



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

**CALCULO DE PROPIEDADES ATOMICAS:
EL ESTADO $(2p^2, ^3P$ DEL HIDROGENO NEGATIVO
Y EL ESPECTRO DE DOBLETES DEL LITIO
DOBLEMENTE EXCITADO.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A**

Rocío Jáuregui Renaud

Asesor CARLOS F. GUNDE

MEXICO D. F.

1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

	Pág.
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1.-METODO VARIACIONAL.	
1.1 Principio variacional	5
1.2 Método de Hartree-Fock	6
1.3 Variaciones lineales	9
CAPITULO 2.-METODO DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES	
2.1 Expansión IC	12
2.2 Configuraciones	14
2.3 Matriz Hamiltoniana	15
2.4 Matriz Densidad	16
2.5 Criterios para la selección de configuraciones	19
CAPITULO 3.-EL ESTADO $(2p^3)^3P$ DEL H^- Y LA CONVERGENCIA DE LA SERIE IC	
3.1 Introducción	21
3.2 Cálculo	22
3.3 Orbitales Naturales y la convergen- cia de la serie IC.	26
3.4 Naturaleza del Anillo en $H^{-3}P$	29
3.5 Conclusiones	30
CAPITULO 4.-EL ESPECTRO DE DOBLETES DEL LITIO NEUTRO DOBLEMENTE EXCITADO	
4.1 Introducción.	32

INDICE(continuación)

	Pág.
4.2 El espectro del litio doblemente excitado	33
4.3 Correcciones al cálculo no relativista	34
4.4 Cálculo no relativista	35
4.5 Longitudes de onda	40
4.6 Probabilidades de transición	42
4.7 Conclusiones	47
APENDICE 1.-PROBABILIDADES DE TRANSICION	49

INTRODUCCION

La aplicación de la teoría mecánico cuántica a sistemas atómicos involucra la determinación de funciones de onda Ψ que sean solución de la ecuación de eigenvalores

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad .$$

Para átomos hidrogenoides esta ecuación ha sido resuelta en forma exacta, tanto en el caso en que $\hat{H}$ es el hamiltoniano no relativista de Schroedinger como en el caso en que se utiliza la teoría relativista de Dirac. No así para sistemas atómicos con más de un electrón: la presencia de interacción coulombiana entre los electrones ha impedido que se conozcan soluciones exactas para tales sistemas. De ahí que se recurra a aproximaciones.

La aproximación más frecuentemente utilizada es la que se obtiene a partir de las ecuaciones no relativistas de Hartree-Fock (HF). En ellas a cada electrón se lo considera sujeto al campo promedio producido por los otros electrones.

Las soluciones de las ecuaciones de HF permiten obtener valores precisos de propiedades de un electrón, por ejemplo la densidad electrónica, y constituyen un excelente punto de partida para la determinación de soluciones más exactas. Así mismo, las energías de HF son del orden del 99% de la energía electrónica. Sin embargo, esta aproximación falla en el cálculo correcto de cantidades como energías y probabilidades de transición(1), afinidades electrónicas(2-3) y constantes de estructura hiperfina(4).

Para mejorar los resultados de la aproximación de HF la función de onda tiene que tomar en cuenta de alguna manera la interacción

instantáneas entre los electrones. Cuando se hace esto se dice que la función de onda incluye correlación electrónica. A la diferencia entre la energía calculada con la función de HF y la energía no relativista exacta se le conoce como energía de correlación. Existen varios métodos para tomar en cuenta esta correlación, que a grandes rasgos pueden clasificarse en perturbativos y variacionales.

Así, la teoría de perturbaciones de muchos cuerpos ha sido aplicada para la obtención de energías de correlación de varios sistemas atómicos (5-6). En la aplicación de métodos perturbativos se emplean frecuentemente diagramas de interacción(5) que agilizan el cálculo permitiendo detectar fácilmente posibles simplificaciones en éste. Los resultados que se obtienen con éste método compiten con los que proporcionan métodos variacionales (6) aunque hasta el momento presentan la desventaja de no proveer medios para el cálculo de errores en los resultados que proporciona.

Dentro de los métodos variacionales para mejorar la solución de HF destacan dos de ellos, ambos introducidos por Hylleraas (7). En el método de interacción de configuraciones (IC) Ψ se aproxima como una superposición de productos antisimetrizados de funciones para una partícula, mientras que en el llamado método de Hylleraas la expansión de la función de onda Ψ incluye explícitamente a las coordenadas inter-electrónicas r_{ij} .

Cálculos para átomos en estados 1^1S , 1^1P con dos electrones (8) y átomos con configuraciones de la forma $1s^2nl$ (9), muestran que en tales casos la expansión de Hylleraas converge mucho más rápidamente que la expansión IC. Esto no ocurre para átomos en que la nube electrónica es difusa. Los resultados entonces obtenidos con el método IC

pueden superar a los que se obtienen con el método de Hylleraas. Hay que señalar además que las dificultades computacionales asociadas con la extensión del método de Hylleraas a sistemas con más de tres electrones son de tal magnitud que pocos cálculos han sido realizados (10). No así para el método IC que ha sido refinado a tal grado (11) que parece no haber dificultades teóricas o prácticas para su uso.

En este trabajo (capítulos 3 y 4) se presentan los resultados obtenidos al utilizar el método de interacción de configuraciones en el estado $(2p^1)^3P$ del ion negativo del hidrógeno y en los tres primeros estados $(1s2pnl)^2D^0$ del litio neutro. La finalidad del cálculo correspondiente al hidrógeno negativo es el estudio de la convergencia de la energía con el método IC así como la obtención de la distribución electrónica. El cálculo de los estados $(1s2pnl)^2D^0$ del litio, permite evaluar las longitudes de onda así como las intensidades de las transiciones entre estos estados y otros estados carozo-excitados del litio que se encuentran alrededor de 60 eV por encima del estado fundamental $1s^22s$. De ésta manera se consigue la interpretación de tres líneas en el espectro del litio doblemente excitado, que si bien habían sido observadas, su asignación no había sido propuesta ó de haberlo sido ésta asignación no había sido verificada teóricamente. Una cuarta línea, entre las más intensas de dicho espectro tuvo que ser rectificada respecto a asignaciones previas.

En el capítulo uno hablamos del método variacional y en el capítulo dos se señalan los aspectos más importantes del método de interacción de configuraciones así como las técnicas necesarias para su aplicación a sistemas atómicos.

Todos los cálculos presentados en ésta tesis se realiza-

ron utilizando los programas SCIATON, DCIATON y OPTMER escritos por Carlos F. Bunge y Annik V. Bunge durante los últimos 15 años.

CAPITULO 1

METODO VARIACIONAL

Este método consiste en establecer funciones que con-
tengan cierto número de parámetros cuya variación apropiada aproxime
las funciones a una de las soluciones exactas de la ecuación de Schroe-
dinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.1)$$

1.1 Principio Variacional

El método variacional tiene como base el principio que
lleva el mismo nombre y que puede ser formulado de la siguiente manera:

Sea ϕ una función que satisface las condiciones a la
frontera del problema que se estudia y de tal forma que $\hat{H}$ sea hermi-
tiano. El valor esperado del hamiltoniano

$$(\hat{H})_\phi = \frac{(\phi|\hat{H}|\phi)}{(\phi|\phi)} \quad (1.2)$$

es estacionario con respecto a todas las variaciones posibles de ϕ
si y solo si ϕ obedece la ecuación de eigenvalores (1.1). Además, $(\hat{H})_\phi$
es una cota superior al eigenvalor más bajo E_0 de $\hat{H}$.

Puede demostrarse (13) que una cota superior a eigen-
valores E_j , supone que E_0 se obtiene cuando es posible asegurar que ϕ
es ortogonal a todos los eigenvectores correspondientes a eigenvalores
menores que E_j . Sin embargo, este resultado es de poca utilidad para
nuestros fines. Más tarde, en la sección 1.3, se menciona otra manera
para entender el método variacional a estados distintos al base y que
será la que emplearemos.

Una ventaja del método variacional para el cálculo de

energías es que el error en la aproximación al eigenvalor es de segundo orden (14) respecto al error correspondiente a la eigenfunción en contraste con otros métodos en que ambos errores pueden ser comparables.

1.2 Método de Hartree-Fock

El método de Hartree-Fock (HF) es la expresión matemática rigurosa del modelo de partículas independientes, en el cual la función de onda se construye asignando a cada electrón una función que depende solamente de las coordenadas espaciales y de espín de dicho electrón.

Al restringir las funciones de onda a productos antisimetrizados de espín-orbitales y permitir que las funciones individuales varíen manteniendo su ortogonalidad, la aplicación del principio variacional conduce a un conjunto de ecuaciones integrodiferenciales conocidas como ecuaciones de Hartree-Fock (15). La forma de estas ecuaciones para un sistema de capas cerradas es

$$F\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (1.3)$$

donde el llamado operador de Fock, F , está dado en unidades atómicas por

$$F\phi_i(1) = \left(2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1) \right) \phi_i(1) \quad (1.4)$$

con

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r_1} \quad (\text{operador de un electrón})$$

$$\hat{J}_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \quad (\text{operador de Coulomb})$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left(\int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right) \phi_j(1) \quad (\hat{K}_j \text{ operador de intercambio})$$

Los orbitales ϕ_i que satisfacen (1.3) reciben el nombre de orbitales canónicos de Hartree-Fock. Cualquier transformación lineal no singular de los orbitales canónicos da origen a otro conjunto de orbitales pero deja invariante el determinante polieletrónico. Así,

por ejemplo, es posible obtener una transformación tal que la suma de las integrales de intercambio sea mínima; los orbitales que se obtienen de esta manera se llaman orbitales localizados (16).

Para resolver el conjunto de ecuaciones simultáneas (1.3) puede utilizarse un procedimiento iterativo. Se propone un conjunto de funciones que se espera estén cercanas a las finales, a partir de ellas se determina el operador de Fock y un nuevo conjunto de orbitales que son eigenfunciones de este operador. En general, este conjunto no coincidirá con el originalmente propuesto. Se repite entonces el proceso antes descrito con las nuevas funciones obteniéndose un nuevo operador y nuevas eigenfunciones. Estos ciclos se efectúan tantas veces como sea necesario para obtener funciones que satisfagan las ecuaciones de Hartree-Fock con una precisión previamente fijada.

Resulta muchas veces conveniente desarrollar a los orbitales en términos de funciones analíticas de base. Al mejor determinante, es decir, al de menor energía que puede construirse dentro de una base finita se le conoce como la función de onda autoconsistente para dicha base. Si se aumenta el tamaño de la base en forma adecuada la energía y la función de onda autoconsistente se aproximan a la solución de Hartree-Fock.

La función de Hartree-Fock posee varias características interesantes (17). Así, el llamado teorema de Brillouin, aplicable en su forma más general a funciones para átomos de capas cerradas, establece que los elementos de matriz del hamiltoniano entre el determinante de Hartree-Fock y todos los determinantes que se obtienen al cambiar uno de los orbitales del determinante de Hartree-Fock (excitaciones simples) son cero. Como resultado el teorema de Brillouin es el teorema de Høller-

Plauset de acuerdo al cual la densidad de carga y la energía calculadas a partir de las funciones de Hartree-Fock son correctas a primer orden.

Muy importante también es el teorema de Koopmans (16), aplicable a capas cerradas, el cual establece que las energías orbitales ϵ_i obtenidas a partir de las ecuaciones de Hartree-Fock están relacionadas con los potenciales de ionización. Analicemos con cuidado lo que quiere decir esto. Consideremos una función de onda de capas cerradas para un átomo de N electrones construida a partir de un conjunto dado de orbitales ortogonales $\{\phi_i\}$ y consideremos la función de onda para $N-1$ electrones que se obtiene al quitar uno de estos espín-orbitales, digamos ϕ_k , de dicho conjunto. Sean E_N y E_{N-1} las energías calculadas en uno y otro caso. En esta aproximación la energía necesaria para remover al electrón que ocupa el orbital ϕ_k está dada por:

$$I_k = E_{N-1} - E_N = -(\phi_k | \hat{F}_0 | \phi_k) \quad (1.8)$$

donde $\hat{F}_0$ es el operador de Fock en términos de $\{\phi_k\}$.

Koopmans demostró que al buscar un conjunto de N espín-orbitales $\{\phi_k\}$ que hicieran de I_k un valor estacionario se obtenía una ecuación equivalente a (1.3) y por tanto válida para los orbitales canónicos de Hartree-Fock. En consecuencia $-\epsilon_k$ corresponde a la mejor aproximación posible a la energía de ionización dentro del modelo de partículas independientes.

En general, no es posible expresar a la función de Hartree-Fock para una capa abierta con un solo determinante y en consecuencia los teoremas que acabamos de mencionar no son aplicables más que en ciertas formas restringidas.

Consideremos el caso del teorema de Brillouin. Sea $\{\phi_g\}$

el conjunto de funciones necesarias para expresar una función de HF de capa abierta perteneciente a una representación irreducible del grupo de simetría del sistema. Una variación a primer orden $\delta\psi_g$ en los orbitales puede escribirse como una combinación lineal de excitaciones simples:

$$\delta\psi_g = \sum_k \psi_g(\phi_i \rightarrow \phi_k) c_{ik} \quad (1.6)$$

Si consideramos el caso en que ϕ_i y ϕ_k no son ambos orbitales correspondientes a capas abiertas se cumple que

$$(\psi_g(\phi_i \rightarrow \phi_k) | \psi_g) = 0 \quad (1.7)$$

La condición de que la energía

$$(H) = \frac{1}{f_g} \int \frac{(\psi_g | \hat{H} | \psi_g)}{(\psi_g | \psi_g)} \quad (1.8)$$

(f_g es el orden de la degeneración) sea mínima lleva entonces a (19)

$$\sum_k (\psi_g(\phi_i \rightarrow \phi_k) | \hat{H} | \psi_g) = 0 \quad (1.9)$$

que se reduce al teorema de Brillouin en el caso de capas cerradas.

Además si $\{\phi_i\}, \{\phi_i^*\}$ pertenecen a la misma representación irreducible y en pares a la misma clase de equivalencia Nanne (19) encuentra que

$$\left(\sum_k (\psi_g(\phi_i \rightarrow \phi_k^*) | \hat{H} | \psi_g) \right) = 0 \quad (1.10)$$

La ecuación (1.10) corresponde al teorema de Brillouin para capas abiertas.

1.3 Variaciones Lineales

En la búsqueda de una función de onda ψ que minimice $(H)_g$, resulta conveniente variar ψ conservando su forma fija y permitiendo que parámetros en ella sean los que varíen. La determinación de dichos parámetros es más difícil mientras mayor es su número. Una excepción muy importante la constituye el método de variación de Rayleigh-Ritz, del cual el método de interacción de configuraciones

(1C) es una aplicación particular.

Propongamos una función,

$$\phi = \sum_n c_n \phi_n \quad (1.11)$$

donde las ϕ_n son funciones previamente determinadas y los c_n son parámetros que van a ser variados para hacer que $(H)\phi$ sea estacionario. Esto conduce (17) a la ecuación secular

$$Hc_p = E_p S c_p \quad (1.12)$$

donde $H_{st} = \langle \phi_s | \hat{H} | \phi_t \rangle$, $S_{st} = \langle \phi_s | \phi_t \rangle$ y el vector columna c_p tiene los coeficientes buscados c_{sp} . E satisface la ecuación definida por el determinante secular:

$$\det(H - ES) = 0 \quad (1.13)$$

Resulta conveniente, por lo general, escoger funciones ϕ_n de desarrollo que sean ortonormales en cuyo caso S es la matriz unidad y (1.11) puede escribirse en la forma más simple,

$$Hc_p = E_p c_p \quad (1.14)$$

Los n eigenvectores c_p de (1.11) con componentes c_{sp} y eigenvalores correspondientes E_p son ortonormales a menos que exista una degeneración en cuyo caso pueden llevarse siempre a dicha forma.

$$\int \psi_q^* \psi_p = \delta_{pq} \quad \text{y} \quad \int \psi_q^* \hat{H} \psi_p = E_p \delta_{pq} \quad (1.15)$$

y serán numerados de tal suerte que

$$E_0 < E_1 < \dots < E_{n-1} \quad (1.16)$$

Cada eigenvalor E_p será entonces una cota superior (20) al correspondiente eigenvalor de $\hat{H}$ sin tener que satisfacerse el que ϕ_p sea ortogonal a todas las eigenfunciones exactas de $\hat{H}$ que corresponden a eigenvalores mas bajos. Además, al agregar términos adicionales a

la expansión (1.11) cada eigenvalor E_p^{n+1} satisface las desigualdades

$$E_{p-1}^n \leq E_p^{n+1} \leq E_p^n. \quad (1.16)$$

Al aproximarse el conjunto (ϕ_n) a ser un conjunto completo, E_p^n se acerca al eigenvalor correspondiente E_p de $\hat{H}$.

CAPITULO 2

METODO DE INTERACCION DE CONFIGURACIONES

La aproximación de la función de onda mediante la superposición de productos antisimetrizados de funciones de una partícula se conoce como método de interacción de configuraciones (IC). ¿Como escoger estas funciones? y ¿como garantizar que corresponden a la simetría que deseamos tenga el sistema en consideración?. Estas son las preguntas que contestamos en este capítulo.

2.1 Expansión IC

Tal y como mencionábamos en el capítulo anterior, el método de interacción de configuraciones es una aplicación directa del método de Rayleigh-Ritz.

Los términos utilizados en la expansión están formados por combinaciones lineales de productos de funciones de un electrón y satisfacen todas o al menos algunas de las condiciones de simetría que la función de onda ψ debe satisfacer.

Entre dichas condiciones resalta la de antisimetría ante el intercambio de electrones la cual se satisface fácilmente al escoger a los términos ψ_i como combinaciones lineales de determinantes de Slater (21). Puede demostrarse (22) que toda función de onda antisimétrica puede ser expresada como una combinación lineal de determinantes construidos a partir de un conjunto base completo de funciones de un electrón. Dado un conjunto finito $\{\phi_i\}$ de funciones monoeléctronicas, la expansión IC que consiste de todos los posibles determinantes formados a partir de $\{\phi_i\}$ recibe el nombre de expansión IC comple-

ta. Tanto las eigenfunciones como los eigenvalores de $\hat{H}$ correspondientes a una expansión IC completa son invariantes ante transformaciones lineales no singulares del conjunto $\{\phi_i\}$.

En cuanto a otra clase de simetrías debemos mencionar que la estructura particular del hamiltoniano $\hat{H}$ en el problema atómico proporciona condiciones espaciales y espinoriales que conviene sean introducidas en los términos ϕ_i de la expansión.

Se tiene que para átomos podemos escribir en la aproximación no relativista,

$$\hat{H} = \sum_u \hat{h}_u + \sum_{u < v} \hat{g}_{uv} \quad (2.1)$$

con

$$\begin{aligned} \hat{h}_u &= -\frac{1}{2} \nabla_u^2 - \frac{Z}{r_u} \\ \hat{g}_{uv} &= \frac{1}{r_{uv}} \end{aligned}$$

donde utilizamos unidades atómicas (u.a.) y despreciamos el término correspondiente a la polarización de masa (23):

$$-\frac{\hbar^2}{4} \sum_{u < v} \vec{\nabla}_u \cdot \vec{\nabla}_v \quad (2.2)$$

$\hat{H}$ conmute con los cuadrados y las componentes z de los operadores polieletrónicos de momento angular orbital y espinorial $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$. En consecuencia la ϕ buscada podrá ser una eigenfunción de $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ y $\hat{S}_z$ en cuyo caso convendrá tomar a los términos ϕ_i como eigenvectores de estos operadores lineales. Para obtener ésto emplearemos operadores de proyección (22).

La idea básica en el método de operadores de proyección es que la componente con el tipo de simetría deseado puede obtenerse a partir de una función de onda original ψ_0 mediante un operador $\hat{O}$ que aniquila a todas las componentes de ψ_0 a excepción de la deseada, conservando ésta íntima su forma inicial. Si $\hat{A}$ denota el operador que nos de-

fine la simetría estudiada y la función de onda total ψ cumple con la condición

$$\hat{A}\psi = \lambda_k \psi, \quad (2.3)$$

la expresión explícita para el operador de proyección es

$$O_k^A = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda_k - \lambda_1} \right) \quad (2.4)$$

Notese que el operador O_k^A definido en (2.4) es idempotente

$$(O_k^A)^2 = O_k^A \quad (2.5)$$

En el caso en que $\hat{A}$ corresponde al momento angular orbital o espinorial resulta más práctico escribir éste operador en términos de los operadores de ascenso y descenso

$$\begin{aligned} \hat{A}_+ &= \hat{A}_x + i\hat{A}_y \\ \hat{A}_- &= \hat{A}_x - i\hat{A}_y \end{aligned} \quad (2.6)$$

resultando

$$O_{k,m}^{A^2} = (2k+1) \frac{(k+m)!}{(k-m)!} \sum_{v=0}^{k-m} \frac{(-1)^v \binom{k-m+v}{v} \binom{k-m+v}{k-m-v}}{v!(2k+v+1)!} \quad (2.7)$$

$\hat{A}$ corresponde ya sea a $\hat{L}$ o a $\hat{S}$, $k(k+1)$ es el eigenvalor de $\hat{A}^2$ que debemos proyectar y m es el eigenvalor de $\hat{A}_z$.

2.2 Configuraciones

En este trabajo las funciones de un electrón que se utilizan son espinorbitales de la forma

$$\phi_{i\ell m}^{a,b}(r, \theta, \phi, \sigma) = R_{i\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \xi_m(\sigma) \quad (2.8)$$

donde $Y_{\ell m}$ es un armónico esférico normalizado, ξ_m es una de las funciones espinoriales α o β y las $R_{i\ell}$'s son combinaciones lineales de orbitales de Slater $s_{j\ell}$ (25).

$$s_{j\ell} = \sum_{j\ell} c_{j\ell}^{(a,b)} \exp(-Z_{j\ell} r) \quad (2.9)$$

donde $N_{j\ell}$ es un factor de normalización y $Z_{j\ell}$ es un parámetro no lineal llamado exponente orbital.

Notemos que a cada par de índices $i\ell$ corresponden $2Q\ell+1$ espinorbitales diferentes. De ahí que, al considerar la configuración k o conjunto ordenado k -ésimo de N índices $i\ell$ podamos formar varios determinantes de Slater D_{ka} que por construcción son eigenfunciones de $\hat{L}_z$, $\hat{S}_z$ y el operador de paridad.

Ahora bien, deseamos que las funciones ϕ_k que usamos para desarrollar Ψ también sean eigenfunciones de $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$. Para ello tomaremos combinaciones lineales de determinantes correspondientes a una configuración k dada y utilizaremos operadores de proyección. Las ϕ_k^i formadas de esta manera reciben el nombre de configuraciones proyectadas. En el caso de obtenerse mas de una configuración proyectada independiente a partir de una configuración k dada, diremos que ésta última es degenerada denotando su grado de degeneración por las letras g_k y distinguiendo las diferentes ϕ_k con un superíndice p en la forma ϕ_k^p , $p=1,2,\dots,g_k$.

Para garantizar que las funciones utilizadas en la expansión sean ortogonales aplicaremos el proceso de ortogonalización de Schmidt al conjunto $\{\phi_k^p\}$. Los términos obtenidos son de la forma

$$\phi_k^p = \sum_{L,S} \sum_{a=1}^{n_k} D_{ka} b_{ka}^p = \sum_{a=p}^{n_k} D_{ka} c_{ka}^p \quad (2.7)$$

donde n_k es el número de determinantes que expanden la configuración k . La manera precisa en que se aplican los operadores de proyección se encuentra discutida en la referencia (7).

2.3 Matriz Hamiltoniana

Los elementos de matriz del hamiltoniano en la base $\{\phi_k^p\}$

pueden escribirse en la forma

$$H_{kl}^{pq} = (\phi_k^p | \hat{H} | \phi_l^q) = \sum_{\alpha=1}^R \sum_{\beta=1}^R b_{k\alpha} c_{\alpha\beta} I_{\alpha\beta} \quad (2.11)$$

$$I_{\alpha\beta} = (D_{k\alpha} | \hat{H} | D_{l\beta})$$

y donde hemos supuesto $g_k a_1 g_l b_k$. La manera de evaluar las integrales $I_{\alpha\beta}$ se discute en la referencia (26).

Ahora bien, la energía E y los coeficientes de la expansión C se obtienen resolviendo la ecuación de eigenvalores (1.12) o en nuestro caso particular, en que hemos escogido a los términos de la expansión ortonormales, resolviendo la ecuación (1.14).

Los procesos más ampliamente utilizados para lograr esto consisten en dos etapas (27). En la primera etapa que es la más demandada (*), se transforma a la matriz en su forma tridíagonal en la cual todos sus elementos a excepción de los que se encuentran en la diagonal y los que se encuentran en las dos diagonales adyacentes una a cada lado, son cero. En la segunda etapa, que es relativamente rápida, se encuentran los eigenvalores de la matriz tridíagonal (que son los mismos que los de la matriz original) así como los eigenvectores correspondientes.

Otra clase de métodos son los iterativos (27) en los que el vector C es propuesto y a partir de modificaciones sucesivas se acerca al vector solución de la ecuación (1.14). El tiempo de procesamiento depende directamente del número de elementos de matriz diferentes de cero que en general es considerablemente menor que m^2 .

2.2 Matriz Densidad

Una vez que la matriz hamiltoniana a sido formada y

(*) El tiempo de procesamiento es proporcional a m^3 , donde m es la dimensión de la matriz

se ha obtenido una solución aproximada $\hat{\psi}$ de la ecuación de Schrodinger, la matriz densidad (22) puede ser calculada.

En general, la matriz densidad de orden $p \leq N$ esta definida para una función normalizada de muchos cuerpos $\Psi(r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N)$ por la ecuación

$$\Gamma^p(x_1^1, x_1^2, \dots, x_p^1, x_p^2, \dots, x_p^p) = \binom{N}{p} \int \Psi^*(1', 2', \dots, p', \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, p, \dots, N) (dx_p) \quad (2.12)$$

donde $x_i = (r_i, \sigma_i)$ y $(dx_p) = dx_{p+1} \dots dx_N$

En particular, la matriz densidad de primer orden es:

$$\gamma(x_1^1, x_1^2) = N \int \Psi^*(1', 2', \dots, N) \Psi(1, 2, \dots, N) (dx_1) \quad (2.13)$$

Para una función IC, $\hat{\psi} = \sum c_j \phi_j$, en que los determinantes ϕ_j estan formados a partir de espinorbitales θ_k , se tiene

$$\gamma(x_1^1, x_1^2) = \sum_{ij} \left(\prod_{kl} (-1)^{P_{kl}} c_j^* c_j \right) \theta_k^*(1') \theta_l(1), \quad (2.14)$$

donde la segunda suma va sobre todos los pares (ij) de determinantes ϕ_i, ϕ_j que difieren a lo más en los espinorbitales k, l y P es la paridad de la permutación necesaria para alinear los espinorbitales coincidentes en ϕ_i, ϕ_j .

Podemos entonces escribir:

$$\gamma(x_1^1, x_1^2) = \sum_{kl} \gamma_{kl} \theta_k^*(1') \theta_l(1) \quad (2.15)$$

Los coeficientes γ_{kl} son la representación de $\gamma(x_1^1, x_1^2)$ en la base $\{\theta_k\}$ y suele referirse a ellos tambien como elementos de la matriz densidad. El cálculo de γ_{kl} se encuentra discutido en la referencia (20).

Se definen los espinorbitales naturales (EON) como las autofunciones de la matriz densidad $\gamma(x_1^1, x_1^2)$. Para cálculos IC resultan de gran utilidad las autofunciones de la matriz densidad independientes del espín

$$\gamma(\theta_j^1, \theta_j^1) = \sum_i \gamma(x_i^1, x_i^1) \quad (2.17)$$

conocidas como orbitales naturales (ON),

La expansión de los ON's en términos de un conjunto dado de orbitales se obtiene resolviendo el problema de eigenvalores en términos de la representación matricial correspondiente γ_{kl} . Los eigenvalores obtenidos se conocen como número de ocupación del orbital natural correspondiente.

El interés en los orbitales naturales para cálculos IC es debido a que se espera que dichos orbitales lleven a la convergencia más rápida entendiéndose por esto que el número de términos en la expansión IC necesarios para una precisión dada sea mínimo. La demostración de este argumento no ha sido dada más que para dos electrones (29), aunque existe evidencia de que es válido para más electrones (30).

En nuestro caso, la matriz densidad presenta varias características que facilitan su manejo (28). Así, ya que la función de onda ϕ es una eigenfunción de $\hat{P}$, $\hat{L}_z$ y $\hat{S}_z$, la matriz densidad γ_{kl} será diagonal por bloques, i.e., los elementos de matriz que corresponden a espinorbitales ϕ_k , ϕ_l de diferente paridad, n_L o n_S serán cero. Por otro lado, en general γ_{kl} tendrá bloques diferentes para diferentes n_L y contendrá varios contributos de partes radiales de EON's que expanden al espacio definido por las partes radiales de los espinorbitales originales. Para simplificar esto utilizaremos lo que puede llamarse un criterio de máxima densidad que consiste en escoger para cada valor de l la función radial asociada con el conjunto con mayor número de ocupación y utilizar éste para todos los valores de s_L y de s_S . Estos orbitales reciben el nombre de orbitales naturales radiales.

2.3 Criterios para la selección de configuraciones

La guía más usual para la selección de configuraciones la proporciona la teoría de perturbaciones. Utilizando una función de orden cero adecuada, la teoría de perturbaciones nos permite clasificar a las configuraciones en términos del orden en el cual sus contribuciones entran por primera vez en la serie perturbativa. Además, nos permite estimar los coeficientes de la función de onda IC y sus contribuciones a la energía resultante.

Comúnmente, la función de orden cero que se escoge es la autoconsistente y las otras configuraciones se agrupan de acuerdo a su grado de excitación relativo a la función autoconsistente. En el caso de capas cerradas el grado de excitación coincide con el número del electrones promovidos de los orbitales autoconsistentes a otros orbitales en la configuración considerada.

La corrección a la energía en segundo orden en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schroedinger viene dada por:

$$E^2 = \sum_i \frac{|\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_i \rangle|^2}{E_0 - E_i} \quad (2.18)$$

Si la función de orden cero es la de Hartree-Fock Φ_{HF} ,

$$E^2 = \sum \frac{|\langle \Phi_{HF} | \hat{H} | \Phi_k^p \rangle|^2}{E_{HF} - (\epsilon_k^p - \epsilon_k^p)} \quad (2.19)$$

y las excitaciones dobles y simples serán las únicas que contribuyan a éste orden a la energía. Además, en el caso de capas cerradas, por el teorema de Brillouin, solo las dobles tendrán contribuciones a primer orden distintas de cero. Este análisis explica el papel predominante de las *excitaciones dobles* en la expansión IC.

Existen otras maneras para calcular la contribución a la energía de cada configuración. Así, las energías parciales definidas por

$$E_i = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i \rangle - \frac{E_0}{2} \quad (2.20)$$

donde c_i es el coeficiente de la configuración i -ésima obtenido a partir de (1.14) satisfacen la condición de que su suma es igual a la energía IC. Además, ΔE_i corresponde a la contribución buscada (20) si ϕ satisface la siguiente condición de estabilidad:

Denotemos por (ϕ_k) al conjunto de configuraciones que expande a ϕ y sea C el eigenvector correspondiente. Consideremos al conjunto que se obtiene al excluir la configuración ϕ_i de (ϕ_k) . La expresión (2.20) proporciona la contribución de ϕ_i a la energía si las componentes del nuevo eigenvector C satisfacen la ecuación

$$\frac{C_k}{C_0} = \frac{C_k^0}{C_0^0} \quad (2.21)$$

para toda k distinta de i .

La estabilidad de ϕ en este sentido suele ser particularmente buena cuando $\phi_0 = \phi_{HF}$.

Por otro lado, la contribución a la energía de la configuración ϕ_i puede estimarse al retirarla de la expansión IC dejando los coeficientes de las demás configuraciones sin cambio. La expresión que se obtiene entonces es (32) :

$$\Delta E_i = \frac{(E - H_{ii}) |C_i|^2}{1 - |C_i|^2} \quad (2.22)$$

donde E es la energía variacional que se obtiene cuando ϕ contiene a ϕ_i .

Hasta ahora hemos mencionado solamente criterios que tomamos como guía contribuciones a la energía. Sin embargo, también cabe considerar como fuente información a este respecto a la magnitud de la componente i -ésima de la función ϕ . Este criterio es particularmente útil cuando además de buscarse una buena aproximación a la energía se busca una función de onda lo más parecida posible a la real. En este caso, términos con componentes relativamente grandes pero contribuciones pequeñas a la energía deben conservarse.

CAPITULO 3

EL ESTADO $(2p^2)^3P$ DEL H^- Y LA CONVERGENCIA DE LA SERIE IC

Tal y como mencionabamos en la introducción a ésta tesis, el método de interacción de configuraciones es de particular valor para cálculos en sistemas atómicos con una nube electrónica difusa. Esto se comprueba en el caso particular del estado $(2p^2)^3P$ del H^- como lo muestran los resultados reportados en éste capítulo.

3.1 Introducción.

Por varias razones la estructura del ion negativo del hidrógeno ha sido considerado un problema de interés. En los inicios de la mecánica cuántica se le estudió por su relación con la teoría de los hidruros alcalinos cuya estructura puede pensarse como una combinación de un ion alcalino positivo y un ion de hidrógeno negativo (33). Actualmente el ion H^- se considera el principal responsable de la opacidad de la atmósfera solar y de estrellas similares (34).

Frecuentemente se afirma que el estado base $(1s^2)^1S$ es el único estado ligado de H^- a pesar de que la metaestabilidad del estado $(2p^2)^3P$ del ion negativo del hidrógeno fue predicha hace más de diez años mediante cálculos teóricos (35-38). Hasta el momento no han sido realizados experimentos especialmente diseñados para la producción de $H^-(2p^2)^3P$ (39).

Dos procesos básicos que culminarían con la autoionización del $H^-(2p^2)^3P$ son los siguientes:

1.-Autoionización radiativa.- Puede realizarse de dos

maneras ambas acompañadas con la emisión de un fotón: el estado $(2p^2)^1P$ decae a los estados autoionizantes $(1s\kappa p)^1P$ o directamente se ioniza resultando un estado $(1s + \kappa p)^1P$ del conjunto átomo neutro de hidrógeno-electrón liberado.

ii.-Autoionización no radiativa.- El ion $H^-(2p^2)^1P$ se autoioniza resultando un átomo neutro en su estado fundamental y un electrón cuya energía cinética es igual a la diferencia entre las energías de los estados $H^-(2p^2)^1P$ y la energía de $H(1s)$.

Drake (40), así como Bathia y Temkin (41), han calculado las velocidades de decaimiento radiativo al estado autoionizante $(1s2p)^3P^0$ y al continuo $(1s\kappa p)^3P^0$ obteniendo una velocidad de decaimiento total de $5.77 \times 10^8 \text{ (seg.)}^{-1}$. Aún no ha sido considerada la autoionización no radiativa.

3.2 Cálculo.

La base empleada para realizar éste cálculo consiste en $9p7d5f9g3h2i1k$ orbitales tipo Slater (OTS) cuyos parámetros así como radios promedio se encuentran especificados en la tabla 3.1. La cota superior a la energía obtenida con ésta base fue

$$E_g = -0.125 \pm 7166 \text{ u.a. (H)} \quad (3.1)$$

La contribución individual a la energía de los OTS's adicionales resultó ser inferior a 0.05 eV. Dado que nos fué imposible encontrar patrones que caracterizaran suficientemente bien la convergencia de la energía para un valor armónico ℓ dado no obtuvimos una extrapolación precisa del error en la energía debido a la truncación de la base. Se estimó entonces un error de truncación total de los OTS's de 0.23 ± 0.10 eV para $\ell \leq 7$.

TABLA 3.1. Caracterización y localización del conjunto de OTS'es. Para cada valor de ℓ los OTS' s se presentan en orden de contribuciones decrecientes a la energía. Una reoptimización moderada de los componentes orbitales secuencialmente optimizados fue necesaria para $\ell \leq 5$. Para $\ell=1,2$ hay considerablemente más OTS'es que orbitales naturales que resulten efectivos para la energía.

ℓ	OTS'es y radio promedio(ℓ)
1	2p=0.498(5.0); 2p=0.204(12.2); 2p=0.07(36); 3p=0.735(4.7); 4p=1.4(3.2); 3p=0.22(16); 3p=0.893(39); 4p=0.4(11.2); 3p=0.24(146)
2	3d=0.428(8.2); 3d=0.19(18); 4d=0.52(8.6); 5d=1.045(5.0); 6d=0.695(8.3); 7d=1.15(6.5); 7d=0.13(58)
3	4f=0.63(7.1); 5f=0.705(7.9); 4f=0.29(15); 6f=1.2(5.4); 6f=0.78(8.3)
4	5g=0.77(7.1); 6g=0.83(7.9); 5g=0.38(15); 7g=1.2(6.5)
5	6h=0.95(6.9); 7h=1.0(7.5); 8h=1.05(8.0)
6	7i=1.1(6.8); 8i=1.1(7.7)
7	8k=1.25(6.8)

Anteriormente la cota inferior a la energía más baja era

$$E_0^* = -0.125 \pm 0.001 \text{ u.e. (H)} \quad (3.2)$$

y fue obtenida por Borhis (38) mediante una expansión de Hylleraas de 90 términos. Ninguna estimación del valor exacto de la energía fue dada y la corrección debida a la polarización de masa fue estima-

do resultando

$$E_{pm} = 0.000\ 00408\ \text{u.a.}(H) \quad (3.3)_a$$

Esta corrección fue posteriormente calculada por Aashamar (36) resultando

$$E_{pm} = 0.000\ 00441\ \text{u.a.}(H) \quad (3.3)_b$$

Aashamar también calculó las correcciones relativistas y las debidas al campo de radiación obteniendo

$$E_r(J=2) = 0.000\ 00144\ \text{u.a.}(H) \quad (3.4)$$

$$E_{Lamb} = 0.000\ 000\ 00083\ \text{u.a.}(H) \quad (3.5)$$

Por otro lado, la densidad de carga está primordialmente determinada por los OTS' s de tipo p con $\langle r \rangle = 5.0, 12.2, 36$ y 39 bohr respectivamente, aunque asintóticamente el OTS $3p = 0.024$ con $\langle r \rangle = 146$ bohr prevalece.

Cabe señalar que éste OTS bastante difuso entra realmente en la base pues para cualquier orden secuencial en la optimización de los OTS' es éste OTS siempre está presente.

En la figura 3.1 se muestra una gráfica de la densidad de probabilidad radial $D(r) = \rho(r)r^2$ para $H^-(2p^2)^3P$, $H(2p)$ y $H(3p)$ neutro. Hasta una distancia de 4 bohr las $D(r)$'s tanto para H^- como para $H(2p)$ se siguen estrechamente. Más allá el electrón extra en H^- aparece en la región localizada entre los electrones $2p$ y $3p$ del hidrógeno neutro. Después de 19 bohr, la $D(r)$ del H^- es mayor que la correspondiente para $H(3p)$. Nótese que la densidad de probabilidad radial del H^- se comporta con $H(2p)$ de manera similar a como lo hace $D(r)$ para H^2s respecto a $H(1s)$ que se encuentran graficadas en la figura (3.2).

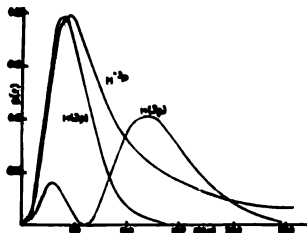


Figura 3.1. Densidad de probabilidad radial $D(r)$ para $H^{-1}s$, $H(2p)$ neutro y $H(3p)$ neutro.

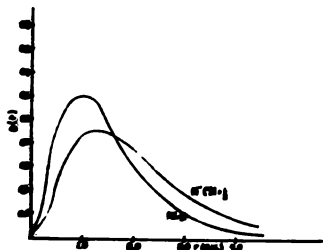


Figura 3.2. Densidad de probabilidad radial para $H^{-1}s$ y para $H(1s)$ neutro.

3.3 Orbitales Naturales y convergencia de la serie IC.

La expansión en términos de orbitales naturales para $N^{-1}P$, $N_L=N_S=0$ está dada por

$$V(1,2) = \sum_{i\ell} (X_{i\ell})^2 C_{i\ell} \quad (3.6)$$

donde

$$(X_{i\ell})^2 = R_{i\ell}(r_1) R_{i\ell}(r_2) A_{\ell}(1,2) \sqrt{3}(\alpha\beta + \beta\alpha), \quad (3.7)_a$$

$$A_{\ell}(1,2) = (g(\ell+1)(2\ell+1)/3)^{-1/2} \sum_m (-1)^m \{ Y_{\ell}^m(1) Y_{\ell}^m(2) - Y_{\ell}^0(1) Y_{\ell}^0(2) \} \quad (3.7)_b$$

En la ecuación (3.7)_b el subíndice m va de uno hasta ℓ .

A partir de (3.6) y (3.7) se obtiene que los números de ocupación $n_{i\ell m_L m_S}$ pueden expresarse como

$$n_{i\ell m_L m_S} = (C_{i\ell})^2 (3m^2 / (g(\ell+1)(2\ell+1))). \quad (3.8)$$

Y como era de esperarse son independientes de m_S y m_L ya que para $N_L=N_S=0$ V es invariante ante la inversión del espacio.

En la tabla 3.2 (página siguiente) damos los coeficientes $C_{i\ell}$ de la ecuación (3.6). Un análisis simple de la convergencia sugiere la existencia de una configuración más $(X_{i\ell})^2$ con $|C_{i\ell}| = 0.0001$ para $i=5,6,7$ y 8. Dado que todas las $C_{i\ell}$ con valor absoluto mayor que 0.0001 han sido incluidas, la ecuación (3.8) muestra que todos los ON's con números de ocupación $n_{i\ell m_L m_S}$ mayores que 10^{-3} están presentes en V .

Se tiene que para analizar la convergencia de la expansión IC en términos de las contribuciones a la energía de los orbitales resulta conveniente definir incrementos $\Delta E_{i\ell}$ con

$$\Delta E_{i\ell} = E(-i\ell) - E(-(i+1)\ell) \quad (3.9)$$

donde $E(-i\ell)$ es la energía variacional sin los orbitales $\{i\ell\}$. Anteriormente (41-46), definiciones similares de $\Delta E_{i\ell}$ han sido utilizadas

TABLA 3.2. Expansión en términos de Orbitales Naturales para $H^{-1}p$.
 Los dos primeros ON de tipo p definen dos diferentes regiones de localización. Dentro de cada región, los ON's definen patrones de convergencia para un valor de ξ dado. Las contribuciones ΔE_{μ} , ecuación (3.9), están dadas en la última columna.

Orbitales naturales	$C_{\mu\ell}$ (Ec.3.6)	Radio promedio(u.a.)	ΔE_{μ} (u.a. $\times 10^3$)
p_1	0.9292	11.0	
p_2	-0.3452	17.3	770 554.34
p_3	0.0091	23.4	764.26
p_4	-0.0025	5.6	325.95
p_5	-0.0003	7.7	7.15
p_6	-0.0001	12.3	0.94
d_1	-0.1310	8.9	164 855.60
d_2	-0.0050	5.6	1 266.11
d_3	0.0036	19.2	159.37
d_4	-0.0006	5.2	38.00
d_5	-0.0001	6.8	3.18
f_1	-0.0107	8.3	3 159.67
f_2	-0.0018	7.2	222.64
f_3	-0.0004	5.9	22.66
f_4	0.0002	17.2	0.53
f_5	-0.0001	6.3	3.32
g_1	-0.0030	8.0	407.49
g_2	-0.0008	7.8	61.19
g_3	-0.0001	6.6	12.57
g_4	-0.0001	15.2	0.49

Orbitales naturales	$C_{i\ell}$ (Ec.3.8)	Radio promedio	$\Delta E_{i\ell}$ u.e.H 10^6)
h_1	-0.0011	7.5	92.80
h_2	-0.0004	7.0	20.39
h_3	-0.0002	6.4	5.26
i_1	-0.0005	7.5	26.15
i_2	-0.0002	7.1	8.50
k_1	-0.0003	6.8	11.28

resultando que el comportamiento de las $\Delta E_{i\ell}$ es similar para las varias definiciones empleadas.

Ahora bien, tal y como podemos ver en la tercera columna de la tabla 3.2 los ON's pueden clasificarse en dos grupos : aquellos con un radio promedio (r) aproximadamente igual a 11 bohr o menor y aquellos con (r) alrededor de 17 bohr. Dentro de cada clase de ON's las $\Delta E_{i\ell}$'s mostraban patrones de convergencia representados aproximadamente por una expresión del tipo

$$\Delta E_{i\ell} = b_{\ell} (i + \ell + 1/2)^{-b_{\ell}} \quad (3.10)$$

donde i es un índice de ordenamiento dentro de cada clase de ON que queda determinado en forma directa con la contribución a la energía del orbital en consideración dada una ℓ .

El valor de b_{ℓ} es aproximadamente 11 para $\ell > 3$. Para $\ell = 2$ y 1 , b_{ℓ} toma los valores 13 y 17 respectivamente. Ningún b_{ℓ} describe correctamente el comportamiento de $\Delta E_{i\ell}$ para $\ell = 0$. Este resultado contrasta con el obtenido para la configuración $1s^2$ en la serie isoelectrónica del He donde b_{ℓ} es con buena precisión (46-46).

Cuando $\Delta E_{i\ell}$ son medidos para un valor dado de ℓ , encontramos incrementos de la energía que siguen asintóticamente una

ley definida:

$$\Delta E_L \sim -0.18(\ell+1/2)^{-7} \quad \ell > 3 \quad (3.11)$$

El comportamiento $(\ell+1/2)^{-7}$ indicado en la ecuación (3.11) es sorprendentemente más fuerte que la ley $(\ell+1/2)^{-6}$ sugerida hace algún tiempo por Schwartz (47) para los estados ^1S de dos electrones. Estos últimos, teniendo dos electrones en diferentes capas, sería de esperarse que tuviesen una convergencia mejor que el estado $(2p^1)^3P$. Aparentemente el carácter difuso de la nube electrónica en $H^{-1}P$ es responsable de la convergencia asintótica relativamente rápida que muestra la ecuación (3.11).

La ecuación (3.11) predice una contribución a la energía total de alrededor de 0.11hartree para $\ell > 8$. Si combinamos éste resultado con el error a la energía para $\ell \leq 7$ (inciso 3.2) se obtiene una corrección total de 0.36 ± 0.10 hartree para nuestra cota superior E_0 (ecuación 3.1) dando una energía no relativista E_{nr} .

$$E_{nr} = -0.1253 \ 5508(10) \text{ u.e.(H)} \quad (4.11)$$

3.2 Naturaleza del anillo en $H^{-1}P$

Se tiene que para lograr un estado $H^{-1}P$ ligado se requiere al menos la presencia de un orbital d en la base. La energía que se obtiene a partir de un análisis exhaustivo de una base tipo p converge hacia -0.125 u.e.(H) al ir aumentando el radio de los orbitales tipo p hacia infinito. Un anillo de 0.5 meV se logra con una base optimizada de dos OTS's tipo p y un OTS tipo d con radios medios de 11, 17 y 9 bohr respectivamente.

En la tabla (7.3) ilustramos las diferentes aproximaciones a la afinidad electrónica de $H^{-1}P$ al aumentar el tamaño de la expansión OS. Se observa que la aproximación con dos orbitales naturales p y uno d es del 60% de la afinidad electrónica contrastando con

TABLA 3.3 Convergencia en la afinidad electrónica en $H^{-1}p$. Se obtiene un estado ligado despues de incluir dos orbitales p y un d. 1 u.a.(H)=27 197.60(10) meV.

Tamaño de la expansión	Afinidad electrónica(meV) ^a
m	no ligado
2p1d	7.678
2p1d1f	8.654
3p2d1f1g	9.351
4p3d2f1g	9.552
9p7d5f4g3h2i1k	9.647
valor extrapolado	9.655±0.003

a. La corrección debida a polarización de masa, que es de alrededor de 0.11meV (referencia (36)) no se incluye.

el 5% obtenido con dos orbitales tipo Slater p y un d.

3.5 Conclusiones.

Tenemos,por un lado, al considerar una distribución electrónica difusa como lo es $H^{-1}p$ se obtiene una convergencia rápida de la expansión armónica que se manifiesta en una expresión del tipo $(\lambda^{1/2})^{-7}$ para la energía. Pero,por otro lado, ésta misma característica de la distribución es responsable de la necesidad de un número relativamente grande de OVS's optimizados para representar con precisión a los ON's. En el caso de un par bien localizado como lo es el $1s^2$ en He, la expansión armónica muestra una ley mucho poderosa, $(\lambda^{1/2})^{-9}$ para la energía (46-47) pero el número de OVS's optimizados iguala el número de ON's a un nivel de precisión

del uhartree (48).

Por supuesto los resultados obtenidos en éste capítulo deben ser de interés particular en un estudio similar de los electrones $2p^2$ en los iones negativos en estados ^3P de la serie del boro.

Finalmente, cabe señalar que la existencia de iones de hidrógeno doblemente negativo con vidas medias largas propuesta hace algún tiempo por Schnitzer y Anbar (50), es muy cuestionable. La razón está en lo siguiente:

Si H^- de vida larga existe,

1.- Tiene que tener una energía menor que el estado metaestable $H^{-1}P$.

2.- Debe ser un estado $^3S^0$ que es el único cuya simetría y paridad no está presente en el continuo bajo $H^{-1}P$.

Anteriormente, por medio de cálculos de estados ligados de simetría $^3S^0$ del H^- (48), esta posibilidad fue considerada llegandose a la conclusión de que H^- de vida larga no existe. Beck y Nicolades (51) llegaron a la misma conclusión.

CAPITULO 4

EL ESPECTRO DE DOBLETES DEL LITIO NEUTRO DOBLEMENTE EXCITADO

En este capítulo presentamos los resultados de cálculos no relativistas realizados sobre los primeros estados doblemente excitados $^2D^0$ del litio neutro. Estos cálculos unidos a otros previamente efectuados permiten la asignación de varias transiciones así como la rectificación de asignaciones propuestas con anterioridad en el espectro de Li^{00} .

4.1 Introducción

Las transiciones en las cuales se ven involucrados estados doblemente excitados del LiI y demás miembros de la serie isoelectrónica aparecen en varias circunstancias. Así por ejemplo, en la corona solar (52) y en descargas a altas temperaturas (53) se observan frecuentemente líneas satélites intensas casi superpuestas con aquellas pertenecientes a la serie isoelectrónica del HeI y que son atribuidas a transiciones entre iones trielectrónicos doblemente excitados.

A pesar de que el sistema doblemente excitado del litio neutro es uno de los sistemas múltiplemente excitados más estudiados, su espectro aún no ha podido ser plenamente identificado. Asignaciones tentativas de las diferentes transiciones que dan origen al espectro de Li^{00} han sido realizadas en varias ocasiones. Los primeros cálculos teóricos correspondientes a cuartetos (54) sirvieron como guía para realizar las primeras asignaciones. Recientemente cálculos más refinados han promovido una reclasificación significativa de transiciones entre estados con simetría $^2P^0$ y $^4P^0$ (55).

Los cálculos realizados en esta tesis son, a saber, los primeros efectuados para clasificar transiciones en que intervienen estados de simetría $^3p^0$.

4.2 Espectro del átomo de litio doblemente excitado.

Este espectro ha sido producido mediante diferentes procesos. Cuatro de ellos son:

1) Mediante colisiones con electrones. El proceso puede esquematizarse de la siguiente forma



En este caso no hay reglas de selección por lo que pueden obtenerse tanto cuartetos como dobletes. La probabilidad de que ocurra este proceso es mucho menor que la correspondiente a la excitación del electrón de valencia al estado excitado más bajo (56).

2) Utilizando una fuente llamada cátodo hueco. Esta fuente frecuentemente utilizada por espectroscopistas funciona de la siguiente manera. Se establece una descarga con una corriente pequeña sobre el gas del elemento bajo estudio. El gas es extraído de una región que se encuentra a baja temperatura por lo que la energía cinética de sus átomos es pequeña. Esta condición unida al hecho de que la corriente de descarga es de poca intensidad permiten que los ensanchamientos Doppler y Stark disminuyan grandemente comparados con los de otras fuentes. Herzberg y Moore (57) utilizando esta fuente obtuvieron un espectro en el cual aparecían, entre otras, tres líneas que ocho años más tarde Holþien y Geltman (58) asignaron a transiciones entre cuartetos de Li^{++} .

3) Mediante absorción de fotones (59). Átomos de litio dentro en su estado base $1s^2 2s$, son excitados mediante un láser sintonizado a la frecuencia correspondiente a la transición $1s^2 2s \rightarrow 1s^2 2p$

para producir una concentración apreciable de átomos $1s^22p$ de paridad impar. Posteriormente, estos átomos son excitados mediante fotones provenientes de un pulso continuo en la región de 10-30nm. De ésta forma se observaron más de veinte líneas de absorción correspondientes a transiciones del nivel $1s^22p$ a estados de paridad par con energías de alrededor de 50 eV sobre el potencial de ionización.

4) Mediante la técnica denominada de "beam-foil". Los átomos excitados se obtienen acelerando un haz de iones positivos de litio con energías entre 10keV y 2.0MeV, el cual incide sobre una película delgada que generalmente es de carbón. El haz que resulta de este proceso está constituido tanto por iones positivos no forzosamente iguales a los iniciales como por átomos en estados excitados. Recientemente (59) fue postulada la presencia de iones negativos de litio en el haz resultante. No hay reglas de selección. Las primeras observaciones utilizando esta técnica (60) indicaron un notable incremento en la población de estados doblemente excitados en relación con los simplemente excitados comparados con los obtenidos en la descarga de cátodo hueco de Herzberg y Moore (57). La excitación de haces iónicos con blancos gaseosos produce algunos estados doblemente excitados pero con mucha menor probabilidad que con blancos sólidos (61). Estos resultados son característicos de la espectroscopia beam-foil la cual, en consecuencia, resulta de gran utilidad en el estudio de estados múltiplemente excitados. Un espectro típico de litio utilizando esta técnica se muestra en la figura 4.1.

Las líneas que son de interés en este trabajo fueron observadas mediante la técnica de beam-foil. Tres de ellas fueron detectadas por Berry et al (62). Describamos, para ejemplificar, el dispositivo utilizado por Berry.

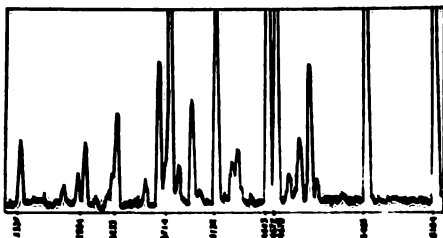


Figura 4.1. Espectro típico de litio obtenido utilizando la técnica de beam-foil.

A la cabeza de un acelerador Van der Graaf una fuente termoionica produjo un haz de iones de Li^+ de máx de 10µA con energías entre 350 keV y 2.0 MeV. El haz fue analizado magnéticamente para eliminar impurezas y fue excitado al pasar a través de una hoja delgada de carbón. La radiación emitida por los átomos e iones excitados fue enfocada a aproximadamente 90° del eje del haz con un sistema de lentes de cuarzo a la entrada de un monocromador. Después de pasar a través de fotomultiplicadores el espectro fue registrado con un analizador multi-canal. Los tiempos de decaimiento se midieron mediante tres diferentes técnicas; moviendo ya sea la hoja o el espectrometro a velocidad constante paralela al haz y registrando el decaimiento en un analizador multi-canal o contando en un sistema de un solo canal para una intensidad constante del haz en diferentes posiciones respecto a la hoja. Los resultados siempre fueron equivalentes.

Para identificar el origen de la línea Berry et al (62) tomamos en cuenta varios factores. Así, la variación de la intensidad con la energía se consideró un buen indicador; las transiciones de LiIII variaron intensidades mínimas cuando la energía del haz estaba

alrededor de 1.4 Mev. y las transiciones de $LIII^a$ y LII^{aa} tuvieron variaciones similares decreciendo ambos con la energía. Finalmente las transiciones de LII^a decrecieron muy rápidamente en el rango de energía en que trabajaron. La identificación de las transiciones entre los estados $(1s2p^3)^3P^o$ y los estados $(1s2p)^{1,3}P3d^2D^o$ estuvo respaldada en que tienen vidas medias muy cortas (Tabla 4.6) lo cual es compatible con que puedan producirse decaimientos a niveles simplemente excitados.

Es importante señalar que la mayoría de las líneas que aparecen en el espectro de Li^{aa} corresponden a transiciones entre cuartetos. La razón se encuentra en lo que señalábamos implícitamente en el párrafo anterior: la regla de selección $\Delta S=0$ lleva a que la probabilidad de que se realicen transiciones a partir de cuartetos a estados simplemente excitados sea muy pequeña. Esta regla de selección, válida también para la autoionización vía interacción coulombiana, tiene como resultado el que estos cuartetos tengan un alto grado de estabilidad respecto a autoionización que permite observar transiciones entre cuartetos con mucha mayor probabilidad que las transiciones entre dobles.

4.3 Correcciones al cálculo no relativista.

Tal y como mencionamos en el principio, los cálculos cuyos resultados presentamos en esta tesis son no relativistas además de no contener correcciones radiativas y de polarización de masa. Desgraciadamente hasta la fecha no han sido calculadas estas correcciones para los estados $(1s2pd)^3D^o$ del LiI . Sin embargo, los resultados obtenidos para estas correcciones en estados con otras configuraciones nos servirán como guía para estimar aproximadamente estas correcciones.

En la tabla 4.1 escribimos la diferencia entre la energía

TABLA 4.1. Energías experimentales y no relativistas para los estados $1s^2 2s$ y $1s^2 2p$ del LiI y para los estados $1s^2$ y $(1s2p)^3P$ del Li^+ en unidades atómicas del Li ($R_y(Li)=109\,728.74\text{ cm}^{-1} \approx 1/2\text{ u.e.}$)

Estado	E_{exp}	E_{nr}	$E_{nr} - E_{exp}$
$1s^2 2s$	-7.478 562(1) ^a	-7.478 071(5) ^b	0.000 489(5)
$1s^2 2p$	-7.450 649(1) ^c	-7.410 155(5) ^d	0.000 494(5)
$1s^2 Li^+$	-7.428 4039(1) ^a	-7.279 91341(1) ^e	0.000 4905(1)
$(1s2p)^3P Li^+$	-5.028 2087(2) ^f	-5.027 71570(1) ^f	0.000 4930(2)

- a) Referencia 63. d) Referencia 66 (suponiendo las mismas correcciones radiativas y de polarización de masa que en el estado base)
- b) Referencia 64. e) Referencia 67.
- c) Referencia 65. f) Referencia 68.

experimental E_{exp} y la energía no relativista E_{nr} para las configuraciones $1s^2 2s$ y $1s^2 2p$ del litio neutro y para las configuraciones $1s^2$ y $1s2p$ del ion positivo del litio. Como podemos ver, esta diferencia está muy cerca del valor $-0.000\,490\text{ u.a.}(Li)$ con una dispersión de solo 3 μh . Tan pequeña dispersión nos lleva a pensar que esto es más que una simple coincidencia numérica. De ahí que durante el desarrollo de este trabajo y teniendo en mente realizar más tarde una verificación, consideraremos que las correcciones relativista, radiativa y de polarización de masa están dadas por

$$-0.000\,490(25)\text{ u.a.}(Li) \quad (4.2)$$

La incertidumbre propuesta corresponde a la suma de las incertidumbres en $E_{nr} - E_{exp}$ con un margen de 12 μh .

Una aproximación semejante fue utilizada anteriormente (40) obteniéndose resultados satisfactorios comparados con el experimento.

Resultaría muy interesante el obtener, mediante un estudio detallado del origen de estas correcciones, una expresión general que nos permita entender por qué estas correcciones varían tan poco al pasar de una configuración a otra.

4.4 Cálculo no relativista.

La expansión IC utilizada para representar los tres primeros estados $(1s2pnl)^3D^0$ del Li está formada por alrededor de 200 términos en cada uno de los casos.

Estos términos se construyen a partir de orbitales naturales obtenidos tomando como base las funciones cuyos parámetros se muestran en la tabla 4.2.

Los exponentes orbitales de los OTS's fueron optimizados por separado para cada uno de los estados. El estado base $^3D(1)$ estaba dominado por un término de la forma $(1s2p)^3P3d^3D^0$ con un coeficiente $c_{11}=0.99$, mientras que el que llamaremos primer excitado $^3D(2)$ (por corresponder su energía a la primera energía más baja después de la energía del estado base) estaba primordialmente representado por un término de la forma $(1s2p)^3P4d^3D^0$ con un coeficiente $c_{12}=0.98$. El que el acoplamiento entre los orbitales $1s2p$ sea el mismo en ambos casos es la razón por la que los OTS's son tan semejantes. No ocurre lo mismo para el segundo estado excitado $^3D(3)$ cuya expansión estaba dominada (aunque en una manera menos definitiva que en los casos anteriores, $c_{13}=0.97$) por un término de la forma $1s2p^1P3d^3D^0$. Notese, por ejemplo, que el número de funciones de base de tipo g para $1s2p^1P3d^3D^0$ no es el mismo que para los otros estados.

Los valores obtenidos para la energía no relativista se

TABLA 4.2 Orbitales tipo Slater optimizados para los tres primeros estados de simetría $^2D^0$ del Li^{10+} .

Estado	OTS					
$^2D^0(1)$	1s=3.00 2p=1.01 3d=0.378 4f=0.65 5g=0.93	3s=2.7 2p=2.29 3d=0.88 5f=1.30	4s=4.8 2p=0.54 4d=0.32 4f=3.22	3s=1.3 3p=1.49 3d=3.40 5f=3.50	4p=3.55 4d=2.18	5p=3.65 5d=4.30
$^2D^0(2)$	1s=3.00 2p=0.98 3d=0.357 5d=4.30 4f=0.75 5g=1.0	3s=2.7 2p=2.29 4d=0.258 4f=0.32	4s=5.1 2p=0.72 3d=0.87 4f=3.22	3s=1.4 3p=1.51 5d=0.38 5f=3.50	4p=3.1 3d=3.40	5p=3.65 4d=4.30
$^2D^0(3)$	1s=3.00 2p=0.88 3d=0.360 4f=0.63 5g=0.97	3s=3.1 2p=2.25 3d=0.82 5f=1.40 5g=3.5	4s=5.3 2p=0.49 5d=0.353 4f=3.0 6g=4.0	3s=1.75 3p=1.49 4d=0.71 5f=3.5	4p=3.5 4d=3.08	5p=4.0 3d=2.50

TABLA 4.3. Cotas superiores de la energía E_s así como errores estimados debido al truncamiento de la base ΔE_{OTS} y de la expansión ΔE_{IC} . Todos ellos en unidades atómicas del Li. (1 u.a.=27.20953(10)eV=2R_y para ^7Li).

	$^2D^0(1)$	$^2D^0(2)$	$^2D^0(3)$
E_s	-5.089 207	-5.061 562	-5.053 535
ΔE_{IC}	-0.000 015	-0.000 006	-0.000 006
ΔE_{OTS}	-0.000 049(13)	-0.000 061(13)	-0.000 157(20)
E_{TOT}	-5.089 291(13)	-5.061 629(13)	-5.053 688(20)

muestran en la tabla 4.3 donde tambien escribimos los errores debidos al truncamiento de la base y los debidos al truncamiento de la expansion.

Estos errores se calcularon de manera semejante a como lo hicimos en el caso del hidrógeno negativo. Así, el error debido a que no se trabaja con una expansion IC completa se calculó a partir de las variaciones en la energía que se obtienen al incluir las diferentes clases de excitaciones respecto a la configuración dominante. Mientras que el error debido al truncamiento de la base ΔE_{OTS} se calculó tomando en cuenta tanto la convergencia de la energía al aumentar la base como la capacidad de ésta para representar estados $(1s2p)^1,^3P$ del Li^+ .

Al aumentar ℓ las contribuciones a la energía a groso modo seguan una ley de la forma ℓ^{-3} para $\ell \geq 3$ resultando un error en la base para representar capas externas debido a no incluir OTS's con $\ell \geq 5$, ΔE_{OTS}^{ext} , de 29(8)u.h., 21(8)u.h. y 45(15)u.h. para los estados $^2D^0(1)$, $^2D^0(2)$ y $^2D^0(3)$ respectivamente. El error que resulta de las deficiencias en la base para representar las capas internas se calculó evaluando la energía no relativista del estado $(1s2p)^3P$ del Li^+ utilizando la base de $^2D^0(1)$ y $^2D^0(2)$ y del estado $(1s2p)^1P$ de Li^+ utilizando la base de $^2D^0(3)$. Las energías no relativistas de estos estados se conocen con gran precisión (48)

$$\begin{aligned} E_{nr}((1s2p)^3P Li^+) &= -5.077\ 715\ 70(1) \\ E_{nr}((1s2p)^1P Li^+) &= -4.993\ 351\ 12(1) \end{aligned} \quad 4.3$$

Resultó entonces un error en las capas internas ΔE_{OTS}^{int} de 40(5)u.h. para $^2D^0(1)$ y $^2D^0(2)$ y de 112(5)u.h. para $^2D^0(3)$. Se tiene que $\Delta E_{OTS} = \Delta E_{OTS}^{int} + \Delta E_{OTS}^{ext}$.

4.5 longitudes de onda.

En la tabla 4.4 escribimos las longitudes de onda experi-

mentales de cuatro líneas del espectro de Li^{II} así como las longitudes de onda calculadas a partir de las clasificaciones propuestas en este trabajo.

Para calcular estas longitudes de onda utilizamos los valores de la energía de los estados $(1s2p^2)^3P^o$ y $(1s2p^2)^3D^o$ las cuales se estimaron de la siguiente forma:

$$E((1s2p^2)^3P^o) = E_{\text{nr}}((1s2p^2)^3P^o) + (E(\text{Li}^o(1s2p)^3P) - E_{\text{nr}}(\text{Li}^o(1s2p)^3P))$$

$$= -5.214 \pm 0.40 \text{ u.a. (Li)}$$

$$E((1s2p^2)^3D^o) = (E(1s^22p) - E(1s^22s)) + (E((1s2p^2)^3D^o) - E(1s^22p)) + E(1s^22s)$$

$$= -5.234 \pm 0.220 \text{ u.a. (Li)}.$$

Los valores involucrados para estimar estas energías están reportados en las referencias (59), (60) y (71) y son de carácter teórico en el caso de $(1s2p^2)^3P^o$ y de carácter experimental en el caso de $(1s2p^2)^3D^o$.

De acuerdo a lo dicho en el inciso (4.2) las correcciones a la energía no relativista de los estados $^3D^o$ se tomó igual a -0.000 ± 0.025 u.a. (Li).

Las clasificaciones de las líneas con longitud de onda $2663(2)\text{\AA}$, $2807(2)\text{\AA}$ habían sido propuestas con anterioridad por Berry et al (62). En ese mismo trabajo Berry propuso el que la línea con lon-

TABLA 4.- Longitudes de onda experimentales y calculadas para las transiciones provenientes de los estados $^3D^o$ hacia los estados $(1s2p^2)^3D^o$ y $(1s2p^2)^3P^o$.

Longitud de onda experimental λ	Longitud de onda calculada λ	Asignación propuesta
$2663(2)^a$	$2664(2)$	$(1s2p^2)^3P^o \rightarrow (1s2p)^3P3d^3D^o$
$2807(2)^a$	$2808(2)$	$(1s2p^2)^3P^o \rightarrow (1s2p)^3P3d^3D^o$
$2661(1)^b$	$2663(0)$	$(1s2p^2)^3D^o \rightarrow (1s2p)^3P4d^3D^o$
$2202(2)^a$	$2200(0)$	$(1s2p^2)^3D^o \rightarrow (1s2p)^3P3d^3D^o$

a) Referencia 62

b) Referencia 72.

gitud de onda $\lambda=2968 \text{ \AA}$ correspondía a la transición entre los estados $(1s2p)^1P^o d^2P^o$ y $(1s2p^3)^3P^o$; sin embargo, esta asignación es energéticamente imposible. Algo semejante ocurre con la línea de $\lambda=3148 \text{ \AA}$. Resulta curioso que ésta línea que fue observada en 1923 (ref.70) sea discutida medio siglo después.

En la figura 4.2, que aparece en la página siguiente, representamos estas transiciones. En efecto, podemos ver que estas clasificaciones difieren notablemente de las asignaciones propuestas con anterioridad (figura 4.3).

La línea de $\lambda=3489.7(2) \text{ \AA}$ de la figura 4.3, fue propuesta muy recientemente como perteneciente a la transición entre estados $(1s2s2p^3)^3P$ y $(1s2p^3)^3S$ del Li^- (59). Estos estados se encuentran a 56.910 y 60.460 eV. sobre el estado base del Li .

4.6 Probabilidades de transición.

Para respaldar cualquier clasificación espectroscópica resulta esencial el cálculo de probabilidades de transición. Aunque una transición concuerde energéticamente con la longitud de onda de una línea observada, si la probabilidad de que ocurra es incompatible con los resultados experimentales dicha transición obviamente no podrá ser asignada a la línea en cuestión. En el Apéndice 1 discutimos el cálculo de probabilidades de transición por unidad de tiempo e introducimos la definición de fuerza de oscilador así como las diferentes maneras de evaluar esta última. La notación que emplearemos en este inciso es precisamente la que utilizamos en el Apéndice 1.

Los estados $1s2pnd^3P^o$ pueden decaer mediante la e-

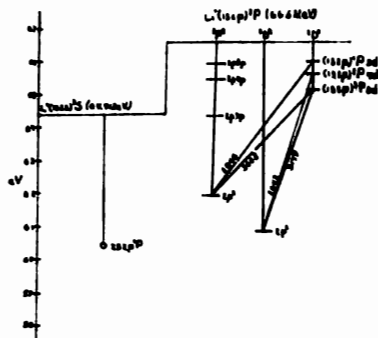


FIGURA 4.2. Transiciones asignadas en este trabajo a las líneas entre dobletes del Li^{II} . (Longitud de onda en el aire).

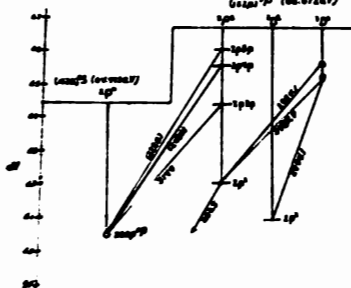


FIGURA 4.3. Asignaciones previas de las diferentes líneas que forman el espectro de Li^{II} (73) (Longitud de onda en el aire)

misión de un fotón principalmente a estados $(1s^1nd)^1P^o$, $^3P^o$ y $(1s2p^2)^1P^o, ^3D^o$ de acuerdo a las reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas. La tabla 4.5 contiene las fuerzas de oscilador de absorción que corresponden a estas transiciones. Los datos que ahí se proporcionan representan a los reales con un margen de error del 30%.

Ahora podemos comprender por qué es difícil el que experimentalmente se observen transiciones entre estados $(1s2p)^3P4d^2D^o$ y $(1s2p^2)^1P^o$ y entre estados $(1s2p)^1P^o 3d^2D^o$ y $(1s2p^2)^3D^o$.

La primera transición corresponde a la de menor probabilidad por unidad de tiempo de todas la que aparecen en la Tabla 4.5. De hecho, las transiciones que se originan en el estado $(1s2p)^3P4d^2D^o$ tienen probabilidades por unidad de tiempo inferiores a $0.5 \times 10^8 \text{seg.}^{-1}$ por lo que la línea con $\lambda = 2641(1) \text{ \AA}$ a la que asignamos la transición $(1s2p)^3P^o 4d^2D^o \rightarrow (1s2p^2)^3D^o$ deberá estar entre las menos intensas del espectro. Este resultado concuerda con lo que se encuentra experimentalmente. Cabe señalar que la longitud de onda que resulta de la transición entre $(1s2p)^3P4d^2D^o$ y $(1s2p^2)^3P^o$ es bastante cercana a la longitud de onda de una línea observada de $\lambda = 2694.1(3) \text{ \AA}$ y que es mucho muy tenue (en la escala de la tabla 4.6 correspondería a una intensidad relativa de 5×10^{-3}) pero dado que la longitud de onda calculada no corresponde a la experimental en el límite de error no se incluye en la Tabla 4.4.

Considerémos ahora la transición $(1s2p)^1P3d^2D^o \rightarrow (1s2p^2)^3D^o$. Como vemos en la tabla 4.5, el estado $(1s2p)^1P3d^2D^o$ decae preferencialmente al estado $(1s^23d)^3D^o$. La probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra este proceso es alrededor de mil veces mayor que la probabilidad por unidad de tiempo de que $^3D^o(3)$ decaiga al estado $(1s2p^2)^3D^o$.

Tabla 4.1. Probabilidades de transición por ud. de tiempo μ_{km} y fuerzas de oscilador de electrones f_{mk} para diferentes transiciones entre estados $^1P^0, ^1D^0, ^3P^0$ y $^3D^0$. $S(k,m)$ denota a la fuerza de líneas.

Transición	Longitud de onda λ	f_{mk}^1	f_{mk}^3	f_{mk}^a	promedio	μ_{km}	$S(k,m)$
$(1s^2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	203.0(1)	0.030	0.048	0.059	0.046	28.7	0.13
$(1s^2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	209.9(1)	0.009	0.008	0.011	0.009	7.1	0.04
$(1s^2d)^1D^0 \rightarrow (1s2p)^1P^0$	186.9(1)	0.0003	0.0002	0.0003	0.0003	0.42	0.0018
$(1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	199.0(1)	0.0027	0.0070	0.0074	0.0022	3.6	0.0148
$(1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	200.0(1)	0.146	0.134	0.160	0.146	236.6	0.9706
$(1s^2d)^1D^0 \rightarrow (1s2p)^1P^0$	194.6(1)	0.00005	0.00004	0.00005	0.00005	0.08	0.0003
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	196.6(1)	0.00012	0.00011	0.00013	0.00012	0.2	0.0008
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	197.6(1)	0.00100	0.00083	0.00100	0.0094	1.6	0.0667
$(1s^2d)^1D^0 \rightarrow (1s2p)^1P^0$	193.9(1)	0.00008	0.00008	0.00009	0.00008	0.13	0.0006
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	196.0(1)	0.00014	0.00012	0.00015	0.00014	0.21	0.0009
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	197.0(1)	0.00072	0.00056	0.00068	0.00065	1.11	0.0049
$(1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1P^0$	2664(2)	0.128	0.131	0.343	0.129(*)	0.37	9.32
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	2997(2)	0.013	0.012	0.037	0.012(*)	0.06	0.79
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	2848(2)	0.310	0.301	0.601	0.305(*)	1.53	17.5
$(1s2p)^1D^0 \rightarrow (1s2p)^1P^0$	3146(6)	0.154	0.162	1.405	0.158(*)	1.03	16.0
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	2643(4)	0.048	0.051	0.300	0.049(*)	0.46	4.2
$\rightarrow (1s2p)^1P^0 \rightarrow (1s2p)^1D^0$	2525(3)	0.022	0.026	0.126	0.024(*)	0.24	1.8

El error estimado en estos datos es del 30%.

Los valores de f_{mk}^a tienen un error mucho más grande pero se incluyen por completar.

(*) Aquí f_{mk}^a no se toma en cuenta.

Además ésta última se encuentre entre las menos probables de las que aparecen en la Tabla 4.5.

Comparemos ahora las vidas medias experimentales y las estimadas con los datos de la Tabla 4.5 para las líneas cuyas clasificaciones proponemos en éste trabajo. En la Tabla 4.6 escribimos nuestros resultados. Los valores ahí estimados adolecen del defecto de no tomar en cuenta la posibilidad de autoionización. Este último hecho explica el que la vida media experimental y estimada difieran siempre siendo, en el límite de error, mayor ésta última.

Tal y como predicen los datos de la Tabla 4.5, la línea con $\lambda=2641(1)\text{\AA}$ fue observada con una intensidad relativa muy pequeña. La razón de intensidades de las líneas $\lambda_1=3663(2)\text{\AA}$ y $\lambda_2=3145(2)\text{\AA}$ también concuerda con la relación entre las probabilidades de transición por unidad de tiempo calculadas: $w_{mk_1}=1.0(3)$ y $w_{mk_2}=0.4(1)$. En la literatura no encontramos valores reportados para la intensidad de la línea con $\lambda=2847(2)\text{\AA}$.

TABLA 4.6. Vidas medias e intensidades relativas experimentales y vidas medias estimadas a partir de los datos de la Tabla 4.5.

Longitud de onda experimental λ	Intensidad relativa experimental	Vida media experimental ns	Vida media estimada ^a ns
2663(7)	24	1.45(10)	4.9(1.8)
2847(2)	—	0.063(50)	0.04(1)
2641(1)	3	0.74(10)	2.2(0.7)
3145(2)	100	1.45(10)	4.9(1.8)

(^a) Se toma en cuenta la posibilidad de autoionización.

4.7 Conclusiones.

Las energías y funciones de onda para los estados $(1s2pnd)^3D^1$ obtenidas en este trabajo pueden considerarse de gran precisión. El número de cifras significativas en la energía no relativista es cinco. Unidos a este resultado, datos de otras fuentes teóricas y experimentales nos permitieron proponer posibles transiciones que dan origen a varias líneas del espectro de Li^{2+} que resultaron en franca contradicción con asignaciones previas.

El hecho de que varias de las clasificaciones previas, líneas con longitud de onda 2954Å y 3490Å, sean incompatibles energéticamente con los niveles de energía entre los que se originarían descarta la posibilidad de que éstas sean correctas.

En cuanto a las clasificaciones aquí propuestas, el desconocimiento de vidas medias precisas limita el grado de certeza que tienen nuestras asignaciones. Hasta no obtener valores precisos de vidas medias e intensidades relativas, no podremos considerar completamente verificadas las clasificaciones aquí propuestas. Más tarde realizaremos cálculos más precisos y que sí tomen en cuenta la posibilidad de transiciones de los estados discretos al continuo. Sin embargo, el comportamiento cualitativo de nuestros resultados es alentador.

La lista de líneas observadas cuya clasificación aún no ha sido propuesta es bastante grande e incluye esencialmente líneas cuyas intensidades relativas son pequeñas (72). Varios cálculos preliminares que hemos realizado a raíz de este trabajo y basándonos en datos teórico-experimentales proporcionan longitudes de onda

correspondientes a transiciones que posiblemente sirvan para identificar estas líneas. Entre ellas están la línea con $\lambda=4937.9(3)\text{\AA}$ que posiblemente corresponda a la transición $(1s2p)^1P^o_1 \rightarrow (1s2s)^1S^o_0$ y la de $\lambda=2954(2)\text{\AA}$ que posiblemente corresponda a la transición $(1s2p)^1P^o_1 \rightarrow 1s2p^1P^o_1$.

De cualquier manera, éste trabajo es solo el primero de una serie de cálculos que tienen como finalidad ayudar a la clasificación tan controvertida de éste espectro.

APENDICE 1 PROBABILIDADES DE TRANSICION

Consideremos la ecuación de Schrodinger dependiente del tiempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi \quad (A.1)$$

y escribamos $\hat{H}$ y ψ de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^0 + \lambda \hat{H}^1 \\ \hat{H}^0 \phi_n &= E_n \phi_n \\ \psi &= \sum a_n(t) \phi_n \exp(-i \frac{E_n t}{\hbar}) \end{aligned} \quad (A.2)$$

Resulta entonces que

$$i\hbar \frac{da_n}{dt} = \sum \lambda H_{kn}^1 \exp(i\omega_k t) a_n \quad (A.3)$$

donde

$$\omega_{kn} = \frac{E_k - E_n}{\hbar} \quad (A.4)$$

El sistema de ecuaciones (A.3) puede resolverse mediante aproximaciones sucesivas. Al escribir

$$a_n = \sum \lambda^i a_n^i \quad (A.5)$$

donde i es el orden de la aproximación y al sustituir en la expresión (A.3) se encuentra que si el estado se encuentra inicialmente en el estado m ,

$$a_k^0 = \delta_{km} \quad (A.6)$$

$$a_k^1 = (i\hbar)^{-1} \int_0^t H_{km}^1 \exp(i\omega_{km} t') dt' \quad (A.7)$$

Consideremos ahora el caso particular

$$H^1 = \frac{iq\hbar}{mc} \hat{A} \cdot \nabla \quad (A.8)$$

$$\hat{A} = \sum \hat{A}_i \exp(i\theta_i - \omega_i t); \hat{A}_i = \vec{e}_i \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

donde

$$\omega = c(m_0\delta, m_0\delta), \quad 0 < \delta < 1$$

Este caso corresponde a considerar al sistema en la pre-

sencia de radiación electromagnética no monocromática pero con frecuencias cercanas a una frecuencia ω_0 previamente escogida.

Al utilizar la expresión (A.7) se encuentra que en tales condiciones

$$a_k^1(\tau) = -\frac{1}{\hbar} T_{km}^i \int \frac{\exp(i(\omega_k - \omega_l)t) - 1}{\omega_k - \omega_l} \exp(i\theta_l) \\ - \frac{1}{\hbar} T_{km}^r \int \frac{\exp(i(\omega_k + \omega_l)t) - 1}{\omega_k + \omega_l} \exp(i\theta_l) \quad (A.9)$$

En la ecuación (A.9), T_{km}^i y T_{km}^r vienen dadas por:

$$T_{km}^i = \frac{iq\hbar}{mc} |\vec{A}_0| \int \phi_k^* \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \vec{p} \cdot \nabla \phi_m d\tau \\ T_{km}^r = \frac{iq\hbar}{mc} |\vec{A}_0| \int \phi_k \exp(-i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \vec{p} \cdot \nabla \phi_m d\tau$$

donde $\vec{p}$ es el vector de polarización.

La primera sumatoria en la expresión (A.9) corresponde a la absorción de un fotón de frecuencia ω_l y la segunda a la emisión de un fotón de la misma frecuencia.

En el caso en que el sistema emite un fotón, si la radiación es incoherente, después de algunas simplificaciones se obtiene que la probabilidad de transición ante la presencia de un campo electromagnético (transición inducida) por unidad de tiempo entre los estados ϕ_m y ϕ_k está dada por

$$w_{mk}^i = \frac{(2\pi\hbar)^2}{\hbar^2 c \omega_k} \frac{1}{2} S(\omega_k) |\int \phi_k \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{p} \cdot \nabla \phi_m^* d\tau|^2 \quad (A.10)$$

donde $S(\omega_k)$ representa la intensidad de radiación por unidad de frecuencia

$$S(\omega_k) = \frac{I(\omega_k)}{\omega_k} \quad (A.11)$$

Se tiene que w_{mk}^i es la misma tanto para emisión como absorción inducida.

Al expandir la exponencial que aparece en (A.10) se encuentra que el primer término de la serie es

$$w_{mk}^i = \frac{q^2 \hbar^2}{2mc^2} \omega_k S(\omega_k) |\langle k | \vec{p} \cdot \vec{p} | m \rangle|^2 \quad (A.12)$$

Tomando el promedio sobre las tres clases de polarización, circular derecha, circular izquierda y plano polarizada, se obtiene,

$$w_{nk}^1 = \frac{q^2}{3\hbar c} w_{km} N(w_{km}) |(k|q^2|m)|^2 \quad (A.13)$$

La expresión (A.13) corresponde a la llamada aproximación dipolar y permite tomar en cuenta a la mayoría de las transiciones inducidas que ocurren en sistemas atómicos.

Calculemos ahora la probabilidad de emisión espontánea por unidad de tiempo. Para ello utilizaremos un resultado obtenido por Einstein en su estudio de radiación en equilibrio. Este resultado afirma que para que se de el equilibrio la relación entre la probabilidad de emisión espontánea por unidad de tiempo (w_{km}^0) y la probabilidad de transiciones inducidas por unidad de tiempo (w_{km}^1) están relacionadas por la igualdad

$$w_{km}^0 = \frac{2\pi^2}{15\hbar c} w_{km}^1 \quad (A.14)$$

En consecuencia la probabilidad por unidad de tiempo de que ocurra emisión espontánea entre estados m y k en la aproximación dipolar es

$$w_{km}^0 = \frac{2}{3} \frac{\pi^2}{\hbar c} |(k|q^2|m)|^2 \quad (A.15)$$

Pensemos ahora en un sistema atómico con N electrones.

Definimos la fuerza de oscilador entre estados k y m mediante la expresión

$$f_{km} = \frac{2\pi m}{\hbar} |(k|q^2|m)|^2 \sum_{j=1}^N |F_j| \quad (A.16)$$

En términos de f_{km} podemos escribir

$$w_{km}^0 = \frac{2\pi^2}{3\hbar c} w_{km} f_{km} \quad (A.17)$$

Al sumar la expresión (A.17) sobre todos los estados k que tienen energía menor que la del estado inicial m se obtiene que la probabilidad total por unidad de tiempo de que el estado m se desocupe debido a emisión es-

espontánea. El recíproco de esta cantidad es el tiempo de vida media del estado n .

Existen varias formas alternativas para expresar las fuerzas de oscilador f_{nk} . Para establecerlas tomemos en cuenta los siguientes resultados. Al considerar a las variables canónico-conjugadas $\vec{r}_i, \vec{p}_i$ y al hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H}^0 &= \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \right) \\ \hat{H}^0 \phi_n &= E_n \phi_n \end{aligned} \quad (A.19)$$

Se tiene que

$$[\vec{r}, \hat{H}^0] = -\frac{i\hbar}{m} \vec{p} \quad (A.20)$$

Por lo que para una transición entre estados k y n

$$\begin{aligned} (E_n - E_k)(k|\vec{r}|m) &= (k|[\vec{r}, \hat{H}^0]|m) \\ &= -\frac{i\hbar}{m} (k|\vec{p}|m) \end{aligned} \quad (A.21)$$

De ahí que la definición (A.16) sea equivalente a

$$f_{kn} = \frac{2}{\hbar m} |k|\vec{p}|m|^2 \quad (A.22)$$

Otra expresión alternativa para f_{kn} se obtiene a partir de la relación

$$\begin{aligned} (E_n - E_k)(k|\vec{p}|m) &= (k|[\vec{p}, V]|m) \\ &= -i\hbar(k|\sum_i \nabla_i V|m) \end{aligned} \quad (A.23)$$

Para el potencial atómico

$$V = -\frac{Ze^2}{r_1} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (A.24)$$

Obtenemos que

$$f_{kn} = \frac{2Ze^2}{\hbar m} \left| \sum_{i=1}^N (k|\frac{\vec{r}_i}{r_i}|m) \right|^2 \quad (A.25)$$

La equivalencia entre las ecuaciones (A.16), (A.21) y (A.24) es válida cuando $\{\phi_n\}$ está formado por las soluciones exactas de las ecuaciones (A.19). Los ϕ_n que se obtienen en la práctica no son más que aproximaciones a las funciones exactas. De ahí que la diferencia entre los resul-

tados que se obtengan con las tres expresiones para f_{km} al utilizar las funciones aproximadas servirán como guía para detectar discrepancias apreciables entre éstas y las soluciones exactas.

Cuando f_{km} está escrita en la forma (A.16) se dice que está escrita en términos de la longitud dipolar (l) mientras que las expresiones (A.22) y (A.25) corresponden a la velocidad dipolar (v) y a la aceleración dipolar (a).

En el método IC, las funciones de onda están escritas como una combinación lineal de funciones ϕ_k^p

$$\phi_k = \sum_{k,p} \phi_k^p a_{kp} \quad (A.26)$$

donde a su vez ϕ_k^p se escribe como una combinación lineal de determinantes de Slater. Resulta que (7^a) en términos de estos las fuerzas de oscilador se escriben

$$f_{km} = \frac{2m\omega}{\hbar} \left| \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{n,n'} \tau_{n\ell,n'\ell+1}^q \right|^2 \quad (A.27)$$

$$\tau_{n\ell,n'\ell+1}^q = B(L,S,n_L) \sum_{K,L} a_K a_L c_{L,n}^q D_{n\ell,n'\ell+1}^q$$

$B(L,S,n_L)$ es un factor que depende de la simetría L, S de los estados iniciales y finales. Los términos $D_{n\ell,n'\ell+1}^q$ representan integrales sobre las partes radiales de los diferentes determinantes que se emplean en la expresión de ϕ_k y varían según la expresión utilizada para f_{km} . De hecho,

$$\begin{aligned} D_{n\ell,n'\ell+1}^I &= \int_0^\infty r^2 R_{n\ell} R_{n'\ell+1} dr \\ D_{n\ell,n'\ell+1}^V &= \int_0^\infty r^2 R_{n\ell} (-i(\ell+1) R_{n'\ell+1} + R_{n'\ell+1}') dr \\ D_{n\ell,n'\ell+1}^A &= \int_0^\infty R_{n\ell} R_{n'\ell+1} dr \end{aligned} \quad (A.28)$$

En la literatura suele trabajarse con lo que se denomina fuerza de oscilador de absorción. Esta cantidad está definida por

$$f_{mk} = -\frac{\hbar}{E_n} f_{km} \quad (A.29)$$

donde g_k y g_n son los pesos estadísticos de estado final e inicial respectivamente.

También se habla de las fuerzas de línea $S(k,n)$ definidas mediante la ecuación

$$f_{kn} = \frac{2}{3} g_k^{-1} (E_n - E_k) S(k,n) \quad (A.30)$$

REFERENCIAS

- 1) A.W.Meiss,Phys. Rev. 162,7 (1967); A.W.Meiss,Journal of Chem. Phys. 57,3573(1967).
- 2) A.W. Meiss, Phys. Rev 166,70(1968).
- 3) H.F.Schaefer y F.E.Harris, Phys Rev. 170,108(1968); H.F. Schaefer y F.E. Harris, Phys. Rev. Let. 21,1561 (1968).
- 4) H.F.Schaefer y F.E.Harris, Phys. Rev 176,49(1968); H.F. Schaefer y F.E.Harris, Phys. Rev. 181,137(1969).
- 5) Entre los primeros cálculos en los que se emplean métodos perturbativos para sistemas con muchos electrones se encuentran los de H.F.Kelly, Phys. Rev. 131,684(1963); 134A,1450(1964);144,39 (1966).
- 6) H.D. Silver, S. Wilson, C.F.Bunge, Phys. Rev A19,1375(1979).
- 7) E.A.Hylleraas, Z.Phys.48,469(1928);54,347(1929);60,624(1930); 63,293(1930); 65,209(1930).
- 8) Y.Accad, Phys. Rev. 169,69(1968).
- 9) S.Larson, Phys. Rev.169,69(1968).
- 10) J.Sims y S.Nagstrom,Phys. Rev.A4,908(1971)
- 11) T.Sasaki,Phys.Rev.A9,17(1974); H.Tashimine,Phys. Rev. A9,26(1974); A.V.Bunge,J.Chem.Phys.52,20(1970); A.V.Bunge y C.F.Bunge, Int. J. Quan.Chem-7,927(1973);C.F.Bunge,Phys.Rev.A14,1965(1976).
- 12) C.F.Bunge,Phys.Rev.A19,936(1979).
- 13) L.Pauling y E.B.Wilson "Introduction to Quantum Mechanics", Mc.Graw Hill,NY(1955).
- 14) J.L.Fenell y B.Craanen"Quantum Mechanics", Addison and Wesley Reading, Massachusetts, 1966.
- 15) Muchas publicaciones lo discuten entre ellas destaca por su claridad la de C.C.J.Boothaan, Rev.Mod.Phys.21,67(1951).

- 16) C. Edmiston y K. Ruedenberg , Rev. Mod. Phys. 35, 888(1963).
- 17) Estos teoremas se discuten en muchos libros entre otros el de J.C.Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure" Vol I y II que además incluye más de 50 referencias acerca del método de Hartree-Fock.
- 18) T.A.Koopmans, Physica 1, 104 (1933).
- 19) R.Hanne, Mol. Phys. 24, 935(1972).
- 20) MacDonald, J.K.L., Phys. Rev. 62, 830(1933).
- 21) J.C.Slater, Phys. Rev. 34, 1298(1929)
- 22) P.O.Löwdin, Phys. Rev. 97, 1474(1955).
- 23) J.Goodisman, "Diatonic Interaction Potential Theory" Vol. I Academic Press (1973).
- 24) P.O.Löwdin, Rev. Mod. Phys. 36, 986(1964).
- 25) J.C.Slater, Phys. Rev. 36, 57(1930).
- 26) L.U.Condon y G.H.Shortley "Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, Cambridge(1963).
- 27) Para métodos en que primero se transforma a una matriz tridíagonal: J.H.Wilkinson "The algebraic Eigenvalue Problem", Oxford University Press, Oxford(1965). Para métodos iterativos: C.Lanczos Mat. Bur. Stand. 65, 225(1958); J.Shavitt, J. of Comp. Phys. 6, 124(1970)
- 28) A.V.Dunge, Tesis doctoral, Universidad de Indiana(1988).
- 29) P.O.Löwdin y E.Shell, Phys. Rev. 101, 1730(1956).
- 30) H.F.Schaefer III, J. Chem Phys. 54, 2207(1971); P.J.Hay, J. Chem. Phys. 59 2666(1973); J.A.Sims y L.F.Hoyes, J. Chem. Phys. 81, 37(1974).
- 31) C.F.Dunge, Phys. Rev. 166, 92(1968).

- 32) R.E.Brown, Tesis Doctoral, Universidad de Indiana, 1960.
- 33) Por ejemplo el estudio de LiH de E.A.Hylleraas, *Z.Phys.*99,771(1980).
- 34) L.W.Branscomb,"Atomic and Molecular Processes",Academic Press, N.Y.1962.
- 35) E.Holþien,Proceedings of the Fourth International Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions",Science Brook-crafers,N.Y.1965.
- 36) K.Aashamar, Institute of Theoretical Physics, University of Oslo Norway,Institute Report 35,1969 (no publicado).
- 37) G.W.Drake,Phys.Rev.Lett.24,126(1970).
- 38) A.K.Bathia,Phys.Rev.A2,1667(1970).
- 39) Por ejemplo,J.S.Risley,F.J. de Heer y C.B.Kerkdyk,*J.Phys*B11,1783 (1978).
- 40) G.W.Drake,Astrophys. J.189,161(1973).
- 41) A.K.Bathia y A.Yemkin, *Astrophys.J.*191,705(1973).
- 42) A.K.Bathia y A.Yemkin,Phys.Rev.182,15(1969).
- 43) G.N.Estberg y R.W.Le Bahn,Phys.Rev.Lett. 24,1265(1970).
- 44) H.Hasey"Negative Ions", Cambridge University,Cambridge(1976).
- 45) C.F.Dunge,Theo.Chem.Acta 16,126(1970).
- 46) H.J.Silverstone,D.P.Cerroll y R.H.Netzger,*J.Chem.Phys.*(próxi-mo a publicarse).
- 47) C.Schwartz,Phys.Rev.126,1015(1962); *Meth. Comp. Phys.*2,241(1963).
- 48) C.F.Dunge y A.V.Dunge, *Int.J.Quan.Chem.Symp.*12,345(1978).
- 49) A.Göngers y C.F.Dunge (no publicado).
- 50) R.Schäfer y H.Amber, *J.Chem.Phys.*64,2466(1976);65,4332(1976).
- 51) D.R.Bock y C.A.Nicolaides,*Chem.Phys.Lett.*39,328(1976).

- 52) A.B.Walker y F.R.Rugge, *Astrophys.J.*, 164, 181 (1971); G.A.Doneshok
J.F.Mecens, R.W.Kreplin, T.A.Chuleb y F.Fredman, *Astrophys.J.*, 164,
165 (1971).
- 53) M.J.Peacock, R.J.Speer y H.G.Hobby, *J.Phys.*, B2, 798 (1969); A.H.Ga-
briel y C.Jordan, *Nature* 221, 947 (1969).
- 54) E.Meløien y S.Geltman, *Phys.Rev.*, 152, 67 (1967).
- 55) T.Ahlenius, R.Crossley y S.Larsson, *Phys. Lett.*, 270 (1977), así
como ediciones de A.W.Weiss a los que ahí se refieren.
- 56) P.Feldman y R.Novick, *Phys.Rev.*, 160, 143 (1967).
- 57) G.Bersberg y H.P.Moore, *Can.J.Phys.*, 37, 1293 (1959).
- 58) A.J.McIlrath y T.B.Lucatorro, *Phys.Rev.Lett.*, 38, 1390 (1977).
- 59) C.F.Bunge próximo a publicarse en *Phys.Rev.A*.
- 60) J.P.Buchet, J.Denis, J.Denesque y H.Dufay *Phys.Rev.Lett.* 28A, 529
(1969); W.S.Bickel, I.Bergstrom, R.Buchta, L.Lundin e I.Martin-
son, *Phys.Rev.*, 178, 118 (1969).
- 61) H.G.Berry, J.Denesquelles y H.Dufay, *Nucl.Inst.Meth.*, 110, 431 (1973).
- 62) H.G.Berry, J.Brinander, I.Martinson y R.Buchta, *Phys.Scripta*, 3, 63 (1971)
H.G.Berry, L.H.Penington y J.L.Subtil, *J.Opt.Soc.Am.*, 62, 767 (1972).
- 63) C.E.Moore, *Nat.Bur.Stand.Ref.Data Ser.*, NBS34, Wash .D.C. 1970 (no
publicado).
- 64) C.F.Bunge, *Phys.Rev.*, A16, 2496 (1977).
- 65) L.Johansson, *Ark.Fys.*, 15, 169 (1959).
- 66) J.Karwowsky y S.Fraga, *Acta Phys.Pol.*, A45, 405 (1974).
- 67) C.L.Pekaris, *Phys.Rev.*, 115, 1216 (1959).
- 68) T.Accad, C.L.Pekaris y B.Schiff, *Phys.Rev.*, A2, 516 (1971).
- 69) C.F.Bunge, *Phys.Rev.*, A19, 926 (1979).
- 70) E.V.Angewer, *Z.Physik*, 18, 113 (1973).

- 71) "Transition Probabilities from H to He", Mat. Bur. Stand. 4(1966).
- 72) J. Bromander, S. Hulterg, B. Jelencovic, L. Liljebj y S. Mannervik,
J. Phys. 40, 10(1979).
- 73) K. To, E. Knystautas y R. Dreulin, H. G. Berry, J. Phys. 40, 3(1979).
- 74) C. F. Bunge Phys. Rev. A17, 822(1978).