplos en figuras 14 y 15 para las energías 5keV y 30keV) se calcula la sección eficaz diferencial y total, según fórmulas (57) y (65). La fórmula (57) puede aplicarse, puesto que se cumple la condición (4).

Se eligieron 3 orígenes de coordenadas distintos: uno en el protón, otro en el medio del eje internuclear y el último en el centro de carga. Este último se encuentra más cerca del Litio que del protón. En los tres casos se partió de la condición inicial (30) con el fin de estudiar la influencia de la incorrecta evaluación de las condiciones iniciales. En efecto, las condiciones iniciales deben ser distintas según el origen y están expresadas en (29). Los resultados cambian con el origen, siendo la mala representación de las condiciones iniciales, parte de la causa de esas diferencias según se lo estudió en la sección II-C.4.4.

En la figura 16 se muestra la sección eficaz total evaluada en los tres orígenes citados. Si bien para el origen centro de carga se tiene mejor acuerdo con la experiencia de Seim y col. /54/ esto no siempre sucede. Solo los cálculos en el protón son válidos en el sentido que al haber utilizado la prescripción PS (la condición inicial está bien representada). Sólo por falta de estados en la base los resultados no concuerdan totalmente con la experiencia, aunque dan la tendencia general. Es lógico pensar que agregando estados al cálculo con prescripción PS ajustarían mejor la experiencia. En cambio nada de esto puede asegurarse agregando estados en los cálculos con el origen en el medio del eje o en el centro de cargas, si en esos orígenes no se respetan las condiciones iniciales.

Posteriormente a los trabajos con 5 estados /30, 52/ un cálculo de Salin /41/, con 20 estados moleculares ( $n_{au} \leq 4$ ,  $l_{au} \leq 3$ ,  $\lambda \leq 1_{au}$ ) considerando la prescripción PS, ajustó muy bien la experiencia, mostrando a su vez la convergencia interna del método (ver figura 17).

Los cálculos iniciales a 5 estados predijeron un comportamiento creciente con la energía en contraposición con los resultados teóricos de Ryutoku y Watanabe /55/ los cuales usaron la aproximación de la onda distorsionada unitarizada, que arroja resultados de sección eficaz total aproximadamente constante en la zona de menores velocidades (ver figuras 16 y 17). Esta última aproximación consiste básicamente en proponer trayectoria rectilínea de los núcleos y un desarrollo en dos autofunciones atómicas: la que describe la situación inicial y la final, con sus factores de translación. Las ecuaciones acopladas que resultan pueden ser resueltas usando la solución de onda distorsionada, y, según Bates /56/, puede escribirse:

$$b_{nlm} = b_{nlm}^{(t \rightarrow \infty)} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \left( \frac{\bar{K} - S^* H'}{1 - |S|^2} \right) \exp i \left( \delta_a(t) - \delta_c(t) \right)$$

donde las magnitudes envueltas en la integral dependen de la función de onda inicial  $\Phi(r_A)$  y de la final  $\Phi_{nlm}(r_B)$  y del potencial, en expresiones integrales que se omiten en esta tesis. Solo se explicita el término S, cuyo módulo cuadrado  $|S|^2$  es despreciado por Ryufuku y Watanabe.

$$S = \int \Phi^*(r_A) \Phi_{nlm}(r_B) \exp(i \bar{v} \bar{r}) d\bar{r} \exp [i (E_A - E_B) t]$$

También la aproximación de onda distorsionada unitarizada supone que la probabilidad total de captura P(b) es tal que:

$$p(b) = \sum_{nlm} |b_{nlm}^{DW}|^2$$

$$P(b) = \sin^2 (p(b))^{1/2}$$

Esta expresión se deriva despreciando el operador de orden cronológico y todos los elementos de matriz, excepto aquellos que envuelven el estado inicial, en la expresión de se-

ries perturbativas /55/. Esta aproximación fue criticada por Bransden y Col. /57/ en la zona de bajas energías donde la aproximación a dos estados no es apta para describir la colisión. Por otro lado asegurar que se cumple la unitarización es una virtud del método, pero esto no garantiza su exactitud.

En las figuras 18 y 19 se muestran las secciones eficaces diferenciales de intercambio de carga para el sistema  ${}^7\text{Li}^{3+} + \text{H}$  en función del ángulo de colisión, para energías de 30KeV (en cálculos a 5 estados) y para 9KeV (en cálculos a 20 estados realizados por Salin /41/). Como es evidente de la ecuación (57), el resultado final es una superposición de una sección diferencial coulombiana monótonamente decreciente y una contribución oscilatoria no periódica que proviene de la suma de todas las probabilidades de transición (47) que dan por resultado la transferencia de carga. Estas oscilaciones, más evidentes a pequeños ángulos, tienen su origen en una superposición incoherente de diferentes estados y no pueden ser atribuidas a interferencias, como ocurre en el efecto "rainbow".

Es de gran importancia la comparación del método desarrollado en la presente tesis, con los cálculos recientes de Grün y Scheid /59/. Estos autores han resuelto la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (a través de la trayectoria clásica de los núcleos) por el método de diferencias finitas. Como hemos anticipado en la Introducción, este método es muy laborioso, pero arroja resultados más exactos por el hecho de que todos los "estados cuánticos" son tomados en cuenta en pie de igualdad y el error proviene solamente del inherente al método numérico. Sin embargo, se pierde información del proceso de colisión en cuanto a la cualidad de los estados por los que transiciona la misma. En vistas de la precisión de los resulta-



dos de diferencias finitas es conveniente compararlos con cálculos con el método PSS a 20 estados moleculares de Salin /41/. A los efectos de su comparación se muestra la figura 20, donde se grafican probabilidades de transición multiplicadas por el parámetro de impacto para los dos métodos.

Se muestran resultados de 9KeV (PSS) y 10,5KeV (diferencias finitas) por no poseer otros valores más próximos entre sí. De todas formas el acuerdo es muy bueno aunque se nota que aún faltan estados para reproducir los cálculos realizados por diferencias finitas. También se aprende con esta comparación que las oscilaciones de  $P(\rho)$  pueden deberse a hechos físicos o a problemas de truncamiento de la base. Estos últimos van desapareciendo a medida que se agregan estados.

Posteriormente se extendieron los cálculos a un rango menor de energías (750 eV - 10 keV) incluyendo, aparte de los 5 estados nombrados, el  $3d\delta$ , el cual es de gran importancia en la zona energética indicada /53/ (ver figura 17).

A 10 keV los resultados dan similares a los de Salin /41/ para 6 estados usando trayectorias rectilíneas, puesto que para esas energías los efectos de trayectoria no son importantes.

Sin embargo, al extender los cálculos a energías menores debe tenerse en cuenta el comportamiento coulombiano de los núcleos (ver sección II-C.3.).

Se encuentra un razonable acuerdo con los cálculos de Grozdánov y Solovev /60/ hasta las energías de 2 keV, en cuanto a la tendencia general, aunque la discrepancia en los valores es hasta un orden de magnitud. Esto se debe a que los autores antes nombrados han utilizado una aproximación molecular de átomo unido con tres estados  $3d\sigma$ ,  $3d\pi$ ,  $3d\delta$ . Esta consiste en una ba

se de autofunciones de átomo unido que desprecia los acoplamientos radiales. En particular el estado  $4\sigma$  debe tenerse en cuenta por su gran importancia a bajas energías. La inclusión del mismo puede provocar la población a grandes distancias internucleares de forma tal que al acercarse los núcleos sea menos efectiva la transición rotacional.

En la figura 17 se presentan resultados con prescripción PS y también con el origen en el centro de cargas. En este último origen las condiciones iniciales se toman según la ecuación (30). Por ser velocidades pequeñas no se comete error considerable al calcular de esa forma, según puede verificarse en la ecuación (44). Sin embargo las diferencias por el origen subsisten a causa del truncamiento de la base según la interpretación dada en II-C.4.4.

En la figura 17 también se han incluido cálculos teóricos usando distintas aproximaciones y que dan todas buen acuerdo con la experiencia en las más altas energías ( $E > 9$  keV): Lüdde y Dreizler /61/ utilizaron una base de tipo Hylleraas cuyo número de estados es optimizado durante el proceso de colisión; Branden y Noble /62/ calcularon desarrollando la función de onda en 20 estados atómicos centrados alrededor de cada núcleo; Fritz y Lin /63/ usaron un desarrollo en 24 orbitales atómicos entre los cuales se incluyen algunos centrados sobre el "átomo unido". La inclusión de estos se ha mostrado esencial para representar los efectos de unión molecular a bajas energías de colisión y de esta forma han podido extender los cálculos hasta 3 keV.

En el rango 750 eV-10 keV no existen al presente resultados experimentales.

Leyendas de las figuras correspondientes a la sección III.B

Figura 14: Probabilidades de transferencia de carga para  ${}^7L_i^{3+} + H(1s)$  en función del parámetro de impacto.  $E_c = 5 \text{ keV}$ . Se utilizaron 5 estados moleculares (MO):  $2p\sigma, 2p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 4f\sigma$ . La probabilidad se calculó como  $P = 1 - |a_{3d\sigma}(\tau_M)|^2$ .  
(C) Origen en el centro de carga, (P) Origen en el protón.

Figura 15: Igual que figura 14 con  $E_c = 30 \text{ keV}$ .

Figura 16: Sección eficaz total de transferencia de carga para  ${}^7L_i^{3+} + H(1s)$  en función de la energía del ión incidente. Resultados teóricos: --- Ryufuku y Watanabe /55/. C, M, P resultados presentes con el origen de coordenadas en el centro de carga, en el medio del eje internuclear y sobre el protón respectivamente. Resultados experimentales: ▲ Seim y col./54/. Datos para  $B^{3+} + H(1s)$  con la misma velocidad son incluidos para su comparación: ● Crandall y col./68/, ● Gardner y col/69/.

Figura 17: Sección eficaz total de intercambio de carga para  ${}^7L_i^{3+} + H(1s)$ : o, Datos experimentales de Seim y col./54/. Resultados teóricos: ---, Ryufuku y Watanabe/55/; - · - · - , Ludde y Dreizler/61/; ---, Fritsch y Lin/63/; \*, Brannsdén y Noble; —6Pr, seis MO ( $2p\sigma, 2p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, 4f\sigma$ ) con origen en el protón y trayectoria rectilínea, —20Pr, veinte MO ( $n_{au} \leq 4, l_{au} \leq 3, \lambda \leq l_{au}$ ) con origen en el protón y trayectoria rectilínea, Salin/41/; - · - · - 3c, tres MO y aproximación de átomo unido con trayectoria coulombiana para  ${}^6L_i^{3+}$  y 3r, igual que 3c pero con trayectoria rectilínea Grozdanov y Solovev/60/; —6Pc y 6Cc, seis MO ( $2p\sigma, 2p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 3d\delta, 4f\sigma$ ) con origen en el protón (P) y en el centro de carga (C) Casaubon y col./53/.

Figura 18: Sección eficaz diferencial de intercambio de carga para  ${}^7L_i^{3+} + H(1s)$  en función del ángulo de dispersión de laboratorio.  $E_c = 30 \text{ keV}$ . Cinco MO ( $2p\sigma, 2p\pi, 3d\sigma, 3d\pi, 4f\sigma$ ). Calculado por Casaubon y col./30/.

Figura 19: Igual que la figura 18, pero para  $E_c = 9 \text{ keV}$  y veinte estados moleculares ( $n_{au} \leq 4, l_{au} \leq 3, \lambda \leq l_{au}$ ) realizado por Salin/41 y 42/.

Figura 20: Probabilidades de transferencia de carga multiplicada por el parámetro de impacto en función de este último para  ${}^7\text{Li}^{3+} + \text{H}(1s)$ : — — , cálculo por diferencias finitas  $E_c=10.5$  keV de Grün y Scheid /59/; — cálculo PSS con 20 MO y trayectoria rectilínea usando origen protón para  $E_c=9$  keV de Salin /41 y 42/; — cálculo PSS con seis MO y trayectoria coulombiana usando origen centro de carga para  $E_c=10$  keV de Casaubon y col./53/.

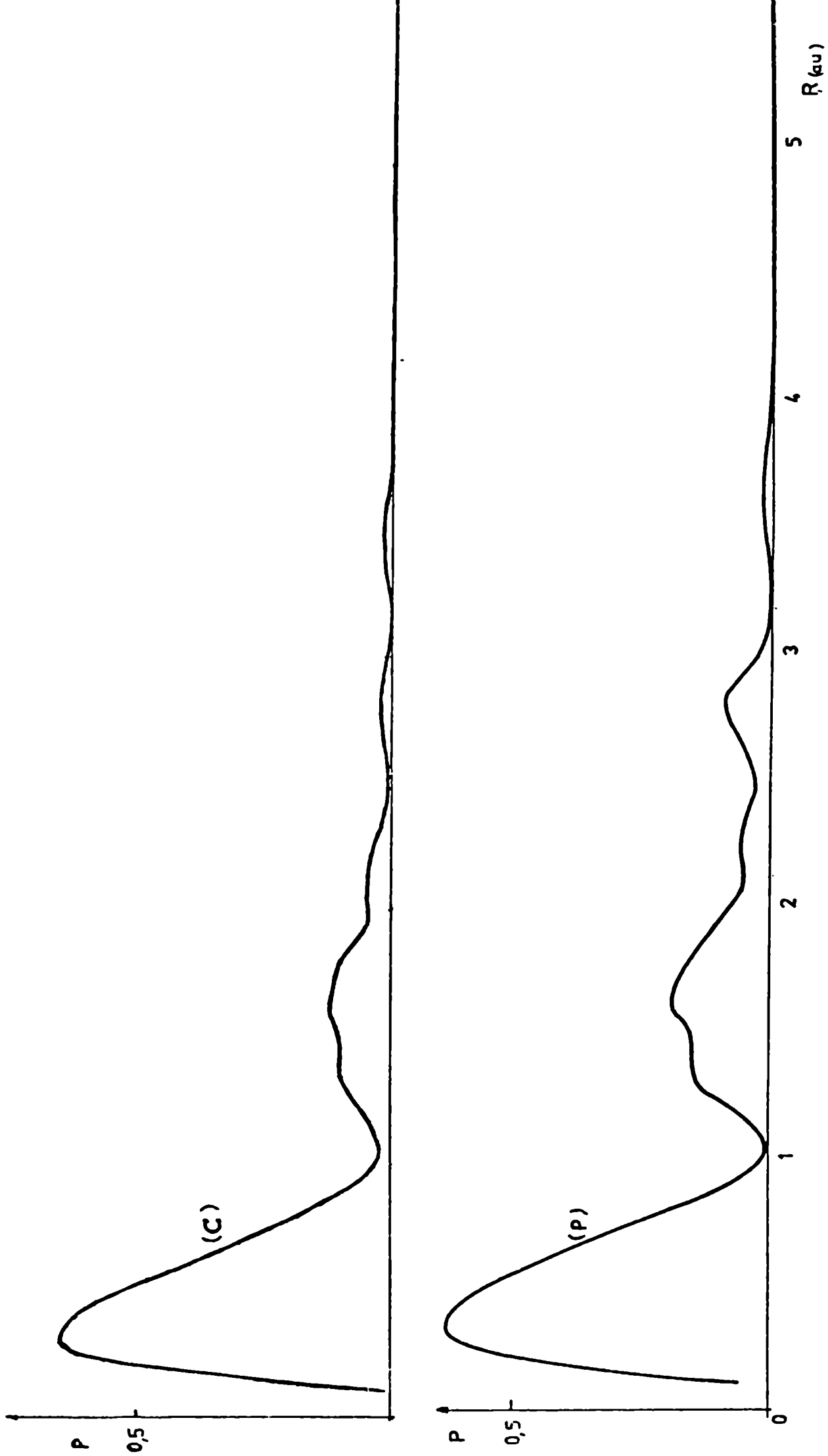


Figure 14

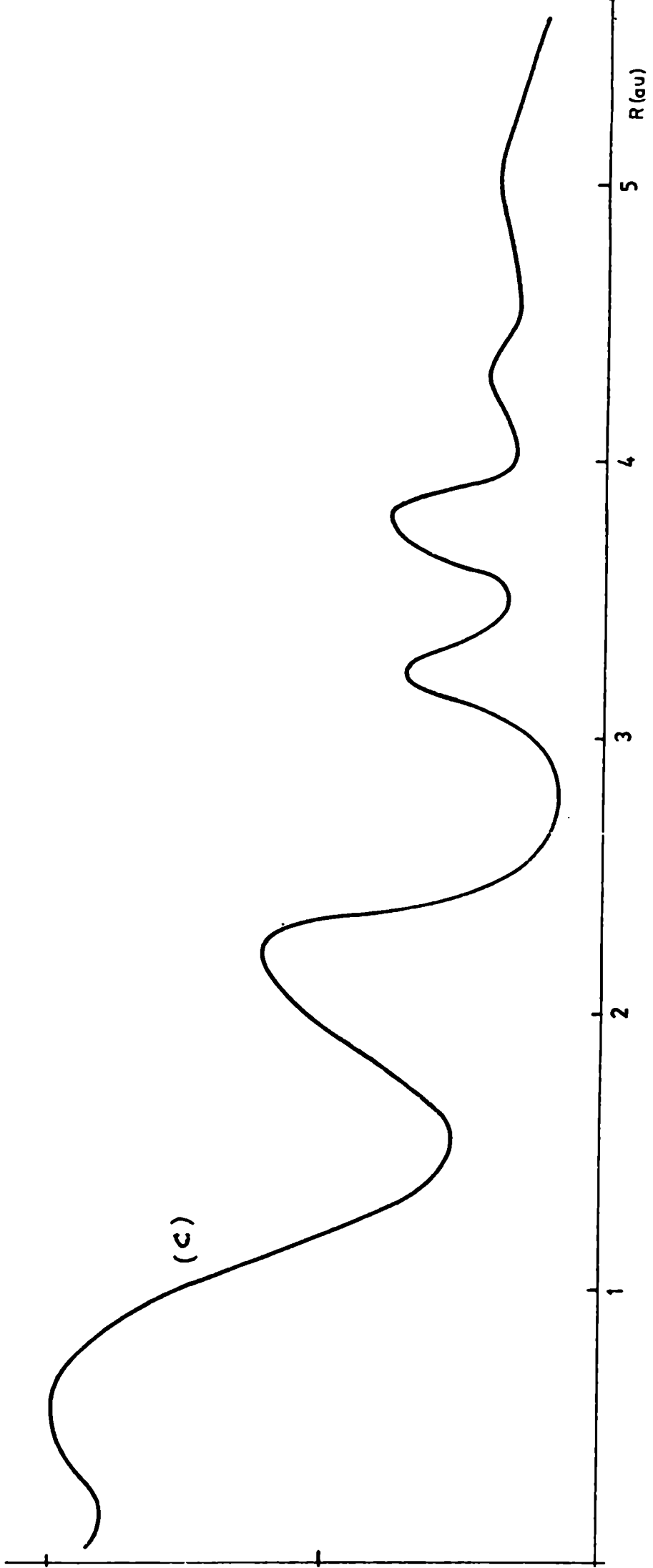


Figura 15

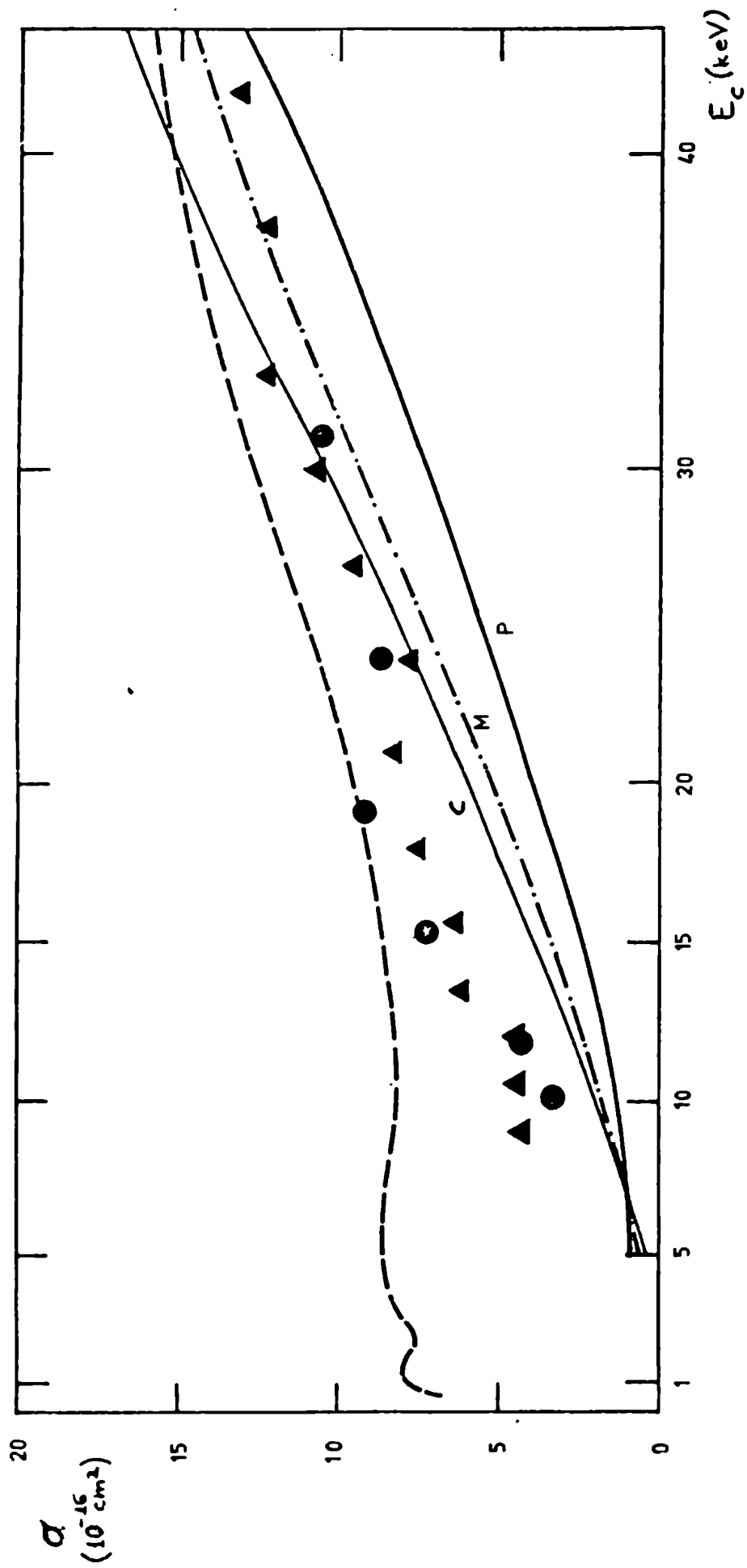


Figura 16

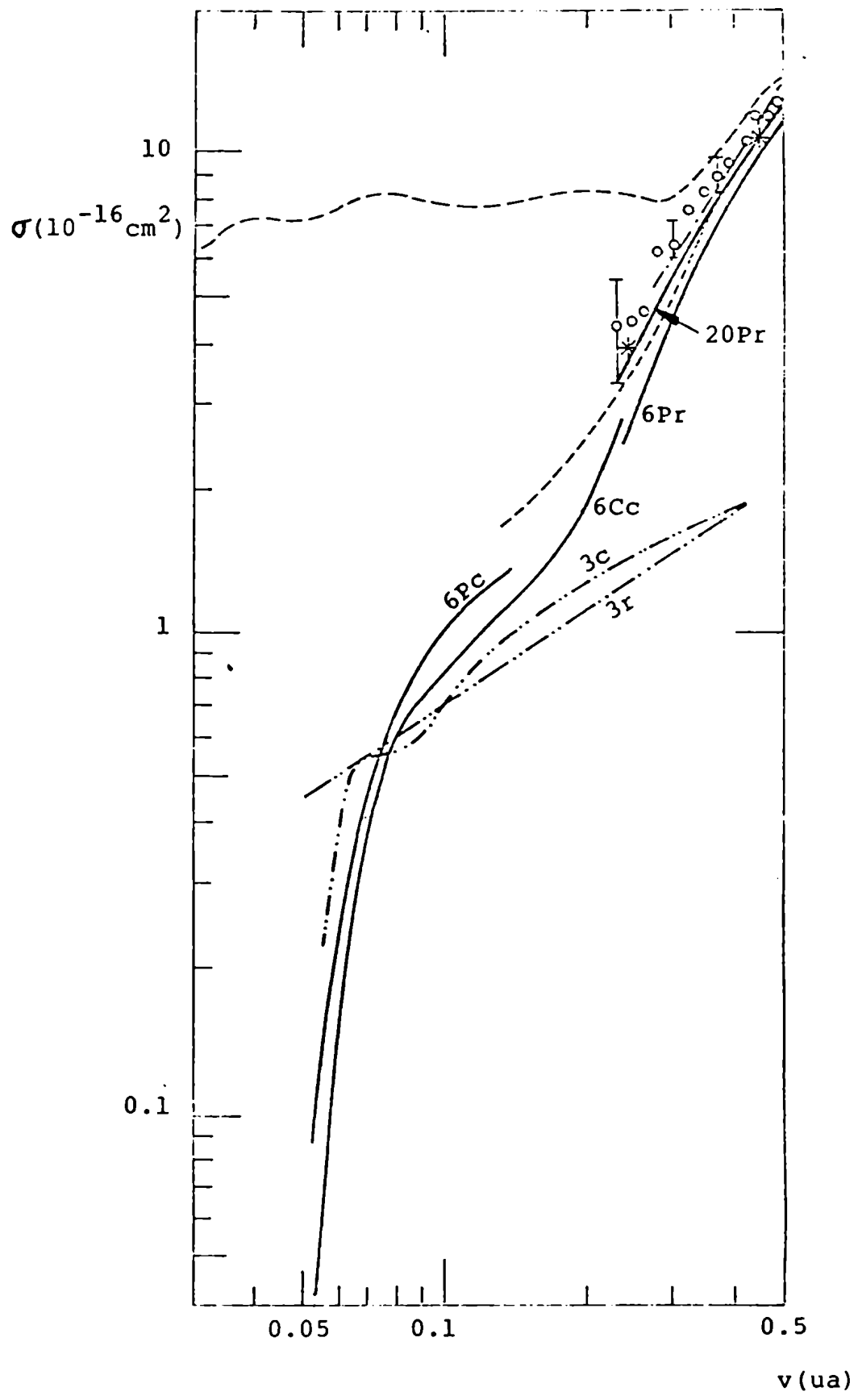


Figura 17



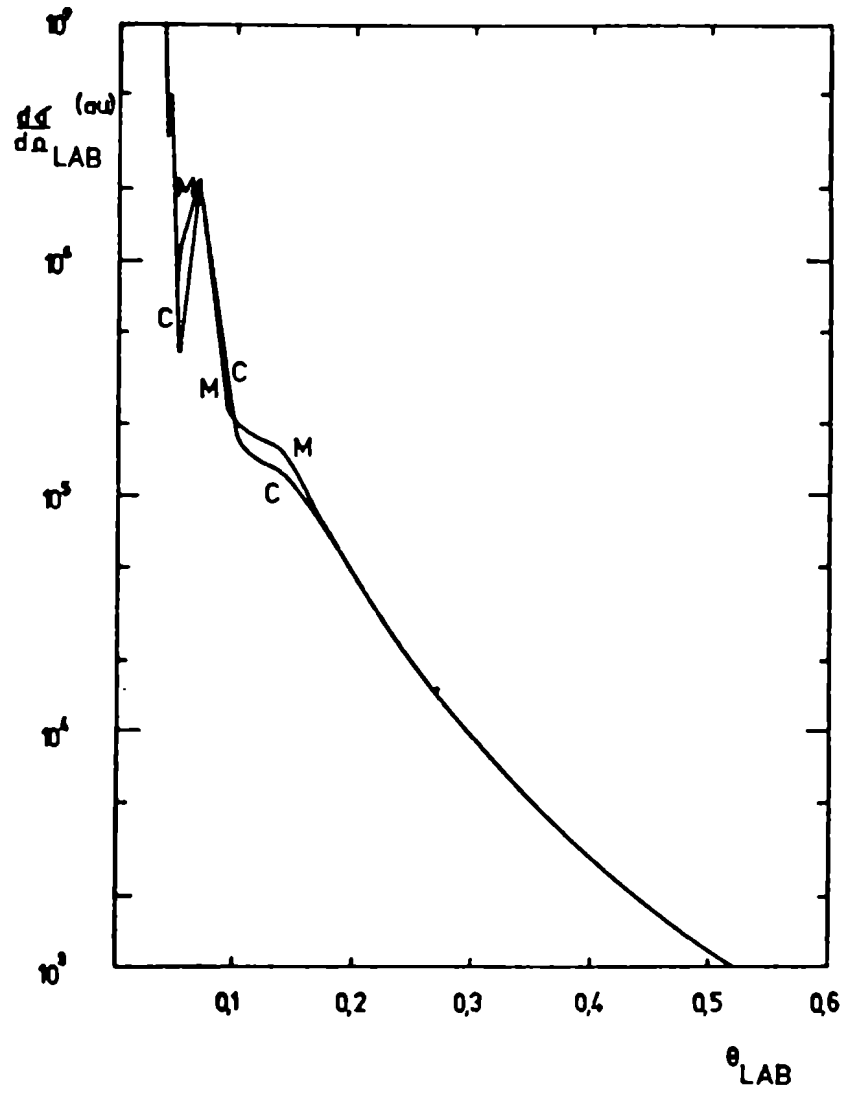


Figura 18

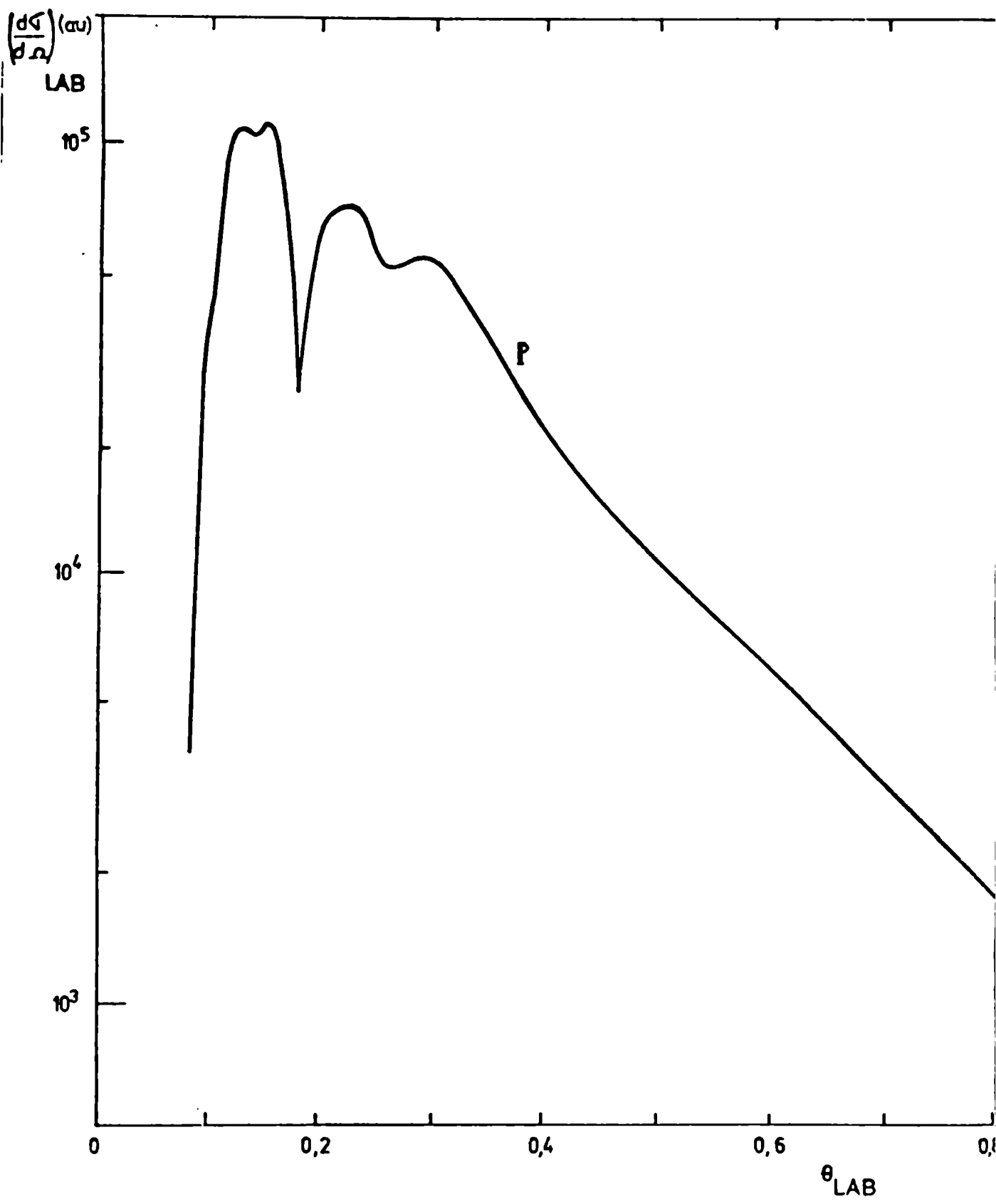


Figura 19

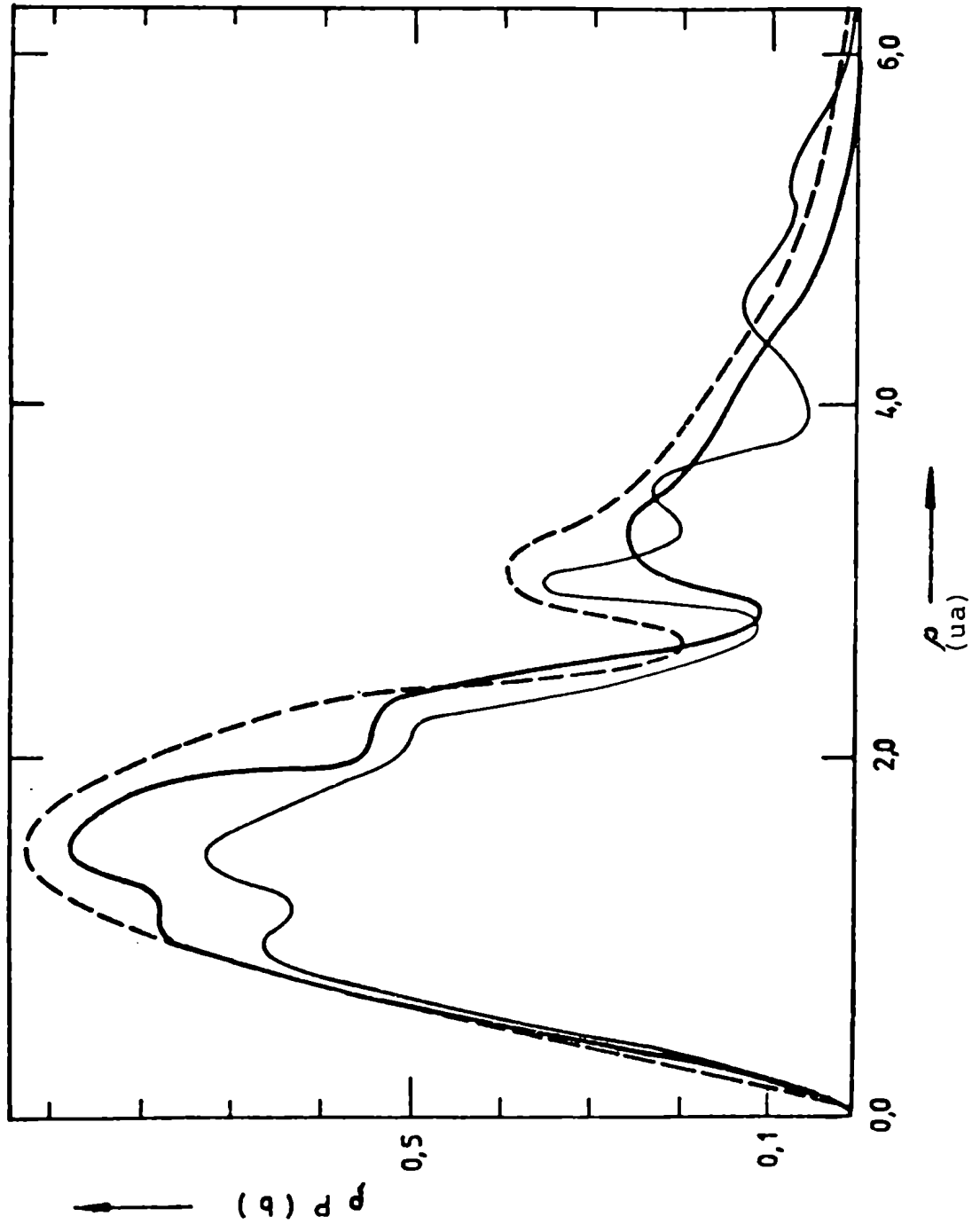


Figura 20

### C. Aplicación a sistemas de dos o más electrones

También puede aplicarse el método semiclásico y molecular a sistemas con dos o más electrones. Sin embargo en este caso deberá hacerse un estudio cuidadoso de los datos moleculares: autoenergías y acoplamientos, los cuales no podrán resolverse exactamente como en el caso OEDM. En efecto, no se ha podido separar el hamiltoniano como en el caso de un solo electrón. En particular, cuando sólo dos electrones están presentes, el límite de átomo unido corresponde a un sistema similar al de Helio, para el cual no hay solución exacta.

En el cálculo de las energías y demás parámetros moleculares es donde se encuentra uno de los puntos de contacto en la Química Cuántica y las Colisiones Atómicas. Los cálculos de propiedades moleculares se basan en la Teoría de Orbitales Moleculares. Esta consiste en asignar a cada electrón una función de onda (orbital). La función de onda total consistirá en un producto de orbitales (aproximación de Hartree) o bien en un producto antisimetrizado (aproximación de Hartree-Fock). Con esa función de onda total se busca variacionalmente un mínimo para la energía que será una cota superior de la energía del nivel fundamental (Pople /64/).

La aproximación de Hartree-Fock se adapta en forma muy práctica para los cálculos, si se desarrolla cada orbital en una combinación lineal de orbitales atómicos centrados sobre los distintos núcleos (Rootham /65/).

Existe una aproximación aún más exacta que la de Rootham-Hartree-Fock que consiste en proponer no solo antisimetría para la función de onda sino también que sea autofunción de Spin. Es la aproximación G.V.B. (Generalized Valence Bond) desarrollada

por Goodart III /66/.

Es importante recalcar que los estudios moleculares que son requeridos para calcular la colisión, tienen que satisfacer las siguientes características:

a) Los datos deben cubrir todo el rango de distancias internucleares  $R$ , describiendo correctamente la disociación ( $R \rightarrow \infty$  o límite de átomo separado). Es decir que no basta la descripción de la molécula en la zona de equilibrio ( $R$  pequeños). Este requisito no lo cumple, en general, el cálculo Hartree-Fock. Esta deficiencia del método es mejorada por la aproximación G.V.B. la cuál arroja un mejor valor para la energía y a su vez describe mejor la disociación.

b) Se necesitan datos de los estados excitados de la molécula por los cuales puede transicionar la colisión. Esto puede lograrse aplicando el método variacional sobre un espacio de funciones de prueba que satisfacen las condiciones de simetría requeridas del estado en cuestión.

Estos últimos requisitos sumados a la necesidad de tener una mayor precisión en los cálculos, han llevado a desarrollar métodos más elaborados como el de interacción de configuraciones, donde la función de onda total se toma como combinación lineal de determinantes de Slater, cada uno de los cuales es a su vez un producto antisimetrizado de orbitales.

Otra aproximación para obtener los datos moleculares consiste en suponer a cada orbital como O.E.D.M. y obtener la función de onda total como combinación lineal de los mismos debidamente simetrizada. Este método por ejemplo, fue aplicado a la colisión con dos electrones  $H_e^{2+} - H_e$  /67/.

Cabe también intentar el cálculo de colisiones con orbi-

tales O E D M en el caso de varios electrones pero en el cuál se supone que todos menos uno permanecen en orbitales muy próximos a los núcleos formando carozos de carga efectiva  $Z_{ef}$ . Esta aproximación puede tratarse directamente con el método desarrollado en esta tesis y así se extiende el número de sistemas de aplicación. Sin embargo carecerá de validez cuando la información requerida provenga de procesos ocurridos en pequeños  $R$ , donde los núcleos penetran en la zona de los electrones pasivos.

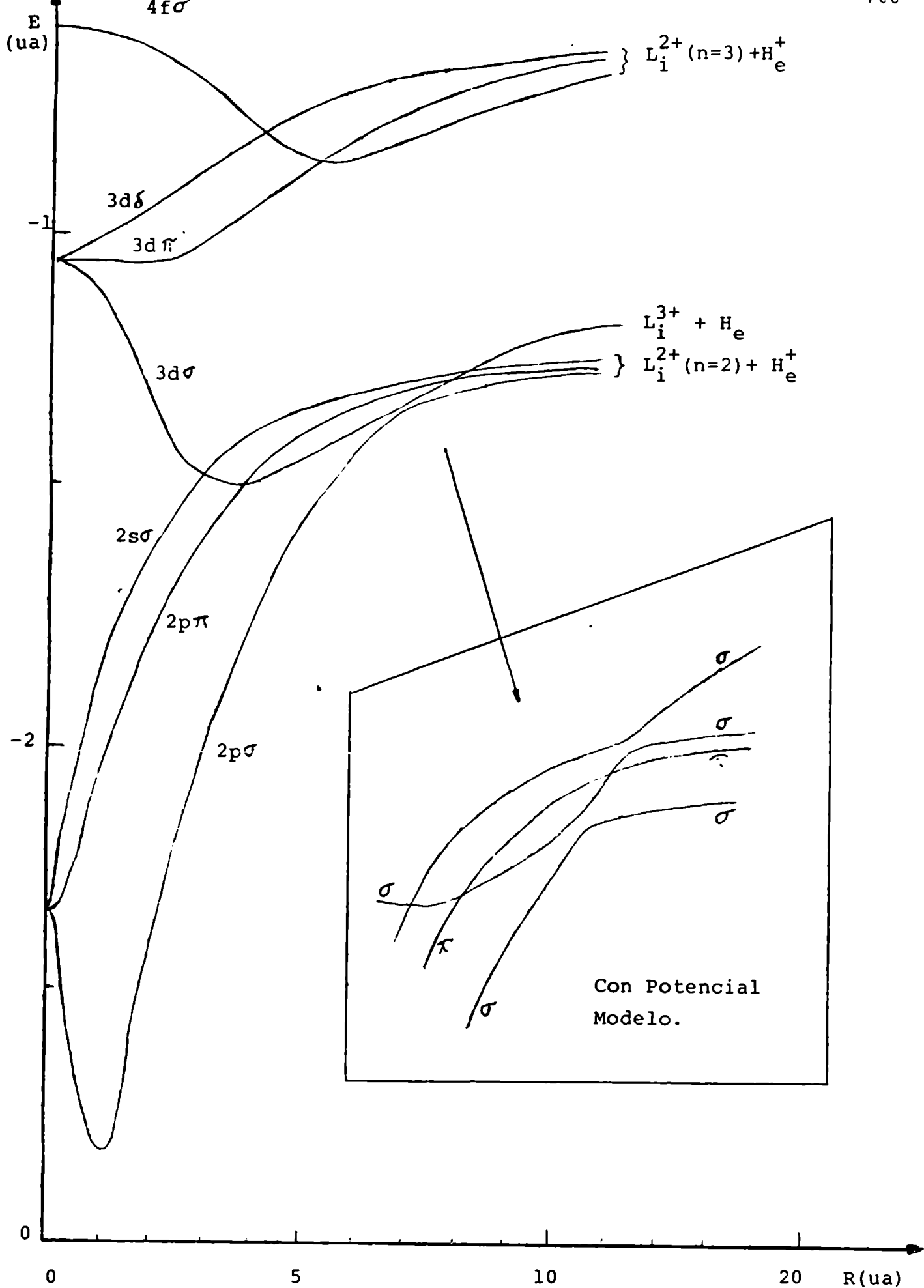
Como ejemplo, se incluyen en la figura 16, datos experimentales /68, 69/ para el sistema  $B^{3+} + H(1s)$ . Las secciones eficaces totales de captura coinciden razonablemente con las del sistema  $Li^{3+} - H$  para la misma velocidad de colisión. Esta comparación es factible puesto que, a las velocidades medidas, la trayectoria puede considerarse rectilínea, excepto para muy pequeños  $\rho$ , los cuales no contribuyen a la sección eficaz total según criterios de la sección II.C.3. El acuerdo con la experiencia del  $Li^{3+} - H(1s)$  puede explicarse por el hecho de que las contribuciones significantes al integrando de la ecuación (65), provienen de parámetros de impacto mayores que el radio de la capa K del Boro, por tanto puede suponerse un carozo de carga 3 y un solo electrón activo.

Consecuentemente, se espera que el mismo análisis pueda hacerse para el sistema  $B_e^{3+} - H$ . Para iones con electrones en la capa L como  $C^{3+}$ ,  $N^{3+}$  ..., el argumento se hace cada vez menos válido, por no poder considerar a los electrones pasivos de la capa L o superiores junto al núcleo formando el carozo central. Además, como se han encontrado importantes contribuciones a la captura en el nivel  $n_{AS} = 2$ , es importante representar adecuadamente los canales  $2p\sigma$ ,  $2p\pi$ . Estos canales serán totalmente distorsionados respecto al modelo de electrón independiente, pues

dicho electrón tendría que interactuar con otros de su misma capa ( $n=2$ ), no pudiéndoselos considerar pasivos dentro del carozo central.

Una aproximación un poco más elaborada que la recientemente vista, consiste, en vez de considerar un carozo, en tratar los electrones pasivos de la colisión como interactuantes con el activo a través de un "potencial modelo". Este potencial se lo propone en forma analítica y dependiente de parámetros. Estos últimos se los ajusta semiempíricamente. (Por ejemplo exigiendo que se obtenga la correspondiente energía del átomo separado).

Un primer cálculo de las energías moleculares usando carga efectiva puede ser comparado con los correspondientes a potencial modelo. Los primeros resultados darán en forma aproximada las curvas moleculares por las cuales transiciona la colisión, permitiendo así indicar que estados deben calcularse con el método más elaborado (potencial modelo). Una vez utilizado este último se encuentran pequeñas diferencias, especialmente en zonas de cruce de energías permitidos en el primer método y no en el segundo. En la figura 21, se muestra la comparación entre las energías O E D M (con  $Z_{ef}$ ) y el método de potencial modelo en el caso  $Li^{3+} + H_e$  con las cuales se calcula la transferencia de carga /70/.

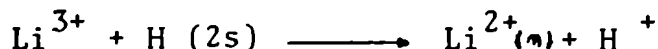


**Figura 21:** Energías electrónicas moleculares para  $(Li_1He)^{3+}$  en aproximación OEDM con  $Z_{ef}=1.34$ . En el recuadro se muestra cualitativamente la diferencia con un cálculo de potencial modelo: Algunos cruces se transforman en pseudo-cruces al usar una mejor aproximación.



D. Método de Landau-Zener aplicado al sistema  $\text{Li}^{3+} + \text{H} (2s)$ :

Para calcular la transferencia de carga en el sistema

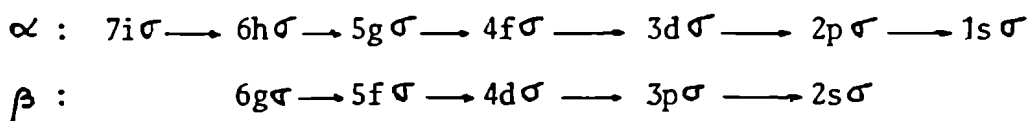


se debe tener en cuenta un doble "canal de entrada" puesto que la función de onda inicial es:

$$\Phi_{200} = \frac{1}{\sqrt{2}} ( X_{7i\sigma} + X_{6g\sigma} )$$

Esta correlación puede verse en la tabla III, donde además se observa que el nivel 2s del Hidrógeno resuena con el  $n_{AS} = 6$  del Litio. Esto hace que los canales  $7i\sigma$  y  $6g\sigma$  estén muy próximos a una gran cantidad de estados moleculares, haciendo difícil la elección de la base truncada según los criterios dados en II.C.

La forma de calcular, entonces, consistiría en agregar gran cantidad de estados ( $N \geq 20$ ); lo cual es muchas veces imposible, a causa de la falta de facilidades de computación. Es por ello necesaria una aproximación más sencilla. En particular, siguiendo el criterio de Salop /71/, se supone que los acoplamientos más efectivos se producen entre estados  $(n \ l \ \lambda)$  y  $(n-1, \ l-1, \ \lambda)$ , en la notación del átomo unido. Entonces se desprecian los demás acoplamientos. También se suponen dos canales de reacción independientes. Uno por cada canal de entrada. Esto hace que se deban considerar dos "cascadas" (ver figuras 22 y 23)



Debe aclararse que el estado  $3d\sigma$  de la cascada  $\alpha$  podría ser sólo un estado intermedio, puesto que tiene como límite asintótico  $\text{Li}^{3+} + \text{H} (1s)$  lo cual representaría una desexcitación colisional y no un intercambio de carga.

Se aplica el método de Landau-Zener evaluado en los seudo-cruces que se producen entre los estados representados en las cascadas  $\alpha$  y  $\beta$ .

En el canal  $\alpha$ , el cruce que contribuye principalmente es el  $6h\sigma - 5g\sigma$  en  $R_c \sim 18.5_{\text{au}}$  puesto que el primero, alrededor de  $36_{\text{au}}$ , puede ser considerado totalmente diabático (es decir toda la probabilidad pasa del  $7i\sigma$  al  $6h\sigma$ ). A su vez, los demás cruces a distancias internucleares menores totalmente adiabáticos (o sea no producen transiciones). Una estimación de la contribución del cruce  $5g\sigma - 4f\sigma$  a la sección eficaz total, mostró que esta hipótesis es correcta.

En el canal  $\beta$  la contribución principal proviene del cruce  $5f\sigma - 4d\sigma$ . Los demás no se incluyen, por la misma razón mencionada antes. Por lo tanto los dos cruces considerados son

$$\begin{aligned}\alpha &: 6h\sigma - 5g\sigma \\ \beta &: 5f\sigma - 4d\sigma\end{aligned}$$

El cálculo siguió las fórmulas (54, 55, 56), teniendo en cuenta que en este caso

$$\sigma^{\text{LZ}} = \frac{1}{2} (\sigma_{7i\sigma}^{\text{LZ}} + \sigma_{6g\sigma}^{\text{LZ}})$$

Los parámetros moleculares se obtuvieron de las energías adiabáticas (O.E.D.M.) por medio del método gráfico. Es por ello que cada magnitud tiene un error que es mostrado en la tabla V.

Para el sistema estudiado,  $\mathcal{E}_D$  de la fórmula (56), es la principal contribución al error en la sección eficaz total. Sin embargo, en otro caso, cualquiera de los parámetros puede dar la contribución mayor. Eso depende de la exactitud del método

molecular considerado. Las diferencias en los datos moleculares pueden ser grandes, al evaluarlas por distintos métodos (ver por ejemplo Salop y Olson /72/), restringiendo la validez de la elección de una dada serie de valores.

En la tabla VI se muestra la contribución de cada canal a la sección eficaz de captura, con sus correspondientes errores. Los errores relativos de cada canal son similares, para una dada velocidad. Las dos secciones  $\sigma_{1\sigma}^{LZ}$  y  $\sigma_{64\sigma}^{LZ}$  dan resultados que se incrementan con la velocidad en el rango estudiado (0.0274 - 0.319) au, pero los correspondientes errores porcentuales decrecen desde más de 120% hasta alrededor de 35%.

En la figura 24 se presentan los valores de  $\sigma^{LZ} \pm \Delta\sigma^{LZ}$  para el intercambio de carga, con una banda de errores máxima  $2 \Delta\sigma^{LZ}$  evaluada usando (55).

La sección eficaz total  $\sigma^{LZ}$  para el caso de blanco excitado H(2s) es mayor que  $\sigma$  para H(1s) calculada por ecuaciones acopladas, en todo el rango investigado. Confirmando así lo que "intuitivamente" se predecía. Sin embargo el método Landau-Zener es exploratorio por naturaleza, ya que tiene gran cantidad de aproximaciones. Principalmente desprecia los acoplamientos rotacionales y toman en cuenta los radiales solo en los pseudo-cruces.

Leyendas de las figuras correspondientes a la sección III.D

Figura 22: Energías electrónicas moleculares correspondientes a la cascada  $\alpha$ , donde  $7i\sigma$  tiende a  $L_i^{3+} + H(2s)$ ,  $3d\sigma$  a  $L_i^{3+} + H(1s)$  y las demás a  $L_i^{2+}(n) + H^+$  en el límite de átomo separado. El círculo indica la región donde la transición puede eventualmente ocurrir.

Figura 23: Energías electrónicas moleculares correspondientes a la cascada  $\beta$ , con  $6g\sigma$  tendiente a  $L_i^{3+} + H(2s)$  y las demás a  $L_i^{2+}(n) + H^+$  en el límite de átomo separado. El círculo indica la región donde la transición puede eventualmente ocurrir.

Figura 24: Sección eficaz total de intercambio de carga para  $L_i^{3+} + H(2s)$  en la aproximación de Landau Zener. La banda indica el máximo error posible debido a la propagación de las incertezas en los parámetros moleculares. Los resultados de Salop /72/ para  $C^{6+}, N^{7+} + H(2s)$  son incluidos.

Canal Parámetro	$\alpha$	$\beta$
$R_C$	18.5±0.5	10.3±0.3
$\Delta E$	0.0494±0.0005	0.0411±0.0005
D	0.0155±0.0020	0.0155±0.0020
U	-0.182±0.009	-0.083±0.019

Tabla V : Parámetros moleculares del sistema  $L_i^{3+} + H(2s)$  obtenidos a partir de las curvas de energías electrónicas adiabáticas para los canales  $\alpha$  y  $\beta$ , en unidades atómicas y con sus correspondientes errores.

v	$\frac{1}{2} \sigma_{7i\sigma}$	$\frac{1}{2} \Delta\sigma_{7i\sigma}$	$\frac{1}{2} \sigma_{6g\sigma}$	$\frac{1}{2} \Delta\sigma_{6g\sigma}$	$\sigma$	$\Delta\sigma$
0.0274	0.0269	0.0378	0.0707	0.0826	0.097	0.120
0.0366	0.151	0.169	0.307	0.275	0.458	0.444
0.0457	0.498	0.464	0.793	0.585	1.29	1.05
0.0639	2.26	1.61	2.49	1.41	4.75	3.02
0.0914	7.83	4.26	6.05	2.69	13.8	6.9
0.137	21.1	8.82	11.7	4.22	32.8	13.0
0.183	34.1	12.2	15.8	5.04	49.9	17.2
0.229	44.7	14.5	18.3	5.44	63.0	19.9
0.319	58.1	16.8	20.6	5.62	78.7	22.4

Tabla VI : Secciones eficaces para cada canal de entrada en la colisión  $L_i^{3+} + H(2s) \longrightarrow L_i^{2+}(n) + H^+$ . Se muestran los correspondientes errores. La velocidad está dada en unidades atómicas y las secciones eficaces en  $10^{-16} \text{ cm}^2$ .

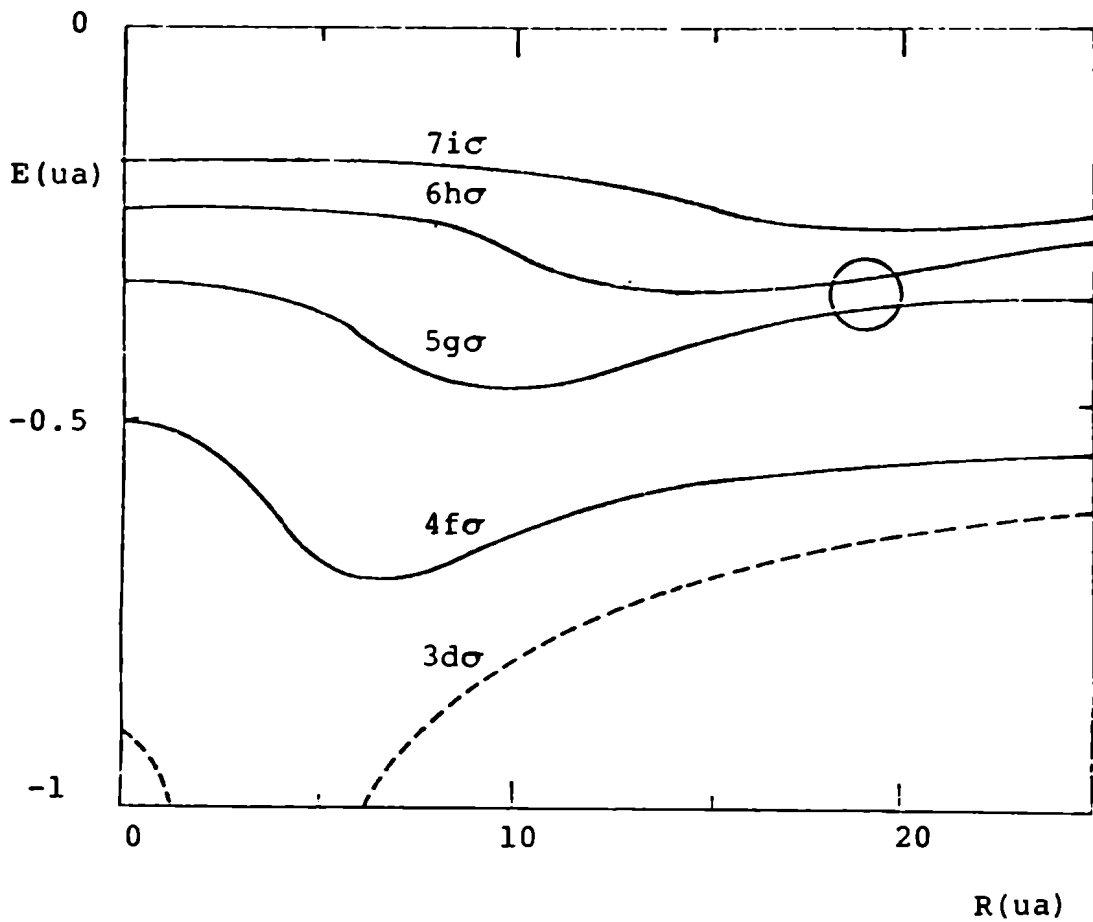


Figura 22

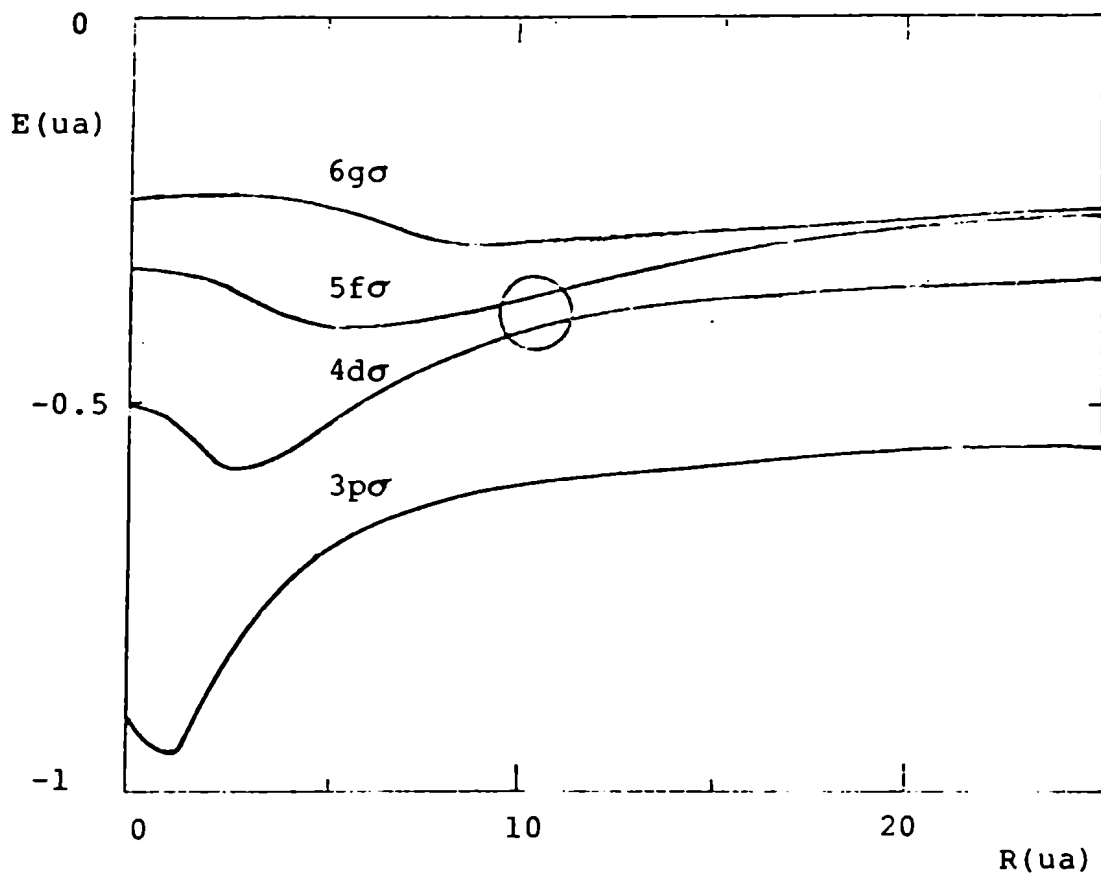


Figura 23

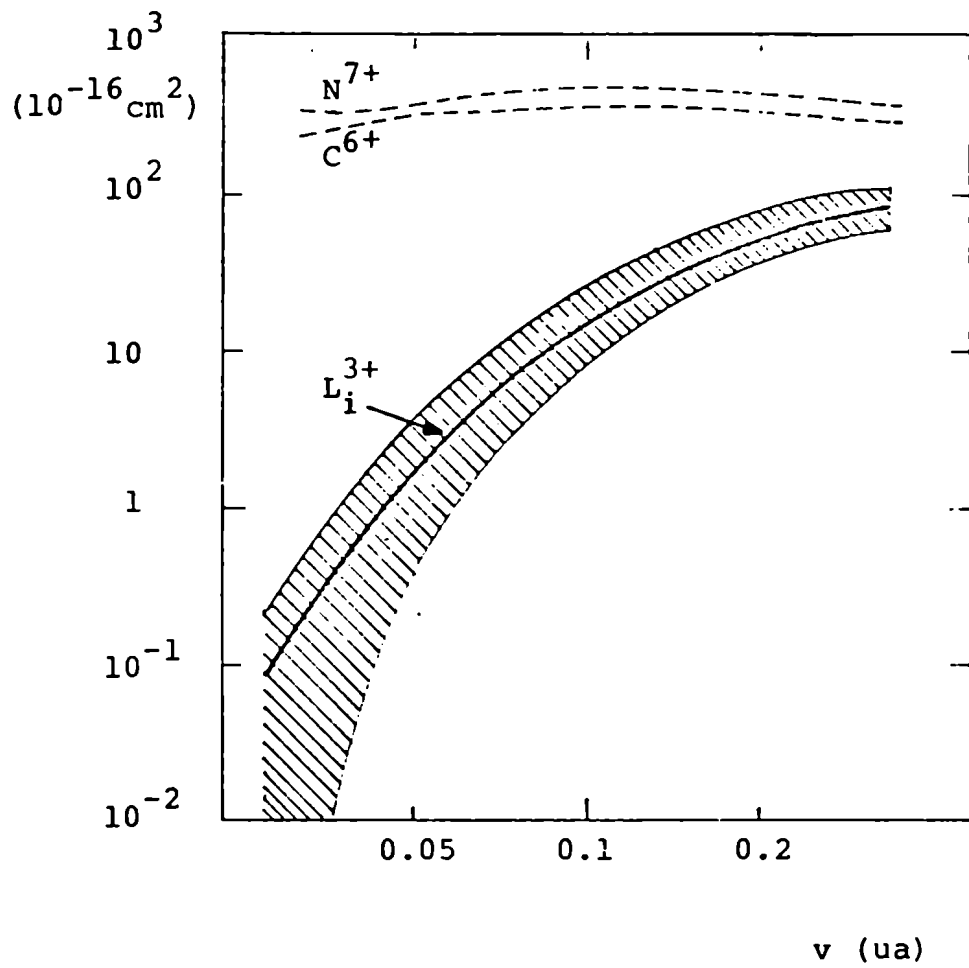


Figura 24

## Conclusiones

El método P.S.S molecular explica bien la colisión con transferencia de carga para proyectiles iónicos sobre blancos atómicos, en lo que a las bajas energías se refiere, a través de la evolución "casi-molecular" del sistema, en la cual los aspectos geométricos y electrostáticos de los núcleos al atravesar la "nube" de probabilidad electrónica son tenidos en cuenta.

Al calcular numéricamente, se encuentra relatividad de resultados respecto al origen de coordenadas, por la necesidad de truncar la base.

Se deshechó la idea de querer imponer invariancia sobre el método en el caso de que la base sea truncada, por ejemplo incorporando factores de traslación. En efecto, la incorporación de estos últimos sobre una base truncada resuelve invariancias particulares pero mantiene prescripciones arbitrarias que varían con el origen de cálculo. La interpretación consiste en que, con ellos, se intentan contrarrestar los mecanismos que producen la variación de los resultados (condiciones asintóticas no satisfechas, acoplamientos dependientes de origen) en vez de solucionar la causa que provoca que esos mecanismos, al actuar en forma incompleta, den resultados distintos, esto es, el truncamiento de la base. Precisamente en una base completa, al tener todos los mecanismos en acción, los resultados son invariables.

De todas maneras el método P.S.S. tiene una dificultad de cálculo, ya que es técnico-numéricamente imposible incluir infinitos estados. Cabe preguntarse si no existirán reglas de selectividad estrictas para los canales finalmente poblados. Una experiencia reciente/73/ parece mostrar que en la transferencia de carga de los sistemas  $C^{4+} + H_e, H_2, L_i$  se pueblan predominantemente estados pertenecientes a una o dos capas.

Si no existen esas leyes estrictas de selección, sino sólo predominio de unos estados cuánticos frente a otros, la pregunta será: ¿Es obligatorio a la Física cuantificarlo todo exhaustivamente?. No es este el principal objetivo, sino que es intentar dar una explicación de los fenómenos en leyes físicas. Sin embargo, en ciertos casos, una imprecisión numérica puede ocultar una diferencia esencial en las leyes que se formulen. Por ejemplo, es de suma importancia asegurar el factor 2 de la variable espacial de la ley de Coulomb.



Pero, ¿Se escapan hechos físicos de importancia cualitativa por el truncamiento de la base del P.S.S.? Aparentemente no. Con un número no muy elevado de estados se representa la colisión en razonable acuerdo con la experiencia. Si se requiere mayor precisión numérica, el PSS parece garantizar la convergencia.

Subsiste entonces un problema de precisión que podría resolverse empleando computadoras más y más grandes. O bien recurrir directamente a la resolución de la ecuación de Schrödinger por diferencias finitas. Pero esto no hace a las leyes fundamentales involucradas. El marco cartesiano de la Física: descripción exhaustiva de posición e impulso (en el caso clásico) o su descripción cuántica exacta, debe usarse sólo como herramienta esclarecedora de la teoría y debe abandonarse cuando, por su complicación, se oscurece la interpretación: las leyes físicas y las causas que provocan los fenómenos. La Física es el conjunto de leyes naturales inductivamente descubiertas, sistemáticamente organizadas y causalmente interpretadas. Estas series de leyes causales actúan simultáneamente provocando fenómenos azarosos, los cuales, en la microfísica, son tenidos en cuenta por la interpretación probabilística de la Mecánica Cuántica. Con eventos azarosos se significan fenómenos resultantes de series causales distintas que interactúan produciendo concurrencias o anulaciones entre sí, dando una apariencia caótica a los resultados individuales por el desconocimiento de la interrelación individual/74/. Pero, en lo que a los grandes números se refiere, la información está contenida en  $|\psi|^2$ . Según esta interpretación, truncar la base significa desprestigiar procesos azarosos de poca probabilidad. De allí su justificación de fondo.

## Referencias:

1. Faxen H y Holtsmark J: Z.Phys.45, 307(1927)
2. Langevin : Ann. de Chim.et Phys.5, 245(1905)
3. Rutherford, Chadwick, Ellis:"Radiation from Radiative substances"
4. Henderson : Proc. R. Soc. A102, 496(1922)
5. Abrines R y Percival I: Proc. R. Soc. 88, 861(1966)
6. Cohen L: Phil of Science 33, 4(1966)
7. Goldstein H:"Mecánica Clásica" Ed. Aguilar(1966)
8. Mott N y Massey H:"The theory of atomic collisions". Oxford University Press(1965)
9. Kessel Q y Fastrup B: Case syudies in Atomic Physics 3,137 N. Holland Publ.Co.(1973)
10. Born M y Oppenheimer J R: Ann.d.Physik 84, 457(1932)
11. Burrau O: Det.Kgl.Danske.Vid.Selsked.7, 1(1927)
12. Pauli W: Ann.Phys.68, 177(1922)
13. Power J: Phil.Trans.Roy.Soc.274, 663(1973)
14. Falcón C: Tesis. Universite de Bordeaux I (1980)
15. Program N°233: Quantum Chemistry Program Exchange, Chemistry Dept, Indiana University, Bloomington. Ind. 47401
16. Hunter G y Pritchard H O: J.Chem.Phys.46, 2146(1967)
17. Micha D A y Piacentini R D: Phys. Rev. A25, 204(1982)
18. Programa"Medoc": CPC Program Library, Queen's University of Belfast, N. Ireland.
19. Solov'ev E A: Teor.Mat.Fiz.32, 373(1977)
20. Bulirsh R y Stoer J: Num. Math.8, 1(1966)
21. Programa"Pampa": CPC Program Library, Queen's University of Belfast, N. Ireland.
22. Programa"Tango": CPC Program Library, Queen's University of Belfast, N. Ireland.
23. Hughes J W B: Proc. Phys. Soc.91, 810(1967)
24. Messiah A: Mecánica Cuántica. Vol.I y II. Ed. Tecnos(1973)
25. "Tables of integral transforms". Ed: Erdelyi A, vol.II, Mc. Graw Hill(1954)
26. Programa"Proye". Instituto de Física Rosario. Rosario.Argentina(1983)
27. Salin A: Comp.Phys.Comm.14, 121(1978)
28. Elgolts L: "Differential equations and the calculus of variations. Ed. Mir Publishers

29. Hatton G H, Lane N F y Winter T G: J.Phys.B 12, L571(1979)
30. Casaubon J I, Piacentini R D y Salin A: Int. J. of Quant.Chem  
Q.Chem.Symp.15, 663(1981)
31. Salop A y Olson R E: Phys. Rev.A 19, 1921(1979)
32. Riera A y Salin A: J.Phys.B 9, 2877(1976)
33. Levy G C:"Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy". Ed.John  
Wiley(1974)
34. Bates R D y Mc Carroll R: Proc.R.Soc.A 245, 175(1958)
35. Salin A: Comm.At.Mol.Phys.9, 165(1980)
36. Schneiderman S B y Russek A:Phys.Rev.A181, 311(1969)
37. Riley M E y Green T A: Phys.Rev.A 4, 619(1971)
38. Ponce V H: J.Phys.B 12, 3731(1979)
39. Errea L F, Mendez L y Riera A: J.Phys.B 15, 101(1982)
40. Piacentini R D: Int. J. of Q.Chemistry XXIII, 567(1983)
41. Salin A: Phys.Lett. 91A, 61(1982)
42. Salin A: comunicaci3n privada.(1983)
43. Landau L: Phys.Z.Sowjetunion 2, 46(1932)
44. Zener C: Proc.R.Soc.A 137, 696(1932)
45. Macias A y Riera A: J.Phys.B 11, 2489(1978)
46. Bransden B H:"Atomic Collision Theory".Ed.Benjamin,inc(1970)
47. Mc Carroll R y Salin A: J.Phys.B 1, 163(1968)
48. Maidagan J M y Piacentini R D: Phys.Lett.A 88, 128(1982)
49. Chidichimo-Frank M C y Piacentini R D:J.Phys.B 7, 548(1974)
50. Piacentini R D y Salin A: J.Phys.B 7, 1666(1974)
51. Harel C y Salin A: J.Phys.B 10, 3511(1977)
52. Casaubon J I, Piacentini R y Salin A:J.Phys.B 14,L297(1981)
53. Casaubon J I y Piacentini R D: aceptado p/public.J.Phys.B
54. Seim W, Muller A, Wirkner-Bott I y Salzborn E:J.Phys.B 14,  
3475(1981)
55. Ryufuku H y Watanabe T: Phys.Rev.A 19, 1538(1979)
56. Bates D R: Proc.R.Soc.A 274, 294(1958)

57. Ryufuku H: JAERI-memo 9454 (1981)
58. Bransden B H, Newby C W y Noble C J: J.Phys.B 13, 4245(1980)
59. Grun N y Scheid W: J.Phys.B 16, L425(1983)
60. Grozdanov T P y Solov'ev E A: J.Phys.B 15, 3871(1982)
61. Ludde H J y Dreizler R M: J.Phys.B 15, 2713(1982)
62. Bransden B H y Noble C J: J.Phys.B 15, 451(1982)
63. Fritsch W y Lin C D: J.Phys.B 15, L281(1982)
64. Pople J A y Beveridge D L: "Aproximate Molecular Orbital Theory" Ed.McGraw-Hill (1970)
65. Roothaan C C J: Rev.Mod.Phys. 23, 69(1951)
66. Goddard W A III, Phys.Rev.A 157, 73(1967)
67. Harel C y Salin A: J.Phys.B 13, 785(1980)
68. Crandall D H, Phaneuf R A y Meyer F W: Phys.Rev.A 19, 504 (1979)
69. Gardner L D, Bayfield J E, Koch P M, Sellin J A, Pegg D J, Peterson R S y Crandall D H: Phys.Rev.A 21, 1397 (1980)
70. Casaubon J I, Falcón C, Opradolce L: en preparación.
71. Salop A: Phys.Rev.A 13, 1321(1976)
72. Salop A y Olson R E: Phys.Rev.A 13, 1312
73. Dijkkamp D, Brazuk A, Drentje A G, de Heer F J, Winter H, J.Phys.B 16, L343(1983)
74. Alvira R: Tesis. Universidad de Navarra. (1967)