

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE CIENCIAS

0383  
1983

"CURVAS DE POTENCIAL PARA EL ESTUDIO DE LA COLISION  
ENTRE LOS ESTADOS BASE DEL ION H<sup>+</sup> Y DEL ATOMO H A  
BAJA ENERGIA."

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
(geología)  
PRESENTA

00383  
1983

ALEJANDRO AMAYA TAPIA

MEXICO, D.F.

1983

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.

# I N D I C E .

Introducción	1
Capítulo I.- Antecedentes	9
A.- Secciones de formación de iones $H^-$ y $D^-$ en colisiones de electrones sobre moléculas de $H_2$ , HD y $D_2$ .	11
B.- Efecto de la excitación vibracional y rotacional inicial de las moléculas de $H_2$ sobre la sección de formación de iones $H^-$ y $D^-$ en colisiones de electrones sobre moléculas de $H_2$ y $D_2$ .	16
C.- Sección de excitación vibracional de las moléculas de $H_2$ en la colisión de un haz de electrones incidiendo sobre un gas de $H_2$ .	18
D.- Sección de excitación rotacional de las moléculas de $H_2$ en la colisión de un haz de electrones sobre un gas de moléculas de $H_2$ .	22
E.- Sección de dispersión elástica en la colisión de un haz de electrones sobre moléculas de $H_2$ .	24
F.- Secciones en colisiones entre iones $H^-$ , $D^-$ y átomos de H y D.	26
G.- Sección para la formación de $D^-$ en la interacción de $D_2^+$ con cesio.	33
H.- Transferencia de Carga.	35

I.- Resumen.	36
Capítulo II.- Análisis Teórico de la colisión $H^- + H$ .	37
A.- Modelos Físicos.	38
B.- Transferencia de Carga.	56
Capítulo III.- Cálculo de las curvas de Potencial.	60
Resultados y Conclusiones.	68
Gráficas	74
Tablas.	95
Apéndice A.- Aproximación Adiabática.	98
Apéndice B.- El Método GVB.	102
Bibliografía.	110

## Introducción.

La hipótesis de la formación del ión negativo molecular  $H_2^-$  durante un tiempo finito mientras ocurre la colisión entre un haz de iones negativos  $H^-$  y de un gas de átomos de H ha jugado un pa pel esencial en el estudio de esta colisión.

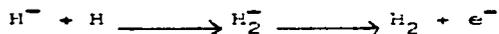
El conocimiento de las propiedades y de la conducta de los iones negativos en gases, tanto desde el punto de vista teórico co mo desde el experimental, se ha incrementado de manera muy notable en la segunda mitad de este siglo. Algunos factores que han incidi do en este desarrollo son, por un lado, el empleo de dispositivos experimentales altamente sofisticados como el uso de láseres en - estudios de fotoionización y el de detectores de alta sensibilidad y, por otro lado, la evolución de las computadoras que han hecho fac tible un avance considerable en cálculos de estructuras atómicas y moleculares.

Ha habido un consecuente aumento de interés en el estudio de los iones negativos, que ha repercutido en una mejor comprensión de los fenómenos físicos en los cuales estos iones tienen relevancia. Entre estos fenómenos podemos mencionar, en astrofísica, las distri buciones espectrales de la radiación emitida por el sol y algunos

---

\*Las referencias 1.1 y 2.1 contienen una discusión amplia de las aplicaciones que tienen los iones negativos.

otros tipos de estrellas. Así, la formación y destrucción de los iones  $H^-$  por radiación proporcionan la fuente dominante de opacidad en el rango visible del espectro solar. En cambio, la absorción continua que las estrellas viejas muestran se debe a fuentes diferentes a los iones  $H^-$ . Se han calculado las concentraciones de  $C^-$ ,  $O^-$ ,  $OH^-$ , y  $CN^-$  en estrellas gigantes y enanas de diversas composiciones. Se ha encontrado que  $O^-$  y  $C_2^-$  carecen en general de importancia,  $C^-$  y  $C_2^-$  parecen tener importancia en estrellas que presentan abundancia de carbón atómico, mientras que,  $OH^-$  en estrellas M y S y  $CN^-$  en estrellas N. También se considera que los iones negativos participan en la formación de las estrellas a través de la cadena de reacciones



Los iones negativos deben ser tomados en cuenta además en las comunicaciones por radio. Los electrones libres, formados en la atmósfera superior de la tierra, actúan como reflectores de la radiación electromagnética, si están presentes con una densidad suficientemente alta. Esta densidad está determinada por las razones de ocurrencia de varios mecanismos de formación y pérdida de electrones libres. Uno de estos procesos es la captura de electrones por moléculas neutras con la consiguiente formación de iones negativos. Esta reacción es asimismo importante en el laboratorio ya que, cuando

las impurezas capturan electrones, los tubos Geiger dan conteos espurios o retrasados y los contadores proporcionales y las cámaras de ionización de pulsos producen conteos retrasados y se vuelve borrosa la imagen de los pulsos. También se usan gases electronegativos para suprimir los arcos en interruptores de corrientes elevadas y en aceleradores de Van de Graaff. Varias especies de iones negativos, incluyendo  $H^-$ ,  $He^-$ , y  $N^-$ , se usan en aceleradores tandem para multiplicar la energía de los haces. Por ejemplo, se pueden acelerar iones  $H^-$  desde una fuente aterrizada (i.e.  $V=0$ ) hasta tener una energía de  $V$  eV por medio de una máquina que genera un voltaje  $V$ . Posteriormente se les hace atravesar por una hoja de metal delgada o una celda con gas. Los iones pueden perder dos electrones en esta etapa para convertirse en  $H^+$  sin reducir la energía del haz o desviarlo de una manera significativa. Es posible acelerar de nueva cuenta a los iones  $H^+$  hasta un valor de  $2V$  eV si se les hace incidir sobre un blanco colocado a un potencial aterrizado. Los iones negativos también se usan en ciclotrones y sincrociclotrones. Finalmente mencionaremos que los detectores más sensibles de substancias que contienen halógenos, como muchos pesticidas (por lo cual resultan importantes en estudios del medio ambiente), dependen de la formación de iones negativos.

El sistema que nos interesa estudiar es el ión negativo molecular  $H_2^-$  en sus dos estados inestables de menor energía. El trabajo de investigación sobre estados inestables de iones negativos cobró importancia a partir de los trabajos pioneros de Herzemberg y Mandl (2.7a). En particular, el estudio del sistema  $H_2^-$ , cuya existencia ha

sido cuestionada por mucho tiempo, se incrementó notablemente a raíz de los reportes experimentales publicados por Khvostenko y Dukelsky <sup>Ref.</sup> (1.2). En el primero de sus trabajos, los autores suponen que los iones  $H_2^-$  se forman en un paso intermedio en la reacción que da lugar a la formación de iones  $H^-$  a partir de colisiones entre electrones y moléculas de hidrógeno. En el segundo trabajo, aseguran haber registrado no tan solo iones  $H^-$  sino también una pequeña cantidad de iones  $H_2^-$  en su espectrómetro de masas. Ha habido otros estudios experimentales sobre estados del ión negativo molecular  $H_2^-$  con un tiempo de vida suficientemente grande como para que sobrevivan durante la travesía entre la fuente y el detector. Carter y Davis (1.3) encontraron que los iones  $H_2^-$  se producen en la reacción  $H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_2^-$  a 40 keV. Main et al. (1.4) repitieron las medidas de Carter y Davis usando iones de deuterio molecular como proyectiles (para excluir la posibilidad de registrar erróneamente  $D^-$  en vez de  $H_2^-$ ) y no pudieron detectar iones de  $D_2^-$ ; en consecuencia atribuyeron el registro de  $H_2^-$  observado por Carter y Davis a contaminación del haz de  $H_2^-$  con  $D^+$  (y por lo tanto a formación de  $D^-$  a través de una doble captura electrónica por  $D^+$ ). Hurley (1.5) reportó la formación de iones  $H_2^-$  en una fuente de iones del tipo duopigatrón con una razón  $H_2^-/H^- = 5.8$ . Sin embargo esta razón nunca ha sido confirmada en experimentos con sustitución isotópica. Aberth et al. (1.6) observaron iones  $H_2^-$  con tiempo de vida mayores que  $10^{-15}$  segundos con una fuente de iones duoplasmatrón. Usando la misma fuente, Schnitzer et al. (1.7) aceleraron los iones  $H_2^-$  de 5 a 15 eV y midieron la sección eficaz de atenuación y disociación en gases de  $H_2$ , He y Ar. La formación de -

iones  $D_2^-$  fué atribuida a los procesos (1.8)



Recientemente, Barnett (1.2\*) llevó a cabo un experimento con el objeto de ver si se podían formar iones  $D_2^-$  en colisiones con doble captura electrónica cuando se hacen pasar iones moleculares positivos  $D_2^+$  con energías entre 10 y 50 keV a través de  $H_2$  y Xe. No se observó ningún ión molecular negativo. Por lo que estiman que las secciones de doble captura electrónica para la formación de  $D_2^-$  deben ser menores que  $10^{-20} \text{ cm}^2$  en este rango de energías. También se han hecho estudios experimentales sobre estados del ión  $H_2^-$  con tiempos de vida tan pequeños que no pueden ser registrados en el detector - por lo que su presencia se infiere de manera indirecta. En particular para el estado de mínima energía del ión  $H_2^-$  (caracterizado como  $^2\Sigma_u^+$ ) se ha estimado, a partir de resultados experimentales, que su tiempo de vida es de  $10^{-14}$  s. según Schulz (1.10) y de  $7 \times 10^{-16}$  s. de acuerdo a Schulz y Asundi (1.3). Teóricamente, Bardsley et al. (2.8) - han estimado que el ancho del estado  $^2\Sigma_u^+$  del ión  $H_2^-$ , en la región de Franck-Condon de  $H_2$ , corresponde a un tiempo de vida de  $2 \times 10^{-15}$  seg. Estos mismos autores han calculado para el estado inmediato superior al de mínima energía (caracterizado como  $^2\Sigma_g^+$ ) un tiempo de vida de aproximadamente  $4 \times 10^{-16}$  seg.

Aunque se ha avanzado notablemente en el análisis de las propiedades, la formación y la disociación del ión  $H_2^-$  tanto experimen-

tal como teóricamente en las últimas dos décadas, el acuerdo cuantitativo entre teoría y experimento dista mucho de ser satisfactorio y aún hay aspectos no bien comprendidos. De manera que el estudio de este ión está plenamente justificado.

En este trabajo se discute teóricamente la colisión a bajas energías (de 0 eV a 2keV) de un haz de iones negativos  $H^-$  que incide sobre un gas de átomos de hidrógeno, donde tanto los primeros como los segundos se encuentran en su estado base. Se considera que es posible estudiar la colisión como si proyectil y blanco constituyeran un solo sistema molecular, cuyos núcleos se van acercando y se supone la formación del ión  $H_2^-$  en alguno de sus dos estados inestables de más baja energía ( $^2\Sigma_u^+$  ó  $^2\Sigma_g^+$ ) durante un breve periodo en el curso de la colisión. El análisis se restringe a considerar el caso en el cual el momento angular del sistema molecular es igual a cero. Se propone un nuevo procedimiento para encontrar las funciones de onda que describen a los estados  $^2\Sigma_u^+$  y  $^2\Sigma_g^+$  y las correspondientes curvas de energía potencial. Este procedimiento puede ser más apropiado para describir la colisión entre iones  $H^-$  y átomos de H, que los procedimientos usados en trabajos de otros autores para el cálculo de las curvas de energía potencial, ya que en estos trabajos el procedimiento se diseñó para explicar las colisiones de electrones que inciden sobre moléculas de  $H_2$ , para las cuales también se supone la formación del ión  $H_2^-$ . Asimismo, para el caso de momento angular igual a cero se discute un mecanismo por medio del cual el ión  $H_2^-$  puede perder un electrón para finalmente emerger después de la colisión entre un ión  $H^-$  y un átomo de H en la forma de una molécula de hidrógeno más un electrón libre. Por último se estu

dia el proceso de transferencia de carga entre el ión atómico negativo y el átomo neutro. Se discute la expresión teórica para evaluar la sección diferencial de este proceso y se hace ver la importancia que tiene la medición (aún no llevada a cabo hasta la fecha) de esta sección diferencial, ya que podría discernir entre las diversas curvas teóricas de energía potencial de los estados  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  del ión  $H_2^-$  reportadas en la literatura y basadas en diferentes modelos teóricos.

Este trabajo consta de cuatro capítulos. En el primero, se presentan evidencias experimentales de la existencia de los dos estados inestables de menor energía del ión  $H_2^-$ . Estas evidencias están constituidas fundamentalmente por la exitosa interpretación de resultados experimentales en base a modelos o teorías que suponen la formación del ión  $H_2^-$  durante algún tiempo finito mientras ocurre la colisión. En el segundo capítulo se exponen las ideas físicas fundamentales de los modelos propuestos por algunos autores que pretenden explicar la naturaleza y propiedades del ión  $H_2^-$ . Algunas de estas ideas son compartidas en este trabajo. En este mismo capítulo se expone el nuevo procedimiento propuesto para encontrar los estados  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  del ión  $H_2^-$  y las correspondientes curvas de energía potencial. Asimismo se discuten, el mecanismo de auto-desintegración del ión  $H_2^-$  mencionado líneas arriba y el proceso de transferencia de carga entre el ión  $H^-$  y el átomo de H. En el capítulo tres se detalla el hamiltoniano y las funciones de onda usadas en el cálculo ab initio de las curvas de energía potencial de los estados inestables  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  del ión  $H_2^-$  en la aproximación adiabática. Finalmen

te, en el último capítulo se discuten los resultados obtenidos en este estudio y se comparan con los de trabajos teóricos y experimentales previos. Se incluyen, además dos apéndices. El primero describe brevemente la aproximación adiabática ya que es una de las aproximaciones básicas que se toma en este estudio. Y el segundo presenta en forma sucinta el método variacional de Amarre de Valencia Generalizado que se usa en el cálculo de la curva de energía potencial.

## CAPITULO I . ANTECEDENTES.

En este capítulo se discuten evidencias de la existencia de los dos estados inestables de más baja energía del ión molecular  $H_2^-$ . El análisis se centra alrededor de tres reacciones a bajas energías. En la primera, un haz de electrones  $e^-$  choca con un gas de moléculas de hidrógeno  $H_2$ , con energías cinéticas de los electrones incidentes entre 0 y 12 eV. En la segunda reacción se hace incidir un haz de iones negativos de hidrógeno  $H^-$  sobre un gas de átomos de hidrógeno H; todos los sistemas se hallan en su estado base antes de que ocurra la interacción y va desde 0 eV hasta 10 KeV. Y en la tercera, los proyectiles son iones positivos de  $H_2^+$  y los blancos, átomos de cesio; las energías cinéticas de los iones están entre 1 y 5 keV. Estas tres colisiones nos interesan cuando es posible explicar los resultados experimentales a través de la suposición de que se forma, como un producto intermedio, cualquiera de los dos estados inestables de menor energía del ión  $H_2^-$ . Así, las condiciones típicas de los experimentos son tales que, la baja densidad del haz incidente y la presión en la cámara de colisiones hacen que los choques sean fundamentalmente entre dos cuerpos.

El tiempo de vida de los <sup>dos</sup> estados inestables <sup>de menor energía</sup> del ión  $H_2^-$  es tan pequeño que, usualmente no se detectan en el laboratorio. La manera como se infiere la formación del compuesto intermedio  $H_2^-$  es a través de un análisis de las propiedades de los productos en los cuales decae, i.e., de los sistemas que son registrados por los detectores después de la colisión. Por lo tanto, las evidencias de la existencia del ión  $H_2^-$  están dadas primordialmente a través de comparaciones entre mediciones obtenidas en laboratorios y los resultados correspondientes de trabajos teóricos (cuyas ideas fundamentales son discutidas en el capítulo 2) que involucran la hipótesis de la formación del ión  $H_2^-$ .

Hay una gran <sup>variedad</sup> de formas en las cuales los estados del ión  $H_2^-$  pueden decaer, cada una de las cuales da lugar a lo que se conoce bajo el nombre de canal de dispersión. A continuación se discute separadamente cada uno de estos canales. Cabe aclarar que no se mencionan todos los trabajos publicados relevantes al tema de interés, sino que se ha escogido un conjunto que consideramos es representativo.

A.- Secciones de formación de iones  $H^-$  y  $D^-$  en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ .

Aquí se discuten las secciones de formación de los iones en sus estados base, lo que restringe el intervalo de energía cinética de los electrones incidentes de 3 a 12 eV aproximadamente.

Quizá la forma mas dramática y directa como se muestra la formación del ión  $H_2^-$  es a través de este canal. Ya que, <sup>salido</sup> al principio de la conservación del ímpetu, resulta inexplicable que proyectiles tan poco energéticos y tan ligeros, como los electrones en estos experimentos, logren romper las moléculas de hidrógeno en colisiones simples y directas. En otras palabras, para justificar la enorme cantidad de iones negativos  $H^-$  observados que emergen después de la colisión es preciso invocar un mecanismo diferente a un simple choque. La hipótesis que ha permitido entender este fenómeno es la captura temporal del electrón por parte de la molécula de hidrógeno, esto es, la formación del ión  $H_2^-$  durante un breve período.

La sección eficaz total de formación de iones  $H^-$  y  $D^-$  medida como función de la energía cinética de los electrones incidentes ( ver figuras 1 y 2 ) muestra un pico agudo alrededor de los 3.75 eV y otro pico más ancho alrededor de los 10 eV. Debido a que los estados inestables de los iones <sup>moléculas</sup> negativos dan lugar a menudo a estructuras agudas en las secciones eficaces <sup>para la producción de iones</sup> graficadas como funciones de la energía de colisión, también se les conoce bajo el nombre de estados resonantes. A lo largo de este trabajo

se usará indistintamente los nombres de estados inestables, compuestos intermedios, estados resonantes, o estados auto-desintegrables.

Se espera que el umbral para la detección de iones  $H^-$  a partir de colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$  esté a una energía cinética de los electrones igual a  $D-A = 3.73$  eV, donde  $D$  es la energía de disociación de  $H_2$  (4.48 eV) y  $A$  es la afinidad electrónica de  $H$  (0.75 eV). La figura (1) exhibe <sup>las</sup> medidas por Schulz y Asundi <sup>(1.9)</sup>, donde se observa el umbral al valor predicho. La energía a la cual se registran <sup>los máximos</sup> de las secciones eficaces para los tres isótopos en este experimento es de 3.75 eV.

Teóricamente se espera que la distribución electrónica de los tres isótopos ( $H_2$ ,  $HD$ , y  $D_2$ ) sea similar. Sin embargo la fig. (1) muestra un enorme efecto isotópico, el cual fué interpretado por vez primera por Demkov <sup>(3.1)</sup> como una consecuencia de la disminución del factor de probabilidad de supervivencia del compuesto intermedio conforme aumenta el peso de los átomos. En otras palabras,  $D_2^-$  permanece en la región de auto-desintegración un tiempo mayor que  $H_2^-$ . Bardsley et al <sup>(2.9)</sup> basados en la suposición de que se forma el ión negativo molecular ( $H_2^-$ ,  $(HD)^-$ ,  $D_2^-$ ) realizan un cálculo ab initio del potencial de interacción complejo entre  $A$  y  $B^-$  (donde  $A$  y  $B$  representan a  $H$  ó a  $D$ ) y obtienen una expresión simple para la sección eficaz de formación de los iones negativos atómicos ( $H^-$  y  $D^-$ ) en colisiones de electrones sobre las moléculas ( $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ ),

$$\sigma_0 = \sigma_{\text{cap}} \exp \left( - \int_{R_0}^{R_s} \frac{\Gamma(R)}{h} \frac{dR}{V(R)} \right) \quad (1.1)$$

Aquí  $\bar{\sigma}_{cap}$  es la sección eficaz para la formación del estado compuesto  $V(R)$  es la velocidad relativa de <sup>intermedio</sup> nucleos a una separación  $R$ , por lo tanto  $dR/V(R)$  es el tiempo que le toma al núcleo separarse desde una distancia  $R$  a otra  $R+dR$ . La parte imaginaria -- del potencial de interacción  $\Gamma$  es el ancho y  $\hbar/\Gamma$  el tiempo de vida del compuesto intermedio con respecto a auto <sup>desintegración</sup> ~~desintegración~~.  $R_0$  es tal que  $\Gamma = 0$  para  $R \geq R_0$  y  $R_0$  es el punto de retorno. En este modelo el efecto isotópico proviene de la variación con la masa de la probabilidad de supervivencia del compuesto intermedio (el factor exponencial). Chen y Peacher <sup>(2.16)</sup> sostienen que la sección de captura es tan sensible a la masa como el factor de supervivencia. En la figura (3) se muestra el efecto isotópico en la formación de iones atómicos negativos en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$  como función de la energía electrónica. Las cruces representan las observaciones experimentales de Schulz y Asundi <sup>(1.9)</sup>. Las líneas discontinuas se obtienen usando la curva de energía potencial resultante del cálculo ab initio <sup>(2.9)</sup> y las sólidas con un potencial ajustado por Chen y Peacher <sup>(2.16)</sup>. <sup>ellos construyen este potencial tal como que para ciertos valores de sus parámetros ajustados puede reproducir aproximadamente el del cálculo ab initio <sup>(2.9)</sup>, pero para calcular la zona de la figura (3) ajustan los parámetros se ajustaron con los datos experimentales de Schulz y Asundi <sup>(1.9)</sup>.</sup> Para calcular las curvas discontinuas se usa la ecuación (1.1) mientras que en las sólidas se toman en cuenta la dependencia en la masa de la sección  $\bar{\sigma}_{cap}$  a través de las funciones de onda nucleares.

Como puede observarse de la figura (3), pese a la simplicidad de la ecuación (1.1) es posible reproducir cualitativamente el efecto isotópico invocando la hipótesis de la formación del -

compuesto intermedio durante la colisión. Sin embargo la diferencia cuantitativa es notable.

La sección alrededor de los 10 eV también muestra un efecto isotópico, aunque menor. La figura (2) exhibe una comparación entre los resultados experimentales de Rapp et al <sup>(1.11)</sup> y los teóricos de Bardsley et al <sup>(2.9)</sup>. No obstante que estos últimos usan una base de funciones burda, predicen cualitativamente el efecto isotópico.

Tronc et al <sup>(1.12)</sup> midieron las distribuciones angulares de  $H^-$  que resultan de la colisión de un haz de electrones sobre un gas de moléculas de hidrógeno entre  $20^\circ$  y  $135^\circ$  a 9, 10 y 11 eV. La figura (4) muestra estos resultados. Las líneas sólidas se obtuvieron a partir de una fórmula para calcular la sección de distribución angular, predicha por O'Malley et al <sup>(2.17)</sup> en base a un modelo que supone la formación del ión  $H_2^-$  durante la colisión. Dos parámetros que aparecen en la fórmula fueron ajustados con los resultados experimentales. Las curvas teóricas reproducen esencialmente la forma de las secciones medidas. Por otro lado, no se observa un cambio notable de las secciones medidas al variar la energía de los electrones incidentes. Esto es un indicio de que la formación de los iones  $H^-$  ocurre vía la captura de los electrones incidentes por las moléculas de hidrógeno, esto es, a través de la formación de los iones  $H_2^-$ . Ya que para una colisión directa se sabe que la distribución angular cambia con la energía del proyectil incidente.

La figura (5) muestra la distribución angular de  $H^-$  que resulta de la colisión de electrones con energía incidente de 4 eV sobre moléculas de  $H_2$ . Los puntos de la figura (5) representan el promedio de varias medidas tomadas entre  $30^\circ$  y  $120^\circ$  y la curva sólida corresponde a la distribución  $1 + 1.96 \cos^2 \theta$ . Posteriormente veremos que esta forma de la distribución parece indicar que el estado del ión  $H_2^-$ , que se forma a esta energía de los electrones, posee simetría impar frente a inversión de las coordenadas.

Finalmente se ha observado que  
 Los iones  $H^-$  producidos a través del canal de dispersión discutido en esta sección no tienen energía cinética si se forman vía la resonancia centrada alrededor de los 3.75 eV de energía cinética de los electrones incidentes; mientras que si los iones  $H^-$  se forman vía la resonancia observada alrededor de los 10 eV, su energía cinética varía desde 2.6 eV (a 9 eV de energía cinética de los electrones incidentes) hasta 4.2 eV (a 12.2 eV de energía electrónica). Estos resultados se han usado como argumento en favor de que el estado del ión  $H_2^-$  asociado a esta última resonancia es repulsivo en tanto que el asociado a la primera resonancia tiene un pozo de potencial.

B.- Efecto de la excitación vibracional y rotacional iniciales de las moléculas de  $H_2$  sobre la sección de formación de iones  $H^-$  y  $D^-$  en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$  y  $D_2$ .

En la sección anterior la temperatura inicial de la cámara que alberga al gas de moléculas de hidrógeno es tal que los niveles excitados de éstas moléculas estaban esencialmente des poblados. Es posible modificar la distribución de la población entre los diferentes niveles energéticos aumentando la temperatura del gas.

Spence y Schulz (1.13) midieron la sección eficaz de formación de iones  $H^-$  en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$  y encontraron que es independiente de la distribución de niveles rotacionales de  $H_2$ . Este resultado se opone a la predicción teórica de Chen y Peacher (2.15) basada en la suposición de que se forma el ión  $H_2^-$  como producto intermedio en la colisión, quienes encontraron por el contrario, que el efecto <sup>del estado vibracional de la molécula</sup> es muy notable. En la figura (6) aparecen ambos resultados. Dado que en el experimento no fué posible distinguir las contribuciones de cada nivel excitado, la obtención de información resulta difícil en este experimento. Posteriormente Allan y Wong (1.14) lograron obtener la sección por separado para cada nivel de excitación de las moléculas de  $H_2$  mejorando la resolución en sus medidas.

Observaron una marcada dependencia de las secciones eficaces de formación de iones  $H^-$  con respecto a estados vibracionales iniciales de las moléculas de  $H_2$  (cuatro órdenes de magnitud en la sección entre  $V=0$  y  $V=4$ ) y también con respecto a estados rotacionales (cinco órdenes de magnitud de incremento en la sección entre  $j=0$  y  $j=7$ ) en la región de 1 a 5 eV de energía cinética de los electrones (figura 7). Asimismo registraron una dependencia similar de la sección con estados vibracionales iniciales de las moléculas en el caso de  $D_2$  (cambio de 5 órdenes de magnitud en la sección entre  $V=0$  y  $V=5$ ). Este profundo efecto se puede entender cualitativamente en términos de un enorme incremento en las probabilidades de supervivencia del compuesto intermedio ( $H_2^-$  y  $D_2^-$ ) asociado a los estados excitados del movimiento nuclear. Wadhera y Bardsley<sup>(2.12)</sup> reproducen satisfactoriamente los resultados de Allan y Wong usando un modelo que supone la formación del ión  $H_2^-$  durante la colisión, como se muestra en la figura (7). - Los valores de la sección eficaz de Chen y Peacher<sup>(2.15)</sup> son aproximadamente cuatro veces mayores que los de Wadhera y Bardsley<sup>(2.12)</sup>. Dado que ambos trabajos se basan en modelos semejantes, no es claro por qué obtienen resultados tan diferentes.

C.- Sección de excitación vibracional de las moléculas de  $H_2$  en la colisión de un haz de electrones incidiendo sobre un gas de  $H_2$ .

En un experimento llevado a cabo por Ehrhardt et al <sup>(1.15)</sup>, se hace incidir un haz de electrones con energía cinética  $E_i = 4$  eV - sobre un gas de moléculas de  $H_2$  en su estado base. Después de la colisión se registra el número de electrones que emergen con energía cinética  $E = E_v$  (para  $v=1,2,3$  y  $4$ ), donde  $E_v$  representa la energía necesaria para excitar a la molécula de hidrógeno desde su estado base hasta el nivel vibracional  $v$ . Los resultados se muestran en la figura (8). Las razones de probabilidad para las transiciones a  $v=0,1,2$  y  $3$ , para una energía incidente de  $4$  eV, resultan ser de  $3400:120:10:1$ . Al igual que en el canal de dispersión discutido en el inciso A, los electrones son tan ligeros y poco energéticos en este experimento que, basados en el principio de conservación del ímpetu se puede establecer que la probabilidad de que las moléculas de hidrógeno sean excitadas por medio de una colisión directa es muy pequeña. Para explicar la intensidad mostrada en la figura (8) resulta más convincente suponer que el electrón incidente es capturado por la molécula de  $H_2$  formando así el ión  $H_2^+$ ; después de un breve período, la energía interna de este ión se redistribuye entre sus componentes para finalmente dividirse en un electrón con energía  $E_i - E_v$  más una molécula de  $H_2$  en el estado vibracional  $E_v$ . La enorme contribución a la sección eficaz de excitación vibracional es interpretada en tér

minos de un modelo que supone la formación del ión  $H_2^+$  por Bardsley et al <sup>(2.9)</sup>, quienes reproducen cualitativamente la dependencia entre esta sección y la energía cinética de los electrones incidentes (figura 9).

Por otro lado, se observa que las distribuciones angulares para la excitación del primer nivel vibracional  $v=1$  de las moléculas de  $H_2$ , no se modifican al variar la energía de los electrones incidentes en el intervalo de 0.75 eV a 10 eV de energía incidente, como se ejemplifica con los resultados experimentales de la figura 10. Esto muestra que la excitación vibracional ocurre vía un estado compuesto intermedio. Ya que para una colisión directa la distribución cambia con la energía del electrón incidente.

Ehrhardt et al <sup>(1.15)</sup> arguyen que la función de onda electrónica del blanco es  $\Sigma_g$  y por lo tanto se le puede imaginar como compuesta predominantemente de una onda S en una expansión de un centro. En consecuencia la dependencia angular estaría dada por la órbita que ocupe el electrón incidente. Si se supone que este orbital tiene simetría  $\sigma_u$  y se expande alrededor de un centro, cortando la serie al primer término compatible con las conservaciones de la paridad y del momento angular orbital a lo largo del eje nuclear, se predice una onda "p" con dependencia angular de la sección de excitación vibracional de la forma

$$\sigma(\theta) \propto 1 + 2 \cos^2 \theta \quad (1.2)$$

La figura 11 compara esta predicción teórica con las mediciones de Ehrhardt et al <sup>(1.15)</sup>. Como se observa hay un acuerdo cualitativo. La diferencia cuantitativa posiblemente se deba a la no-inclusión de ondas parciales más altas en el cálculo teórico y a interferencia, no cuantificada entre excitación resonante (i.e. debida a la formación del compuesto intermedio  $H_2^-$ ) y directa. Estos resultados apoyan la hipótesis teórica <sup>(2.2)</sup> de que se forma un estado del ión  $H_2^-$  (alrededor de los 3.7 eV de energía cinética inicial de los electrones) que debe tener simetría impar frente a una inversión de las coordenadas, esto es,  $u$ . Análogamente, el acuerdo teórico-experimental (2.17, 1.15) refuerza la idea de una simetría par, i.e.  $g$ , para el estado del ión  $H_2^-$  que se forma alrededor de los 10 eV de energía cinética inicial de los electrones. En este último caso, la distribución angular no muestra un mínimo alrededor de los  $90^\circ$ , sino que resulta isotrópica.

Resultados experimentales de la sección de excitación para los niveles vibracionales  $v=1, 2$  y  $3$  de las moléculas de  $H_2$  se muestran en la figura 12. Corresponden a un ángulo de dispersión de  $20^\circ$ . Los puntos adicionales tomados a otros ángulos o deducidos de espectros de pérdida de energía cinética de los electrones muestran que la forma de las secciones de excitación no cambia con el ángulo, lo que es equivalente al resultado ya mencionado de que las dependencias angulares no cambian con la energía de colisión y constituyen, por lo tanto, una evidencia de la existencia de un estado intermedio con números cuánticos bien definidos.

(21)

Finalmente como otro argumento en favor del mecanismo de formación del ión  $H_2^-$  para explicar los resultados experimentales está el resultado de Carson <sup>(2.23)</sup>, quien <sup>usar</sup> la aproximación de Born esto es, <sup>negar</sup> toda distorsión de la función de onda incidente, obtiene una sección demasiado pequeña (un factor de 15 ó 30, comparada con la calculada por Bardsley et al <sup>(2.9)</sup>).

**D.- Sección de excitación rotacional de las moléculas de H<sub>2</sub> en la colisión de un haz de electrones sobre un gas de moléculas de H<sub>2</sub>.**

Al hacer incidir un haz de electrones con energía cinética  $E_i$  sobre un gas de moléculas de hidrógeno en su estado base, puede ocurrir que algunos electrones emerjan, después de la colisión, con una energía cinética menor a la inicial e igual a  $E_i - E_{v,j}$ , dejando a las moléculas de H<sub>2</sub> con las cuales interaccionaron en un estado excitado vibracional y rotacional  $v$  y  $j$  respectivamente.

La figura (13) muestra que la sección eficaz para la excitación simultánea de vibraciones y rotaciones ( $v=0 \rightarrow 1$ ,  $j=1 \rightarrow 3$ ) de las moléculas de H<sub>2</sub> como función de la energía cinética inicial de los electrones es similar a la sección eficaz correspondiente de excitación vibracional pura ( $v=0 \rightarrow 1$ ,  $j=0$ ), por lo que ambos procesos parecen ocurrir fundamentalmente a través del mismo proceso físico.

Como ya se discutió en la sección B, el proceso físico que permite <sup>explicar el comportamiento de la</sup> entender la sección eficaz de excitación vibracional pura es la formación temporal del ión H<sub>2</sub><sup>+</sup> (i.e. la breve captura del electrón incidente por parte de la molécula de H<sub>2</sub>) en la colisión de un haz de electrones sobre moléculas de hidrógeno.

Las moléculas de H<sub>2</sub>, al ser simultáneamente excitadas vibracional y rotacionalmente no exhiben una distribución angular con la dependencia de onda  $P$  que mostraban cuando sólo eran excitados vibracionalmente, sino una distribución angular <sup>isotrópica</sup>, como lo muestra la figura (14) para la transición  $\Delta j=2$ ,  $\Delta v=1$ . Resultados experimentales para la excitación rotacional/pura de las

moléculas de  $H_2$  se presentan en la figura (15). Los cálculos teóricos de Abram y Herzenberg (2.10) basados en un modelo que supone la formación del ión  $H_2^+$  durante la colisión, y en la cual se desprecia la energía cinética rotacional de la molécula de hidrógeno describe cualitativamente las distribuciones angulares observadas por Lidér y Schmidt (1.18) para excitación rotacional pura ( $j=1-3$ ) como se muestra en la figura (16). Cabe comentar que la teoría de O'Malley y Taylor (2.17) mencionada en la sección anterior también se desprecia la energía cinética rotacional de la molécula de  $H_2$ , esto es suponen que el espaciamiento de los niveles de energía rotacional es pequeño comparado con la energía cinética nuclear relativa, o bien el período de rotación, grande comparado con el tiempo de vida del compuesto intermedio.

**E.- Sección de dispersión elástica en la colisión de un haz de electrones sobre moléculas de H<sub>2</sub>**

El evento que ocurre con más frecuencia al hacer incidir electrones sobre moléculas de H<sub>2</sub> en su estado base es la salida, después de la colisión, de electrones con la misma energía cinética de los electrones incidentes. A este canal se le conoce bajo el nombre de elástico. La figura (17) muestra los resultados experimentales de la dependencia en la energía del proyectil incidente (entre 0 y 12 eV) de la sección eficaz total absoluta de la dispersión de electrones por un gas de H<sub>2</sub> y se compara con la sección eficaz elástica medida. La diferencia entre las dos curvas representa la suma de todas las secciones eficaces inelásticas. En la figura (18) se presentan otros aspectos del comportamiento de la sección diferencial experimental de electrones dispersados elásticamente por moléculas de H<sub>2</sub>. Como puede observarse no hay estructura, ni alguna otra evidencia clara en las curvas de la presencia de resonancias. A pesar de este resultado -- aparentemente negativo y dadas las evidencias discutidas en secciones anteriores no se descarta que el proceso de resonancia, -- esto es, la formación del ión H<sub>2</sub><sup>-</sup> durante la colisión, dé contribuciones importantes a la sección elástica. Las evidencias pueden estar diluidas debido a dos hechos. Por un lado, el tiempo de vida del compuesto intermedio puede ser tan pequeño y, de acuerdo al principio de incertidumbre, su anchura tan grande que en la sección se confundan la contribución resonante (i.e., debida a la formación del ión H<sub>2</sub><sup>-</sup>) con la potencial (i.e., debida a colisiones di

rectas). Por otro lado, de las mediciones experimentales que se muestran en la figura (19) se desprende que la dependencia angular de la sección elástica cambia drásticamente con la energía incidente, lo que nos indica que la componente potencial es por lo menos, tan importante como la resonante.

**3.- Secciones en colisiones entre iones  $H^-$  y  $D^-$  y átomos de  $H$  y  $D$ .**

Hasta ahora sólo se ha discutido la formación del ión  $H_2^-$  a través de choques de electrones sobre moléculas de  $H_2$ . Como se verá a continuación, también es posible la formación del ión  $H_2^-$  en colisiones de iones sobre átomos o moléculas neutros. En este inciso se analizan los resultados de hacer incidir iones negativos  $H^-$  y  $D^-$  sobre átomos de  $H$  y  $D$  a energías bajas e intermedias y en el siguiente inciso, el choque de iones positivos  $H_2^+$  sobre átomos de  $Cs$ . Hay menos experimentos y consecuentemente menos información de colisiones entre iones y átomos que de choques entre electrones y moléculas de  $H_2$ , debido a que las primeras presentan un mayor grado de dificultad para ser llevadas a cabo.

A energías pequeñas no se han medido directamente las secciones eficaces  $\sigma$ , sino más bien razones de reacciones  $K$ . Estas están relacionadas con las primeras a través de la ecuación

$$K = \sigma V \quad (1.3)$$

donde  $V$  es la velocidad del gas que transporta a los iones. En el experimento llevado a cabo <sup>por</sup> Schmeltekopf et al. <sup>(1.24)</sup>, una fuente de iones  $H^-$  los deposita en alguna región de un tubo. <sup>de óxido de  $Cs$</sup>  Un gas de helio neutro se bombea al tubo con una razón de flujo constante. Se permite que los iones se termalizen antes de la reacción. Las medidas corresponden a una temperatura del gas de helio de  $300^\circ K$ . Los iones son acarreados por el gas de helio mas allá de una a-

bertura, a través de la cual los átomos de H son inyectados al flujo a una razón conocida. Los iones que alcanzan el final del tubo son registrados por un espectrómetro de masas mientras el gas de helio es bombeado hacia afuera por un lado. La constante de reacción se determina a partir de la variación de la razón de la corriente de iones que alcanza al espectrómetro de masas con la razón de flujo de los átomos de H inyectados. La corriente de iones varía como

$$I = I_0 \exp \left( - \frac{k l}{v} n \right) \quad (1.4)$$

donde  $n$  es la concentración de átomos de H,  $l$  es la distancia entre los agujeros de entrada y de salida,  $v$  es la velocidad de flujo del He y  $k$  la razón constante de la reacción.

La reacción puede ocurrir a través de cualquiera de los dos estados de menor energía del ión  $H_2^-$ , a saber  $\Sigma u$  y  $\Sigma g$ . El tiempo de vida del ión  $H_2^-$  es tan pequeño que casi todas las colisiones -- que proceden a lo largo de la curva del potencial <sup>no repulsivo</sup> del estado  $\Sigma u$  -- conducen a la formación de la molécula de  $H_2$ .



En cambio, debido a que el estado  $\Sigma g$  es repulsivo y la energía de colisión, tan pequeña, lo único que sucede cuando la reacción ocurre a lo largo de la curva de energía potencial del estado  $\Sigma g$  es una dispersión elástica,



Teóricamente <sup>(3.4)</sup> se supone que, dadas las condiciones experimentales, la velocidad relativa de los reactantes es pequeña en un <sup>intervalo</sup> apreciable de distancias internucleares, por lo que el momento angular hace que los reactantes giren uno en torno a otro. Si se supone que la probabilidad de que ocurra cualquiera de los dos canales es igual (1/2), entonces la razón de la reacción para el primer canal debería ser aproximadamente la mitad de la razón de que orbiten los reactantes uno en torno del otro ( $K = 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Los resultados experimentales de Schmeltekopf et al <sup>(1.21)</sup> ( $1.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ seg}^{-1}$ ) <sup>están</sup> <sup>de acuerdo</sup> aproximadamente con esta hipótesis. Dalgarno y Browne <sup>(3.6)</sup> calculan para el primer canal (ecuación 1.5) las razones de la reacción para diversas temperaturas. Usan los valores de la curva de energía potencial y del tiempo de vida del compuesto intermedio calculados previamente por Bardsley et al <sup>(2.8)</sup> en base a un modelo que supone la formación del ión  $\text{H}_2^-$  durante la reacción. A  $300^\circ\text{K}$  el valor de la razón calculada fué 1.5 veces la medida por Schmeltekopf et al <sup>(1.21)</sup>; la diferencia con el valor experimental cae dentro del <sup>intervalo</sup> de incertidumbres teórico-experimentales. También <sup>encuentran</sup> que es muy pequeña la variación de la razón con la temperatura. Bieniek y Dalgarno <sup>(3.8)</sup> usando valores de la energía potencial y del tiempo de vida <sup>media</sup> del estado  $\Sigma$ u del ión  $\text{H}_2^-$  previamente calculados <sup>(2.8 y 2.5)</sup> <sup>se ajustan</sup> para el canal <sup>que da lugar a la formación de  $\text{H}_2$</sup>  las secciones eficaces individuales para poblar los diversos niveles rotacionales y vibracionales de la molécula para energías incidentes equivalentes a temperaturas de 100 y  $1000^\circ\text{K}$  (0.0129 y 0.129 eV respectivamente). La suma-

de las secciones individuales es de  $8.55 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  y  $2.20 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$  respectivamente. La razón de reacción correspondiente a  $300^\circ \text{K}$  es de  $1.89 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  que concuerda razonablemente con el valor medido por Schmeltekopf et al <sup>(1.24)</sup>. El resultado más notable de Bieniek y Dalgarno <sup>(3.8)</sup> es que encuentran que se pueblan preferencialmente niveles rotacionales y vibracionales altos. El máximo valor de las secciones ocurre para niveles rotacionales entre el 7 y el 17 y para los niveles vibracionales entre el 4 y el 7. Como se recordará este resultado concuerda con los discutidos en el inciso B para la reacción inversa.

A temperaturas mayores que  $300^\circ \text{K}$ , se abre la posibilidad de que ocurra otro canal de dispersión, a saber



(A temperaturas  $\approx 300^\circ \text{K}$  la razón de esta reacción es muy baja ya que es endotérmica por alrededor de 0.75 eV). Dalgarno y Browne <sup>(3.6)</sup> ~~encuentran~~ <sup>encuentran</sup> que la razón de esta reacción cae rápidamente con la temperatura desde  $4.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a  $16000^\circ \text{K}$  hasta  $1.1 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  a  $500^\circ \text{K}$ . Su cálculo se basó en los valores de tiempo de vida media del ión  $\text{H}_2^-$  y en la curva de energía potencial para el estado  $\text{I}g$  del mismo ión calculados por Dardsley et al <sup>(2.8)</sup> <sup>(1.22)</sup>.

Hummer et al <sup>(1.22)</sup> observan que la sección eficaz total para la producción de electrones en colisiones de  $\text{H}^-$  sobre  $\text{H}$  disminuye conforme la energía cinética de los iones  $\text{H}^-$  aumenta desde 500 eV hasta 40 KeV (figuras 21 y 20).

Las secciones eficaces absolutas se obtienen por comparación con los valores de las secciones absolutas de transferencia de carga medidas en colisiones de protones sobre átomos de hidrógeno (1.23). A energías menores de 500 eV esta comparación de secciones no fué suficientemente reproducible para poder incluir los resultados en la figura. Sin embargo, de estos datos de baja energía se desprende que la sección para la producción de electrones no disminuye hasta energías de 50 eV e incluso probablemente continúa creciendo. La fracción de electrones que emergen de la colisión con energías mayores de 20 eV es despreciable. Es de esperarse que el canal más importante en el rango de energías menores a 5 keV sea



Para energías mayores puede haber contribuciones importantes de los canales en los que uno o ambos átomos de H emergen ionizados.

Usando la aproximación de Born, i.e., sin usar la hipótesis de que se forma un compuesto intermedio, Mc Dowell y Peach (2.24) obtienen una curva que difiere notablemente de la experimental (ver figura 2). Los resultados de Hummer et al (1.22) se pueden explicar cualitativamente en términos del modelo que supone la formación del ión  $H_2^-$  ya que el sistema compuesto pasa menos tiempo en el continuo conforme la energía se incrementa. El análisis teórico hecho por Bardsley (3.3) dentro de este modelo, predice que las secciones efi-

caces para la formación de electrones disminuyen monótonamente con la energía de los iones incidentes. Los cálculos de Bardsley están de acuerdo con los resultados observados en los experimentos de Bardsley (1.22) dentro del intervalo de energías de los iones  $H^-$  incidentes de 50 eV a 2000 eV. Los resultados se muestran en la figura (20), la cual exhibe un claro acuerdo cualitativo entre la teoría y el experimento. Sin embargo, el mismo Bardsley comenta, preocupado por la validez de su modelo, que si mejorara la función de onda usada en sus cálculos, sus resultados se apartarían cuantitativamente aún más de los experimentales.

Essaulov (1.24) obtuvo el espectro de pérdida de energía del -- producto neutro debida a la reacción



a energías de los iones  $H^-$  incidentes de 310, 500 y 1000 eV con respecto al laboratorio y a la reacción también al experimento de Bardsley



a energías de los iones  $D^-$  incidentes de 210 y 310 eV con respecto al laboratorio. La figura (22) muestra dos de estos espectros. El pico D representa a las reacciones 1.9 y 1.10 mientras que el pico CE representa a otro canal de dispersión (intercambio de carga, i.e.,  $H^- + D \longrightarrow H + D^-$  y  $D^- + H \longrightarrow D + H^-$ ). El pico D está centrado a una energía  $\Delta E = 0.8 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$  con respecto a la energía del estado base del átomo de hidrógeno que se tomó como el origen en la figura (22). Este pico nos está dando información sobre el espectro de los electrones emitidos. Las secciones eficaces diferenciales reducidas ( $\sigma(\theta) / \sin^2 \theta$ ): medidas por

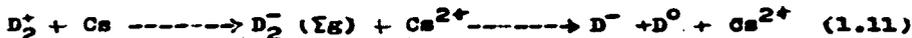
Esaulov para las reacciones 1.9 y 1.10 se muestran en la figura -  
 (23). <sup>graficadas en contra de la variable reducida  $E\theta$</sup>  El rápido decremento de las secciones eficaces elástica y de  
 intercambio indica que ambos canales son fuertemente <sup>dominados por</sup> -  
 por las <sup>procesos</sup> colisiones representadas por las ecuaciones 1.9 y 1.10. -  
 Las secciones eficaces totales para estas últimas reacciones medi-  
 das por Esaulov se muestran en la figura (20). Tanto las secciones  
 eficaces diferenciales como la total están normalizadas

con las secciones de intercambio de carga-  
 (1.22) medidas por Hummer et al. Los resultados de Esaulov para la  
 sección total concuerdan en orden de magnitud con los de Hummer -  
 et al. dentro de los límites del error experimental. Sin embargo, los  
 datos del primero no indican que la sección aumente para energías  
 menores a 1000 eV como lo sugerían los resultados experimentales-  
 de Hummer et al. (1.22) y los teóricos -basados en la hipótesis de-  
 la formación del ión  $H_2^+$  durante la colisión- de Bardsley (3.3). <sup>La</sup>

Lo que este problema continúa abierto.

G.- Sección para la formación de  $D^-$  en la interacción de  $D_2^+$  con cesio.

La descripción teórica indica que a iguales velocidades incidentes no debería haber diferencias entre  $H_2^+$  y  $D_2^+$  con respecto a propiedades que dependan de la distribución electrónica, ni desde el punto de vista cinemático. Por lo que las secciones para la reacción



son también una fuente de información sobre el estado repulsivo  $(\Sigma_g)$  del ión  $H_2^+$ .

Tanto las secciones diferencial absoluta como la total para la reacción (1.11) fueron medidas por Cisneros et al. <sup>(1.25)</sup> para energías cinéticas de 1, 2, 3, 4, y 5 eV de los iones  $D_2^+$  incidentes, en estados de excitación no determinados.

La figura (2A) muestra las medidas de distribuciones angulares para la formación de  $D^-$  a partir de  $D_2^+$ . La figura (2B) exhibe las secciones eficaces totales para la formación de  $D^-$  a partir de la reacción (1.11) obtenidas por integración de las secciones diferenciales de la figura (2A).

(1.25) *discuten algunas de las características de*  
Cisneros et al. *las dis-*

tribuciones angulares para la formación de  $D^-$  a partir de  $D_2^+$ , bajo la suposición de que el proceso de disociación se debe a la captura de los electrones con la consiguiente formación de un estado -

repulsivo del ión  $D_2^-$ . Del análisis teórico deducen que en términos de las variables reducidas  $E_1^1 d\sigma/d\omega$  y  $E_1\theta^2$  (donde  $E_1$  es la energía cinética de los iones  $D_2^+$  incidentes y  $\theta$  el ángulo que forman la dirección en la que salen los iones  $D^-$  y la dirección que tenían inicialmente los iones  $D_2^+$ ) las distribuciones angulares reducidas pueden ser representadas por medio de una curva universal para todas las energías. La figura (26) muestra los datos de la figura (24), solo -- que en términos de variables reducidas. El acuerdo entre la curva teórica y los resultados experimentales es razonable como lo muestra la figura (27). Para que el ajuste fuera bueno, se tuvo que suponer en el análisis teórico que la captura ocurre cuando la separación internuclear  $R$  en el ión  $D_2^+$  debería ser menor o igual a  $0.7 A^0$ . Sin embargo parece ser que las curvas asociadas al proceso  $D_2^+ + Cs^{2+}$  cruzan a -- las curvas asociadas al proceso  $D_2^+ + Cs^0$  independientemente del valor  $R$ . Por lo cual, Cisneros et al. sugieren que la captura electrónica -- ocurre en un proceso de dos pasos dentro de una sola colisión. Primero es capturado un electrón <sup>lo que corresponde</sup> (cruce entre las curvas de energía potencial  $D_2^+ + Cs^0$  y  $D_2^0 + Cs^+$ , con  $R \leq 0.7 A^0$ ) y posteriormente sucede la -- captura del segundo electrón <sup>o un estado de repulsión del ión  $D_2^0 + Cs^0$  y --</sup> (cruce entre las curvas de  $D_2^0 + Cs^0$  y  $D_2^- + Cs^{2+}$ , independiente de  $R$ ). <sup>el cual se desocia para dar lugar al  $D^-$  observado.</sup> Otra conclusión que es posible obtener de los resultados experimentales es que la captura es independiente de la energía cinética inicial, pues de lo contrario el pico de -- la figura (26) tendría diferentes alturas para diferentes energías.

## H.- TRANSFERENCIA DE CARGA.

En esta sección se discute la colisión



en donde el ión incidente transfiere un electrón al átomo blanco.

Al efectuar la reacción (1.12) con energías de los iones  $H^-$  incidentes entre 2 y 50 keV, Keever et al. (1.26) registran el número de partículas incidentes dispersadas a  $1.2^\circ$  y determinan la carga de cada una. Desafortunadamente en este experimento no se distingue entre el canal de transferencia de carga y el de simple pérdida de un electrón ( $H^- + H \longrightarrow H + H + e^-$ ).

Los resultados de la sección eficaz total medida por Hummer et al. (1.22) para el proceso de transferencia de carga se muestran en la figura (28). Esta sección muestra una caída rápida al aumentar la energía cinética de los iones  $H^-$  pues en el intervalo de energía de 100 eV a 10 keV, el valor de la sección disminuye desde  $6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  hasta menos de  $1 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ . En esta figura se grafica la raíz cuadrada de la sección eficaz como función del logaritmo de la energía del ión incidente. Se escogen estas coordenadas ya que los cálculos de Dalgarno y McDowell (3.11) indican que en estas coordenadas, la curva de la sección sería una recta. En el cálculo teórico se usa el método de perturbaciones de estado estacionario en el cual suponen esencialmente que el sistema total esta en equilibrio con las partículas en colisión en reposo y el movimiento relativo lo introducen como una perturbación. Pese a lo burdo de las curvas de potencial que usan en el cálculo, la figura muestra un acuerdo razonable entre teoría y experimento para el intervalo de energías

cinéticas del ión  $H^-$  de 30 eV a 1 keV.

Esaulov<sup>(1,24)</sup> reporta el espectro experimental de pérdida de energía del producto neutro debida a la transferencia de carga



El pico CE de la figura (22) muestra estos resultados. La sección diferencial para este proceso se muestra en la figura (23) para una energía de 310 eV teniendo a  $H^-$  como proyectil y a D como blanco y para energías de 210 eV y 310 eV cuando se usaron iones  $D^-$  como proyectiles y átomos H como blancos. La sección de transferencia aparece totalmente opacada en un intervalo angular muy pequeño (alrededor de 300 eV) debido fundamentalmente al proceso de formación de la molécula diatómica.

#### 1.- RESUMEN.

En conclusión podemos decir que la hipótesis de que se forma el ión  $H_2^-$  (en sus estados resonantes de más baja energía) como un producto intermedio en los experimentos discutidos en este capítulo ha permitido reproducir cualitativamente los aspectos esenciales de los resultados experimentales. Sin embargo esta lejos de lograrse un acuerdo cuantitativo en los mismos e incluso hay resultados contradictorios. Aún más, dado que el tiempo de vida estimado del compuesto es muy pequeño, Wadheña y Bardsley<sup>(2,12)</sup> cuestionan la validez de pensar en términos del compuesto.

Es evidente la necesidad de continuar el estudio de ambos estados del ión  $H_2^-$  tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

CAPITULO II .- ANALISIS TEORICO DE LA COLISION  $H^- + H$ .

Como se vió en el capítulo anterior una de las hipótesis básicas que han permitido entender los aspectos esenciales de los resultados experimentales ha sido la formación de los dos estados autodesintegrables de menor energía del ión  $H_2^-$ , durante un breve período en la colisión de iones  $H^-$  incidiendo sobre átomos de H de electrones sobre moléculas de  $H_2$  y de iones  $H_2^+$  sobre vapor de Cs.

En este capítulo se discuten, en la parte A, las ideas físicas fundamentales involucradas en los diferentes modelos teóricos sobre los dos estados resonantes de más baja energía del ión molecular negativo  $H_2^-$ , así como los procesos de formación y disociación de estos estados en la colisión a energías pequeñas, entre los estados base del ión  $H^-$  y del átomo de H. En la segunda parte se discute en particular el canal de dispersión de transferencia de carga de esta misma colisión bajo la hipótesis de la formación del compuesto intermedio  $H_2^-$ .

# También llamados compuestos intermedios o estados autodesintegrables.

## A .- MODELOS FISICOS.

Cabe recordar que los estados del compuesto intermedio, revelan poseer números cuánticos bien definidos en las secciones eficaces medidas, no obstante su tiempo de vida tan corto. Los modelos propuestos para explicar las reacciones mencionadas tienen en común la imagen de la formación del sistema molecular  $H_2^-$  durante la colisión por medio de la captura del proyectil por el blanco en las dos primeras colisiones y a través de la captura de dos electrones (en un proceso de dos pasos) en la última colisión. El sistema -- compuesto  $H_2^-$  vive un tiempo pequeño, después del cual se desintegra de diversas maneras llamadas canales de reacción.

Es común en los iones negativos el que el electrón más exter-

no se halle muy difuso, esto es, el cuadrado de la función de onda que lo describe tiene un valor apreciable en una región grande comparada con las dimensiones atómicas típicas. En la mayoría de los trabajos se estudia el caso en el cual el electrón difuso no puede escapar debido fundamentalmente a la existencia de una barrera de potencial centrífuga asociada al momento angular.

Existe una discusión que ilustra <sup>este caso</sup> en una forma simple, debida a Herzenberg (Proc. Coral Gables, Conf. Fundamental Interactions in Physics, Plenum Press, p. 261) y reproducida en la referencia (2.1) p. 97. A continuación se resume esta discusión: Se considera el caso de un electrón moviéndose bajo la influencia de un potencial de la forma mostrada en la figura 29. Se tiene una onda  $\exp(-ikr)$  moviéndose hacia la izquierda desde afuera de la barrera. La onda que penetra al pozo interior será  $T \exp(-ikr)$  donde  $T$  es el coeficiente de transmisión a través de la barrera. Debido a que la función debe anularse en  $r=0$  esta onda se refleja totalmente de tal manera que la onda saliente  $T \exp(ikr)$  cancela exactamente la onda entrante en  $r=0$ . Cuando la onda saliente alcanza la barrera hay una reflexión parcial con coeficiente  $R$ , tal que  $R^2 + T^2 = 1$ . Esta onda es totalmente reflejada en  $r=0$  y luego parcialmente en la barrera, y así sucesivamente. La onda total dentro de la barrera está dada por

$$\begin{aligned}
 & (e^{-ikr} - e^{ikr}) T \{ 1 + R e^{2ika} + (R e^{2ika})^2 + \dots \} \\
 & = -2i \sin kr T / (1 - R e^{2ika}) \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

donde el factor  $\exp(2ika)$  toma en cuenta el cambio de fase envuelto en la travesía del pozo. Si la barrera es fuerte,  $|R| \approx 1$ ,  $|T| \ll 1$  y la amplitud dentro de la barrera es generalmente del orden de  $|T|$  y por lo tanto mucho más pequeña que afuera de ella. Sin embargo si  $R$  es tal que

$$Re^{2ika} = |R| \quad (2.2)$$

la amplitud dentro del pozo está dada por

$$\frac{T}{1-|R|} = \frac{T}{(1-|R|)\frac{(1+|R|)}{(1+|R|)}} \approx \frac{T}{\frac{1}{2}(1-|R|^2)} = \frac{2}{T} \quad (2.3)$$

ya que  $|R|^2 + |T|^2 = 1$ . Entonces la amplitud dentro del pozo tiene una magnitud  $\gg 1$ . Esto se debe a que, cuando se cumple la condición (2.2), las ondas reflejadas están en fase una con otra y construyen una amplitud resultante grande.

La onda dispersada observable tiene dos contribuciones. La primera proviene de la reflexión inicial cuya amplitud es del mismo orden que la de la onda incidente ya que el coeficiente de reflexión es cercano a la unidad. La segunda proviene de la onda saliente que logra atravesar la barrera, y cuya amplitud es del orden

$$T^* T / \{1 - R \exp(2ika)\} \quad (2.4)$$

donde  $T^*$  es el coeficiente de transmisión de izquierda a derecha. Esta será del orden  $|T|^2$  y  $\ll 1$  a menos que se satisfaga la condición

(4)

(2.2) en cuyo caso es del orden de  $|T|^2 / |T|^2 = 1$  comparable a la componente de dispersión directa.

Se puede expandir el denominador de la expresión (2.4) alrededor de una energía de resonancia,  $E_r$ , en la forma

$$1 - R e^{2ika} \approx 1 - R e^{2iK_r a} + 2iRa e^{2iK_r a} \left( \frac{\partial K}{\partial E} \right)_{K_r} (E - E_r) \quad (2.5)$$

donde  $K_r^2 = 2mE_r/\hbar^2$ . Ya que se supone que (2.2) se satisface a  $E = E_r$ , el lado derecho de (2.5) se puede escribir como

$$1 - |R| - 2i|R|a \left( \frac{\partial K}{\partial E} \right)_{K_r} (E - E_r) \quad (2.6)$$

Ya que  $1 - |R| \approx (1/2)|T|^2$  (recuérdese (2.3)) y  $|R| \approx 1$ , la amplitud (2.4) se puede aproximar como

$$|T|^2 / \left\{ \frac{1}{2} |T|^2 - 2ia \left( \frac{\partial K}{\partial E} \right)_{K_r} (E - E_r) \right\} \quad (2.7)$$

o, definiendo

$$\Gamma = |T|^2 / \left[ 2a \left( \frac{\partial K}{\partial E} \right)_{K_r} \right]$$

como

$$\frac{1}{2} |T|^2 / \left\{ E - E_r + \frac{1}{2} i \Gamma \right\} \quad (2.8)$$

Por lo tanto la contribución de esta onda a la sección de dispersión es:

$$\frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2} \quad (2.9)$$

que tiene la forma de una Lorentziana centrada en  $E_r$  y de anchura  $\Gamma$ .

$\hbar/\Gamma$  se puede interpretar como el tiempo de vida del estado resonante producido al ser capturado el electrón incidente por la barrera de potencial. En vista de que

$$\frac{\partial k}{\partial E} = \frac{1}{\hbar v}$$

donde  $v$  es la velocidad de la partícula incidente, tenemos que

$$\frac{\hbar}{\Gamma} = \frac{2a}{v} \frac{1}{|\Gamma|^2} \quad (2.10)$$

El tiempo de <sup>estado</sup>demora debido a la captura se incrementa por un factor  $1/|\Gamma|^2$  <sup>correcto</sup> por encima del tiempo  $2a/v$  requerido para una doble travesía del pozo de potencial.

En este trabajo <sup>se estudió</sup>estudiamos el caso de momento angular igual a cero. Como se verá más adelante también es posible encontrar en esta situación estados ligados durante un breve período<sup>s</sup>. Por lo que en este caso, el mecanismo que impide la salida del electrón del compuesto  $\text{H}_2^+$  no puede <sup>ser</sup> ser la barrera mencionada sino un pozo de potencial que se forma a causa de la distorsión que sufre la distribución electrónica de los electrones internos (el carozo) durante la colisión.

Las resonancias como la discutida en relación al potencial de la figura <sup>30</sup>20 se conocen con el nombre de "resonancias de forma" o <sup>es</sup> estados del tipo II. Se caracterizan porque se encuentran, en la escala de energías, muy cerca y por abajo de estados excitados de las moléculas neutras y tienen usualmente un tiempo de vida grande (anchuras mayores que 0.1 eV). Existen otros <sup>estados</sup>autodesintegrables llama-

<sup>s</sup> Véase también referencia (2.8)



de la misma simetría. La  $K$ -ésima raíz, minimizada con respecto a los parámetros del conjunto de la base, da una cota superior a la energía del  $K$ -ésimo estado excitado. (Hylleraas-Undheim). La dificultad en el caso que nos interesa para llevar a cabo un cálculo variacional estriba en que hay un número infinito de estados con energía menor y <sup>se concuerdan</sup> la misma simetría y no son conocidos. <sup>En otras palabras,</sup> El verdadero problema <sup>está en</sup> que las resonancias son inestables, no son eigen estados del Hamiltoniano y por lo tanto su descripción está dada por paquetes de onda localizados, esto es, se pueden representar por medio de una ~~combinación~~ <sup>Por una</sup> combinación lineal de estados propios del Hamiltoniano la cual durante un tiempo  $1/\epsilon$  semejan un estado propio ligado. Consecuentemente, <sup>en los estudios iniciales (2.2)</sup> ~~de un trabajo a otro,~~ conforme se fué ampliando y flexibilizando la base de funciones y aumentando el número de configuraciones en el cálculo, la curva de potencial del  $H_2^-$  fué bajando en la escala de energías acercándose y pareciéndose cada vez más a la curva de la molécula de  $H_2$ . Finalmente, en el trabajo más elaborado <sup>(2.3)</sup> ~~(2.3)~~, las curvas de mínima energía del  $H_2^-$  y de  $H_2$  se confunden para distancias menores a  $\sim 5$  <sup>a.u.</sup> ~~af~~, mientras la función de onda del electrón más externo del  $H_2^-$  describe a una partícula esencialmente libre, consistente con el hecho de que con el método variacional se puede encontrar el estado <sup>estable</sup> de mínima energía, que en este caso resulta ser una molécula de hidrógeno más un electrón en reposo a una distancia infinita de ésta. <sup>Por lo que</sup> Para obtener un estado inestable es preciso modificar el método variacional clásico.

Algunas de las hipótesis formuladas en los trabajos posteriores al trabajo de Taylor y Harris <sup>(2.2)</sup> implican restricciones sobre

el método variacional para poder usarlo en cálculos de estados autodesintegrables.

La idea básica para encontrar los dos estados de más baja energía del ión  $H_2^+$  y sus curvas de energía potencial como función de la distancia internuclear ha sido suponer que estos estados son muy similares a algunos estados propios del Hamiltoniano del sistema. Después de esta consideración común se puede distinguir en la literatura dos caminos seguidos. En el primero, la búsqueda de los estados del ión  $H_2^+$  se limita a una región del espacio de Hilbert definida de alguna manera en base a los estados propios que se hallan supuesto como semejantes a los estados autodesintegrables buscados. Se imponen además algunas condiciones sobre las funciones de onda. Mientras que en este camino se trabaja con el Hamiltoniano completo, en el segundo se propone un modelo de interacción. A fin de exponer más ampliamente las características de estos tratamientos, se discutirán cuatro trabajos, de los cuales los tres primeros corresponden a la primera corriente y el último a la segunda. En este trabajo se sigue el primer camino.

(4)

Feshbach propuso una teoría muy general sobre las resonancias en la que el espacio de Hilbert se divide en dos subespacios haciendo uso de operadores de proyección. Uno de los subespacios contiene a todos los estados energéticamente accesibles al sistema, llamados de canales abiertos. Por lo tanto con combinaciones lineales de estos es posible representar a las resonancias. El problema se reduce a resolver una ecuación de Schrödinger con un Hamiltoniano efectivo. En este subespacio, la cual se obtiene eliminando los canales que no son abiertos (los cuales se conocen como canales cerra-

dos). En la teoría de Feshbach, concebida originalmente dentro de la física nuclear, los operadores de proyección están definidos sólo en la región asintótica, donde los productos de la reacción están bien separados, y prácticamente no hay interacción, ya que en física nuclear las fuerzas son de corto alcance. Esto permite que los operadores de proyección no sean únicos. En el problema que nos ocupa, interesa en detalle la descripción del sistema cuando todos los elementos están interaccionando unos con otros. Por lo tanto es esencial construir cuidadosamente los operadores de proyección en la región no asintótica (región interna). Sin embargo, como se verá mas adelante no es suficiente el uso de operadores de proyección para asegurar que se está describiendo a un estado autodesintegrable.

Taylor y colaboradores (2.4) <sup>propusieron</sup> el método conocido como de estabilización. Este comienza con la elección de la estructura electrónica más adecuada para describir el estado compuesto en cuestión (ésta consiste usualmente de un determinante de Slater). Luego, en términos de una base de funciones de un electrón se lleva a cabo un cálculo de campo autoconsistente (SCF). Dado que el grado de localización de la función de onda depende de los parámetros no lineales (referidos colectivamente como  $\alpha$ ) en la base de funciones empleada, se genera un conjunto de funciones usando diferentes valores de  $\alpha$ . Para cada  $\alpha$  se realizan una serie de cálculos de configuración de interacción (CI) en los cuales la base de funciones consiste de la función  $\Psi^{SCF}$  y de aquellas otras configuraciones (que se construyen con la misma  $\alpha$ ) que puedan tener un traslape significativo con la función  $\Psi^{SCF}$ . Es por lo tan-

to, el criterio de máxima localización, el fundamental en el análisis de los resultados (i.e., no son los valores propios los de importancia inmediata). Si una resonancia existe, se encuentra usualmente que para CI hay un vector que tiene máximo traslape con la función  $\psi^{scF}$  y su valor propio correspondiente es estable con respecto a la adición de más configuraciones. Todos estos valores propios caen dentro de y llegan a ser una medida aproximada del ancho de la resonancia. Finalmente, de estas soluciones estabilizadas se escoge aquella que tenga el máximo traslape con la función  $\psi^{scF}$ . Esta selección representa la función del continuo más localizada del paquete de ondas y se toma su valor propio como la energía del estado buscado.

Otra manera de definir a una resonancia, inspirada en los trabajos de Kapur y Peierls <sup>(2.6a)</sup> y de Siegert <sup>(2.6b)</sup>, fué desarrollada por Herzberg y colaboradores <sup>(2.7)</sup>. De acuerdo a Kapur y Peierls, si los niveles son angostos y por lo tanto resulta raro el evento de que escape una partícula del compuesto, el estado de este compuesto cambiará muy poco si se prohíbe por completo la salida de la partícula imponiendo restricciones adecuadas a la función de onda de la partícula en alguna región fuera del carozo. Las funciones de onda y los niveles del sistema compuesto sujetos a esta condición a la frontera se aproximarán a las soluciones del problema que nos atañe, <sup>las</sup> ~~de~~ <sup>que</sup> ~~se~~ <sup>se</sup> pueden obtener a partir de las anteriores por medio de una teoría de perturbaciones en la que el pequeño cambio se haría sobre las condiciones a la frontera y no sobre el Hamiltoniano del sistema. Los trabajos de Siegert <sup>(2.6b)</sup> y de Herzberg et al <sup>(2.7)</sup> generalizan el trabajo de Kapur y

(48)

Peierls eliminando algunas restricciones que aparecen en este último como el hecho de que la anchura de los niveles no exceda la separación entre ellos, la dependencia de las energías y de las funciones de onda del estado compuesto en la energía de la partícula capturada y la dependencia de la matriz S en un radio que define la superficie que divide la región asintótica de la interna y sobre la cual se especifican las condiciones de frontera. Herzberg et al. también generalizan al caso de muchos cuerpos. De acuerdo a este punto de vista <sup>(2.7)</sup> una resonancia es una solución de la ecuación de Schrödinger en la cual los valores propios de la energía son complejos (la parte imaginaria está relacionada con la vida media del estado compuesto) y cuya solución se comporta asintóticamente como una onda saliente.

Para mostrar en forma más clara este punto de vista se considerará el problema simple de la dispersión de una onda S por un potencial  $V(r)$  que tiende a cero más rápido que  $1/r$  conforme  $r \rightarrow \infty$ . En este caso, la ecuación de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d}{dr^2} + V(r) - E \right\} \phi(r) = 0 \quad (2.11)$$

se resuelve como soluciones que se anulan en  $r=0$  (para mantener a  $\Psi$  finita), a funciones de la forma

$$\phi(r) = I \frac{\sin kr}{k} + \phi^{sc}(r) \quad (2.12)$$

donde  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ .

Kapur y Peierls <sup>(2.5a)</sup> definen un radio  $r$  tal que  $V(r)=0$  para  $r \geq r_0$  y en consecuencia

$$\phi^{sc}(r) = S e^{ikr} \quad (r \geq r_0)$$

#

Esta hipótesis es razonable en física nuclear donde las fuerzas son de corto alcance, pero no lo es para fuerzas de polarización que son importantes para el problema que estamos trabajando.

Evidentemente

$$\frac{d\phi}{dr} = I \cos kr + i k S e^{i k r} \quad (r \geq 0)$$

y por lo tanto,  $S$  e  $I$  se pueden expresar en términos de la función y de su pendiente evaluada en  $r_0$  :

$$I e^{i k r_0} = (d/dr)_{r_0} - i k (r_0) ; \quad S = \cos k r_0 \cdot \phi(r_0) - \frac{1}{k} \operatorname{sen} k r_0 \left( \frac{d}{dr} \right)_{r_0}$$

Como la sección eficaz de dispersión está dada por  $\sigma = 4\pi |S/I|^2$ , el estudio de  $S/I$  como función de la energía puede dar información sobre las condiciones para las cuales la sección cambia rápidamente con la energía, característica que usualmente acompaña a una resonancia. De la ecuación para  $I$  se puede ver que una situación en la cual no hay onda incidente estaría descrita por la condición a la frontera

$$\frac{d\phi}{dr} - i k \phi = 0 \quad (r = r_0)$$

Sin embargo tal situación es imposible a menos que se anule en todo el espacio. Esta última condición a la frontera no es compatible con la ecuación (2.11). Ya que esta última condición junto con el requisito de que la función se anule en el origen son dos condiciones a la frontera homogéneas en los extremos de un intervalo finito y se sabe que con tales condiciones el espectro de energías resulta discreto. Por lo tanto, el valor  $E$ , de la energía, no es un eigenvalor de este problema sujeto a las dadas condiciones.

Por lo tanto, en vez de definir un radio  $r$  y de definir la forma funcional de  $\psi^{sc}$  como lo hacen Kapur y Peierls, se pide que la onda dispersada satisfaga asintóticamente la condición a la frontera de onda saliente

$$\phi^{sc}(r) \approx S e^{iKr} \quad (r \rightarrow \infty) \quad (2.13)$$

Para definir a los estados resonantes se divide al potencial  $V(r)$  en dos partes

$$V(r) = V_A(r) + V_B(r) . \quad (2.14)$$

Esta división es totalmente arbitraria, excepto por el hecho de que ambos  $V_A$  y  $V_B$  deben tender a infinito mas rápidamente que  $1/r$ . Cada división en (2.14) conduce a una definición diferente de estados resonantes. Los estados resonantes son definidos por el problema de eigenvalores

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + V_A(r) + \mu_n(E) V_B(r) - E \right\} \phi_n(r) = 0 \quad (2.15)$$

con las condiciones de frontera

$$\phi_n(0) = 0 \quad \phi_n(r) \sim e^{iKr} \quad (r \rightarrow \infty) \quad (2.16)$$

Los eigenvalores  $\mu_n$ , complejos en general, se escogen de forma tal que se satisfagan las condiciones de onda saliente (2.16). Los factores de escala  $\mu_n$  dan las intensidades del potencial para las cuales existen estados resonantes a la energía  $E$ .

Suponiendo que la onda dispersada puede desarrollarse en términos de las funciones  $\phi_n(r)$ , esto es ,

$$\phi^{sc}(r) = \sum_n c_n(E) \phi_n(r) , \quad (2.17)$$

se puede demostrar que

$$S = -\frac{2m}{\hbar^2} \int dr V(r) \left\{ \frac{\sin Kr}{K} \right\}^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \sum_n \frac{1}{\mu_n(E) - 1} \int dr \phi_n(r) V(r) \left\{ \frac{\sin Kr}{K} \right\} \quad (2.18)$$

donde  $\mu_n(E) = 1$  tiene como raíz  $E = W_n \equiv E_n - \frac{1}{2} i\Gamma_n$ . El primer término es la primera aproximación de Born y es una función de la energía que varía suavemente. El segundo término da la suma de las contribuciones de los estados resonantes.

Existe otro modelo para estudiar los estados autodesintegrables, en el cual la aproximación básica consiste en reemplazar la interacción entre el electrón difuso y el carozo por la interacción entre el electrón y cada uno de los átomos que forman el carozo. En particular, si el electrón difuso tiene momento angular igual a cero, en la llamada aproximación de radio cero se supone que el potencial de interacción entre el electrón y el átomo es apreciable sólo en una región limitada que coincide con las dimensiones del átomo y que el electrón difuso no afecta las propiedades del átomo. Por lo tanto, la acción de los átomos sobre el electrón difuso se reemplaza por una condición a la frontera impuesta sobre la función de onda electrónica en el punto donde se localiza el átomo (i.e., un potencial de radio cero). Y en el resto del espacio físico se trata al electrón como partícula libre (i.e., no experimenta ningún potencial). En consecuencia se están despreciando las fuerzas de polarización de largo alcance, comparadas con la energía de amarre.

Una vez discutidas las ideas fundamentales involucradas en los diferentes modelos usados en los estudios de los dos estados autodesintegrables de menor energía del ión  $H_2^-$ , pasaremos a discu

tir concretamente los problemas que nos atañen . En este trabajo, nos restringiremos a un rango de energías lo suficientemente bajo para permitir una descripción molecular de la colisión. Considerando el caso en que tanto  $H^-$  como  $H$  se hallan en sus estados base cuando están a una distancia muy grande uno del otro, la curva de energía potencial como función de la distancia internuclear  $R$  para el sistema  $H^- + H$  se encuentra por abajo de la asociada al sistema  $H + H$  para distancias internucleares mayores que  $R_0$ . A una separación de los núcleos  $R = R_0$  estas curvas se cruzan. Consistente con estos hechos, la idea básica de nuestro trabajo supone que el estado electrónico del sistema  $H + H^-$  es estable a grandes separaciones  $R$  de los núcleos y cambia adiabáticamente (ver apéndice A) conforme  $R$  disminuye. Para una distancia internuclear igual a o menor que  $R_0$ , el sistema se vuelve inestable con respecto a la emisión de un electrón. Estas consideraciones son similares a las hechas por Herzenberg<sup>(3.4)</sup> más no a las hechas por Demkov<sup>(3.1)</sup>. Herzenberg<sup>(3.4)</sup> reconoce la necesidad de establecer una teoría diferente para la colisión de  $H^-$  sobre  $H$  a la que correspondería a una colisión de  $e^-$  sobre  $H_2$ . Parecería que ambas reacciones son simplemente dos canales diferentes a través de los cuales los mismos estados compuestos se forman; por lo que las expresiones de las secciones eficaces únicamente diferirían en la anchura que habría que colocar en una fórmula tipo Breit-Wigner<sup>(5.1)</sup>

$$\sigma \sim \frac{(\Gamma)^2}{(E - E_r)^2 + \frac{1}{4} \Gamma^2}$$

El que el problema sea más complicado proviene del hecho de que se está tratando no con un solo estado inestable aislado —el caso

al cual se aplica la fórmula de Breit-Wigner— sino con grupos de tales estados. Esto a su vez es una consecuencia de la existencia de dos escalas de tiempo diferentes en problemas moleculares, relacionadas al movimiento <sup>rápido</sup> de los electrones y al mucho más lento de los núcleos. Por lo tanto, los estados compuestos tienen que definirse adiabáticamente para núcleos fijos, y su efecto sobre el movimiento de los núcleos se debe considerar en una segunda etapa — como se ha hecho siempre para estados electrónicos estables en moléculas. Un solo estado compuesto para los electrones es el elemento común de un conjunto de muchos niveles rotacionales y vibracionales discretos, si la energía del estado compuesto tiene un mínimo, o de una banda continua de estados nucleares, si la energía es repulsiva. La diferencia fundamental entre la discusión dada por Demkov <sup>(3.1)</sup> y la dada por Herzenberg <sup>(3.4)</sup> radica en que para el primero el estado del sistema que a grandes distancias internucleares está ligado se confunde con el continuo para  $R = R_0$  y deja de tener sentido para  $R < R_0$ . En este caso la <sup>energía</sup> del proceso de desintegración se convierte en un electrón emitido al continuo cuya función de onda forma un paquete de ondas en expansión; cuando los dos núcleos se separan al final de la colisión la posibilidad de un estado ligado se restablece provocando una recaptura parcial del electrón. Mientras que de acuerdo a Herzenberg <sup>(3.4)</sup> el estado electrónico continúa cambiando adiabáticamente para distancias menores que  $R_0$ . Sin embargo, Herzenberg utiliza la curva de potencial "hecha a la medida" de la reacción  $e^- + H_2$  en su análisis del movimiento nuclear en la colisión de  $H^-$  sobre H.

La mayoría de las curvas de energía potencial para los dos -

estados resonantes de menor energía del ión  $H_2^-$  reportadas en la literatura fueron hechas a la medida de la colisión  $e^- + H_2$ . Para todas ellas se supuso una estructura básica semejante a una molécula de  $H_2$  algo distorsionada, a la cual se le agrega un electrón más, esto es, una estructura parecida a  $e^- + H_2$ . (La selección de una estructura básica junto con la de una base finita de funciones a usar en un cálculo variacional es equivalente a restringir el cálculo a una región del espacio de Hilbert por medio de operadores de proyección).

A diferencia de la mayoría de los trabajos las curvas de potencial calculadas en este, están basadas en la hipótesis que sustenta que, mientras el electrón, débilmente sujeto al sistema, permanece ligado, la estructura esencial del sistema se mantiene similar a la que poseía a grandes separaciones internucleares, es decir, semeja a  $H^- + H$ . Esto es, a un átomo de H algo distorsionado se le agrega un ión de H también algo distorsionado. Esto implica que la región del espacio de Hilbert seleccionada por los operadores de proyección (y en consecuencia éstos mismos) difiere de la comúnmente usada en los cálculos de los dos estados resonantes de menor energía del ión  $H_2^-$ .

Por otro lado exigimos además que cada uno de los orbitales sea ligado, ya que de un orbital no ligado escaparía el electrón en un tiempo menor que un período orbital. Por lo que en nuestro estado, la energía del carozo congelado del  $H_2^-$  es mayor que la energía del ión completo, i.e.,

$$E_{H_2^-} < E_{H_2}(\text{carozo congelado}) \quad (2.19)$$

donde el carozo es el sistema sin el electrón más externo, pero conservando la misma distribución electrónica que tenían los otros dos

electrones en el ión completo  $H_2^-$ . (Esto es, para establecer la comparación (2.19) se congeló la distorsión que sufrió la distribución de los dos electrones internos debida a la presencia del electrón difuso).

El caso que se estudia en este trabajo corresponde a un momento angular igual a cero. En consecuencia, no se tiene una barrera centrífuga debida al momento angular, que el electrón difuso debe cruzar y cuya anchura define esencialmente la vida media del estado autodesintegrable. En el caso de momento angular igual a cero, el resultado (2.19) nos permite suponer que el proceso de desintegración (i.e., la salida del electrón difuso del compuesto  $H_2^-$ ) en los estados estudiados sólo se puede dar si hay un rearrreglo del carozo y una redistribución de la energía entre todos los electrones. Si relajamos las restricciones sobre los orbitales que aseguran la estructura  $H^- H$ , después de cada iteración en el cálculo variacional, la interacción del carozo con el electrón difuso se diluye un poco, el orbital que lo describe se vuelve más difuso aún y el carozo se aproxima a un  $H_2$  no distorsionado. En un proceso real, conforme el ión  $H_2^-$  se va relajando hacia el estado neutro más un electrón libre, "cada iteración requerirá" de un intervalo de tiempo finito. La vida media de la resonancia depende de qué tanto tiempo consuma este proceso comparado con el tiempo que los núcleos permanezcan en la región de inestabilidad.

## B.- TRANSFERENCIA DE CARGA.

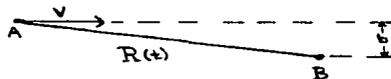
El proceso de transferencia de carga más simple que involucra a iones negativos es precisamente el que tiene lugar en la colisión que se estudia en este trabajo



Un ión  $\text{H}^-$  y un átomo de  $\text{H}$ , ambos en su estado base, pueden interaccionar de dos maneras diferentes, que corresponden a los estados electrónicos  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  del ión molecular  $\text{H}_2^-$ , descritos por las funciones de onda  $\Phi_u$  y  $\Phi_g$ , respectivamente. Las curvas de energía potencial de estos estados tienden al mismo límite cuando la distancia internuclear  $R \rightarrow \infty$ , pero difieren para  $R$  finita. Las distinguiremos como  $E_u$  y  $E_g$ , respectivamente. Conforme  $R \rightarrow \infty$  las funciones de onda de los estados simétrico y antisimétrico tienen la forma<sup>#</sup>

$$\Phi_g(\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi(\infty) + \Psi_{\pi}(\infty)) \quad , \quad \Phi_u(\infty) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi(\infty) - \Psi_{\pi}(\infty)) \quad (2.21)$$

Si distinguimos a los protones con las letras  $A$  y  $B$ , la función  $\Psi(\infty)$  describe a un ión  $\text{H}^-$  con núcleo  $A$  y a un átomo  $\text{H}$  con núcleo  $B$ , y la función  $\Psi_{\pi}(\infty)$  a un átomo  $\text{H}$  con núcleo  $A$  y a un ión  $\text{H}^-$  con núcleo  $B$ , donde todos los sistemas están en sus estados base,



$$z = vt$$

$$R = \sqrt{b^2 + z^2} = \sqrt{b^2 + v^2 t^2}$$

<sup>#</sup> Ver cap. III, ec. (3.7a).

Los diferentes iones  $H^-$  del haz incidente tienen distancias de impacto  $b$  distintas y por lo tanto son dispersadas bajo diversos ángulos  $\theta$ . Sea  $d\sigma$  el cociente entre el número de partículas dispersadas por unidad de tiempo en ángulos comprendidos entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  y el número de partículas que por unidad de tiempo, atraviesan la unidad de superficie de una sección recta del haz. Este cociente es lo que conocemos como sección eficaz de dispersión. Suponiendo que  $b = b_n(\theta)$ , donde  $n$  indica el estado electrónico del sistema, sólo se dispersarán en ángulos comprendidos entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  aquellas partículas cuyas distancias de impacto estén comprendidas entre  $b_n(\theta)$  y  $b_n(\theta + d\theta)$ . El número de estas partículas es igual al producto del número de partículas que por unidad de tiempo atraviesan la unidad de superficie de una sección recta del haz incidente por el área de la corona comprendida entre los círculos de radios  $b$  y  $b + db$ . En consecuencia, la sección eficaz es

$$d\sigma_n = 2\pi b_n db_n = 2\pi b_n(\theta) \left| \frac{db_n}{d\theta} \right| d\theta$$

Tomando en cuenta que el ángulo sólido entre dos conos de ángulos en el vértice  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  vale  $d\omega = 2\pi \sin\epsilon d\epsilon$ , se puede escribir

$$\frac{d\sigma_n}{d\omega} = \frac{b_n(\theta)}{\sin\theta} \left| \frac{db_n}{d\theta} \right| \approx \frac{b_n(\theta)}{\theta} \left| \frac{db_n}{d\theta} \right| \quad (\text{ángulos pequeños})$$

Para obtener una expresión para la sección diferencial de transferencia de carga, se va a suponer que en la situación física inicial el protón A pertenece al ión  $H^-$  y el B, al átomo de H, esto es

$$\Psi(-T_0) = \Upsilon(-T_0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_e(-T_0) + \Phi_u(-T_0)) \quad (2.21)$$

donde  $t = T_0$  representa un tiempo anterior a la colisión. Por lo tanto, para un tiempo  $t = T_0$  posterior a la colisión

$$\Psi(T_0, \theta) = f_g \bar{\Phi}_g \exp(-i \int_{T_0}^{T_0} E_g(\tau) d\tau) + f_u \bar{\Phi}_u \exp(-i \int_{T_0}^{T_0} E_u(\tau) d\tau) \quad (2.22)$$

donde  $f_n = \sqrt{\frac{d\sigma_n}{d\omega}}$ . Conviene reescribir a la función de onda en la forma

$$\Psi(T_0, \theta) = \gamma \left[ \frac{f_g}{\sqrt{2}} e^{-i \int_{T_0}^{T_0} E_g(\tau) d\tau} + \frac{f_u}{\sqrt{2}} e^{-i \int_{T_0}^{T_0} E_u(\tau) d\tau} \right] + \tau_n \left[ \frac{f_g}{\sqrt{2}} e^{-i \int_{T_0}^{T_0} E_g(\tau) d\tau} - \frac{f_u}{\sqrt{2}} e^{-i \int_{T_0}^{T_0} E_u(\tau) d\tau} \right] \quad (2.23)$$

En consecuencia, hay una probabilidad

$$P_T(T_0) = \frac{1}{2} \left| f_g e^{-i\gamma_g} - f_u e^{-i\gamma_u} \right|^2$$

donde  $\gamma_n = \int_{T_0}^{T_0} E_n(\tau) d\tau$ , de que ocurra un proceso de transferencia de carga y una probabilidad

$$P_E(T_0) = \frac{1}{2} \left| f_g e^{-i\gamma_g} + f_u e^{-i\gamma_u} \right|^2$$

de que la dispersión sea elástica. Ahora bien,

$$\int_{T_0}^{T_0} E_n(\tau) d\tau = \frac{1}{v} \int_{-z_0}^{z_0} E_n(\sqrt{b_n^2 + z^2}) dz, \quad n = u, g$$

por lo que la sección diferencial de transferencia de carga se puede escribir como

$$\frac{d\sigma_T}{d\omega} = P_T(\omega) \frac{b}{\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|$$

donde

$$P_f(\infty) = \frac{|f_g|^2 + |f_u|^2}{4} - \frac{1}{2} f_g f_u \cos \left\{ \frac{1}{v} \int_{-\infty}^{\infty} [E_g(\sqrt{b_g^2 + z^2}) - E_u(\sqrt{b_u^2 + z^2})] dz \right\} \quad (2.28)$$

La sección diferencial depende de la diferencia de energías entre los estados simétrico y antisimétrico del ión  $H_2^-$ . Este resultado es particularmente interesante ya que sugiere que las mediciones experimentales de las secciones diferenciales en la colisión de los estados base del ión  $H^-$  y del átomo de H son una prueba muy sensible para conocer esta diferencia de energías. Esto es importante ya que se podría discernir entre diferentes modelos sobre los estados de menor energía del ión  $H_2^-$ . Desafortunadamente no se han llevado a cabo hasta la fecha mediciones experimentales de secciones eficaces diferenciales para la colisión entre iones  $H^-$  y átomos de H a bajas energías ya que resultan en extremo complicadas. Sin embargo dado que un experimento de esta naturaleza puede arrojar mucha luz sobre los estados autodesintegrables  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  del ión  $H_2^-$  debido a fuerte dependencia de la sección (2,28) en la diferencia entre las energías de estos estados, confiamos en que la realización de dicho experimento sea lo suficientemente atractiva para ser llevado a cabo en un futuro cercano.

## Capítulo III.- CALCULO DE LAS CURVAS DE POTENCIAL.

En este capítulo se detallan, el Hamiltoniano y la función de onda usados en el cálculo de las curvas de energía potencial para la colisión entre  $H^-$  y  $H$  correspondientes a los estados de menor energía,  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  de la ión  $H_2^-$

Las energías del sistema  $H^- + H$  están dadas por

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.1)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda <sup>electrónica</sup> del sistema y el Hamiltoniano, en la aproximación adiabática, está definido como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{V}_n \quad (3.2a)$$

donde

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (3.2b)$$

$$\hat{V}_e = -\sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \sum_{i=2}^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_1|} \quad (3.2c)$$

$$\hat{V}_n = \frac{e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.2d)$$

$m$  y  $\vec{r}_i$  son la masa y los vectores de posición de los electrones y  $\vec{R}_A$  y  $\vec{R}_B$  los vectores de posición de los núcleos.

Independientemente del número de núcleos y de su configuración un Hamiltoniano de esta forma tiene dos simetrías generales:  $H$  es invariante frente a cualquier permutación de los electrones y  $H$  conmuta con todos los operadores de spin incluyendo  $S^2$  y  $S_z$ . Los estados electrónicos en estudio tienen un espín total de todos sus electrones  $S = \frac{1}{2}$ . Al número  $2S + 1$  se le conoce como multiplicidad del término y, en la notación usual, este número se coloca como superíndice atrás de la letra que caracteriza a la proyección del momento cinético. Cuando asume el valor 2 como en el caso que nos interesa, se dice que se trata de un doblete. El Hamiltoniano (3.2) no tiene simetría central por lo que el momento cinético total no se conserva. Sin embargo, el campo eléctrico del sistema posee simetría axial respecto del eje que pasa por los dos núcleos. En consecuencia, se conserva la proyección del momento cinético  $\Lambda$  sobre dicho eje, y es posible clasificar los términos electrónicos del sistema según los valores de esta proyección. Los estados de interés en este trabajo tienen un valor de  $\Lambda = 0$ , y se denotan como  $\Sigma$ . Como el sistema también es simétrico frente a reflexiones con respecto a un plano que pasa por el eje que une a los núcleos, se coloca el signo más como superíndice adelante de la letra que representa al momento cinético:  ${}^2\Sigma^+$ . Finalmente, el Hamiltoniano conmuta con el operador de paridad, es decir, es invariante frente a una inversión de las coordenadas con respecto al origen. Esto da lugar a dos posibles estados  ${}^2\Sigma^+$  si es simétrico frente a la operación de inversión y  ${}^2\Sigma^-$  si es antisimétrico. Aunque todos los trabajos publicados coinciden en esta caracterización de los estados resonantes de más baja energía del ión  $H_2^+$  y también coinciden en el hecho de que el estado antisimétrico es el de mínima energía, exis-

ten notables diferencias entre las curvas de energía potencial en contradas en la literatura para cada uno de estos estados como se puede apreciar en las figuras (28)<sup>30</sup> y (29)<sup>31</sup>. Claramente, el cálculo de las curvas de potencial para estos estados es un problema abierto.

Refs.

Para el cálculo (3.9 y 3.10) de las curvas de potencial de los dos estados resonantes de más baja energía del ión  $H_2^+$  se utilizó el método variacional de Amarre de Valencia Generalizado (GBV) (ver apéndice B). En esta aproximación, la doble ocupación electrónica usual de un orbital molecular, se reemplaza por dos orbitales moleculares diferentes. Por lo tanto la función de onda del ión  $H_2^+$  puede ser escrita como el producto de orbitales moleculares ocupados por un sólo electrón.

$$\Psi = A \varphi_a(1) \varphi_b(2) \varphi_c(3) \chi, \quad (3.3)$$

donde A es el operador de antisimetría; las  $\varphi$ 's representan la parte espacial de los orbitales moleculares y  $\chi$ , la parte espinorial de la función, es de la forma

$$\chi = [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\alpha(3)/\sqrt{2}, \quad (3.4)$$

lo que asegura que el estado sea un doblete;  $\alpha$  y  $\beta$  son los estados de espín hacia arriba y hacia abajo respectivamente. Sustituyendo esta expresión en (3.3) se obtiene que

$$\Psi = A [\varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_b(1)\varphi_a(2)]\varphi_c(3)\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)/\sqrt{2} \quad (3.5)$$

Los orbitales encerrados entre corchetes se dice que constituyen un par y a la función  $\varphi_c$  se le denomina orbital molecular de capa abierta. Cuando la separación entre los núcleos es muy grande las funcio

nes del par describen a un ión  $H^-$  en su estado base con núcleo A y el orbital de capa abierta, a un átomo de H con núcleo B. Las funciones del par no son necesariamente ortogonales entre sí, pero cada una de ellas es ortogonal a la de la capa abierta. Como es usual en el procedimiento de GVB, el par se expande en dos orbitales moleculares naturales<sup>(5.3)</sup> (Ver apéndice B), i.e.,

$$\Phi_2(1) \Phi_2(2) + \Phi_b(1) \Phi_b(2) = C_1 \zeta_1(1) \zeta_1(2) + C_2 \zeta_2(1) \zeta_2(2), \quad (3.6)$$

donde  $C_1$  y  $C_2$  son parámetros variacionales. Los orbitales moleculares se construyen con combinaciones lineales de orbitales atómicos centrados en cada núcleo. Estos últimos se forman como sumas de funciones Gaussianas<sup>(5.4)</sup> de tipo S,

$$\beta_i e^{-\alpha r^2},$$

donde los coeficientes lineales  $\beta_i$  también se consideran parámetros variacionales;  $r$  es la distancia entre el electrón y el núcleo. Más adelante se detalla la elección de los parámetros no lineales (esto es, de los coeficientes en los argumentos de las exponenciales).

La ventaja de usar funciones Gaussianas sobre orbitales tipo Slater,

$$e^{-b r},$$

estriba en que es más simple el cálculo de las integrales moleculares con las primeras. Sin embargo, la descripción de un orbital atómico, requiere de un número mayor de funciones Gaussianas que de las tipo Slater para una precisión dada. Por lo que la elección de un

tipo de funciones sobre otras depende del compromiso entre los dos factores mencionados. El hecho de incluir sólo funciones tipo S se debe a que el objeto fundamental del cálculo es entender los procesos físicos involucrados en la formación y disociación del ión  $H_2^-$  y no es la obtención de valores muy precisos de las energías. Se seleccionó el mismo conjunto de Gausianas para cada centro. Debido a que las funciones Gausianas de tipo S no tienen un comportamiento adecuado en la cima, son necesarias nueve de ellas para describir con precisión el átomo de hidrógeno<sup>(5.5)</sup>. Por lo que se usaron nueve funciones Gausianas cuyos parámetros no lineales ~~tomaron del artículo~~ lo de Siegbahn y Liu<sup>(5.5)</sup> quienes encuentran que este conjunto de funciones S es comparable en flexibilidad al conjunto de cuatro funciones S de tipo Slater que el segundo autor usa<sup>(5.6)</sup> en un cálculo de gran precisión de la superficie de energía potencial de la molécula lineal  $H_2$ . De las nueve funciones Gausianas, las seis que tienen parámetros no lineales más pequeños están contraídas, esto es, forman una combinación lineal con coeficientes fijos (i.e., no sujetos a variación) dando lugar a un orbital atómico de tipo S. En consecuencia la base de funciones se reduce a cuatro. Es común a los iones negativos el que uno de sus electrones esté débilmente ligado y requiera de funciones muy difusas (i.e., con exponentes pequeños) para su adecuada descripción. Por esta razón se agregó al conjunto de funciones de la base una Gausiana difusa de tipo S. Se usaron tres coeficientes diferentes en el argumento de esta función para tres regiones de distancias internucleares; en cada región se escogió el coeficiente con el que se obtuvo la menor energía para el sistema  $H^- + H$  en un cálculo de GVB a una distancia característica de

cada región (como se ejemplifica en la figura (32) para la región asintótica). De los cálculos sobre el ión  $H^-$  es clara la presencia de un electrón fuertemente amarrado mientras el otro se haya muy difuso. [Los parámetros de la base de funciones resultante se muestra en la tabla 1. Para garantizar la continuidad estructural del sistema, esto es, para preservar la estructura similar a  $H^- + H$  a lo largo de todo el cálculo, se trabajó sobre tres bases de funciones diferentes. Se logró mantener la estructura reduciendo el espacio de Hilbert disponible para el cálculo conforme los núcleos se acercaban. Para distancias  $R \geq 5.5$  a.u. se usó la base completa de funciones Gausianas descrita. Entre 3.5 y 5.0 a.u. se utilizó el espacio generado por los orbitales moleculares calculados a 5.5 a.u. Finalmente para  $R \leq 3$  a.u. se trabajó en el espacio generado por los orbitales moleculares calculados a una distancia de 3.5 a.u.] Para la función

difusa se utilizaron los siguientes valores del parámetro no lineal:

Para  $R \geq 5.5$   $\alpha = 0.013,$

entre  $3 < R < 5.5$   $\alpha = 0.020$

y para  $R \leq 3$   $\alpha = 0.027$

No incluirlo aquí; ya está en la Tabla 1

Todavía nos queda un aspecto más que discutir sobre la función de onda  $\mathcal{J}$  y reside en el hecho de que no tiene simetría frente a una inversión de las coordenadas con respecto al origen. Es posible construir estados moleculares con una simetría bien definida frente a esta operación de inversión, en la forma

$$\Psi_{g,u} = N_{r,-} (\mathcal{J} \pm \Pi \mathcal{J}), \quad (3.7a)$$

donde

$$N_{r,-} = 1/\sqrt{2(1 \pm S)}, \quad (3.7b)$$

(67)

$\Pi$  es el operador de paridad y

$$S = \langle J | \Pi | J \rangle \quad (3.7c)$$

La función  $\Psi_g$  describe al estado simétrico  ${}^2\Sigma_g^+$  y  $\Psi_u$  al antisimétrico  ${}^2\Sigma_u^+$ . Si definimos

$$E_0 = \langle J | H | J \rangle \quad (3.8)$$

tendremos que una de las energías asociadas a los estados  $\Psi_{g,u}$  estará arriba de  $E_0$  y la otra abajo de  $E_0$ , i.e.,

$$E_{g,u} = E_0 \frac{1 \pm M/E_0}{1 \pm S} \quad (3.9)$$

donde

$$M = \langle J | H | \Pi | J \rangle \quad (3.10)$$

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

La energía calculada del ión  $H^-$  usando la base de funciones descrita en el capítulo 3 resulta ser de  $-0.5136$  a.u. Al comparar el valor calculado en este trabajo de la energía del ión  $H^-$  con el que se obtuvo para el átomo de H,  $-0.5000$ , usando la misma base de funciones, podemos observar que el ión  $H^-$  es estable ya que es necesario proporcionarle energía externa al ión  $H^-$  para poder arrancarle un electrón. Cuando  $R \rightarrow \infty$  la energía del sistema molecular  $H^- + H$  es precisamente la suma de las energías de sus componentes por separado, esto es, la suma de la energía del ión  $H^-$  más la energía del átomo de H; y lo mismo puede decirse del sistema molecular  $H + H$ . Por lo tanto la descripción del sistema molecular  $H^- + H$  en la región de distancias internucleares asintótica es cualitativamente correcta usando las funciones de onda descritas en el capítulo 3 y el programa GVB, ya que es un hecho claramente establecido que la curva de energía potencial para la colisión entre los estados base de un ión  $H^-$  y de un átomo de H corre (como función de la distancia internuclear  $R$ ) por abajo de la curva correspondiente a la colisión entre los estados base de dos átomos de H para  $R \gg 1$ .

El valor calculado de la energía del ión  $H^-$  está a  $0.014$  a.u. por arriba del valor exacto<sup>(5.7)</sup> y el correspondiente a la molécula de  $H_2$  en su estado base,  $-1.149$  a.u., está a  $0.026$  a.u. por encima del valor exacto<sup>(5.8)</sup>. Estos datos dan una idea del error que se está cometiendo en el cálculo de las energías. Como el objetivo

fundamental de este trabajo es el estudio de los procesos físicos involucrados en la colisión representada simbólicamente por  $H^- + H$ , los valores de energía mencionados representan una aproximación razonable. Ciertamente no se pretende tener una elevada precisión en los valores de las energías calculadas.

Como se discute en el capítulo dos, los dos estados autodesintegrables de menor energía del ión  $H_2^-$  encontrados en el cálculo *ab initio* presentan dos características que posiblemente constituyan la diferencia esencial con respecto a estados reportados por otros autores. En primer lugar, la estructura de los estados encontrados en el presente trabajo semeja más la de un ión  $H^-$  en la vecindad de un átomo de  $H$ , ambos un tanto distorsionados, que la estructura de una molécula de  $H_2$  también algo distorsionada más un electrón en la vecindad de la molécula, para distancias internucleares  $R \geq 2$  a.u. La segunda característica se puede entender más claramente en términos de los valores de las energías mostradas en la tabla II. En la cual  $E_{1H_2}$  y  $E_{3H_2}$  son las energías de los carozos congelados, correspondiendo en el caso de  $E_{1H_2}$  al de un singulete y en el de  $E_{3H_2}$  al de un triplete. El carozo se define como el sistema molecular sin el electrón más difuso. La energía del carozo congelado se obtiene con la distribución electrónica de los dos electrones internos que éstos poseían cuando el sistema molecular tenía al electrón más difuso. De esta manera, la comparación entre la energía del sistema molecular completo  $E_{H_2^-}$  y la del carozo congelado  $E_{H_2}$  (carozo congelado) nos indica si el electrón difuso está ligado — en cuyo caso  $E_{H_2^-} < E_{H_2}$  (carozo congelado) — o si el electrón difuso está libre —  $E_{H_2^-} > E_{H_2}$  (carozo congelado) —.

El carozo se obtuvo de la función  $\Psi$  que representa a una mercha

de los estados  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  del ión  $H_2^-$ , por lo que estos valores se deben comparar con la energía  $E_0$  asociada a  $\gamma$ . El hecho de que tanto  $E_{1u_1}$  como  $E_{2u_1}$  sean mayores que  $E_0$  indica que se encuentran estados del ión  $H_2^-$  para los cuales es necesario proporcionarle energía al sistema si se quiere arrancarle un electrón. Por lo tanto, para el caso de momento angular igual a cero se encuentra que el electrón difuso de los estados resonantes de menor energía del ión  $H_2^-$  se halla atrapado por un pozo de potencial que se forma por la distorsión que sufre la distribución electrónica de los dos electrones internos ante la presencia del propio electrón difuso.

Como ya fué discutido en el segundo capítulo, en este caso de momento angular igual a cero, el fenómeno de autodesintegración en el cual un electrón deja al ión  $H_2^-$  sólo se puede dar si se modifica el pozo de potencial. Pero esto requiere de un cambio en la distribución electrónica y de una transferencia de energía entre todos los electrones. Este proceso de cambio necesita de un intervalo de tiempo finito para ser llevado a cabo. La competencia entre este intervalo de tiempo y el empleado por el sistema compuesto en atravesar la región de inestabilidad determinan el tiempo de vida media del compuesto. Por lo tanto cuando el momento angular es igual a cero, la presencia de una barrera de potencial (asociada a la distorsión de la distribución electrónica) y el concomitante efecto túnel parecen tener una importancia secundaria en el proceso de autodesintegración de los estados resonantes de menor energía del ión  $H_2^-$ .

El hecho de que el electrón débilmente amarrado permanezca en la vecindad del núcleo puede deberse simplemente al hecho de que la función usada para describirlo se acerca al valor cero fuera de esa

vecindad. El mínimo que se obtiene en la optimización del exponente en la función difusa (como lo ejemplifica la figura (32) en la región asintótica) muestra que, en este trabajo, la sujeción del electrón al sistema no es un artificio del cálculo. Ya que usando funciones más difusas que permiten al electrón alejarse del núcleo, la energía crece.

Los valores calculados de las energías potenciales para los estados resonantes de menor energía del ión  $H_2^-$  en el intervalo de distancia internuclear  $2a.u. \leq R \leq \infty$  a.u. se exhiben en la tabla III.  $R$  representa a las distancias internucleares,  $E_g$  y  $E_u$  a las energías de los estados simétrico  $^2\Sigma_u$  y antisimétrico  $^2\Sigma_g$ , respectivamente. En la figura (33) se muestran las curvas de potencial obtenidas para los estados  $^2\Sigma_u$  y  $^2\Sigma_g$  de  $H_2^-$  y en la figura (34) se comparan con resultados teóricos previos. Al igual que en los trabajos publicados anteriormente, la energía del estado antisimétrico es menor o igual que la del simétrico. Ambas curvas empiezan, asintóticamente, describiendo a los estados base del átomo de H y del ión  $H^-$  por abajo de la curva  $H + H$ . La curva del estado antisimétrico muestra un pequeño mínimo de apenas 0.11 eV a una separación internuclear de 5.5 a.u. Hecho que difiere con casi todas los cálculos anteriores, ya que en éstos, usualmente aparecen mínimos más profundos y dentro de la región de inestabilidad ( $R \leq R_0 \sim 3$  a.u.). La curva del estado antisimétrico cruza a la del sistema  $H + H$  a una distancia de 3.95 a.u. Para distancias internucleares menores a este valor podemos observar que la curva es de pendiente similar a la calculada por Costrovskii<sup>(2.20)</sup> sólo que corrida hacia valores más altos de energía. La curva del estado simétrico es de tipo repulsivo, i.e. monótonamen

te creciente conforme R disminuye en acuerdo a todos los trabajos anteriores. La curva del estado simétrico cruza a la del sistema  $H + H$  (asociada al estado ~~triplet~~  $\Delta$  a una separación internuclear de 6.6 a.u. Para distancias menores a 3,5 a.u. la curva del estado  $^2\Sigma_g$  corre casi paralela a la calculada por Bardsley y Cohen. (2.11) Bardsley y Wadhera (2.12) encuentran que la curva de energía potencial del estado  $^2\Sigma_g$  corre muy cerca de la correspondiente al estado  $^3\Sigma_u$  de  $H_2$ , con una diferencia de energías del orden de décimas de meV. Esto implica que el espectro de los electrones emitidos tendrán un máximo a una energía prácticamente nula, contrario a los resultados experimentales de Esaulov (1.24) quien encuentra un valor de 0.8 eV para el pico de este espectro. Tanto la curva que se obtuvo en este trabajo como la de Bardsley y Cohen (2.11) parecen estar en mejor concordancia con los resultados de Esaulov que la de Bardsley y Wadhera.

Examinando la discusión dada en el capítulo II sobre las diferentes maneras propuestas de encontrar los estados resonantes del ión  $H_2^-$  es posible aventurar que las curvas de potencial de la mayoría de los trabajos precedentes y las mostradas en este estudio describan dos procesos diferentes que, aunque involucran la formación temporal de los mismos estados del ión  $H_2^-$ , no son exactamente el inverso uno de otro ( $H^- + H \rightleftharpoons H_2 + e$ ).

Con respecto al proceso de transferencia de carga discutido en la parte B del segundo capítulo, se muestra una expresión para la sección diferencial que depende de la diferencia entre las energías de los estados simétrico y antisimétrico. La importancia de esta expresión radica en que exhibe que esta sección diferencial es una cantidad sensible a la diferencia entre las curvas de energía

potencial estudiadas. Por lo tanto sería muy interesante el que se llevara a cabo un experimento para medir esta sección diferencial a bajas energías de colisión, ya que es posible que estos resultados disciernan entre varias de las curvas de potencial publicadas en la literatura. En la figura (35) se presenta la curva del logaritmo de la diferencia de las energías de los estados simétrico y anti simétrico del ión  $H_2^+$  calculados en este trabajo como función de la separación internuclear.

Como una continuación de este trabajo se espera calcular el tiempo de vida media de los dos estados estudiados aquí y evaluar las secciones eficaces para la colisión entre iones  $H^+$  y átomos de H usando los estados y las curvas aquí calculadas. Esto permitirá una comparación con varios de los resultados experimentales expuestos en el primer capítulo y con predicciones basadas en otros modelos teóricos.

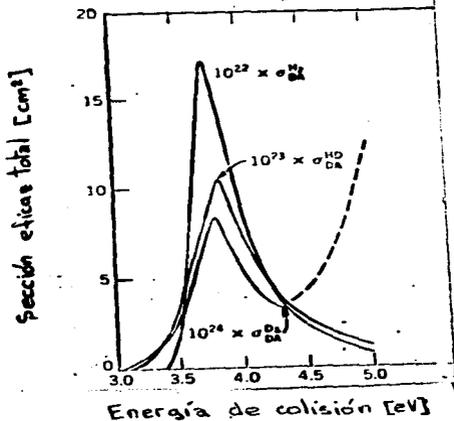


Figura 1.-Sección eficaz total para la formación de  $H^-$  y  $D^-$  por impacto electrónico en  $H_2$ ,  $HD$ , y  $D_2$ . Las gráficas muestran los resultados experimentales de Schulz y Asundi (1.9). Mientras que la sección para  $H^-/H_2$  se obtuvo con una distribución de energía electrónica de 0.1 eV, las curvas para  $HD$  y  $D_2$  se tuvieron que medir con una distribución de 0.45 eV para ganar sensibilidad. (Copiado de Schulz (1.10))

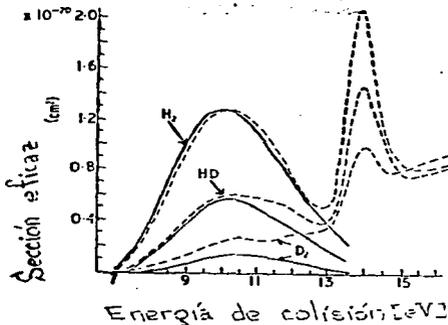


Figura 2.- Sección eficaz para la formación de  $H^-$  y  $D^-$  en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ . Las curvas continuas son los resultados teóricos de Bardsley et al. (Ref. 2.9) y las discontinuas, los resultados experimentales de Rapp et al. (Ref. 1.11). Los primeros fueron ajustados para dar la magnitud correcta para la sección eficaz  $e-H_2$  en el centro del pico a 10 eV.

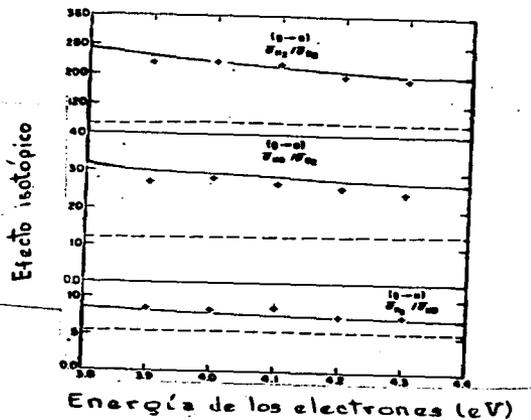


Figura 3.- Comparación entre teoría y experimento del efecto isotópico en la formación de  $H^-$  y  $D^-$  en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$ ,  $HD$  y  $D_2$ . Experimento: + Schuls y ASun di (1.9) 2. Teoría: — Chen y Peacher (2.16); - - - Bardsley et al (2.9).

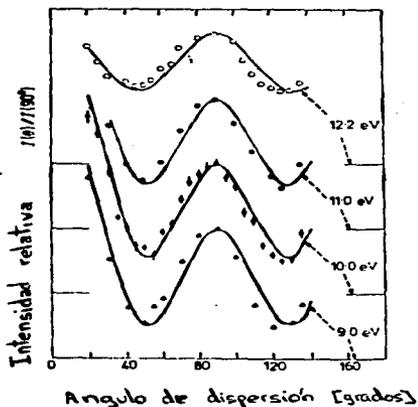


Figura 4.- Distribuciones angulares de  $H^-$  a partir de  $H_2$  medidas a las energías indicadas de los electrones incidentes. Los puntos representan las mediciones experimentales. Las curvas representan un ajuste teórico. (Los puntos a 12.2 eV corresponden a otro estado del ión  $H_2^+$ ). (Copiado de Tronc et al. (1.12).

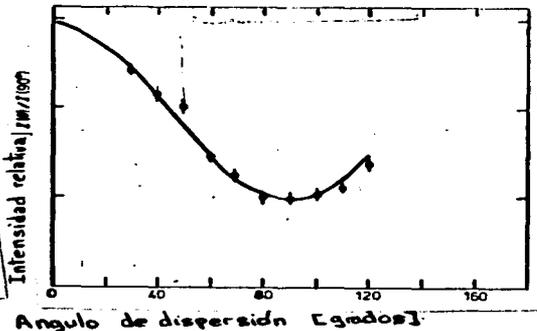


Figura 5.- Distribuciones angulares medidas de  $H^-$  a partir de  $H_2$ . La energía de los electrones incidentes fue de 4 eV. La línea continua representa a la distribución  $(1 + 1.96 \cos^2 \theta)$ . (Copiado de Tronc et al (1.12)).

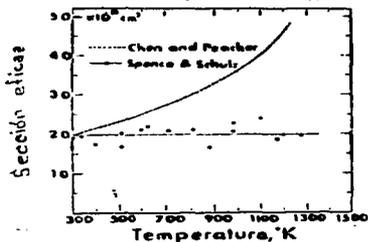


Figura 6.- Sección eficaz para la formación de  $H^-$  a partir de  $H_2$ , como función de la temperatura del gas de  $H_2$ . La energía de los electrones incidentes es de 3.75 eV. (copiado de Schulz (1.10)).

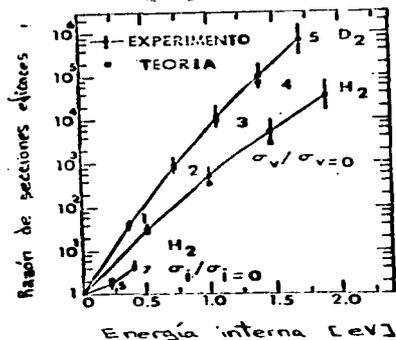


Figura 7.- Razón de secciones eficaces de la formación de iones  $H^-$  y  $D^-$  en colisiones de electrones sobre moléculas de  $H_2$  y  $D_2$  como funciones de la energía interna. Experimento Allan y Wong (1.14). Teoría: Wadhwa y Bardsley (2.12). (Copiado de Allan y Wong (1.14)).

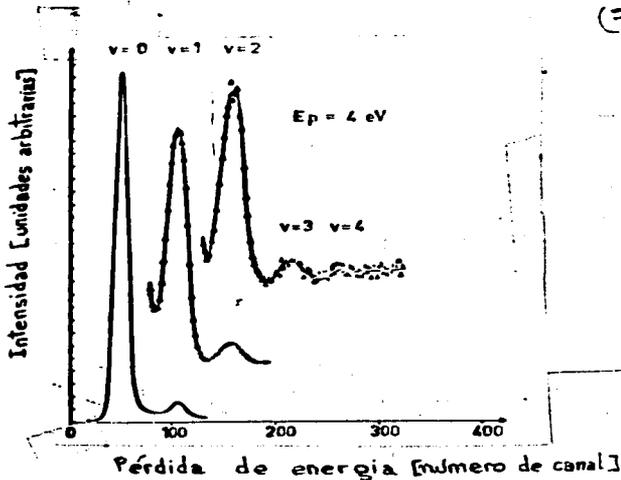


Figura 8.- Espectro de pérdida de la energía de los electrones (con energía incidente de 4 eV) después de chocar con moléculas de  $H_2$ . La frecuencia de eventos en el pico de  $V=1$  es de  $3 \times 10^7$  eventos/seg. (copiado de Ehrhardt et al.(1.15)).



Figura 9.- Secciones eficaces para la excitación de los dos estados vibracionales más bajos de  $H_2$  en colisiones de electrones sobre  $H_2$ .  
 +++ Schulz (1.16) multiplicada por 1.4 (Experimental). (2.22)  
 --- Engelhardt y Phelps (2.22)  
 ▲▲▲ Ramien (1.17) (Experimental)  
 — Bardsley et al. (2.9) (Teórico). (Copiado de este último).

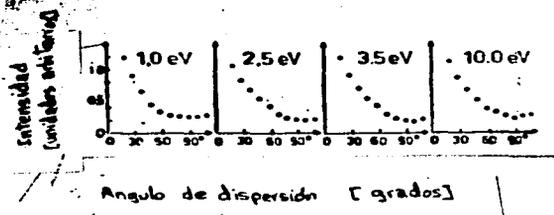


Figura 10.- Distribuciones angulares de electrones dispersados inelásticamente por H<sub>2</sub> medido experimentalmente. (Copiado de ref. 1.15).

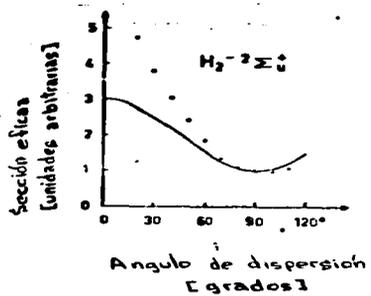


Figura 11.- Distribuciones angulares de la excitación del primer nivel vibracional de H<sub>2</sub> en colisiones de electrones sobre H<sub>2</sub> en su estado base. La línea continua representa la expresión teórica simple dada en el texto; está normalizada a la unidad, junto con los puntos experimentales a 90°. (Copiado de ref. 1.15).

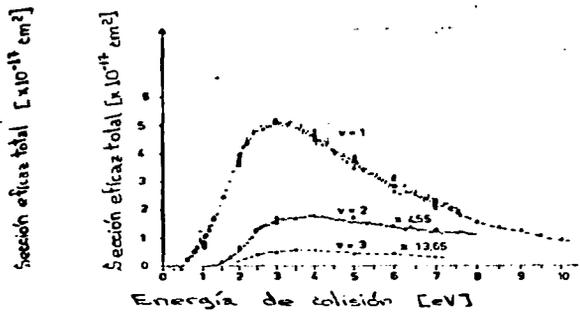


Figura 12.- Sección eficaz total - (como función de la energía incidente) para la excitación de los estados vibracionales 1, 2, y 3 de las moléculas, medidas en la colisión de electrones sobre H<sub>2</sub>. (Copiado de Ehrhardt et al.(1.15)).

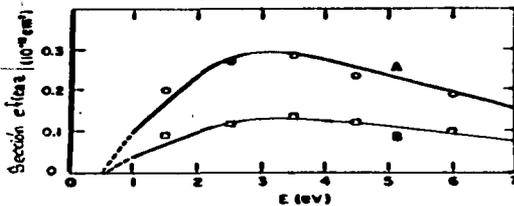


Figura 13.- Secciones eficaces como función de la energía inicial de electrones que chocan con moléculas de  $\text{H}_2$ . Curva A: sección eficaz de excitación vibracional pura de las moléculas de  $\text{H}_2$ ,  $\sigma(v=0 \rightarrow 1, \Delta j=0)$ . Curva B: sección eficaz de excitación vibracional rotacional  $\sigma(v=0 \rightarrow 1, j=1 \rightarrow 3)$ . Las medidas fueron tomadas por Linder y Schmidt (Ref. 1.18). (Copiado de ref. 1.10).

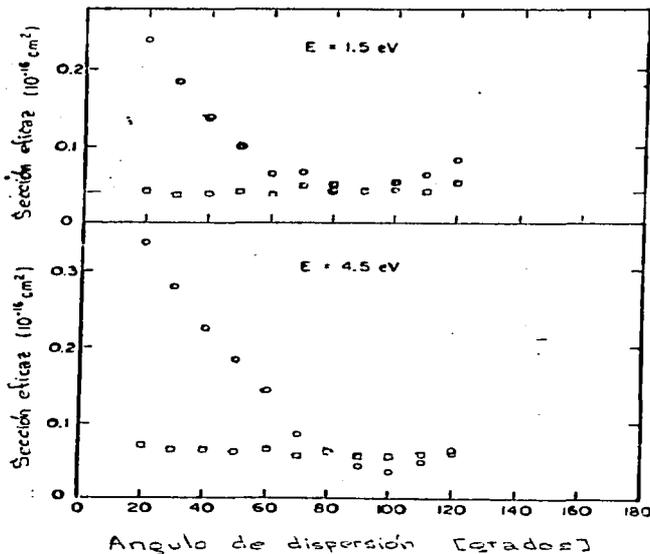


Figura 14.- Distribuciones angulares en colisiones de electrones con energía cinética incidente  $E$  sobre moléculas de  $\text{H}_2$ . o Excitación vibracional pura  $\sigma(v=0 \rightarrow 1, \Delta j=0)$ . Excitación simultánea de vibraciones y rotaciones de las moléculas  $\sigma(v=0 \rightarrow 1, j=1 \rightarrow 3)$ . Las medidas fueron hechas por Linder y Schmidt (Ref. 1.18). (Copiado de ref. 1.10).

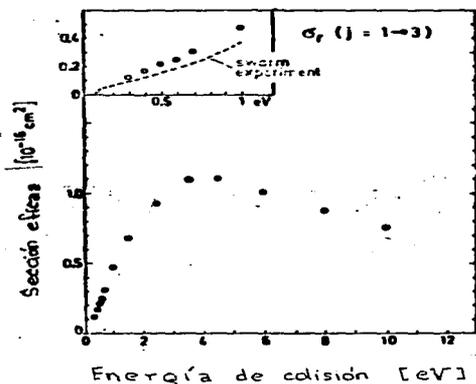


Figura 15.- Sección eficaz de excitación rotacional pura en  $H_2$  como función de la energía inicial de los electrones incidentes. Los círculos son los resultados experimentales de Linder y Schmidt (1.10). (Copiado de Schulz (1.10)).

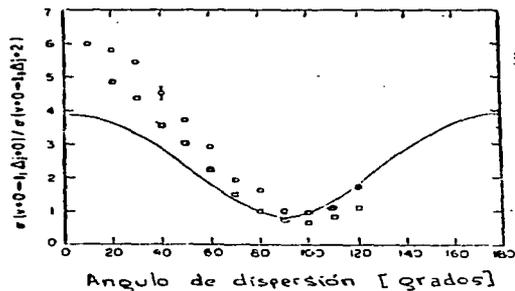


Figura 16.- Razón  $\sigma(v=0-1, j=1-3) / \sigma(v=0-1, j=1-3)$  como función del ángulo de dispersión a una energía incidente de 4.5 eV. Experimento:  $\circ$  Ehrhardt y Linder (1.10). Teoría: — Abram y Herzenberg (2.10). (Copiado de Schulz (1.10)).

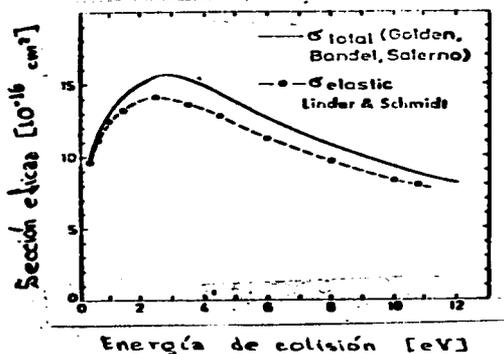


Figura 17.- Sección eficaz total de la dispersión de electrones por un gas de  $H_2$ . La magnitud absoluta de la curva de Linder (1.16) está normalizada al valor de mínima energía de la de Golden (1.20) (Copiado de ref. 1.10).

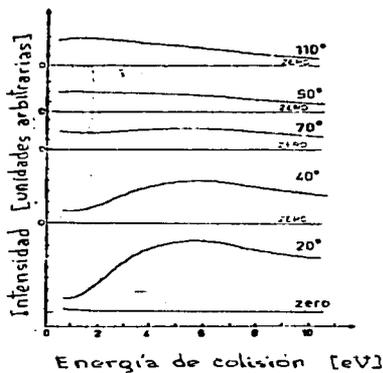


Figura 18.- Sección eficaz diferencial experimental de la dispersión elástica de electrones por  $H_2$  como función de la energía de los electrones incidentes para diferentes valores del ángulo de dispersión. La escala de intensidad es la misma para todas las curvas. Las líneas cero representan la condición de gas evacuado. (Copiado de Ehrhardt et al. (15)).

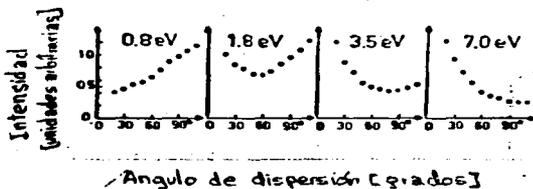


Figura 19.- Distribuciones angulares de electrones dispersados elásticamente por  $H_2$ , medidas experimentalmente. (Copiado de ref. 1.15).

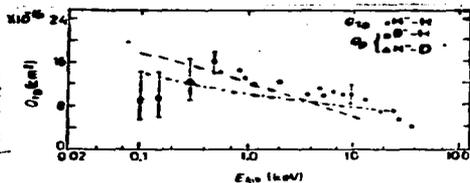


Figura 20.- Sección eficaz total de formación molecular con emisión electrónica. Experimento:  $\circ$ , Qtd de Hummer et al. (1.22);  $\Delta$ ,  $\square$ , Qtd de Esaulov (1.24). Teoría: --- Barnsley (5.3); — Demkov et al. (1.24). (Copiado de Esaulov (1.24)).

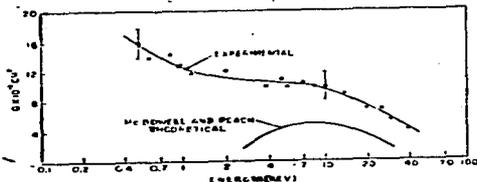


Figura 21.- Sección eficaz para la producción de electrones en colisiones de  $H^- + H$ . (Copiado de Hummer et al. (1.22)).

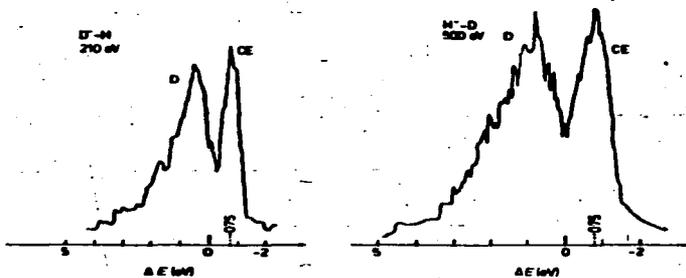


Fig. 22.- Espectro de pérdida de energía del producto neutro para las colisiones  $D^- + H$  y  $H^- + D$  mostrando los picos de transferencia de carga (CE) y de simple separación del electrón del ión negativo (D). (Copiado de ref. 1.24).

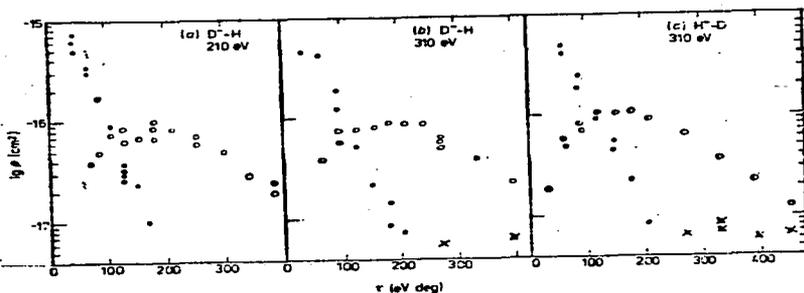


Fig. 23.- Secciones diferenciales reducidas  $\sigma(\theta)/\sigma_E$  graficadas como función del ángulo de dispersión reducido  $\theta/E$  para las colisiones  $H^- + D$  y  $D^- + H$ . ● Intercambio de carga; ○ Simple separación del electrón del ión. (Copiado de ref. 1.24).

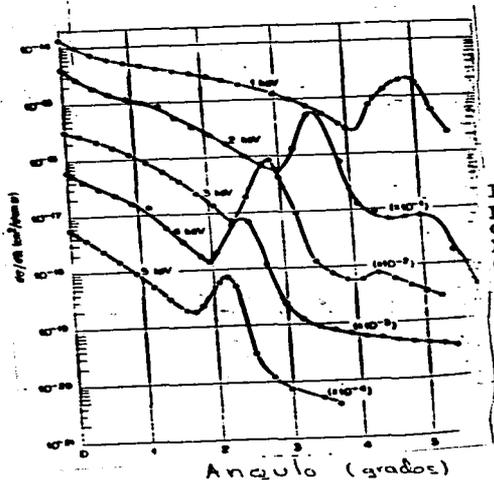


Figura 24.- Secciones diferenciales para la formación de  $D^-$  a energías de 1, 2, 3, 4 y 5 keV de los iones  $D_0^+$  que inciden sobre vapor de Cs. (Copiado de ref. 1.25)

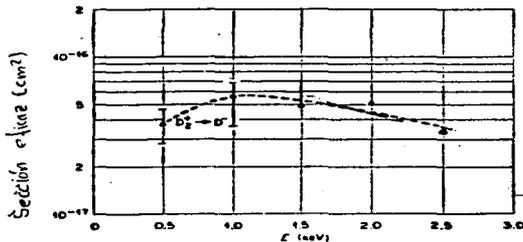


Fig. 25.- Sección eficaz total para la formación de  $D^-$  como una función de  $1/2$  de la energía del ión  $D_0^+$ . (Copiado de ref. 1.25)

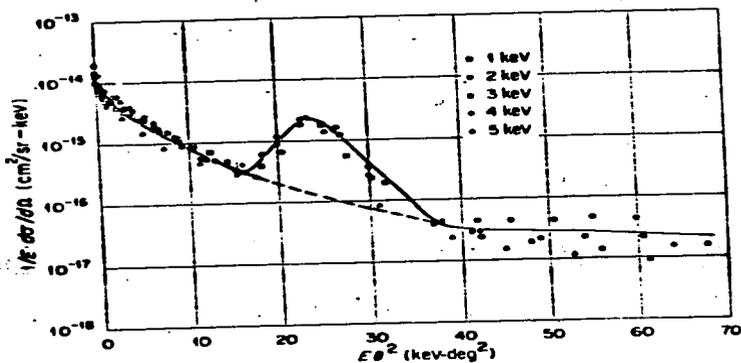


Fig. 26.- Se vuelve a dibujar la fig. 24 sólo que en términos de las variables reducidas  $(1/E)d\sigma/d\omega$  y  $E\theta^2$ . La línea punteada es una extrapolación del fondo. (Copiado de ref. 1.25)

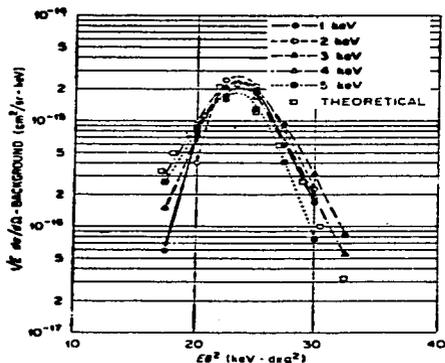


Fig. 27.- sección eficaz reducida  $(1/E)d\sigma/d\omega$  de la fig. 26 como una función de  $E\theta^2$ , restándole el fondo. (Copiado de ref. 1.25).

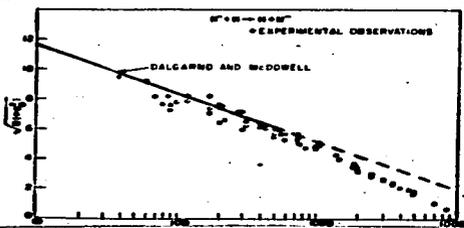


Fig. 28.- Sección eficaz para la transferencia de carga entre iones negativos de hidrógeno y átomos de H. Se comparan los puntos experimentales de Hummer et al. (Ref.1.22) y los teóricos de Dalgarno y Mc Dowell (Ref. 3.11).

Energía de H<sup>-</sup> (eV) (Condensador del laboratorio)

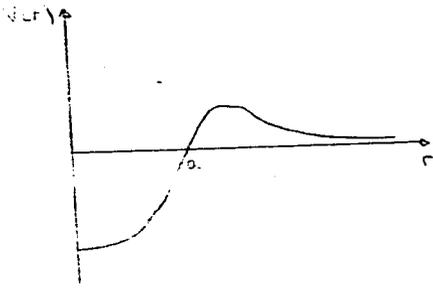


Fig. 29

Potencial con barrera.

Pies de la figura 30 a la 35.

Fig. 30.- Curvas de energía potencial para las colisiones entre  $H^-$  y H, a través del estado  $2^1L_u$ , (curvas discontinuas) y entre H y H (curva continua) a través del estado  $X^1L_g$

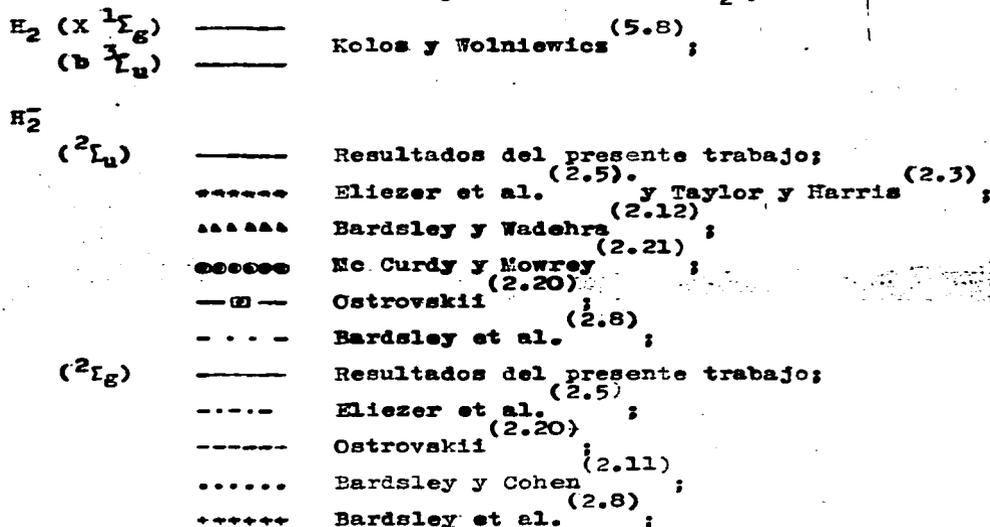
- Kolos y Wolniewicz (5.8)  
 ----- Taylor y Harris (2.3) y Eliezer et al. (2.5)  
 ▲▲▲▲▲ Wadhera y Bardsley (2.12)  
 ●●●●● McCurdy y Mowrey (2.21)  
 - . - Ostrovkii (2.20)  
 - .. - Bardsley et al. (2.8)

Fig. 31.- Curvas de energía potencial para las colisiones entre  $H^-$  y H, a través del estado  $2^1L_g$ , (curvas discontinuas) y entre H y H (curva continua) a través del estado  $b^3\Sigma_u$

- Kolos y Wolniewicz (5.8)  
 - . - Eliezer et al. (2.5)  
 ●●●●● Bardsley y Cohen (2.11)  
 --- Ostrovkii (2.20)  
 +++++ Bardsley et al. (2.8)

Fig. 32.- La energía de  $H^-$  en la aproximación de GVB como una función del exponente de la función Gaussiana de tipo S difusa.

Fig. 33.- Curvas de energía potencial para las colisiones entre  $H^-$  y H calculadas en el presente trabajo, para el caso en que ambos, el ión y el átomo, se encuentran en su estado base antes de la colisión. El nivel cero de la energía corresponde a la energía de disociación de  $H_2$ .

Fig. 34.- Curvas de energía potencial de ión  $H_2^+$  y de la molécula  $H_2$ Fig. 35.- Diferencia entre la energía del estado simétrica y la del antisimétrica del ión  $H_2^+$  calculados en este trabajo, como función de la distancia internuclear.

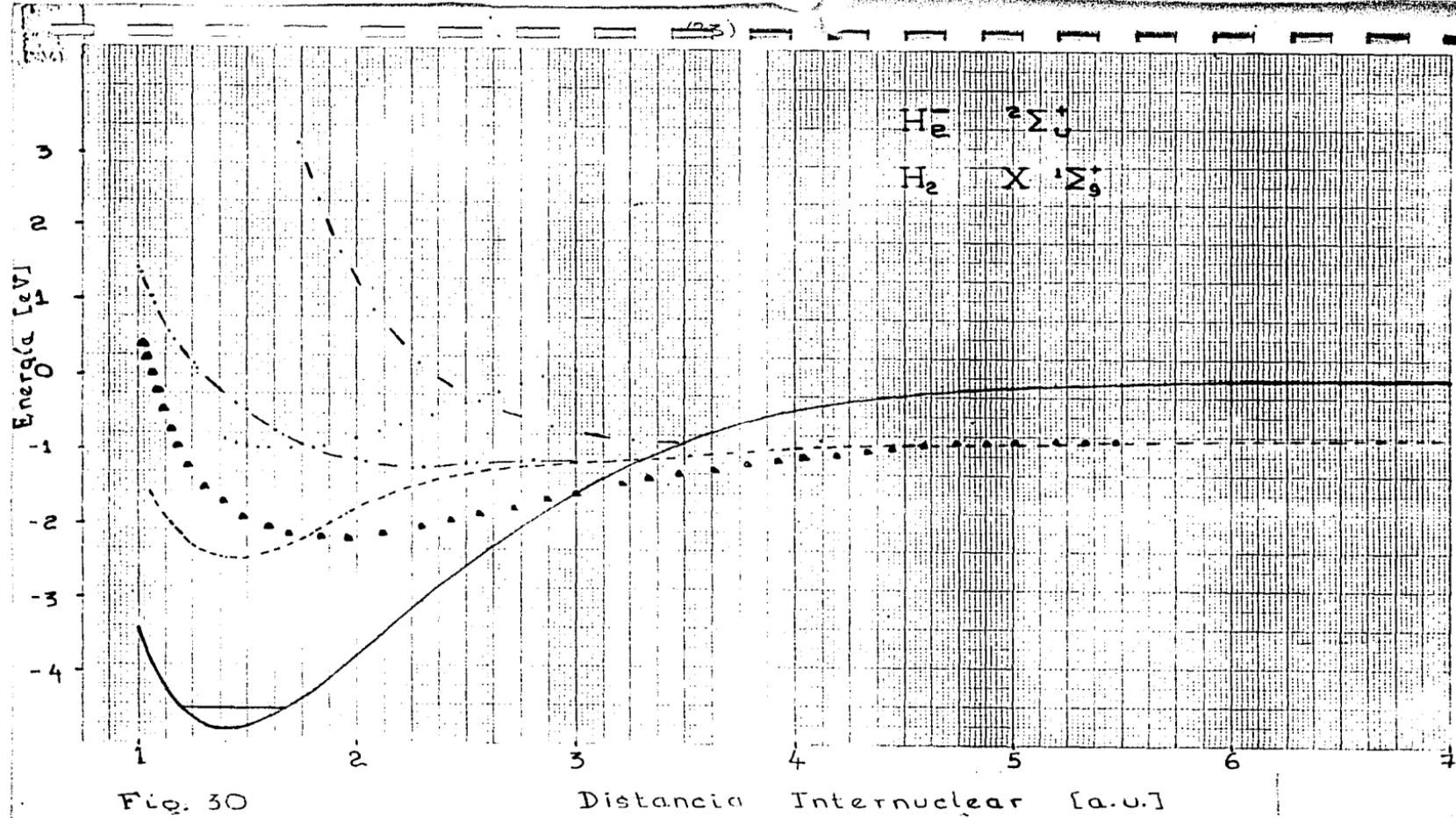


Fig. 30

7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0

Energy [eV]

1

2

3

4

5

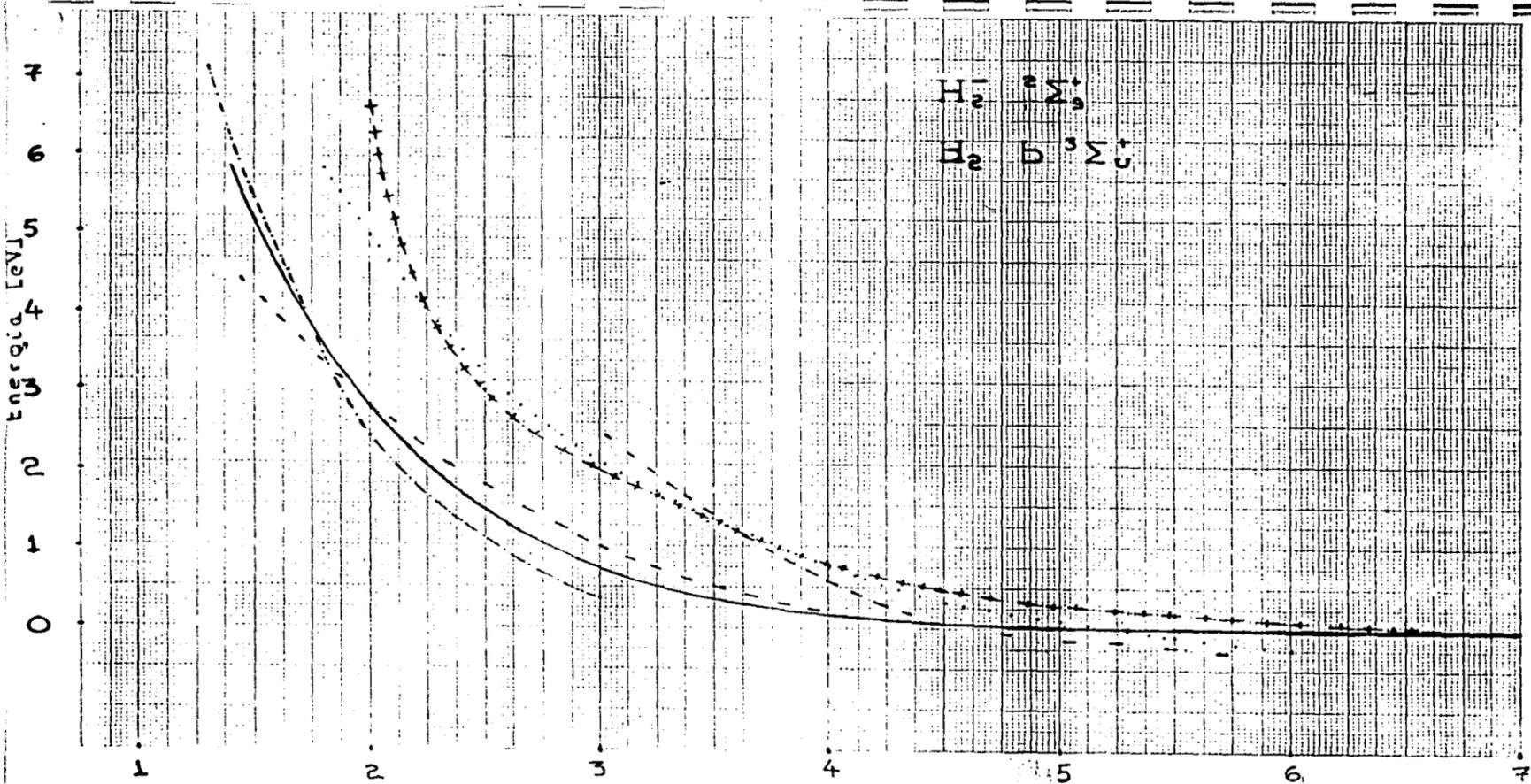
6

7

Fig. 31

Distancia Internuclear [a.u.]

$H_2^+ \sigma_g^+$   
 $H_2 \sigma_g^+$



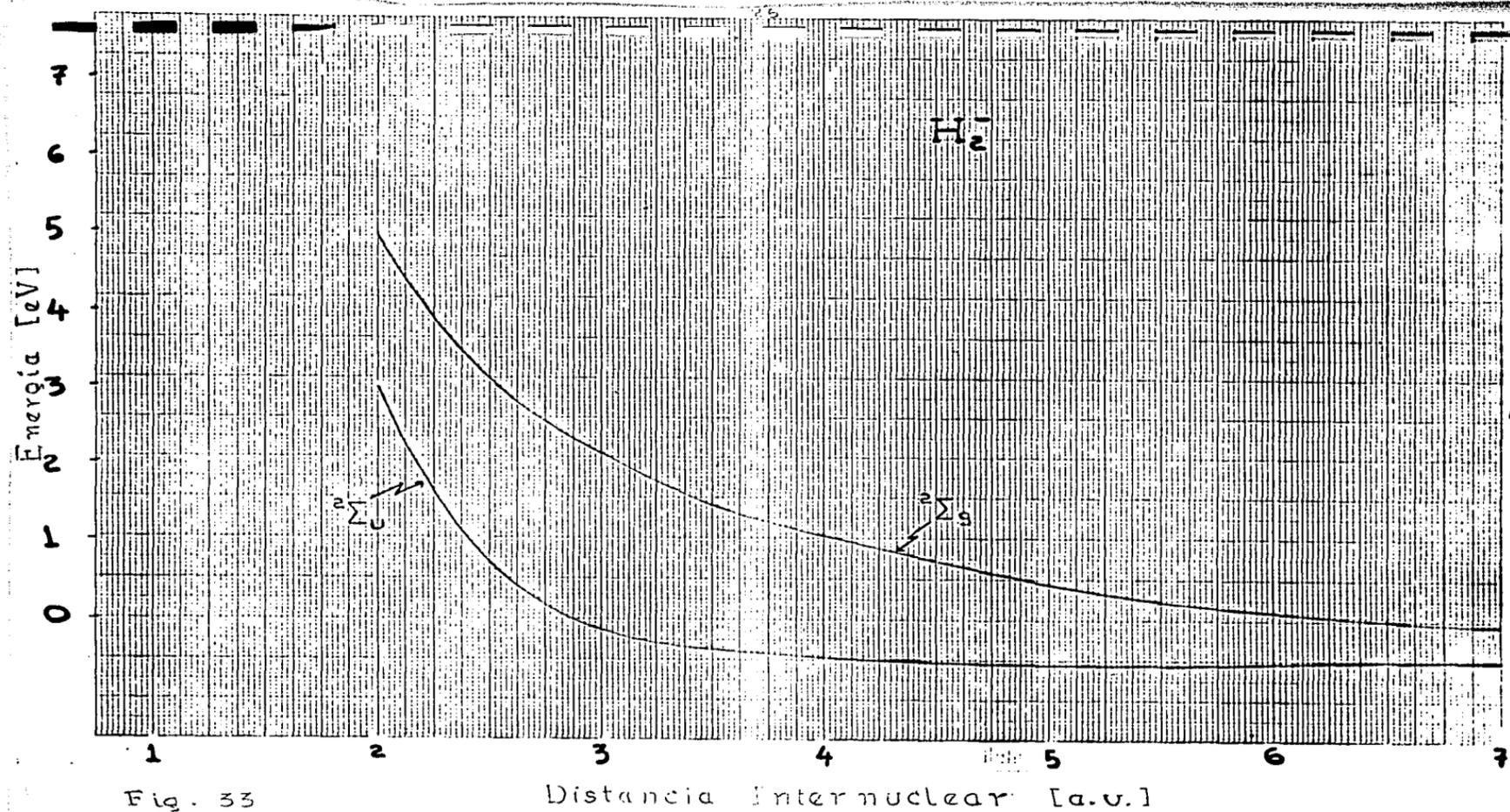


Fig. 33

Distancia Internuclear [a.u.]

(32)

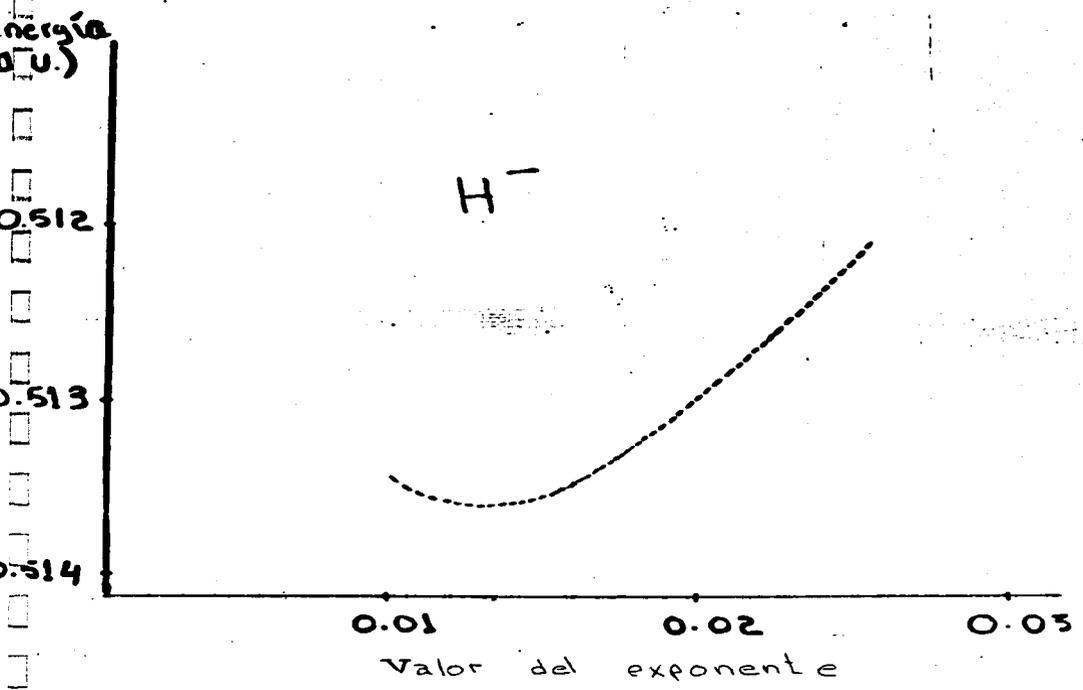


Fig. 32

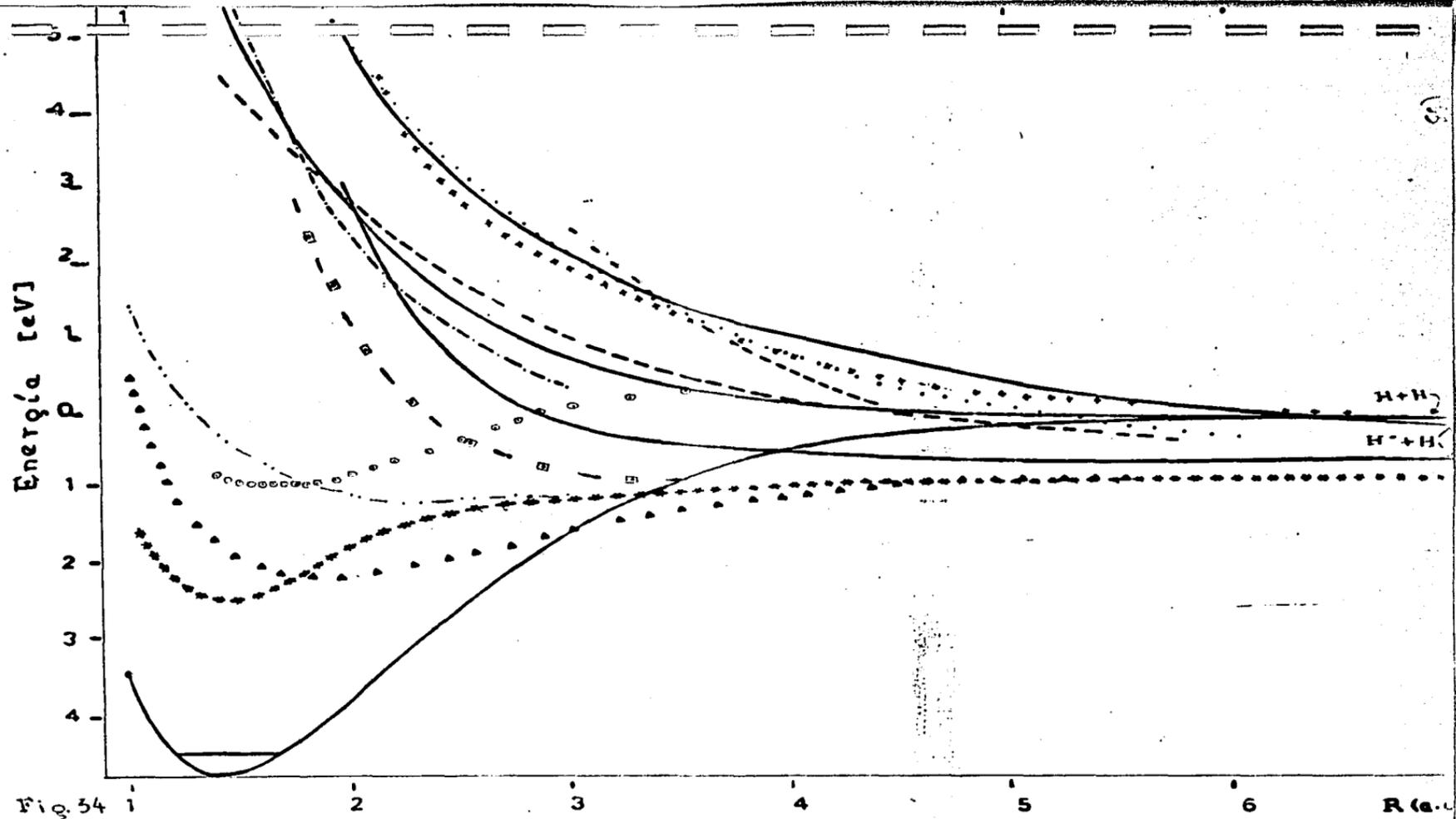


Fig. 34 1

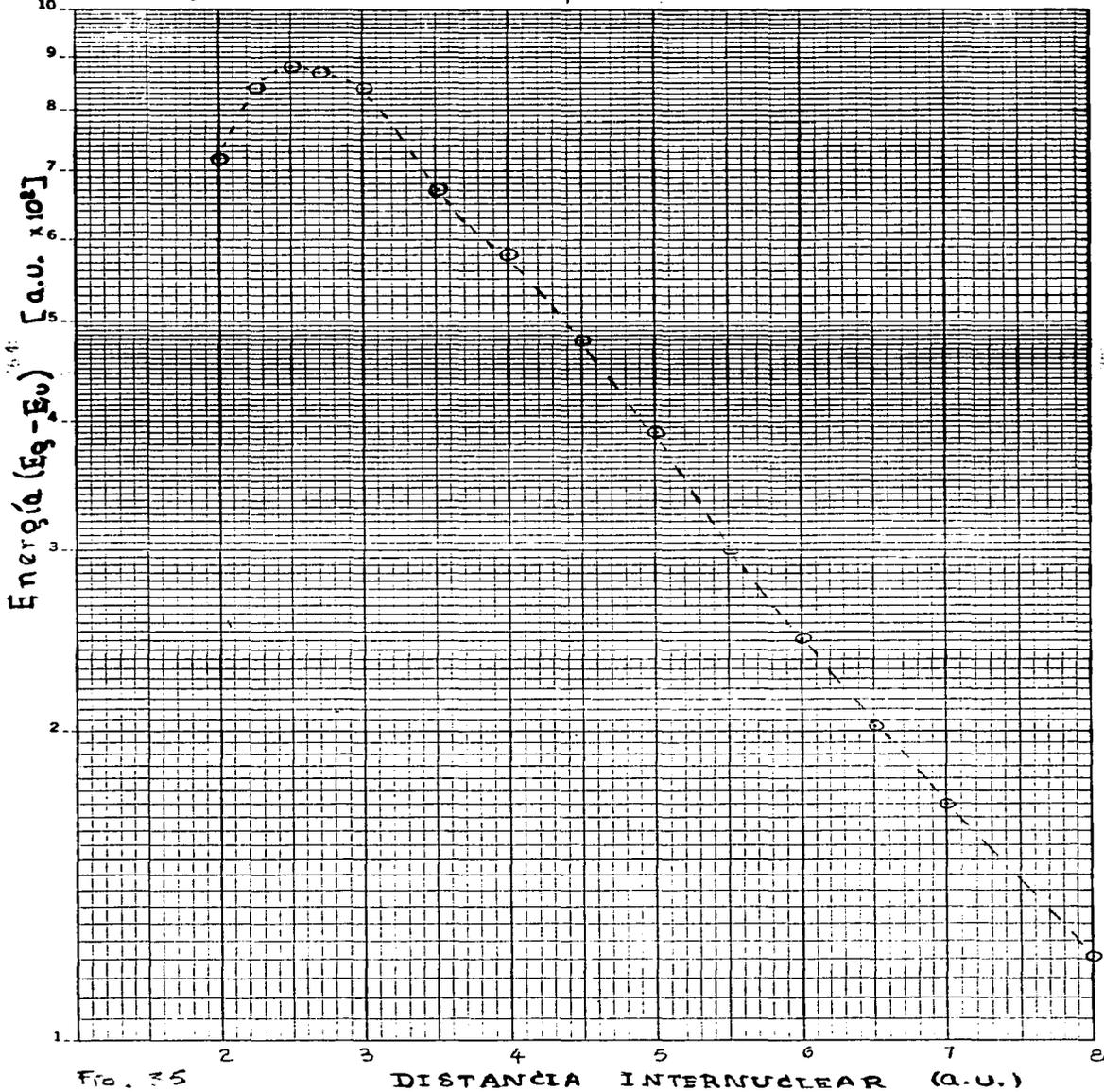


Fig. 35

DISTANCIA INTERNUCLEAR (a.u.)



TABLA II

Algunas cantidades calculadas variacionalmente para la colisión  $H^- + H$ .

R (a.u.)	$-E_{s_{H_2}}$ (a.u.)	$-E_{s_{H_2}}$ (a.u.)	$-E_0$ (a.u.)	M	S
20.00			1.0136		
8.00			1.0126	0.1655	-0.1576
7.00	0.9935	0.9979	1.0119	0.1980	-0.1875
6.50			1.0114	0.2187	-0.2066
6.00	0.9876	0.9965	1.0106	0.2438	-0.2298
5.50			1.0096	0.2752	-0.2588
5.00	0.9689	0.9920	1.0077	0.3348	-0.3149
4.50	0.9518	0.9871	1.0054	0.3992	-0.3766
4.00	0.9258	0.9783	1.0019	0.4664	-0.4420
3.50	0.8874	0.9617	0.9964	0.5223	-0.4990
3.00	0.8903	0.9490	0.9825	0.4977	-0.4734
2.705	0.8899	0.9332	0.9653	0.4585	-0.4385
2.50	0.8832	0.9172	0.9468	0.4271	-0.4126
2.25	0.8643	0.8896	0.9141	0.3844	-0.3811
2.00	0.8283	0.8492	0.8656	0.3367	-0.3524

TABLA III

Energías calculadas variacionalmente para los estados simétrico y antisimétrico del ión  $H_2^-$ .

R (a.u.)	$-E_u$ (a.u.)	$-E_g$ (a.u.)
8.00	1.0177	1.0056
7.00	1.0188	1.0018
6.50	1.0194	0.9991
6.00	1.0201	0.9955
5.50	1.0207	0.9908
5.00	1.021	0.982
4.50	1.020	0.972
4.00	1.019	0.960
3.50	1.013	0.946
3.00	1.005	0.921
2.705	0.990	0.903
2.50	0.973	0.885
2.25	0.940	0.856
2.00	0.889	0.817

## APROXIMACIÓN ADIABÁTICA.

Esta aproximación consiste esencialmente en separar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{A.1})$$

en dos ecuaciones, una que determina el movimiento de los electrones en el campo electrostático de los núcleos en posiciones fijas y otra que determina el movimiento de los núcleos.

Una discusión sistemática de esta aproximación fue dada por Born y Oppenheimer (5.10) en la cual llevaron a cabo una expansión perturbativa en términos del parámetro  $(m/M)^{1/4}$  donde  $m$  es la masa electrónica y  $M$  una masa nuclear típica. En este desarrollo consideran que la configuración nuclear es una de equilibrio. La aproximación adiabática corresponde a considerar sólo términos de cuarto orden en el parámetro  $(m/M)^{1/4}$ . De acuerdo a esta aproximación, el promedio de la energía electrónica en un estado dado juega el papel de energía potencial para el movimiento nuclear.

Posteriormente se encontró que el modelo adiabático tiene una aplicación más amplia que la predicha por el desarrollo perturbativo; como en situaciones en las que la configuración nuclear está lejos del equilibrio (Este es el caso que nos atañe). El propio Born junto con Hung (5.10) propusieron otra manera de obtener la aproximación adiabática, con la modificación de que la energía potencial para el movimiento de los núcleos no es el eigenvalor de energía del estado electrónico considerado sino una cantidad ligeramente diferente. A continuación reproducimos esen-

cialmente la discusión dada por Born y Huang (5.10).

El Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  de la ecuación (A1) puede ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_N + \hat{H} \quad (\text{A.2a})$$

donde

$$\hat{T}_N = - \sum_{\alpha=1}^Z \frac{1}{2M_\alpha} \nabla^2 = \sum_{\alpha} \frac{\hat{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} \quad (\text{A.2b})$$

es la energía cinética de los núcleos y  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano correspondiente a núcleos fijos definido en (3.2), el cual contiene la energía cinética de los electrones y los términos de interacción Coulombiana núcleo-núcleo, electrón-núcleo y electrón-electrón.

La ecuación de Schrödinger

$$\hat{H} \Psi(r, R) = E(R) \Psi(r, R) \quad (\text{A.3})$$

determina a un conjunto de valores propios  $E_n(R)$  y funciones propias  $\Psi_n(r, R)$ , las cuales dependen paraméricamente de las coordenadas nucleares (esto es,  $R$  no es una variable dinámica). Estas funciones constituyen un conjunto completo de funciones para las coordenadas electrónicas, en términos del cual podemos expandir la función de onda total

$$\Psi(r, R) = \sum_n \Psi_n(r, R) N_n(R). \quad (\text{A.4})$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (A.1) obtenemos un conjunto de ecuaciones acopladas para las funciones de onda nucleares  $N_n(R)$

$$\left\{ \hat{T}_N + U_n(R) - E \right\} N_n(R) = - \sum_{n' \neq n} C_{nn'}(R, P) N_{n'}(R) \quad (\text{A.5})$$

donde

$$U_n(R) = E_n(R) + \sum_k \frac{1}{M_k} B_{nn}^{(k)}$$

(100)

$$C_{nn'} = \int \frac{1}{M_n} (A_{nn'}^{(k)} \hat{P}_k + B_{nn'}^{(k)})$$

$$A_{nn'}^{(k)}(R) = \int \Psi_n^*(r, R) \hat{P}_k \Psi_{n'}(r, R) dr \quad (A.6)$$

$$\text{y } B_{nn'}^{(k)}(R) = \frac{1}{2} \int \Psi_n^*(r, R) \hat{P}_k^2 \Psi_{n'}(r, R) dr$$

Este sistema de ecuaciones simultáneas para todos los estados electrónicos describen el acoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear. La aproximación adiabática se obtiene eliminando el lado derecho de la ecuación (A.5):

$$\left\{ \hat{T}_n + U_n(R) \right\} N_n(R) = E N_n(R) \quad (A.7)$$

La función de onda molecular total se reduce a un sólo término de la expansión (A.4) y por lo tanto aparece como el producto de un factor electrónico, determinado por la ecuación (A.3) y un factor nuclear dado por la ecuación (A.7), i.e.,

$$\Psi = N_n(R) \Psi_n(r, R) \quad (A.8)$$

Esta función de onda tiene una interpretación simple. El primer factor describe el movimiento nuclear y el segundo factor muestra que durante el movimiento nuclear los electrones se mueven como si el núcleo estuviera fijo en su posición instantánea. Podemos decir que los electrones siguen al movimiento nuclear adiabáticamente. En un movimiento adiabático, un electrón no realiza transiciones de un estado a otros; más bien el mismo estado electrónico va siendo deformado por los desplazamientos nucleares.

La cantidad  $U_n(r)$ —y no  $E_n(R)$ — juega el papel de la energía potencial para los núcleos, siempre y cuando el acoplamiento de los diferentes estados electrónicos, representado por la suma en la ecuación (A.5), pueda ser despreciado. Para tener una idea de

las condiciones bajo las cuales este término es pequeño se puede hacer una comparación aproximada de la magnitud de los coeficientes  $C_{nn'}$  comparada con la de  $T_n$  :

Si  $T_n N = E N$  entonces  $|\nabla_a N| \approx k N$

donde el número de onda nuclear  $k = (2M_a E/\hbar^2)^{1/2}$ . La derivada radial de la función de onda electrónica

$$|\nabla_a \Psi| \leq \frac{|\Psi|}{a_0}$$

donde  $a_0$  es el radio de Bohr. Por lo tanto:

$$\left| \frac{1}{M_a} A_{nn'}^{(A)} \hat{P}_a N \right| \leq (R_y E)^{1/2} \left( \frac{m}{M} \right)^{1/2} |N|$$

donde  $R_y = \hbar^2/2ma_0^2$  ( $= 13.6$  eV) y

$$\left| \frac{1}{M} B_{nn'} N \right| \leq R_y \left( \frac{m}{M} \right) |N|$$

Esto muestra que cuando  $m/M \ll 1$  y la velocidad de los núcleos es pequeña,  $C_{nn'} \ll T_n$ . Más aun, para que

$$\frac{1}{M_a} A_{nn'}^{(A)} \hat{P}_a N = \frac{T_n}{M} N$$

se necesita que  $R_y = (m/M) E$ , esto es la rapidez de los núcleos tendría que ser aproximadamente igual a la de los electrones. Sin embargo no es posible establecer condiciones generales bajo las cuales se pueda despreciar el lado derecho de la ecuación (A.5), ya que aunque la rapidez entre núcleos y electrones sea semejante, la contribución del término de acoplamiento puede ser despreciable si los niveles energéticos están muy separados. En términos burdos podemos decir que la aproximación adiabática va a dar buenos resultados cuando los electrones se muevan mucho más rápidamente que los núcleos y/o los niveles electrónicos estén bien separados.

APENDICE B .- EL METODO DE AMARRE DE VALENCIA GENERALIZADO (GVB)

Una de las técnicas teóricas más conocidas para el cálculo no empírico de funciones de onda moleculares ha sido el método de Hartree-Fock. No obstante su indudable éxito en la descripción de los estados base de moléculas, muestra una seria deficiencia para nuestros propósitos, pues no describe apropiadamente el proceso de disociación. Relacionado con este punto se tiene que los orbitales de H-F usualmente deben ser funciones base para las representaciones irreducibles del grupo de simetría espacial. En el método GVB, los orbitales no necesariamente poseen esta simetría, lo cual nos fué de gran utilidad en la descripción del sistema estudiado. Podemos mencionar también que a pesar de la enorme precisión del valor de la energía total en H-F (por ejemplo, 96% para  $H_2$  (5.9)), el error en ésta, es del orden de las energías <sup>de interés</sup> (v. gr., la de amarre). Finalmente, como los estados de H-F son eigenfunciones de un operador  $H^{HF}$  el cual es equivalente al Hamiltoniano de un electrón que se mueve en el campo nuclear  $V(i)$  y en el campo promedio  $U(i)$  debido a los otros electrones del sistema en estudio, cada una de estas funciones puede ser interpretada como el estado de un electrón moviéndose en el campo promedio debido a los otros electrones (esto es, cada uno de los electrones puede ser considerado independientemente). Esta importante propiedad de partícula independiente de los orbitales de H-F es compartida por los orbitales de GVB.

A continuación se describe con más detalle el método GVB.

I.- La función de onda.

La función de onda de Hartree-Fock, también conocida como orbi

tal molecular de una sola configuración (MO), ha sido muy útil en el cálculo de propiedades moleculares tanto del estado base como de los excitados. Los estudios de interacción de configuraciones (CI), donde la función de onda incluye varios MO, muestran que, usualmente cerca de la geometría de equilibrio de la molécula, la función H-F es con mucho la configuración más importante. Sin embargo, como ya se ha dicho, la función H-F no describe correctamente el proceso de disociación. Este problema proviene fundamentalmente de la doble ocupación de los orbitales moleculares. Aunque con el esquema de CI es posible describir adecuadamente el rompimiento de la molécula e incluir un alto porcentaje de la energía de correlación (la cual se define como la diferencia entre el valor exacto de la energía y el de H-F), se pierde la imagen física sencilla que se obtiene de los MO, cuando no permite una interpretación de partícula independiente. Con el método GVB se pretende lograr una descripción correcta del proceso de disociación, sin perder la imagen física simple. El precio que se paga está en la precisión del valor de la energía comparado con los valores que se pueden obtener por CI. La función de GVB (definida en las ecs, (3.3) y (3.4)) incluye solamente una parte de la energía de correlación, ya que usa un número reducido de configuraciones. Reescribiendo la función de onda en términos de sus componentes T y S (i.e., con un caroso triplete y con uno singulete respectivamente), se pueden apreciar las configuraciones usadas en este trabajo

$$\begin{aligned} \psi = & \left\{ a_1 \phi_a(1) \phi_c(3) \phi_b(2) [\alpha\alpha\beta + \beta\beta\alpha] \right. \\ & + a_2 \phi_a(1) \phi_c(3) \phi_b(2) [\alpha\beta + \beta\alpha] \alpha \left. \right\} \\ & + \left\{ a_3 \phi_a(1) \phi_c(3) \phi_b(2) [\alpha\beta - \beta\alpha] \alpha \right\} \end{aligned}$$

donde las  $a_i$  son operadores de antisimetrización.

Como se explicó en el capítulo 3, la diferencia básica con la función H-F está en la sustitución de cada orbital doblemente ocupado por dos orbitales diferentes. Otra propiedad importante de la función de onda reside en el hecho de que además de satisfacer el principio de exclusión de Pauli, es una función propia del operador de spin total  $S^2$  y de la componente del espín  $S_z$  <sup>(5.11)</sup>. Por otro lado, la condición de ortogonalidad entre los orbitales del par y entre éstos y el de la capa abierta (ver capítulo 3), se conoce en la literatura como condición fuerte y fue introducida por Lennard-Jones y colaboradores <sup>(5.12)</sup> para simplificar las ecuaciones. Finalmente, la expansión del par en orbitales naturales (ec. 3.6) se debe a las propiedades de rápida convergencia de estos últimos en el cálculo variacional <sup>(5.13)</sup>. Los orbitales naturales son eigenfunciones del operador integral de densidad <sup>(5.3)</sup>

$$\hat{D} \psi = \int d\bar{x}' D(\bar{x}; \bar{x}') \psi(\bar{x}')$$

donde  $\bar{x}$  representa colectivamente a las variables de posición y de espín y el kernel está formado por los elementos de la matriz de densidad reducida de primer orden

$$D(\bar{x}; \bar{x}') = 3 \int \psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3) \psi^*(\bar{x}'_1, \bar{x}'_2, \bar{x}'_3) d\bar{x}_2 d\bar{x}_3$$

## II.- Las ecuaciones.-

La energía del sistema está dada por la ecuación (3.1). Se puede calcular en términos de  $E_0$  <sup>(ver ec. 3.6)</sup> como lo indican la ecuación (3.9). El método que se usa para evaluar  $E_0$  en el esquema de GVB es muy similar al autoconsistente de Hartree-Fock, co-

no a continuación se explica.

Primeramente reescribiremos la función de onda en la forma

$$\psi = \mathcal{A} \Phi(1, 2; 3) \chi \quad (B1)$$

$$\text{donde } \mathcal{A} \equiv \frac{1}{\sqrt{3!}} [1 - (1, 3) - (2, 3)] ,$$

$$\begin{aligned} \Phi(1, 2; 3) &\equiv [\phi_a(1) \phi_b(2) + \phi_b(1) \phi_a(2)] \phi_c \\ &= [c_1 \xi_1(1) \xi_1(2) + c_2 \xi_2(1) \xi_2(2)] \phi_c \end{aligned}$$

y  $(i, j)$  es el operador que permuta las partículas  $i$  y  $j$ . Como el Hamiltoniano es invariante frente al intercambio de cualesquiera dos partículas

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \mathcal{A} \Phi(1, 2; 3) \chi | H | \mathcal{A} \Phi(1, 2; 3) \chi \rangle \\ &= \langle \Phi(1, 2; 3) \chi | H | \mathcal{A} \mathcal{A} \Phi(1, 2; 3) \chi \rangle \\ &= \sqrt{\frac{3}{2}} \langle \Phi(1, 2; 3) \chi | H | \mathcal{A} \Phi(1, 2; 3) \chi \rangle \end{aligned} \quad (B2)$$

Esta expresión se puede escribir en términos de las integrales o de los operadores de Coulomb y de intercambio usuales:

$$\begin{aligned} E_0 &= c_1^2 J_{11} + c_2^2 J_{22} + 2 c_1^2 J_{12} + 2 c_2^2 J_{23} \\ &+ 2 c_1 c_2 K_{12} - c_1^2 K_{13} - c_2^2 K_{23} \\ &+ 2 c_1^2 H_1 + 2 c_2^2 H_2 + H_3 \\ &+ e^2 / |\bar{R}_A - \bar{R}_B| \end{aligned} \quad (B3a)$$

o bien

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \xi_1 | (2 h_1 + k_1) | \xi_1 \rangle + \langle \xi_2 | (2 h_2 + k_2) | \xi_2 \rangle \\ &+ \langle \phi_c | h | \phi_c \rangle + \frac{e}{|\bar{R}_A - \bar{R}_B|} \end{aligned} \quad (B3b)$$

donde si  $\xi_3 \equiv \phi_c$ ,

$$J_i \xi = e^2 \langle \xi_i | 1/r_{i2} | \xi_i \rangle \xi, \quad K_i \xi = e^2 \langle \xi_i | 1/r_{i1} | \xi_i \rangle \xi,$$

$$J_{ij} = e^2 \langle \xi_i | J_j | \xi_i \rangle, \quad K_{ij} = e^2 \langle \xi_i | K_j | \xi_i \rangle,$$

$$h = -\frac{1}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{|R_A|} - \frac{e^2}{|R_B|} \quad (B3c)$$

$$H_i = \langle \xi_i | h | \xi_i \rangle, \quad h_i = c_i^2 [h + \frac{1}{2} (2J_i - K_i)]$$

$$k_i = c_i^2 J_i + c_i c_j K_j, \quad i=1,2; \quad i \neq j=1,2$$

El criterio para seleccionar los orbitales  $\xi_i$  consiste en pedir que  $E_0$  sea estacionario frente a cambios en los orbitales  $\phi_i$ , donde la variación está constreñida por el requisito de que el conjunto de orbitales <sup>ocupados</sup> permanezca ortonormal durante la variación, lo cual se logra introduciendo los multiplicadores de Lagrange  $\{\epsilon_{ij}\}$ , esto es, si definimos #

$$I = E_0 - \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} \langle \xi_i | \xi_j \rangle$$

entonces

$$\begin{aligned} \delta I &= \sum_{i=1}^3 \langle \delta \xi_i | H^i | \xi_i \rangle + \langle \xi_i | H^i | \delta \xi_i \rangle \\ &\quad - \sum_{i,j=1}^3 \epsilon_{ij} [\langle \delta \xi_i | \xi_j \rangle + \langle \xi_i | \delta \xi_j \rangle] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (B4a)$$

donde

$$H^i = 2(h_i + k_i), \quad i=1,2$$

$$H^3 = h + c_1^2 (2J_1 - K_1) + c_2^2 (2J_2 - K_2) \quad (B4b)$$

Ahora se quiere colocar en un término separado la parte que involucra a variaciones del orbital  $\phi_k$ . Para que se cumplan las condiciones de ortogonalidad

$$\langle \xi_k | \xi_j \rangle = \delta_{kj}, \quad j=1,2,3 \quad (B5)$$

#  $E_0 = E_0 - e^2/|\bar{R}_A - \bar{R}_B|$

se debe tener a primer orden

$$\langle \delta \xi_k | \xi_j \rangle + \langle \xi_k | \delta \xi_j \rangle = 0 \quad (B5)$$

$\delta \xi_k$  se puede escribir en términos de sus componentes

$$\delta \xi_k = \sum_j \langle \xi_j | \delta \xi_k \rangle \xi_j$$

Si  $\langle \xi_j | \xi_k \rangle$  es diferente de cero, la ecuación (B5) implica que la componente a lo largo de  $\xi_k$  de  $\delta \xi_j$  es igual a

$$\langle \xi_k | \delta \xi_j \rangle \xi_k = - \langle \delta \xi_k | \xi_j \rangle \xi_k$$

Por lo tanto, permitiendo un cambio general en  $\xi_k$ , y para los otros orbitales, sólo los cambios necesarios dictados por las restricciones (B5), la ecuación (B4) se transforma en

$$\langle \delta \xi_k | H^k | \xi_k \rangle + \langle \xi_k | H^k | \delta \xi_k \rangle - \sum_j [\langle \xi_j | \delta \xi_k \rangle \langle \xi_k | H^j | \xi_j \rangle + \langle \delta \xi_k | \xi_j \rangle \langle \xi_j | H^j | \xi_k \rangle] = 0 \quad (B7)$$

Como esta expresión sólo contiene cambios en  $\xi_k$  y debe ser válida

para toda  $\delta \xi_k$ , se puede obtener

$$\hat{H}_k \xi_k \equiv H^k \xi_k - \sum_{j \neq k} \xi_j \langle \xi_j | H^j | \xi_k \rangle = \eta_k \xi_k \quad ; \quad k = 1, 2, 3 \quad (B8)$$

donde se hizo uso de la propiedad de hermiticidad de los operadores  $H^j$ , y  $\eta_k = \langle \xi_k | H^k | \xi_k \rangle$ . La ecuación (B8) es la condición variacional para que los orbitales sean óptimos. Los operadores  $\hat{H}_k$  son el equivalente a  $\hat{H}^{HF}$ ; ya que contienen al operador de un electrón más un término debido a las interacciones de los electrones. Por lo tanto, se puede interpretar a  $\hat{H}_k$  como el Hamiltoniano de un electrón en el campo nuclear y en el campo promedio de los otros electrones. Esto es,  $\xi_k$  es susceptible de una interpretación de partícula independiente.

La ecuación (B8) es de pseudoeigenvalores en el sentido de que el operador  $\hat{H}_k$  está definido en términos de las soluciones. Estas ecuaciones de campo autoconsistente (SCF) se resuelven usualmente

proponiendo un conjunto de funciones prueba  $\{\xi_k^0\}$  con las cuales se construyen las  $\hat{H}_k$  y entonces se resuelve (E8). Las soluciones que resultan, se usan como un nuevo conjunto de funciones prueba en la siguiente iteración. Este procedimiento se repite hasta que las funciones  $\{\xi_k^m\}$  convergen. Sin embargo, con el procedimiento sugerido en la ref. (5.16) se logra un cálculo más rápido, ya que este procedimiento es lo suficientemente eficiente como para que cada capa adicional tome sólo un 25% de incremento de tiempo en la formación del Hamiltoniano (5.16), comparado con el correspondiente cálculo de capa cerrada. Por lo que el método GVB usa este procedimiento, en el cual cada iteración consiste de tres pasos distintos:

1).- Las matrices Hamiltonianas  $\hat{H}^k$  se construyen usando las funciones de prueba  $\{\xi_k^m\}$  y los coeficientes  $C_i$  de prueba, y un nuevo conjunto de coeficientes  $C_i$  se obtiene resolviendo las ecuaciones matriciales de  $2 \times 2$  para cada par.

2) Se diagonaliza cada matriz  $H_k = \langle \xi_k | \hat{H}_k | \xi_k \rangle$  siguiendo el procedimiento OCBSE (orthogonality constrained basis set expansion), ref.(5.16),:

a.- Se escoge un conjunto base  $\{\chi_\mu\}$ ,  $\mu = 1, 2, \dots, M$ , donde los primeros orbitales son justamente los orbitales ocupados inicialmente, o los de la iteración anterior. Se construyen las matrices  $\langle \mu | H_1 | \nu \rangle$ , en términos de este conjunto de funciones.

b.- Se construye la matriz de transformación,  $W_1$ , de la base de funciones a una nueva base, de tal manera que las primeras columnas corresponden a los orbitales ocupados de  $\hat{H}_2$  y  $\hat{H}_3$  de la anterior iteración, los siguientes  $M-2$  son los orbitales virtuales de  $\hat{H}_2$  y  $\hat{H}_3$  y la última columna, el orbital ocupado de  $\hat{H}_4$ .

c.- Se obtiene la matriz Hamiltoniana transformada  $\tilde{H}_1 = \tilde{W}_1 \hat{H}_1 W_1$  y

se diagonaliza el subbloque inferior de rango  $M-2$ , seleccionando la solución deseada.

d.- Se construye  $\tilde{W}_B$ , cuyas primeras columnas son las orbitales ocupadas de  $\hat{H}_1$  y de  $\hat{H}_3$  que se obtuvieron en el inciso anterior y en la iteración previa, respectivamente. Las siguientes columnas son las soluciones virtuales que resultaron en c. y la última columna es el orbital ocupado de  $H_2$  de la última iteración.

e.- Se construye  $\tilde{H}_2 = \tilde{W}_B \hat{H}_2 \tilde{W}_B$ . Se diagonaliza el subbloque inferior de  $M-2$  por  $M-2$  y se selecciona la solución deseada.

f.- Se sigue el mismo procedimiento para  $\hat{H}_3$ . En suma, podemos decir que en el procedimiento de ortogonalización OCBSE, las eigensoluciones de  $H_k$  se obtienen en el espacio ortogonal a los vectores  $k'$ , donde  $k' \neq k$ , asegurando de esta manera la ortogonalidad de un orbital con respecto a los demás, y evitando el uso de operadores de acoplamiento en las ecuaciones de SCF. Algunas ventajas de OCBSE sobre la técnica desarrollada por Roothaan <sup>(5.15)</sup> están, por ejemplo, en el hecho de que la estructura de los Hamiltonianos es similar a la de aquellos de configuraciones de capa cerrada y no es necesario formar elementos de matriz sobre operadores de acoplamiento. Consecuentemente, las modificaciones de programación necesarias para cambiar de un cálculo de Hartree-Fock de capa cerrada a uno de capa abierta son mínimas. Además por el teorema de Koopman, las energías orbitales  $\epsilon_k$  son aproximadamente potenciales de ionización del sistema.

3) Dado que el paso 2) no permite la mezcla del orbital ocupado  $k$  con los otros orbitales ocupados, la mezcla óptima se obtiene usando el conjunto de viejos orbitales  $\{\tilde{\epsilon}_\mu\}$  como una base para la expansión de los nuevos (y desconocidos) orbitales  $\{\tilde{\epsilon}_\mu\}$

$$\bar{\xi}_\mu = \xi_\mu + \sum_{\nu=1}^p \xi_\nu \Delta_{\nu i} - \sum_{\nu=1}^p \xi_\nu \bar{\Delta}_{i\nu} \quad ; \mu=1,2,\dots,p \quad (B9)$$

donde los  $\Delta_{\nu i}$  se conocen como coeficientes de corrección. Estos orbitales satisfacen (a primer orden en  $\Delta_{\nu i}$ ) las ecuaciones

$$\langle \mu | H_k - H_M Q_{\mu k} | k \rangle = 0 \quad ; \quad k=1,2,3 \quad ; \quad \mu=1,2,\dots,p \quad (B10)$$

$$\langle \nu | k \rangle = \delta_{\mu k} \quad ; \quad k=1,2,3 \quad ; \quad \nu > k$$

donde  $Q_{\mu k} \equiv 0$  si  $\mu > 3$  y  $Q_{\mu k} \equiv 1$  si  $\mu \leq 3$ . Las relaciones (B10) producen el conjunto de ecuaciones

$$\sum_{\nu=1}^p \sum_{j=1}^3 B_{\mu k, \nu j} \Delta_{\nu j} = -X_{\mu k} \quad , \quad (B11)$$

donde si definimos  $f_i$ ,  $a_{ij}$  y  $b_{ij}$  como

$$f_i h + \sum_j (a_{ij} J_j + b_{ij} K_j) \equiv H_i \quad ,$$

entonces

$$B_{\mu k, \nu j} = (a_{jk} - a_{jm} - a_{\nu k} + a_{\nu m}) (\langle \mu j | g | k \nu \rangle + \langle \mu \nu | g | k j \rangle) \\ + (b_{jk} - b_{jm} - b_{\nu k} + b_{\nu m}) (\langle \mu j | g | \nu k \rangle + \langle \mu \nu | g | j k \rangle) \\ + \delta_{jk} \langle \mu | H_k - H_M Q_{\mu k} | \nu \rangle - \delta_{\nu j} \langle j | H_k - H_M Q_{\mu k} | k \rangle \\ + \delta_{\mu j} \langle \nu | H_k - H_M Q_{\mu k} | k \rangle - \delta_{\nu k} \langle \mu | H_k - H_M | j \rangle \quad ,$$

$$X_{\mu k} = - \langle \mu | H_k - H_M Q_{\mu k} | k \rangle \quad ,$$

$$\langle \mu j | g | k \nu \rangle = \int d^3 x_1 \xi_\mu(1) \Gamma_k(1) \int d^3 x_2 \frac{1}{r_{12}} \xi_j(2) \xi_\nu(2) \quad .$$

Finalmente se resuelven estas ecuaciones para los coeficientes de corrección  $\Delta_{\nu i}$ ,  $\nu > i$ ;  $i = 1, 2, 3$ .

Todo este procedimiento se repite hasta que las soluciones convergen. Aunque en el paso 2) el orbital  $k$  se restringe a pertenecer a un espacio ortogonal a los otros orbitales ocupados, este espacio cambia de iteración a iteración ya que el orbital ocupado se mezcla con los virtuales en el paso 2) y con los otros ocupados en el paso 3), asegurando de esta manera una buena optimización.

(10)

BIBLIOGRAFIA.

- 1.1) E.W. McDaniel, Collision phenomena in ionized gases, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- 1.2) V.I. Khvostenko y V.M. Dukel'skii.- Soviet Phys. JETP 6 (1958) 657-660: 7 (1958) 709-710.
- 1.3) E.B. Carter y R.H. Davis, Rev. Sci. Instrum. 34, (1963)93
- 1.4) I.G. Main, J.L. Durell y R.A. Soreen, J. Phys. B 1 (1968)75
- 1.5) R.E. Hurley, Nucl. Instrum. Methods 118(1974)307
- 1.6) W. Aberth, R. Schnitzer y M. Anbar, Phys. Rev. Lett. 34(1975) 1600
- 1.7) R. Schnitzer, R. W. Odom y M. Anbar, J. Chem. Phys. 68(1978) 1489
- 1.8) R. Schnitzer y M. Anbar, J. Chem. Phys. 65(1976)1117
- 1.9) G.J. Schulz y R.K. Asundi, Phys. Rev. 158 (1967) 25.
- 1.10) G.J. Schulz, Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 423
- 1.11) D. Rapp, T.E. <sup>Sharp</sup> y D.D. Briaglia, Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 533
- 1.12) M. Tronc, F. Fiquet-Payard, C. <sup>S</sup>hermann y R.I. Hall, J. Phys. B. Atom. Molec. Phys. 10 (1977) 305
- 1.13) D. Spence y G.J. Schulz, J. Chem. Phys. 54 (1971) 5424
- 1.14) M. Allan y F. Wong, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1791
- 1.15) H. Ehrhardt, L. Langhans, F. Linder y H.S. Taylor, Phys. Rev. 173 (1968) 222
- 1.16) G.J. Schulz, Phys. Rev. 135 (1964) A988
- 1.17) H. Ramien, Z. Phys. 70 (1931) 353
- 1.18) F. Linder y H. Schmidt, Z. Naturforsch. 26a (1971) 1603
- 1.19) H. Ehrhardt y F. Linder, Phys. Rev. Lett. 21, (1968) 419
- 1.20) D.E. Golden, H.W. Bandel y J.A. Salerno, Phys. Rev. 146 (1966) 40. Véase también D.E. Golden y H. Nakano, Phys. Rev.

- 1.21) A.L. Schmeltekopf, F.C. Fehsenfeld y E.E. Ferguson, Ap. J. (Letters) 148 (1967) L155
- 1.22) D.G. Hummer, R.F. Stebbings, W.L. Fite y L.M. Branscombe, Phys. Rev. 119 (1960) 668
- 1.23) W.L. Fite, R.F. Stebbings, D.G. Hummer y R.T. Brackmann, Phys. Rev. 119 (1960) 663
- 1.24) V.A. Esaulov, J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys. 13 (1980) 4039.  
Véase también W.C. Keever, G.J. Lockwood, H.F. Helbig y E. Everhart, Phys. Rev. 166 (1968) 68
- 1.25) C. Cisneros, I. Alvarez, C.F. Barnett, J.A. Ray y A. Russek.- Phys. Rev. 14 (1976) 88
- 1.26) W. C. Keever, G. J. Lockwood, H. F. Helbig y E. Everhart, Phys. Rev. 166(1968)68
- 1.27) C. F. Barnett, ORNL/TE-8693, marzo de 1983

- 2.1) H. Massey, Negative ions, Cambridge University Press, New York tercera edición 1976
- 2.2) I. Fischer-Hjalmars, Ark. Fys. 16 (1959) 33. Este artículo contiene una revisión de trabajos anteriores.
- 2.3) H.S. Taylor y F.E. Harris, J. Chem. Phys. 39 (1963) 1012.
- 2.4a) H.S. Taylor y J.K. Williams, J. Chem. Phys. 42 (1965) 4063
- 2.4b) H.S. Taylor, Nazaroff, G.V. y A. Golebiewski, J. Chem. Phys. 45 (1966) 2872.
- 2.4c) A.U. Hazi y H.S. Taylor, Phys. Rev. A. 1 (1970) 1100.
- 2.5) I. Eliezer, H.S. Taylor y J.K. Williams Jr., J. Chem. Phys. 47 (1967) 2165
- 2.6a) P.L. Kapur y R. Fieserls, Proc. Roy. Soc. A 166 (1938) 277
- 2.6b) A.J.F. Siegert, Phys. Rev. 56 (1939) 750
- 2.7a) A. Herzenberg y F. Mandl, Proc. Roy. Soc. A 274 (1963) 253
- 2.7b) A Herzenberg y F. Mandl, Phys. Lett. 6 (1963) 268
- 2.7c) A. Herzenberg, K.L. Kwok y F. Mandl, Proc. Phys. Soc. 84 (1964) 477
- 2.8) J.N. Bardsley, A. Herzenberg y F. Mandl, Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 305
- 2.9) J.N. Bardsley, A Herzenberg y F. Mandl, Proc. Phys. Soc. 89 (1966) 321

- 2.10) R.A. Abram y A. Herzenberg, Chem. Phys. Lett. 3 (1969) 187
- 2.11) J.N. Bardsley y J.S. Cohen, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 11 (1978) 3645
- 2.12) J.M. Wadhera y J.N. Bardsley, Phys. Rev. Lett. 41 (1978) 1795
- 2.13) J.N. Bardsley y J.M. Wadhera, Phys. Rev. A 20 (1979) 1398
- 2.14) J.C.Y. Chen, Phys. Rev. 152 (1966) 1454
- 2.15) J.C.Y. Chen y J.L. Peacher, Phys. Rev. 163 (1967) 103
- 2.16) J.C.Y. Chen y J.L. Peacher, Phys. Rev. 167 (1968) 30
- 2.17) T.F. O'Malley y H.S. Taylor, Phys. Rev. 176 (1968) 207
- Véase también: J.N. Bardsley y F.H. Read, Chem. Phys. Lett. 2 (1968) 333
- 2.18) Yu. N. Demkov y V.N. Ostrovskii, Soviet Phys. 32 (1971) 959
- 2.19) G.F. Drukarev y S.A. Pozdneer, Soviet Phys. JETP 47 (1978) 1045
- 2.20) V.N. Ostrovskii, Vest. Leningr. Gos. Univ. 10 (1971) 16
- 2.21) C. . . McCurdy y R.C. Rowrey, Phys. Rev. A 25 (1982) 2529
- 2.22) A.G. Engelhardt y A.V. Phelps, Phys. Rev. 131 (1963) 2115
- 2.23) T.R. Carson, Proc. Phys. Soc. A 67 (1954) 909
- 2.24) M.R.C. McDowell y G. Peach, Proc. Phys. Roy. (London) 74 (1959) 463
- 3.1) Yu. N. Demkov, Soviet Phys. JETP 19 (1964) 762 (Zh. Eksper. Teor. Fiz. 46 (1964) 1126).
- 3.2) B.M. Smirnov y O. V. Firsov, Sov. Phys. JETP 20 (1965) 156 (Zh. Eksper. Teor. Fiz. 47 (1964) 232).
- 3.3) J.N. Bardsley, Proc. Phys. Soc. 91 (1967) 300.
- 3.4) A. Herzenberg, Phys. Rev. 160 (1967) 20.
- 3.5) J.C.Y. Chen, Phys. Rev. 156 (1967) 12.

- 3.6) A. Dalgarno y J.C. Browne, Ap. J. 149 (1967) 231
- 3.7) Yu. N. Demkov, G.F. Drukarev y V.V. Kuchinskiĭ, (Zh. Eksp. Teor. Fiz. 58 (1970) 944) Soviet Phys. JETP 31 (1970) 509-512.
- 3.8) R.J. Bieniek, y A. Dalgarno, Ap. J. 228 (1979) 635.
- 3.9) A. Amaya y A. Russek, Notas de física. Proceedings of the U.S. Mexico joint seminar on the atomic physics of negative ions. 5 (1982) 282.
- 3.10) A. Amaya-Tapia y A. Russek, enviado para su publicación al Phys. Rev.
- 3.11) A. Dalgarno y M. R. C. McDowell, Proc. Phys. Soc. A69(1956)615
- 4 ) H. Feshbach, Ann. Phys. (N.Y.) 5 (1958) 357; 19 (1962) 287.  
Véase también la generalización a física molecular dada por  
L. Lipsky y A. Russek, Phys. Rev 142 (1966) 59; J.C.Y. Chen, J. Chem. Phys. 40 (1964) 3507; D.D. Buckley, y C. Bottcher, J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 10 (1977) L635. J.C.Y. Chen, Phys. Rev. 152 (1966) 1454.
- 5.1 ) A.P. Arya, Fundamentals of nuclear physics; Allyn y Bacon, Inc., 1966 p. 413, ec. (11.1006).
- 5.2 ) W.J. Hunt, P.J. Hay y W.A. Goddard III, J. Chem. Phys. 57 (1972) 736.
- 5.3) P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97 (1955) 1474.
- 5.4 ) S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A 200 (1950) 542.
- 5.5 ) P. Sieghban y B. Liu, J. Chem. Phys. 68 (1978) 2457.
- 5.6 ) B. Liu, J. Chem. Phys. 58 (1973) 1925.
- 5.7 ) C.I. Pekeris, Phys. Rev. 126 (1962) 1470.
- 5.8 ) W. Kolos y L. Wolniewicz, J. Chem. Phys 43 (1965) 2429
- 5.9 ) W. Kolos y C.C.J. Roothaan, Rev. Mol. Phys. 32 (1960) 219
- 5.10) M. Born y R. Oppenheimer, Ann. de Phys 84 (1927) 457

M. Born y K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices  
Oxford Univ. Press, New York (1954).

- 5.11) W. A. Goddard III, Phys. Rev. 157(1967)73
- 5.12) A. C. Hurley, J. Lennard-Jones y J. A. Pople  
Proc. Roy. Soc. (London) A220(1953)446
- 5.13) P. O. Löwdin, Advances in Physics 5(1956)150
- 5.14) W. J. Hunt, W. A. Goddard III y T. H. Dunning Jr.,  
Chem. Phys. Lett. 6(1970)147
- 5.15) C. C. J. Roothan, Revs. Mod. Phys. 23(1951)69; *ibid.* 32(1960)  
179
- 5.16) W. J. Hunt, T. H. Dunning Jr. y W. A. Goddard III  
Chem. Phys. Lett. 3(1969)606