



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

DOCTORADO EN CIENCIAS (FÍSICA)

INSTITUTO DE FÍSICA

MOLÉCULAS EXÓTICAS DE RYDBERG DE RANGO ULTRA-LARGO

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

HOMAR RIVERA RODRÍGUEZ

TUTOR PRINCIPAL

DRA. ROCÍO JÁUREGUI RENAUD

INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTOR

DR. JOSÉ FRANCISCO RÉCAMIER ANGELINI

INSTITUTO DE CIENCIAS FÍSICAS

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTOR

DR. OCTAVIO HÉCTOR CASTAÑOS GARZA

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO DE 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A la Dra. Rocío Jáuregui por su apoyo en la dirección de esta tesis. Gracias por todo el tiempo y guía brindados desde la maestría y hasta el doctorado.

A Lupita, por el apoyo incondicional que me ha brindado siempre, por su compañía, por sus consejos. También por aguantarme.

A mis padres por todo el apoyo brindado a lo largo de los años y ser un buen ejemplo para mí.

A los miembros del jurado por invertir tiempo en la revisión de este trabajo y por las observaciones que ayudaron a mejorar la tesis.

A CONACYT por el apoyo económico brindado a través de la beca de doctorado.

A DGAPA-UNAM por el apoyo brindado a través de la beca para Obtención de grado DGAPA-PAPIIT IN-103020.

Índice general

Introducción	III
1. Átomos de Rydberg	1
1.1. Propiedades de átomos de Rydberg	1
1.2. Pseudopotencial de Fermi	9
1.3. Átomos alcalinos específicos	11
2. Moléculas de Rydberg de rango ultra-largo	16
2.1. Mecanismo de ligadura novedoso	16
2.2. Teoría de perturbaciones	18
2.3. Curvas de energía potencial	23
3. Efectos de espín en moléculas de Rydberg	30
3.1. Construcción del hamiltoniano	30
3.2. Diagonalización numérica	38
3.3. Modelo perturbativo	44
4. Dinámica nuclear en moléculas de Rydberg	64
4.1. Método fase-amplitud modificado de Milne	65
4.2. Niveles vibracionales	69
4.3. Efectos no adiabáticos	71
5. Interacciones electrostáticas en moléculas de Rydberg	78
5.1. Momentos multipolares esféricos	79
5.2. Orbitales LRRM	86
5.3. Momentos multipolares esferoidales prolatos	91
5.4. Potencial electrostático de LRRM	94
5.5. Interacciones intermoleculares	99

5.6. Discusión	107
6. Interacción de moléculas de Rydberg con radiación electromagnética	110
6.1. Fotoasociación	111
6.2. Fotodisociación	115
6.3. Reglas de selección para moléculas de alto momento angular	121
7. Conclusiones y perspectivas	130
Apéndices	132
A. Diagonalización numérica	132
B. Cálculo de momentos multipolares	140
C. Coordenadas y armónicos esféricos prolato	143
Bibliografía	148

Resumen

Esta tesis examina moléculas de Rydberg de rango ultra-largo. Particularmente aquellas moléculas formadas por un átomo alcalino de Rydberg y un átomo de la misma especie en estado base. Estas moléculas pueden ser polares debido a su inusual función de onda electrónica y tener distancias de ligado de miles de radios de Bohr. El objetivo de la tesis es expandir la teoría existente de dichas moléculas al presentar un modelo basado en teoría de perturbaciones que permite encontrar la estructura de las curvas de energía potencial y los estados moleculares aún cuando se incluyen efectos de espín. Además de estudiar las interacciones intermoleculares a través de desarrollos multipolares en sistemas coordinados alternativos. Adicionalmente se presentan los elementos básicos necesarios para el análisis de esta clase de moléculas con radiación electromagnética así como un conjunto de reglas de selección bajo transiciones eléctricas dipolares.

Abstract

This dissertation examines ultra-long range Rydberg molecules. Particularly those molecules formed by a Rydberg alkaline atom and a ground state atom of the same species. These molecules can be polar due to their unusual electronic wave function and have bonding lengths of thousands of Bohr radii. The objective of the dissertation is to expand the existing theory of these molecules by presenting a model based on perturbation theory that allows to find the structure of potential energy curves and molecular states even when spin effects are included. We also analyze intermolecular interactions using multipolar expansions in alternative coordinate systems. Additionally, the basic elements necessary for the study of this class of molecules with electromagnetic radiation are presented, as well as a set of selection rules under dipole electrical transitions.

Introducción

Los átomos de Rydberg han sido y aún son objeto de estudio de gran interés para diferentes áreas de la física. Poseen propiedades *exageradas* incluyendo enorme tamaño, tiempos de vida largos e interacciones de muy largo alcance por mencionar algunas. Al mismo tiempo tienen un espectro de energía simple y regular en átomos alcalinos que ha sido descrito con gran detalle teóricamente [1]. Los átomos de Rydberg proporcionan un sistema ideal para metrología cuántica de alta precisión [2] y como punto de referencia en experimentos cuya finalidad es la medición de alta precisión de constantes fundamentales [3]. También revelan información acerca de la interacción de campos externos con sistemas cuánticos [4], ayudan a entender la transición entre sistemas cuánticos a sistemas clásicos, interacciones de muchos cuerpos [5] y propiedades universales de diferentes especies atómicas.

En el campo de la física atómica siempre ha existido un interés en el estudio de las interacciones entre átomos de Rydberg y otros átomos, así como en los estados moleculares de Rydberg. Las colisiones que involucran átomos de Rydberg proporcionan información acerca del estado y las propiedades del medio en el que se encuentran inmersos. El interés en esta clase de sistemas aumentó en el año 2000 cuando se realizó la predicción teórica de la existencia de cierta clase de moléculas diatómicas de rango ultra-largo formadas por la interacción de un átomo de Rydberg con un átomo neutro en su estado base [6]. Entre las propiedades predichas para esta clase de moléculas se encuentra el hecho notable de que, incluso en el caso homonuclear, tendrían un momento dipolar eléctrico no nulo y muy grande. Después de casi una década se observó por primera vez en el laboratorio este tipo de molécula [7] y se pudo comprobar que efectivamente tenían las propiedades predichas. El estudio de estos sistemas siguió desarrollándose y se han descrito otras clases de moléculas con propiedades similares [8–10]. Paralelamente se han realizado observaciones experimentales de dichas moléculas en átomos alcalinos, principalmente Rb y Cs [11, 12].

En algunos trabajos [12–14] se ha afirmado que es posible modificar las propiedades de esta

clase de moléculas con un alto grado de control en una situación experimental. Entre las propiedades que se pueden manipular se encuentran la longitud internuclear de amarre, el estado vibracional de la molécula, el momento angular y su orientación. Las características mencionadas anteriormente conllevan a que estas moléculas sean de interés en el área de computación cuántica [15] además que las hace viables para estudiar fenómenos y correlaciones cuánticas novedosas.

En general, las moléculas de Rydberg pueden ser del tipo que hemos mencionado formadas por una combinación de un átomo de Rydberg y átomos en estado base o bien una combinación de dos estados excitados de Rydberg. El objeto de estudio de esta tesis son las moléculas átomo de Rydberg-átomo en estado base. A lo largo de la tesis se realiza una descripción detallada de las propiedades fundamentales de los diferentes estados moleculares de Rydberg así como de algunos observables físicos de relevancia.

Estructura de la tesis

El capítulo 1 introduce la teoría básica de los átomos de Rydberg. Se definen conceptos básicos como el defecto cuántico y a partir de este se encuentran expresiones para cantidades como la energía y función de onda de los átomos de Rydberg. En este capítulo también se introduce el pseudopotencial de Fermi, un concepto fundamental para el modelo teórico de las moléculas de Rydberg. Finalmente se proporcionan y discuten algunos parámetros y características específicos de los átomos alcalinos que utilizamos en los resultados presentados a lo largo del trabajo.

El capítulo 2 está dedicado a la descripción de las moléculas homonucleares diatómicas de Rydberg. Se muestra el desarrollo teórico estándar usado para estudiar este sistema. Comenzamos con la descripción más sencilla ignorando efectos relativistas y de espín. En este nivel de complejidad se describen las curvas de energía potencial así como los estados moleculares. Esto permite entender algunas propiedades fundamentales de este tipo de moléculas.

Posteriormente dentro del capítulo 3 se realiza una descripción que incluye todos los grados de libertad de espín de los átomos que conforman la molécula. Se analizan y discuten brevemente las diferencias entre las predicciones de cada una de las descripciones. Se presenta un modelo que extiende la descripción perturbativa y reproduce los aspectos fundamentales observados en los resultados provenientes de la diagonalización numérica.

En el capítulo 4 se aborda la descripción de la dinámica nuclear de la molécula, esto es realizamos una descripción de los niveles vibracionales y rotacionales. Además se realiza una revisión de algunos efectos de la dinámica no adiabática que puede ocurrir en la vecindad de los cruces evitados.

El capítulo 5 se ocupa de la descripción de las interacciones electrostáticas que se espera ocurran entre moléculas de Rydberg. Se obtienen una caracterización electrostática de las moléculas a través de sus momentos multipolares esféricos. Presentamos un análisis que pone en evidencia algunas deficiencias de la descripción usual mediante coordenadas esféricas para esta clase de moléculas. Además introducimos una descripción alternativa y novedosa en término de coordenadas esferoidales prolatas. A través de esta descripción alternativa estudiamos tanto el potencial producido por una molécula aislada como el potencial de interacción entre una par de moléculas.

En el capítulo 6 se estudia la interacción de radiación electromagnética con moléculas de Rydberg de rango ultra-largo. Particularmente describimos los procesos de fotoasociación y fotodisociación de moléculas de Rydberg. Adicionalmente presentamos un conjunto de reglas de selección no triviales para transiciones dipolares eléctricas para una clase de moléculas de Rydberg.

Publicaciones

1. H. Rivera-Rodríguez y R. Jáuregui. On the electrostatic interactions involving long-range Rydberg molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 54(17):175101, 2021.

Átomos de Rydberg

En este capítulo se describen algunas propiedades de los átomos de Rydberg. Estar familiarizados con dichas propiedades resulta de utilidad en la discusión y entendimiento del comportamiento de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo. Primero se describen aspectos básicos tales como el concepto de defecto cuántico, el espectro de energía y funciones de onda de los átomos de Rydberg. Posteriormente se describe de manera breve una de sus propiedades más importantes: el llamado bloqueo de Rydberg. Una vez descritas las propiedades de los átomos de Rydberg el siguiente paso natural es describir a estos átomos dentro del ámbito de formación de moléculas. Para entender el mecanismo de ligado que permite la formación de las moléculas de Rydberg que estudiaremos, la siguiente sección del capítulo está dedicada al proceso de dispersión del electrón de valencia de un átomo de Rydberg por uno o varios átomos en estado base. En este contexto se introduce el pseudopotencial de Fermi. Se describe este pseudopotencial así como sus generalizaciones y cómo utilizarlo para describir el proceso de dispersión antes mencionado. Finalmente se presentan propiedades y valores de parámetros específicos asociados a los elementos alcalinos utilizados a lo largo de este trabajo.

1.1. Propiedades de átomos de Rydberg

Un átomo de Rydberg es un átomo en el cual un electrón de valencia es llevado a un estado con alto número cuántico principal n . Debido a que la ligadura entre el electrón de valencia y el carozo atómico (ión positivo conformado por el núcleo atómico junto con todos los electrones de capas interiores) es débil, los átomos de Rydberg presentan características exageradas comparadas a las de átomos con bajo n tales como gran tamaño, tiempo de vida muy largo e interacciones de largo alcance.

Para describir exactamente las propiedades de los átomos de Rydberg es necesario cono-

cer en detalle su espectro de energía y sus funciones de onda. En un átomo de Rydberg el electrón orbita a grandes distancias del carozo y por lo tanto su comportamiento y espectro son similares a los del electrón en el átomo de hidrógeno. Dada esta similitud, los números cuánticos relevantes para describir estados de Rydberg serán el número cuántico principal n , el momento angular orbital \vec{l} , el momento angular total $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ y su proyección m_j sobre un eje. En el estudio de moléculas este eje de referencia usualmente se elige sobre el eje internuclear. Para una descripción que ignore efectos de espín los números cuánticos n , l y m_l son suficientes.

Debido a que el carozo atómico tiene un tamaño finito y una distribución de carga diferente a la del protón en el átomo de hidrógeno, el electrón tiene una interacción considerable con dicho carozo que debe tomarse en cuenta en la descripción teórica. Pensando en una descripción semiclásica, la órbita asociada a estados con bajo momento angular l es más elíptica que la órbita de estados de alto momento angular. Esto conlleva a que en los estados de bajo l , el electrón pasa más tiempo cerca del carozo y como consecuencia la corrección necesaria respecto al átomo de hidrógeno será mayor. Para valores de l cada vez más grandes la corrección será cada vez menor.

La manera más común de incluir la interacción del electrón con el carozo es mediante la teoría de defecto cuántico [16]. Los defectos cuánticos son parámetros que encapsulan las diferencias entre un átomo de Rydberg y un átomo de hidrógeno. A partir de ahora y a lo largo de todo el texto utilizaremos unidades atómicas a menos que se especifique lo contrario. En estas unidades, la energía de un estado de Rydberg de un átomo alcalino está dada por

$$E_{nl} = -\frac{1}{2(n - \mu_l(n))^2}, \quad (1.1)$$

donde $\mu_l(n)$ es el defecto cuántico que depende mayormente del momento angular orbital l y en menor medida del número cuántico principal n . Los defectos cuánticos pueden encontrarse ajustando a los niveles de energía medidos experimentalmente.

Para obtener la función de onda consideremos el hamiltoniano de Rydberg

$$\hat{H}_{\text{Ryd}} = -\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V(\vec{r}), \quad (1.2)$$

donde el laplaciano se refiere a las coordenadas del electrón de Rydberg \vec{r} respecto al carozo. Para átomos alcalinos, el potencial $V(\vec{r})$ difiere del potencial de Coulomb sólo en una región

central donde los electrones atómicos del carozo pueden interactuar e intercambiar energía, espín y momento angular orbital con el electrón de Rydberg. Esta idea constituye la base de la teoría de defecto cuántico. Cuando el electrón penetra la nube de los electrones interiores, queda expuesto a la carga no apantallada del núcleo y por lo tanto su energía de amarre aumenta, o equivalentemente, su energía total disminuye. Esta disminución en la energía está cuantificada por el defecto cuántico.

En el caso independiente de espín los estados de Rydberg satisfacen la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}_{\text{Ryd}}\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = E_{nl}\psi_{nlm_l}(\vec{r}). \quad (1.3)$$

De acuerdo a la teoría de defecto cuántico, existe una distancia r_0 , tal que para $r \geq r_0$, el potencial $V(\vec{r})$ es idéntico al potencial de Coulomb. Si suponemos que $V(\vec{r})$ es esféricamente simétrico también en la región interior, podemos proponer una solución separable válida en todo el espacio

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = \frac{f_{nl}(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi). \quad (1.4)$$

En la región $r < r_0$ el potencial *efectivo* que experimenta el electrón de Rydberg es menor que un potencial puramente de Coulomb. Como consecuencia, el electrón de Rydberg tiene mayor energía cinética y presenta oscilaciones radiales con menor longitud de onda respecto al electrón del átomo de hidrógeno. Entonces, en un estado de Rydberg de un átomo alcalino los nodos de la función de onda radial son llevados más cerca del origen que en hidrógeno. Pero para $r \geq r_0$ el potencial del átomo de Rydberg es igual al potencial de Coulomb y por lo tanto la función de onda sólo está desplazada en fase respecto a la de hidrógeno en esta región.

La magnitud del corrimiento de fase radial τ está dada por la diferencia en momento lineal de un electrón con energía E en un átomo alcalino y en hidrógeno. En la región interior $r < r_0$, la energía cinética es grande de forma que $1/r \gg E, \Delta V$ con ΔV la diferencia entre el potencial del átomo alcalino y el de hidrógeno. Como una primera aproximación se encuentra que [1]

$$\tau = \int_0^{r_0} \Delta V(r) \left(\frac{r}{2}\right)^{1/2} dr,$$

En esta aproximación se obtiene un corrimiento de fase independiente de la energía, lo cuál será válido siempre y cuando $1/r_0 \gg |E|$.

Denotamos $u(E, l, r)$ y $g(E, l, r)$ a las funciones regular e irregular de Coulomb respectivamente. La aparición del corrimiento τ implica que para $r \geq r_0$ debemos reemplazar la solución

dada únicamente por u del caso de hidrógeno por una combinación lineal que incluya ambas soluciones. La función de onda de estados ligados en átomos alcalinos será entonces

$$f_{nl}(r) = \mathcal{N} [u(E, l, r) \cos \tau - g(E, l, r) \sin \tau], \quad r \geq r_0. \quad (1.5)$$

La condición de frontera en el origen debe reemplazarse por el requerimiento de que para $r \geq r_0$ la función de onda tenga un corrimiento de fase τ respecto a la función de onda hidrogenoide. Incluimos la solución irregular g precisamente para satisfacer la condición del cambio de fase.

Antes de aplicar la condición de frontera al infinito es conveniente recordar que las energías negativas se pueden expresar en términos del número cuántico principal efectivo ν como $E = -1/(2\nu^2)$. Para estos valores de energía, la forma asintótica de las funciones de Coulomb puede escribirse en términos de una función exponencial creciente h_+ y una decreciente h_- tales que al tomar $r \rightarrow \infty$ entonces $h_+ \rightarrow \infty$ y $h_- \rightarrow 0$. Con estas funciones auxiliares la expresión asintótica que buscamos para las funciones de Coulomb es [1]

$$u \sim h_+(\nu, l, r) \sin(\nu\pi) - h_-(\nu, l, r)e^{i\nu\pi}, \quad (1.6)$$

$$g \sim -h_+(\nu, l, r) \cos(\nu\pi) + h_-(\nu, l, r)e^{i\pi(\nu+1/2)}.$$

Ahora estamos en condiciones de establecer la condición de frontera en infinito. Al tratarse de estados ligados debemos pedir que $f_{nl} \rightarrow 0$ al tomar $r \rightarrow \infty$. De acuerdo a la Ec. (1.6) para satisfacer esta condición el coeficiente de h_+ en f_{nl} debe anularse. Considerando la Ec. (1.5) esto lleva a

$$\cos \tau \sin(\pi\nu) + \sin \tau \cos(\pi\nu) = 0,$$

o equivalentemente $\sin(\pi\nu + \tau) = 0$. Finalmente esto impone la restricción de que $\pi\nu + \tau$ debe ser un múltiplo entero de π y por lo tanto

$$\nu = n - \tau/\pi, \quad n \in \mathbb{Z}. \quad (1.7)$$

Hemos encontrado que el número cuántico principal efectivo ν difiere de un entero por la cantidad

$$\mu_l = \tau/\pi, \quad (1.8)$$

que definimos precisamente como el defecto cuántico. Además, dado que $E = -1/(2\nu^2)$ se recupera la Ec. (1.1) para la energía de Rydberg.

Para encontrar el defecto cuántico de manera teórica es necesario conocer $V(r)$ en la región interior donde este no es el potencial de Coulomb. Para ello se suelen usar potenciales modelo $V(\vec{r})$ dependientes del momento angular que incluyan los efectos del carozo de Rydberg [17] en la Ec. (1.3). Con estos potenciales modelo también puede obtenerse numéricamente la función de onda para $r < r_0$.

Gracias a la condición dada por la Ec. (1.7) para el número cuántico principal efectivo, la combinación lineal de u y g que define la función de onda en la Ec. (1.5) resulta en una forma más manejable

$$f_{nl}(r) = u(\nu, l, r) \cos(\pi\mu_l) - g(\nu, l, r) \sin(\pi\mu_l). \quad (1.9)$$

Para valores distintos de cero del defecto cuántico el coeficiente de $g(\nu, l, r)$ no se anula y por lo mismo la función en la Ec. (1.9) es divergente en $r = 0$. Esta combinación lineal puede expresarse en términos de funciones de Whittaker [10, 18] de acuerdo a

$$f_{nl}(r) = \frac{W_{\nu, l+1/2}(\frac{2r}{\nu})}{\sqrt{\nu^2 \Gamma(\nu + l + 1) \Gamma(\nu - l)}}, \quad \nu = n - \mu_l(n). \quad (1.10)$$

La función f_{nl} dada en la Ec. (1.10) es irregular al origen y está normalizada de forma que $\int_{r_m}^{\infty} |f_{nl}(r)|^2 dr = 1$ donde r_m es un valor *pequeño* ($\lesssim 10a_0$) e ignoramos la contribución de $0 \leq r \leq r_m$. Esto es válido pues la función de onda física debe anularse en el origen por lo que su contribución en $[0, r_m]$ es efectivamente despreciable. Para la región $r \geq r_m$ las funciones de onda aproximadas de Whittaker y las obtenidas numéricamente usando potenciales modelo son idénticas. Ya que en este trabajo nos enfocamos en moléculas de rango ultra-largo ($\gtrsim 200a_0$) utilizamos las funciones analíticas.

Como se mencionó anteriormente, para valores altos de l la corrección debida al carozo es menor y por lo tanto los defectos cuánticos son prácticamente cero. Llamaremos estados de alto momento angular a aquellos para los cuales $\mu_l \approx 0$. Si definimos l_{\min} como el primer valor para el cual ocurre esto, tenemos entonces que $\mu_{l \geq l_{\min}} = 0$. Para estos estados de alto momento angular la función de onda f_{nl} es simplemente una función de onda hidrogenoide usual dada en términos de polinomios generalizados de Laguerre. De manera consistente con esta observación, en el caso de $\mu_l(n) = 0$, la Ec. (1.10) se reduce (salvo una fase dependiente de l) a estas funciones hidrogenoides. La Fig. 1.1 muestra la comparación entre una función de onda de Rydberg de un átomo alcalino y una función hidrogenoide para los mismos números cuánticos.

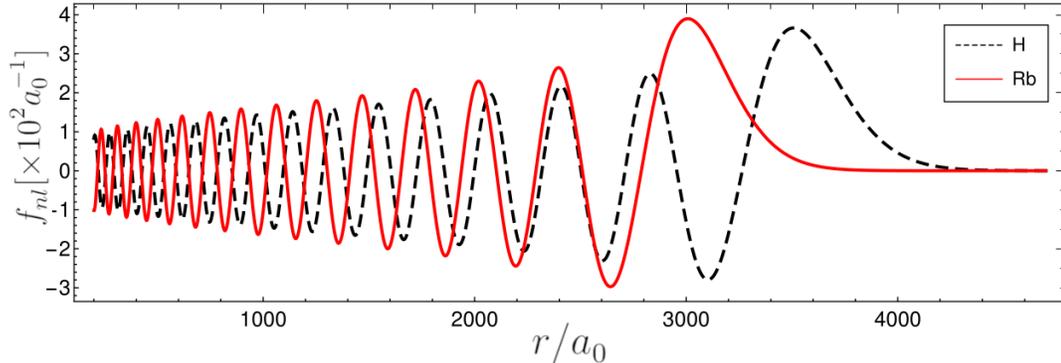


Figura 1.1: Función de onda de estado de Rydberg $43s$ en Rb y en H.

Un tratamiento más realista de los átomos de Rydberg debe incluir también efectos relativistas de estructura fina. El acoplamiento espín-órbita entre el momento angular del electrón de Rydberg y su espín tiene que tomarse en cuenta de otra manera. Por ejemplo se puede considerar un potencial modelo adicional [19] que incluya esta interacción.

La expresión para la energía puede generalizarse para incluir el desdoblamiento producido por la interacción espín-órbita. En este caso, la energía dependerá también del momento angular total j de acuerdo a

$$E_{nlj} = -\frac{1}{2(n - \mu_{lj}(n))^2}. \quad (1.11)$$

El defecto cuántico se puede expresar como una serie de potencias de $(n - \tilde{\mu}_0(l, j))$ con $\tilde{\mu}_0(l, j)$ el término de orden cero como [20, 21]:

$$\mu_{lj}(n) = \tilde{\mu}_0(l, j) + \sum_{k=1} \frac{\tilde{\mu}_{2k}(l, j)}{(n - \tilde{\mu}_0(l, j))^{2k}}. \quad (1.12)$$

De nuevo, los coeficientes de la expansión se encuentran ajustando a los espectros experimentales. En la práctica la serie se trunca en los primeros términos o hasta el valor que se tengan disponibles los coeficientes $\tilde{\mu}_{2k}$.

La generalización para la función de onda del electrón de Rydberg dependiente de espín es

$$\psi_{nljm_j}(\vec{r}) = \sum_{m_l, m_1} C_{lm_l, 1/2m_1}^{jm_j} \frac{f_{nlj}(r)}{r} Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_1}^{1/2}, \quad (1.13)$$

Propiedad	n^x	Estado base Rb(5s)	Estado de Rydberg Rb(43s)
Energía de amarre	n^{-2}	4.18 eV	8.56 meV
Separación entre niveles	n^{-3}	2.5 eV (5s – 6s)	413.76 μ eV (43s – 44s)
Radio de la órbita	n^2	5.632 a_0	2384.2 a_0
Polarizabilidad	n^7	-79.4 MHz	-17.7 MHz
Vida media	n^3	26.2 ns (5p _{3/2} – 5s _{1/2})	42.3 μ s a 300 K
Momento dipolar $\langle ns er np \rangle$	n^2	1.8 ea_0	1070 ea_0

Tabla 1.1: Leyes de escalamiento para átomos de Rydberg. Se muestran los valores explícitos para el estado de Rydberg 43s en rubidio. Valores tomados de [22].

donde $C_{lm_l, s_1 m_1}^{j m_j}$ es el coeficiente Clebsch–Gordan que acopla los momentos angulares l y s_1 para formar j , $\chi_{m_1}^{1/2}$ es un estado de espín electrónico y la función $f_{nlj}(r)$ se obtiene de $f_{nl}(r)$ incluyendo la dependencia de j en ν , esto es

$$f_{nlj}(r) = \frac{W_{\nu, l+1/2} \left(\frac{2r}{\nu} \right)}{\sqrt{\nu^2 \Gamma(\nu + l + 1) \Gamma(\nu - l)}}, \quad \nu = \nu_{nlj} = n - \mu_{lj}(n). \quad (1.14)$$

Una vez conocidas las funciones de onda, es posible estimar algunas propiedades de los átomos de Rydberg. Por ejemplo los valores esperados de r^σ . Para $\sigma > 0$ los valores esperados están determinados en mayor parte por la localización de los puntos de retorno clásicos, $r = 2n^2$ [1] obtenidos de considerar la expresión clásica de la energía con un potencial de Coulomb. Una estimación simple para los valores esperados de r^σ es $\langle r^\sigma \rangle \sim n^{2\sigma}$.

Usando combinaciones de los elementos de matriz radiales y de la separación de energía entre niveles es posible deducir leyes de escalamiento como función de n para diferentes propiedades. Por ejemplo, como se mencionó en el párrafo anterior, el radio atómico escala como n^2 . Esto resulta de importancia en el comportamiento de las moléculas de rango ultra-largo. Otro ejemplo es la polarizabilidad, que es proporcional a la suma de los cuadrados de los elementos de matriz del momento dipolar eléctrico dividida por las energías de algunos niveles cercanos. Los elementos de matriz dipolares escalan, igual que el radio orbital, como n^2 . La diferencia entre niveles energéticos escala como n^{-3} , resultando en una polarizabilidad que escala como n^7 . Con razonamientos análogos se pueden obtener las leyes de escalamiento para otras propiedades de los átomos de Rydberg. La tabla 1.1 muestra algunas propiedades y su ley de escalamiento, además de su comparación con un átomo en estado base.

Entre las propiedades con valores exagerados de los átomos de Rydberg se encuentran el momento dipolar eléctrico de transición entre estados de diferente momento angular, por ejemplo $\langle ns|er|np\rangle$ y su polarizabilidad eléctrica. Una consecuencia natural de estos grandes valores es que dos átomos de Rydberg interactuaran fuertemente entre sí. Consideremos dos átomos separados por una distancia R . Suponemos que cada átomo se comporta como un sistema de dos niveles con estado base $|g\rangle$ y estado excitado $|r\rangle$ donde además $|r\rangle$ es un estado de Rydberg. El espectro del sistema de los dos átomos sin interacción corresponde a los 4 estados $|gg\rangle$, $|rg\rangle$, $|gr\rangle$ y $|rr\rangle$.

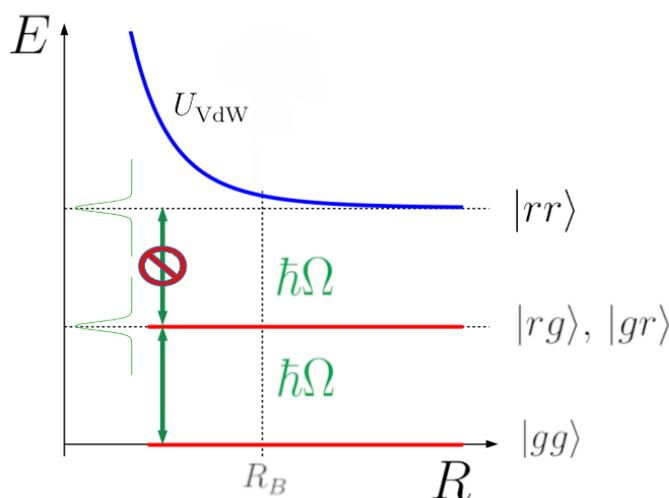


Figura 1.2: Representación esquemática del bloqueo de Rydberg.

En ausencia de campos externos la interacción entre los átomos de Rydberg es de tipo van der Waals ($1/R^6$) [23]. Como se muestra en la Fig. 1.2, el estado $|rr\rangle$ se desplaza por una cantidad U_{vdW} mientras que los otros estados permanecen esencialmente no perturbados debido a que los átomos interactúan fuertemente sólo cuando ambos se encuentran en el estado de Rydberg. Como consecuencia, para ciertas separaciones entre los átomos, un láser sintonizado en resonancia con la excitación de un átomo no será resonante con la excitación del segundo átomo siempre y cuando el ancho de la excitación del láser sea menor que U_{vdW} . Este fenómeno es conocido como bloqueo de Rydberg.

Para separaciones entre los átomos menores a una distancia característica R_B , llamada radio de bloqueo, la excitación del nivel en el que ambos átomos están en estado de Rydberg empieza a sufrir una supresión. En otras palabras, la excitación de un átomo previene la

excitación del segundo. El radio de bloqueo está definido como la separación interatómica a la cual la energía de interacción entre los átomos (van der Waals en este caso) es igual a la energía (frecuencia del láser) de la excitación.

1.2. Pseudopotencial de Fermi

Cuando un átomo en estado excitado o estado de Rydberg se coloca en la vecindad de un átomo en estado base, la interacción entre ambos proviene mayormente de la dispersión que sufre el electrón de Rydberg por el átomo en estado base. Fermi [24] fue el primero en estudiar el efecto de un gas de átomos neutros en átomos de Rydberg al tratar de explicar los resultados no comprendidos de Amaldi y Segrè [25]. Estos dos investigadores estudiaban átomos de Rydberg de sodio en un gas de helio y observaron un cambio en la forma de las líneas espectrales así como un ensanchamiento de las mismas. Los resultados eran dependientes de la densidad del gas y al realizar experimentos similares con otros tipos de gases se encontró un corrimiento al azul o al rojo dependiendo de la naturaleza del gas de fondo.

El corrimiento al rojo podía entenderse al considerar el cambio en la energía causado por la presencia de nubes electrónicas polarizables en los átomos neutros. Al incluir el potencial de polarización para todos los átomos neutros del gas se obtiene un efecto de campo medio que disminuye la energía del sistema por una cantidad $\Delta_{\text{pol}} < 0$. Esto es consistente con un corrimiento al rojo, sin embargo no se tenía una explicación para el corrimiento al azul.

Fermi se dio cuenta de que en esta situación, el proceso de dispersión también era importante y explicó el corrimiento al azul considerando las colisiones de baja energía entre el electrón de Rydberg y los átomos neutros, a los que se refiere como perturbadores. Al tratar de explicar las observaciones experimentales, Fermi introdujo dos conceptos importantes para la física de bajas energías: longitud de dispersión y pseudopotencial. En las condiciones representadas por los experimentos de Amaldi y Segrè, la mayor parte de la energía del electrón está almacenada en forma de la energía potencial de Coulomb que este siente como consecuencia de su interacción con el carozo. Por esta razón el electrón tendrá una velocidad y momento lineal muy pequeños. En esta situación de baja energía, la función de onda del electrón variará lentamente excepto cerca de los átomos perturbadores. Basado en esta idea, Fermi introdujo una segunda función de onda $\bar{\psi}$ definida como el valor medio de ψ alrededor de los perturbadores, cuya extensión espacial se asume pequeña comparada con la longitud de de Broglie del electrón de Rydberg pero lo suficientemente grande como para contener un número considerable de perturbadores. La función de onda regular al origen se puede escribir

como $u(r) = r\psi(r) = (r - a_s)\bar{\psi}$ donde a_s es la longitud de dispersión de onda s que se obtiene en el límite de energía cinética nula.

En el límite de longitud de de Broglie grande, el cambio en la energía es proporcional a la densidad:

$$\Delta_a = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e} a_s \rho, \quad (1.15)$$

donde m_e es la masa del electrón y ρ la densidad del gas. El cambio total en la energía es simplemente $\Delta_E = \Delta_a + \Delta_{\text{pol}}$. De esta relación se observa un punto crucial: cuando $a_s > 0$ puede haber un corrimiento al azul si $\Delta_a > |\Delta_{\text{pol}}|$ pero cuando $a_s < 0$ el corrimiento es siempre hacia el rojo. Tomando en cuenta que la densidad del gas $\rho(\vec{R})$ para la posición del átomo perturbador \vec{R} está dada en términos de $\Psi(\vec{R})^* \Psi(\vec{R})$, se deduce que la interacción que lleva a un corrimiento como el dado por la Ec. (1.15) es:

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e} a_s \delta^3(\vec{r} - \vec{R}), \quad (1.16)$$

donde como antes \vec{r} es la posición del electrón que se dispersa y \vec{R} la del átomo perturbador. Esta última expresión es precisamente la forma usual de escribir el pseudopotencial de Fermi.

La idea de Fermi se puede generalizar para incluir contribuciones de ondas parciales más altas, el primero en hacer esto fue Omont [26]. El pseudopotencial se extiende a todas las ondas parciales a través de un desarrollo de Fourier y en unidades atómicas se escribe como

$$V(\vec{r}, \vec{R}) = 2\pi \sum_{l=0} (2l+1) A_l \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) \left[P_l \left(\frac{1}{k^2} \overleftarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{\nabla} \right) \right],$$

donde $A_l = -\tan(\delta_l)/k^{2l+1}$ con δ_l el corrimiento de fase de la onda parcial l , y P_l es un polinomio de Legendre. La flecha sobre los operadores gradientes indica si actúan sobre un bra $\overleftarrow{\nabla}$ o en un ket $\overrightarrow{\nabla}$ en los elementos de matriz ¹.

En la práctica se toman sólo las contribuciones de onda s ($l = 0$) y onda p ($l = 1$) además de que se consideran una longitud y volumen de dispersión dependientes de la energía. Con

¹ Al utilizar este potencial de contacto a veces es necesario incluir explícitamente un operador de regularización [27]. Este proceso depende de las funciones de onda que se utilicen y como en nuestros cálculos nunca aparecen funciones de onda irregulares podemos ignorar este operador de regularización.

estas consideraciones obtenemos que el pseudopotencial de Fermi resulta en

$$V_{\text{Fermi}}(\vec{r}, \vec{R}) = 2\pi a_s[k(R)]\delta^3(\vec{r} - \vec{R}) + 6\pi a_p^3[k(R)]\delta^3(\vec{r} - \vec{R})\overleftarrow{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \overrightarrow{\nabla}_{\vec{r}}. \quad (1.17)$$

En donde hemos definido la longitud $a_s[k]$ y el volumen $a_p^3[k]$ de dispersión dependientes de la energía como

$$a_s[k(R)] = -\frac{\tan(\delta_s[k(R)])}{k(R)}, \quad a_p^3[k(R)] = -\frac{\tan(\delta_p[k(R)])}{[k(R)]^3}. \quad (1.18)$$

La dependencia en la distancia entre los núcleos R aparece a través de la relación semiclásica

$$k(R) = \sqrt{\frac{2}{R} - \frac{1}{n_H^2}}, \quad (1.19)$$

tomando n_H como el número cuántico principal de la variedad hidrogenoide más cercana energéticamente al estado de Rydberg en consideración.

Para algunos átomos alcalinos el incluir la contribución $l = 1$ es esencial debido a la presencia de resonancias que pueden llevar a divergencias en el volumen de dispersión y por lo tanto en el pseudopotencial de Fermi. En un estudio más detallado también debemos incluir el acoplamiento espín-órbita en la descripción. En el capítulo 2 se presenta un modelo para incluir esta dependencia en espín en el pseudopotencial.

Para concluir esta sección, se hace énfasis en que se ha mostrado y verificado en desarrollos más rigurosos [28] y en observaciones experimentales que, en efecto, la interacción entre el electrón dispersado y el átomo perturbador puede reducirse a una interacción de contacto proporcional a la longitud y volumen de dispersión como la dada por el pseudopotencial de Fermi.

1.3. Átomos alcalinos específicos

Las características de las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo dependen principalmente de la especie atómica que se encuentre en estado de Rydberg y de las propiedades de dispersión del átomo en estado base. Con esto en mente, a continuación presentamos un resumen de los defectos cuánticos que caracterizan a los estados de Rydberg y de los corrimientos de fase que determinan la dispersión por un átomo en estado base para Rb, Cs y K. Nos

restringimos a valores explícitos de los parámetros para estos tres átomos alcalinos debido a que a lo largo de este trabajo se presentan resultados para dichas especies atómicas.

Para caracterizar los estados de Rydberg se utilizó la Ec. (1.12) para obtener los defectos cuánticos utilizando los primeros dos términos de la serie. La tabla 1.2 muestra los valores de los coeficientes del desarrollo para Rb [29, 30], Cs [31] y K [21, 32]. Adicionalmente se muestran otros parámetros como polarizabilidades y constantes hiperfinas necesarios para los cálculos de moléculas de Rydberg incluyendo efectos de espín presentados más adelante. En todos los cálculos realizados tomamos el valor l_{\min} que define defectos cuánticos nulos igual a 3 ($l_{\min} = 3$) dado que para los átomos alcalinos aquí considerados se satisface $\mu_{l \geq 3} < 0.035$.

	Rb		Cs		K	
(l, j) \ $\tilde{\mu}_{2k}$	$\tilde{\mu}_0$	$\tilde{\mu}_2$	$\tilde{\mu}_0$	$\tilde{\mu}_2$	$\tilde{\mu}_0$	$\tilde{\mu}_2$
(0, 1/2)	3.1311804	0.1784	4.049325	0.2462	2.1801985	0.13558
(1, 1/2)	2.6548849	0.2900	3.591556	0.3714	1.713892	0.233294
(1, 3/2)	2.6416737	0.2950	3.559058	0.374	1.710848	0.235437
(2, 3/2)	1.34809171	-0.60286	2.475365	0.5554	0.276970	-1.024911
(2, 5/2)	1.34646572	-0.59600	2.466210	0.067	0.277158	-1.025635
α (u.a.)	α_p	α_{ion}	α_p	α_{ion}	α_p	α_{ion}
	319.2	9.11	402.2	15.544	307.5	5.331
A_{HF}	^{87}Rb (GHz)		^{133}Cs (GHz)		^{39}K	^{41}K (MHz)
	3.417		2.289		230.86	127.01

Tabla 1.2: Primeros coeficientes $\tilde{\mu}_{2k}$ del desarrollo en serie del defecto cuántico dado por la Ec. (1.12), polarizabilidades del carozo α_{ion} y del átomo en estado base α_p , y constantes hiperfinas A_{HF} para diferentes átomos alcalinos.

La dependencia del defecto cuántico en el número cuántico principal n es pequeña. Por lo tanto, en el caso de Cs en un intervalo de valores de $25 \lesssim n \lesssim 100$ (que contiene los valores usados en diferentes experimentos) se puede tomar como constante. Particularmente el defecto cuántico s tiene el valor $\mu_{0,1/2}(n) \approx 4.05$. Dicho defecto cuántico es prácticamente entero y esto tiene como consecuencia que los estados de Rydberg ns y los estados hidrogenoides

$(n - 4)(l \geq 3)$ sean cuasi-degenerados. Esta es una propiedad de Cs que no presentan los demás átomos alcalinos al no tener un defecto cuántico cuya parte no entera sea prácticamente nula. La degeneración incidental produce una mezcla considerable de los estados ns de Rydberg con la variedad de estados hidrogenoides $(n - 4)(l \geq 3)$ para formar moléculas de Rydberg de rango ultra-largo con momentos dipolares eléctricos del orden de kilo-Debyes que son accesibles experimentalmente [11].

De acuerdo a la idea del pseudopotencial de Fermi, la interacción entre un átomo de Rydberg y un átomo perturbador en estado base está determinada principalmente por la dispersión que sufre el electrón de Rydberg debida al perturbador. La dispersión está caracterizada por los corrimientos de fase que según la Ec. (1.18) permiten obtener las longitudes y volúmenes de dispersión. Dentro del contexto de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo, la determinación precisa de los corrimientos de fase resulta de gran importancia debido a que los cálculos de curvas de potencial moleculares son extremadamente sensibles a estos corrimientos. Por ejemplo, mínimas variaciones en un corrimiento de fase a energía cero pueden producir un cambio considerable en la profundidad de los pozos en las curvas de potencial y la localización de sus mínimos. A pesar de que actualmente se cuenta con cálculos muy precisos de los corrimientos de fase en diferentes átomos, aún llega a ser necesario ajustar estos valores para que cálculos teóricos coincidan con mediciones experimentales [33].

Existen diferentes métodos para describir la interacción entre un electrón y un átomo alcalino de muchos electrones para obtener los corrimientos de fase. Una descripción minuciosa de estos métodos va más allá del objetivo de este trabajo por lo que pueden consultarse las referencias [18, 34]. Aquí nos basta con mencionar que al resolver la interacción del electrón con el átomo perturbador se considera efectivamente un sistema de dos electrones (electrón dispersado-electrón de valencia del perturbador). Por lo tanto, las diferentes opciones de dispersión estarán caracterizadas por el espín total $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$, el momento angular orbital total respecto al perturbador \vec{L} que está formado únicamente por el momento orbital del electrón dispersado pues el perturbador se asume en un estado s , y el momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. Tomando en cuenta estas observaciones se tendrán diferentes corrimientos de fase dependiendo de la simetría de cada configuración, las cuales se etiquetan de acuerdo al valor de los momentos angulares como $^{2S+1}L_J$. Para Rb y Cs usamos los corrimientos de fase mostrados en [35] mientras que para K los obtuvimos de [36].

La Fig. 1.3 muestra los corrimientos de fase para las especies atómicas de interés. En todos los casos los corrimientos de fase del triplete de espín 3S muestran un máximo con valor positivo

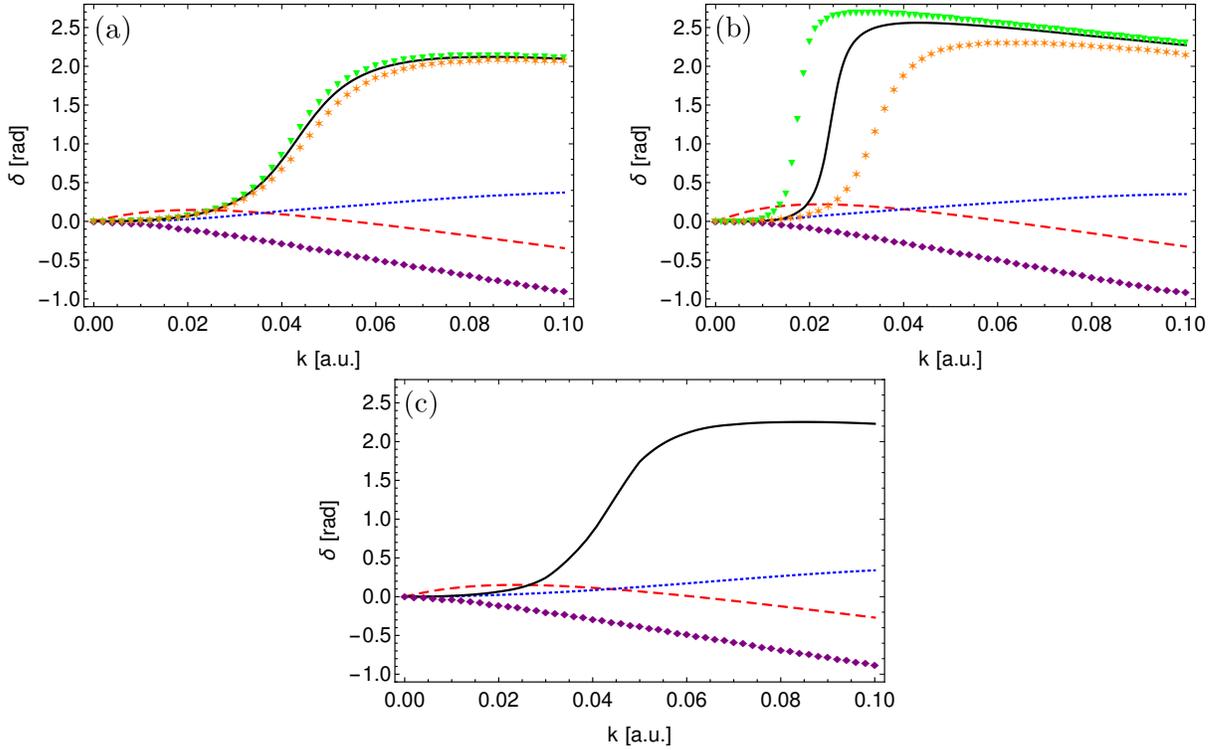


Figura 1.3: Corrimientos de fase para (a) Rb, (b) Cs y (c) K. Se muestran 1S_0 (rombos morados), 1P_1 (línea punteada azul), 3S_1 (línea discontinua roja), 3P_0 (triángulos verdes), 3P_1 (línea negra continua) y 3P_2 (estrellas). De acuerdo a lo descrito en el texto, para K sólo se muestra un corrimiento 3P .

a bajas energías. Por lo tanto, las tres especies atómicas tienen una longitud de dispersión de triplete negativa a bajas energías. Esta es una propiedad fundamental para la formación de estados moleculares ligados. Por otro lado, los corrimientos de fase 1S aumentan monótonamente de un valor negativo a su valor de cero energía produciendo así longitudes de dispersión positivas a baja energía. Las longitudes de dispersión de singlete son significativamente más pequeñas que las correspondientes de triplete y por eso a veces se ignora la contribución de singlete en los cálculos.

Para los corrimientos de fase de onda p los efectos relativistas (interacción espín-órbita) producen desdoblamientos para los diferentes valores de momentos angular total. Estos efectos son de mayor importancia en Cs pues como puede verse en la Fig. 1.3 los corrimientos 3P_J difieren considerablemente entre sí. En Rb este desdoblamiento es observable pero de menor importancia que en Cs. Finalmente en el caso de K estos efectos relativistas se ignoran por completo. Para el desdoblamiento $^3P_0 - ^3P_1$ en Cs se obtiene un estimado de 3.78 meV mientras que para K este mismo desdoblamiento se estima en 182 μeV [37]. Basados en esto

podemos decir que es razonable ignorar los efectos relativistas y tomar los corrimientos 3P_J como iguales para los posibles valores de J en potasio.

Los tres átomos alcalinos que estudiamos presentan resonancias de forma 3P . En el contexto de dispersión, una resonancia puede pensarse como un estado no estacionario de corta duración de un átomo o molécula. Existen dos tipos diferentes de resonancias [38]: aquellas que se encuentran energéticamente debajo del estado del que provienen y aquellas que se encuentran sobre el estado del que provienen. Suele llamarse a estos tipos de resonancias como de canal cerrado o de Feshbach y resonancias de canal abierto o de forma respectivamente.

Las resonancias de forma ocurren porque el potencial crea una barrera penetrable que atrapa a la partícula incidente cerca del objetivo. Esta barrera es formada por la superposición de un potencial atractivo y el potencial centrífugo repulsivo. Ya que la barrera de potencial se forma como consecuencia del momento angular del electrón dispersado se espera la existencia de resonancias de onda p , d y f pero no resonancias de onda s . Al tratarse de resonancias de canal abierto el sistema resultante es no ligado.

Moléculas de Rydberg de rango ultra-largo

En este capítulo se presentan las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo. Particularmente se describen moléculas diatómicas formadas por un átomo de Rydberg y un átomo neutro de la misma especie en su estado base. Debido a la forma que toma la función de onda electrónica suelen llamarse a algunas de estas moléculas como *trilobite* y *mariposa*. A lo largo del capítulo revisaremos las propiedades básicas de estas moléculas de Rydberg. Aquí consideramos el modelo más simple posible para la descripción, ignorando el espín electrónico y nuclear. En este nivel de complejidad se analizan propiedades tales como la función de onda electrónica y las curvas de energía potencial molecular (curvas de energía Born–Oppenheimer) tanto desde el punto de vista de un análisis basado en teoría de perturbaciones como desde un estudio numérico.

2.1. Mecanismo de ligadura novedoso

Aunque el pseudopotencial de Fermi había sido utilizado para explicar ensanchamientos de líneas de Rydberg y corrimientos de energía fue hasta el año 2000 cuando Greene y sus colaboradores [6] propusieron la idea de tratar este pseudopotencial como la base para un mecanismo de ligado molecular novedoso. Esto ocurrió a raíz de los avances de la física a bajas temperaturas, particularmente la creación de condensados de Bose-Einstein. Las condiciones en un condensado son favorables para la formación de este tipo de moléculas pues las bajas temperaturas permiten que a pesar de tener una energía de ligadura muy pequeña, las moléculas trilobite no sean destruidas. Al mismo tiempo, en el condensado se tiene una densidad suficientemente alta para tener un número considerable de átomos separados la distancia adecuada para lograr la formación de un número observable de moléculas.

Greene predijo que estas moléculas se formarían a grandes distancias internucleares y que tendrían propiedades no triviales. En el caso de las moléculas trilobite y mariposa, por ejem-

plo, la función de onda del electrón de Rydberg sufre un cambio dramático respecto a la del electrón de Rydberg aislado. Como resultado del pseudopotencial, se crea una mezcla de estados de Rydberg degenerados de alto momento angular. La función de onda resultante maximiza la densidad de probabilidad del electrón (dispersión de onda s) o su gradiente (dispersión de onda p) alrededor del perturbador. Esto genera el mecanismo de ligado molecular pues el electrón de Rydberg se encuentra extremadamente localizado cerca del perturbador. La alta localización del electrón a su vez crea una separación de carga que genera un momento dipolar eléctrico permanente muy grande incluso en moléculas homonucleares.

Como es común en la descripción de sistemas moleculares, usamos la aproximación de Born-Oppenheimer para describir moléculas de Rydberg. El sistema de estudio está formado por el átomo de Rydberg (carozo y electrón) junto con el átomo perturbador en estado base. Siguiendo la aproximación de Born-Oppenheimer, pensaremos que el movimiento del carozo de Rydberg y el perturbador es tan lento comparado con el del electrón de Rydberg que para todo efecto se pueden tratar como fijos y resolver el hamiltoniano del electrón para cada configuración internuclear. La Fig. 2.1 ilustra el sistema de coordenadas que se usará para realizar el estudio de la molécula. El origen de coordenadas se toma en el núcleo del átomo de Rydberg, \vec{r} describe la posición del electrón de Rydberg y \vec{R} la del átomo perturbador. Adicionalmente, el eje z se elige de manera que este coincida con el eje internuclear por lo que la dependencia vectorial en \vec{R} puede ser remplazada por una dependencia únicamente en la separación internuclear R .

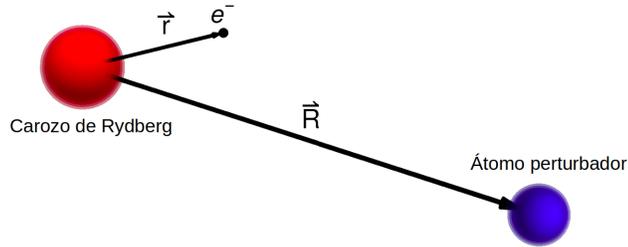


Figura 2.1: Sistema de coordenadas usadas en el texto.

El hamiltoniano que describe al electrón de Rydberg puede escribirse en términos del hamiltoniano del átomo de Rydberg sin perturbar, \hat{H}_{Ryd} , y el pseudopotencial \hat{V}_{Fermi} que actúa como el creador del enlace que liga a la molécula como

$$\begin{aligned} \hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R}) &= \hat{H}_{\text{Ryd}} + \hat{V}_{\text{Fermi}} \\ &= \hat{H}_{\text{Ryd}} + 2\pi a_s [k(R)] \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) + 6\pi a_p^3 [k(R)] \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) \vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}}. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Recordamos que la energía depende de la separación internuclear a través de $k(R) = \sqrt{\frac{2}{R} - \frac{1}{n_H^2}}$.

Se busca entonces resolver la ecuación de Schrödinger para el electrón

$$\hat{H}_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = U_e(\vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.2)$$

Los eigenvalores de energía $U_e(\vec{R})$ definen el conjunto de curvas de energía potencial (PECs por sus siglas en inglés) que determinarán el movimiento nuclear.

2.2. Teoría de perturbaciones

Debido a que la contribución del pseudopotencial de Fermi es mucho menor que las energías del átomo de Rydberg la teoría de perturbaciones surge naturalmente como una opción para encontrar las soluciones aproximadas a la Ec. (2.2). Antes de continuar, es necesario mencionar que la mayor parte del desarrollo realizado en esta sección está basado en la teoría mostrada en [39]. Empezamos buscando la descripción más sencilla, por lo que en esta sección se ignoran los efectos de espín. El estado que describe al electrón de Rydberg se podrá escribir como una combinación lineal

$$|\Psi\rangle = \sum_n \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m_l=-l}^l a_{nlm_l}(\vec{R})|nlm_l\rangle. \quad (2.3)$$

En esta suma los estados $|nlm_l\rangle$ son representados en el espacio de coordenadas por las funciones de onda dadas en las Ecs. (1.4) y (1.10). En la práctica, la serie sólo incluye valores de n cercanos al estado de Rydberg de interés. El volumen de dispersión introduce una divergencia en las curvas de potencial lo que puede producir resultados no físicos. Esto se soluciona al incluir en la base suficientes estados adicionales adyacentes a la variedad hidrogenoide de interés. El incluir más estados permite obtener resultados adecuados debido a la repulsión entre niveles de simetría opuesta [8]. La convergencia formal de las PECs obtenidas de esta manera es discutida en trabajos como [40].

Al resolver el problema a través de teoría de perturbaciones se encuentran 2 familias distintas de moléculas. Aquellas que surgen de los estados con defecto cuántico no nulo y bajo momento angular $l < l_{\min}$ y las que provienen de los estados hidrogenoides degenerados $l \geq l_{\min}$, donde l_{\min} es el mismo valor introducido en el capítulo anterior tal que $\mu_{l \geq l_{\min}} = 0$. En ambos casos, al considerar $R \rightarrow \infty$ las curvas de energía pueden ser etiquetadas con los correspondientes

valores energéticos asintóticos correspondientes al átomo de Rydberg aislado.

La diferencia entre las dos familias de estados electrónicos puede entenderse si se considera el límite de teoría de perturbaciones en el que todo efecto de acoplamiento entre estados con $n \neq n'$ es ignorado. Por lo tanto, en los siguientes párrafos consideraremos sólo un subconjunto de estados de Rydberg con n fija.

Comenzamos por escribir explícitamente el pseudopotencial de Fermi en coordenadas esféricas

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{Fermi}}(\vec{r}, \vec{R}) = & 2\pi a_s [k(R)] \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) + 6\pi a_p^3 [k(R)] \left[\frac{\partial}{\partial r} \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) \frac{\partial}{\partial r} \right. \\ & \left. + \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) \frac{\partial}{\partial \varphi} \right]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Los estados con $l < l_{\min}$ tienen un defecto cuántico no nulo y por lo mismo son no degenerados. Para dichos estados, la corrección perturbativa a la energía está dada simplemente por el valor esperado del pseudopotencial de Fermi. Esto es válido para átomos sin resonancia de forma de onda p pues esta puede acoplar diferentes estados electrónicos [10]. Por ahora supongamos que estamos en la situación en que es válido despreciar todo acople entre estados con diferentes números cuánticos n . Como elegimos el eje internuclear en la dirección z , todos los armónicos esféricos con $m_l \neq 0$ se anulan al evaluar en $\vec{R} = R \hat{z}$. Como consecuencia, para estados con $m_l = 0$ sólo los primeros dos términos del pseudopotencial de Fermi dado por la Ec. (2.4) contribuirán. El estado molecular resultante en este caso tiene simetría Σ . Para $m_l = 0$ entonces la corrección a la energía tiene una contribución de onda s y una contribución de onda p :

$$\begin{aligned} E_{l < l_{\min}}^{\Sigma}(R) = & 2\pi a_s [k(R)] \left(\frac{f_{nl}(R)}{R} \right)^2 |Y_{l0}(0, 0)|^2 \\ & + 6\pi a_p^3 [k(R)] \left[\frac{d}{dr} \left(\frac{f_{nl}(r)}{r} \right) \Big|_{r=R} \right]^2 |Y_{l0}(0, 0)|^2. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Por el contrario, los estados con derivadas angulares no nulas sobre el eje internuclear son aquellos con $m_l = \pm 1$ y corresponden a una simetría Π . La corrección a la energía para estos estados proviene de los dos últimos términos de la Ec. (2.4) y es

$$E_{l < l_{\min}}^{\Pi}(R) = 6\pi a_p^3 [k(R)] \left(\frac{f_{nl}(R)}{R^2} \right)^2 \left[\left| \frac{d}{d\theta} Y_l^m(\theta, 0) \right|_{\theta=0}^2 + \left| \frac{m Y_l^m(\theta, 0)}{\sin \theta} \right|_{\theta=0}^2 \right],$$

donde $m_l = \pm 1$. Existen dos curvas de energía degeneradas de simetría Π , una para cada valor de m_l .

Vemos que para el caso $l < l_{\min}$ se tienen dos clases de estados diferentes de acuerdo a su simetría angular. De estas dos simetrías, las PECs con simetría Π generan una ligadura mucho más débil que las de simetría Σ debido al factor R^{-2} adicional. La Fig. 2.2 muestra una PEC para una molécula de bajo l en Rb dada por la Ec. (2.5). Aunque los efectos de espín y resonancia de forma que están presentes en Rb son ignorados aquí, el modelo perturbativo es una buena primera aproximación para conocer las propiedades fundamentales de estas moléculas. Por ejemplo, como veremos más adelante, al incluir las correcciones de espín y resonancia de onda p los pozos más externos de la Fig. 2.2 permanecerían prácticamente inalterados mientras que los pozos más internos aumentarían su profundidad. Finalmente, para $R \approx 700$ la resonancia de forma ocasionaría una caída repentina en la PEC. Además de servir como base para el estudio preciso de sistemas más complejos, la descripción perturbativa describe de manera excelente sistemas más sencillos como por ejemplo moléculas de Sr. En este caso los efectos de espín son despreciables además de que este átomo alcalino no presenta resonancia de forma [41].

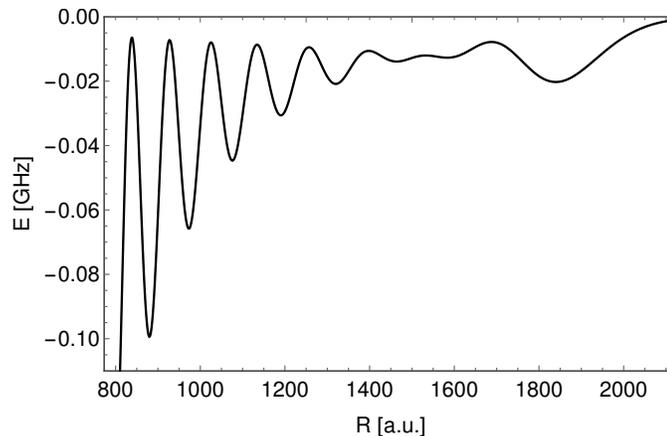


Figura 2.2: Curva de energía potencial para una molécula $34p + 5s$ con simetría ${}^3\Sigma$ en Rb. La escala es relativa a la energía del estado de Rydberg $34p$.

El comportamiento de las PECs de bajo momento angular está determinado por dos factores. Primero la longitud/volumen de dispersión que determina la intensidad general y un comportamiento repulsivo o atractivo dependiendo de si la longitud de dispersión es positiva o negativa respectivamente. El segundo factor es la función de onda radial (onda s) o su gradiente (onda p). Las oscilaciones en las PECs son un reflejo directo de las oscilaciones en

la función de onda del electrón. Las PECs tendrán pozos localizados donde la densidad de probabilidad sea máxima. Esta es una de las características que marca un contraste entre el mecanismo de ligado del pseudopotencial de Fermi y por ejemplo enlaces iónicos o covalentes. Para estas moléculas de bajo l la función de onda electrónica permanece prácticamente inalterada respecto a la del electrón en un estado de Rydberg aislado.

Las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo de bajo momento angular l han sido producidas y estudiadas experimentalmente para Rb [42, 43], K [44] y Sr [41, 45].

Nos concentramos ahora en el caso $l \geq l_{\min}$. Si se supone que la separación de energía entre los términos individuales del potencial en la Ec. (2.4) es suficientemente grande como para que tratar a cada uno por separado sea válido se obtienen 4 estados electrónicos diferentes correspondientes a cada término del pseudopotencial [39]. Estos son el estado trilobite correspondiente a la dispersión de onda s (primer término en la Ec. (2.4)) y los tres estados mariposa que llamaremos mariposa- r , mariposa- θ y mariposa- φ , cada uno de ellos asociado a la respectiva derivada direccional que aparece con el gradiente en el término de onda p en la Ec. (2.4). Como los estados con $l \geq l_{\min}$ son degenerados en el caso independiente de espín, se tiene que recurrir a teoría de perturbaciones degenerada.

Consideramos primero el caso de dispersión de onda s , esto es, el término $2\pi a_s [k(R)] \delta^3(\vec{r} - \vec{R})$. El subespacio en el que se busca diagonalizar la matriz del potencial es el conjunto de estados correspondiente a un valor fijo de n con $l \geq l_{\min}$ y $m_l = 0$ ya que son los estados en donde el elemento de matriz del pseudopotencial es distinto de cero. En este subespacio los elementos de matriz de la perturbación son $V_{s;l,l'} = \langle n l 0 | 2\pi a_s [k(R)] \delta^3(\vec{r} - \vec{R}) | n l 0 \rangle$ y tomando $l_{\min} = 3$ la matriz asociada es

$$V_{s;l,l'}(R) = 2\pi a_s [k(R)] \begin{pmatrix} \psi_{n,3,0}^*(R) \psi_{n,3,0}(R) & \psi_{n,3,0}^*(R) \psi_{n,4,0}(R) & \cdots & \psi_{n,3,0}^*(R) \psi_{n,n-1,0}(R) \\ \psi_{n,4,0}^*(R) \psi_{n,3,0}(R) & \psi_{n,4,0}^*(R) \psi_{n,4,0}(R) & \cdots & \psi_{n,4,0}^*(R) \psi_{n,n-1,0}(R) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{n,n-1,0}^*(R) \psi_{n,3,0}(R) & \psi_{n,n-1,0}^*(R) \psi_{n,4,0}(R) & \cdots & \psi_{n,n-1,0}^*(R) \psi_{n,n-1,0}(R) \end{pmatrix}.$$

La matriz anterior es una matriz separable de rango 1 y por lo tanto, a pesar de su dimensión ($\sim n^2$), tiene sólo un eigenvalor no nulo dado por

$$E_s(R) = 2\pi a_s [k(R)] \sum_{l \geq l_{\min}}^{n-1} \psi_{nl0}^*(R) \psi_{nl0}(R),$$

con correspondiente eigenvector

$$\Psi_s(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{l \geq l_{\min}}^{n-1} \psi_{nl0}(R)^* \psi_{nl0}(\vec{r}).$$

El estado Ψ_s resultante al sólo considerar la interacción de onda s es el denominado estado trilobite.

El tratamiento para el resto de los términos del pseudopotencial de Fermi se realiza de la misma manera y así se pueden obtener los eigenvalores de energía y los eigenvectores para la interacción de dispersión de Fermi. Al estudiar los términos de onda p , los elementos de matriz del pseudopotencial involucran las derivadas de las funciones de onda $\psi_{nlm}(R)$ y sus eigenvectores asociados son los que llamaremos estados mariposa. La componente radial del gradiente conlleva a un tipo de estado mientras que las componentes angulares producen otra clase de estados electrónicos. Cada uno de los estados mariposa es identificado por la componente del gradiente de la que proviene.

Por simplicidad de notación, se definen algunas funciones que aparecerán usualmente en las expresiones de las cantidades que se desean describir. Definimos funciones Q construidas a partir de las funciones de onda de átomo de Rydberg (trilobite) y su gradiente (mariposas) evaluadas en la posición del perturbador. Explícitamente

$$\begin{aligned} Q_{00}^{nl}(R) &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{f_{nl}(R)}{R} = \psi_{nl0}(\vec{R}), \\ Q_{10}^{nl}(R) &= \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{d}{dr} \left(\frac{f_{nl}(r)}{r} \right) \Big|_{\vec{r}=\vec{R}} = \frac{d}{dr} \psi_{nl0}(\vec{r}) \Big|_{\vec{r}=\vec{R}}, \\ Q_{1\pm 1}^{nl}(R) &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l+1)l}{8\pi}} \frac{f_{nl}(R)}{R^2}. \end{aligned} \tag{2.6}$$

A través de estas funciones es inmediato expresar de manera compacta los eigenestados electrónicos perturbativos como

$$\Psi_{LM}^{(n)}(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\sum_{l \geq l_{\min}} |Q_{LM}^{nl}(R)|^2}} \sum_{l=l_{\min}}^{n-1} Q_{LM}^{nl}(R) \psi_{nlM}(\vec{r}) \tag{2.7}$$

En esta notación identificamos el estado trilobite con $L = M = 0$, el estado mariposa- r o mariposa radial con $L = 1, M = 0$. Los estados mariposa- θ y φ resultan ser iguales y nos referiremos a ellos como mariposa angular y corresponden a $L = 1, M = \pm 1$. Las expresiones dadas por la Ec. (2.7) pueden sumarse analíticamente utilizando la función de Green del problema de Coulomb aunque para realizar la mayoría de los cálculos es más conveniente trabajar con las expresiones aquí mostradas.

Las curvas de energía para cada clase de molécula están dadas por

$$E_{\text{trilobite}}(R) = 2\pi a_s [k(R)] \sum_{l=l_{\min}}^{n-1} \left| Q_{00}^{nl}(R) \right|^2, \quad (2.8)$$

$$E_{\text{mariposa-}R}(R) = 6\pi a_p^3 [k(R)] \sum_{l=l_{\min}}^{n-1} \left| Q_{10}^{nl}(R) \right|^2, \quad (2.9)$$

$$E_{\text{mariposa-}\theta}(R) = E_{\text{mariposa-}\varphi}(R) = 6\pi a_p^3 [k(R)] \sum_{l=l_{\min}}^{n-1} \left| \frac{Q_{11}^{nl}(R)}{\sqrt{2}} \right|^2. \quad (2.10)$$

Experimentalmente las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo de alto momento angular l han sido producidas y observadas en Cs [11] y Rb [12, 46].

Las expresiones analíticas para las PECs y funciones de onda derivadas en esta sección a través de la teoría de perturbaciones serán de gran utilidad en una descripción más detallada de las moléculas trilobite y mariposa. Particularmente, nos permitirán entender los resultados de una diagonalización numérica que incluye el acople entre diferentes variedades n y extender el modelo para incluir los efectos del espín.

2.3. Curvas de energía potencial

La descripción perturbativa de primer orden que hemos utilizado presenta la desventaja de no incluir el acoplamiento entre estados con diferente número cuántico principal. Sin embargo, al incluir el término de volumen de dispersión este acoplamiento resulta de vital importancia para contrarrestar las divergencias en el pseudopotencial de Fermi. En esta sección se muestra un estudio basado en la diagonalización numérica del hamiltoniano electrónico y se comparan los resultados obtenidos con los de la teoría de perturbaciones. Todos los resultados mostrados a lo largo de la sección se obtuvieron a través de cálculos propios de este trabajo que se

comparan satisfactoriamente con los resultados presentados en varios artículos publicados, principalmente [11].

Siguiendo el método descrito en la literatura para obtener las curvas adiabáticas de energía, se diagonaliza el hamiltoniano electrónico dado por la Ec. (2.1) utilizando una base finita. Como ya se ha mencionado, esta base debe incluir variedades adyacentes al estado de interés, donde por adyacente se entiende que su energía sea cercana. Genéricamente, la base para estudiar moléculas de rango ultra-largo en la vecindad del estado de Rydberg con número cuántico principal n se construye incluyendo todos los estados $|n'l'm_l\rangle$ relevantes que energéticamente se encuentren entre la energía de los estados hidrogenoides $(n - q)$ y $(n + p)$. Debido a que la diagonalización numérica de interacciones que incluyan potenciales de contacto suele presentar dependencia en el tamaño de la base, los valores q y p se eligen de manera que el resultado obtenido sea consistente con mediciones experimentales o con algún otro método de cálculo numérico. Un modelo que suele usarse como punto de referencia es el modelo de Borodin-Kazansky [47]. Este permite obtener PECs que tienen la estructura básica y orden de magnitud correcto pero sin la naturaleza oscilatoria que se encuentra con el pseudopotencial de Fermi. En el apéndice A se presentan más detalles en la elección de la base y el proceso de diagonalización numérica realizado en nuestros cálculos.

Nos enfocamos ahora en el estudio de Cs aunque para diferentes átomos el proceso es similar. Nos interesa estudiar moléculas en la vecindad del estado ns . Para ello se usa una base que contenga a todos los estados de Rydberg cuya energía se encuentre entre la energía de los estados $(n \pm 1)s$, lo que corresponde a $q = p = 1$. Para este caso particular se incluye además a la variedad degenerada $(n - 3)(l \geq 3)$ cuya energía está apenas arriba de la del estado $(n + 1)s$. Estos elementos adicionales a la base se añaden debido a que el defecto cuántico de estado s para Cs es 4.05 lo que ocasiona que la energía del estado $(n + 1)s$ y la de la variedad degenerada $(n - 3)(l \geq 3)$ sea prácticamente la misma. Considerando que el pseudopotencial de Fermi no acopla estados con diferentes proyecciones m_l podemos realizar cálculos independientes en subespacios de $|m_l|$ definida. Por ejemplo en el caso de $n = 37$ y usando estados con proyección $m_l = 0$, la base consiste de 97 estados de Rydberg.

Para diferentes separaciones internucleares R , se construye la matriz del hamiltoniano usando la base descrita. Para cada valor R se obtienen los eigenvalores y eigenvectores de la matriz del hamiltoniano y de esta manera se construyen las PECs y los eigenestados electrónicos numéricos. En la Fig. 2.3 se muestran las curvas de energía potencial obtenidas en la vecindad del estado de Rydberg $37s$.

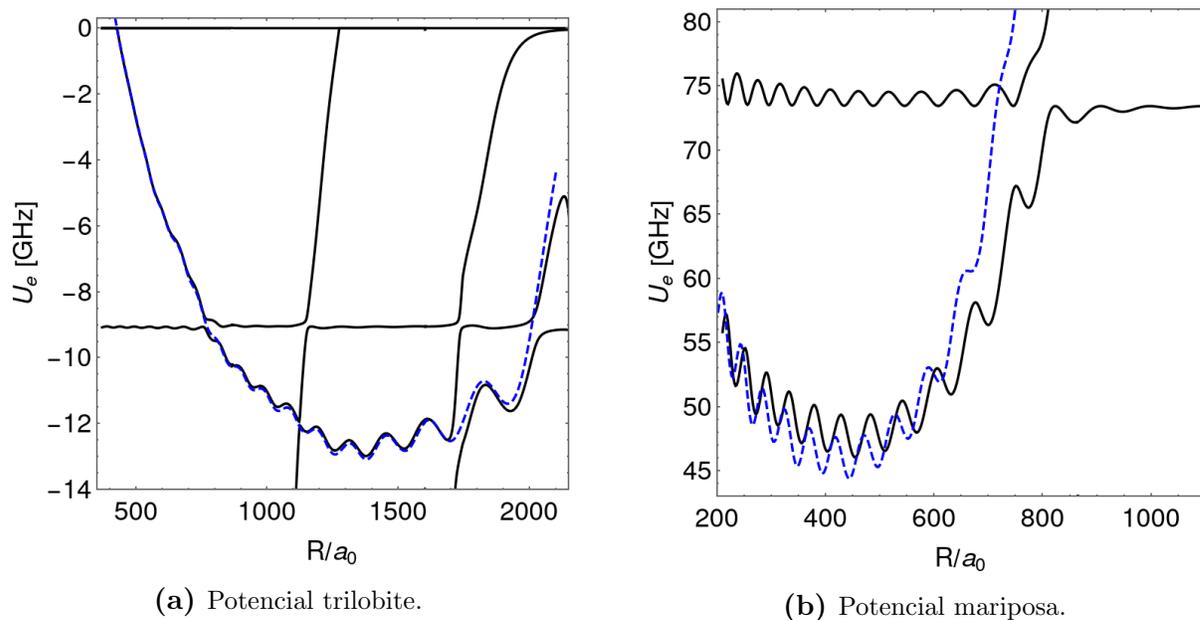
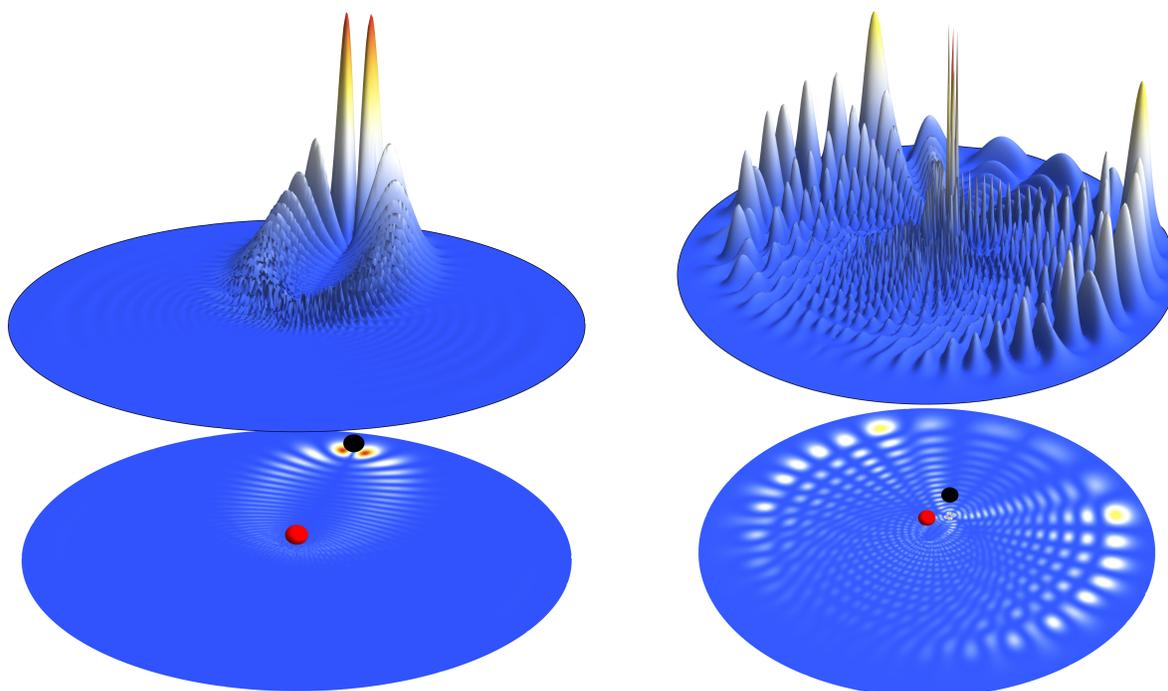


Figura 2.3: PECs para moléculas Cs ($37s + 5s$). El cero se toma al valor de la energía de la variedad hidrogenoide $n_H = 33$. La línea punteada corresponde al modelo perturbativo.

Se encuentran dos tipos diferentes de curvas de energía potencial de alto momento angular. El primero de ellos corresponde a PECs de estados trilobite mientras que el segundo es el asociado a estados mariposa radial. Las moléculas trilobite se forman con una separación internuclear de entre $1000 a_0$ y $2000 a_0$. Moléculas tipo mariposa se ligarán a distancias de entre $200 a_0$ y $800 a_0$. Ambas PECs muestran una naturaleza oscilatoria que lleva a la existencia de varios mínimos de potencial que pueden soportar la existencia de niveles vibracionales confinados.

Otra propiedad de las curvas presentadas en la Fig. 2.3 es la presencia de cruces evitados. La localización de estos cruces evitados coincide con las posiciones de las resonancias de forma introducidas por el término de onda p . Como se muestra a través de teoría de perturbaciones, las curvas de energía tipo trilobite provienen de dispersión de onda s , sin embargo al incluir el término de onda p estas PECs se ven ligeramente modificadas por la presencia de las resonancias de forma y cruces evitados. La modificación se manifiesta como un corrimiento alrededor de los cruces evitados que no altera las características principales de las PECs. Aún incluyendo el término de onda p , la aproximación obtenida con el modelo perturbativo resulta adecuada para la descripción de las PECs trilobite.

Las características principales de las PECs como la estructura geométrica de la curva, las oscilaciones y presencia de un número considerable de pozos son generales para diferentes valores de n y para diferentes átomos alcalinos. Por ejemplo, moléculas trilobite siempre se asociaran a distancias internucleares más grandes que moléculas mariposa para un mismo número cuántico n en un mismo átomo y los pozos de las moléculas mariposa radial suelen ser más profundos. Por el contrario la presencia y localización de los cruces evitados dependen además de la especie atómica.



(a) Eigenestado trilobite con $n = 37$ y $R_e = 1924 a_0$. (b) Eigenestado mariposa con $n = 37$ y $R_e = 540 a_0$.

Figura 2.4: Densidad de probabilidad electrónica. En rojo se muestra el carozo de Rydberg y el perturbador corresponde al color negro, por razones de visualización se ha exagerado su tamaño.

La función de onda electrónica también se encuentra como resultado de la diagonalización numérica. En la Fig. 2.4 se muestra la densidad de probabilidad electrónica $|\psi(\vec{r}; R_e)|^2$ para las dos PECs de la Fig. 2.3 evaluadas en una distancia internuclear R_e correspondiente a un mínimo de la PEC asociada. Puede apreciarse de inmediato la característica forma que da el nombre a este tipo de moléculas. En el caso trilobite, el electrón se encuentra altamente localizado alrededor del átomo perturbador. Mientras que en el estado mariposa es igual de probable encontrarlo alrededor del perturbador o en la región exterior alejado tanto del ca-

rozo como del perturbador.

Los eigenestados numéricos pueden escribirse aproximadamente como una combinación lineal de estados trilobite o mariposa de diferentes variedades degeneradas además de tener una contribución de estados de momento angular bajo. Si escribimos

$$\begin{aligned} \psi_n(\vec{r}; R) = & B_1(R)\Psi_{LM}^{(n^*)}(\vec{r}, R) + B_2(R)\Psi_{LM}^{(n^*+1)}(\vec{r}, R) + B_3(R)\Psi_{LM}^{(n^*-1)}(\vec{r}, R) \\ & + \sum_{l=0}^1 C_l(R)\psi_{nlm_l}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

en donde $\Psi_{LM}^{(n)}$ son los estados perturbativos definidos en la sección anterior y n^* es la parte entera del número cuántico efectivo $n - \mu_l$ obtenemos una excelente aproximación.

Para el eigenestado trilobite correspondiente a un estado de Rydberg con número cuántico principal n aparecen estados perturbativos asociados a valores alrededor de $n^* = n - 4$ por tratarse de moléculas *ns*. Esto es una consecuencia directa del valor del defecto cuántico μ_0 en Cs.

De la Ec. (2.11) vale la pena hacer dos observaciones. La primera es que a pesar de que los estados perturbativos no son los eigenvectores del sistema, el potencial es tal que al diagonalizar, los coeficientes numéricos a_{nlm_l} que aparecen en la Ec. (2.3) resultan de forma que en cada variedad degenerada se obtiene aproximadamente un estado perturbativo. La segunda observación es que en la función de onda siempre aparecen estados con los mismos valores de L y M , esto es, nunca ocurre una mezcla de eigenestados trilobite con mariposa.

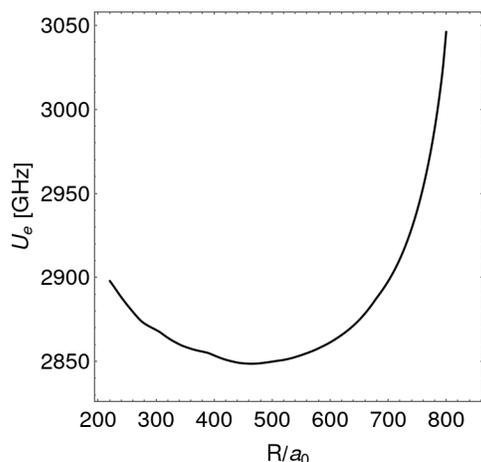
En el caso particular de estudio $n_0 = 37$, encontramos que para el estado trilobite, el porcentaje de la función de onda perturbativa $n = 33$ en el estado numérico ($|B_1|^2$) es aproximadamente el 98% mientras que la contribución $|C_0|^2$ del estado de $37s$ es de 2%. El que el porcentaje de la fracción trilobite sea tan grande respecto a la fracción de estado *ns* en Cs representa una gran diferencia con otros átomos alcalinos como Rb. Dicha característica se puede pensar como una ventaja en el proceso de producción de estas moléculas exóticas pues permite la asociación de moléculas trilobite mediante un proceso de excitación de dos fotones [11, 48].

Con un cálculo idéntico para Rb, para separaciones internucleares correspondientes a un mínimo en la PEC se encuentran eigenfunciones básicamente de átomo de Rydberg sin per-

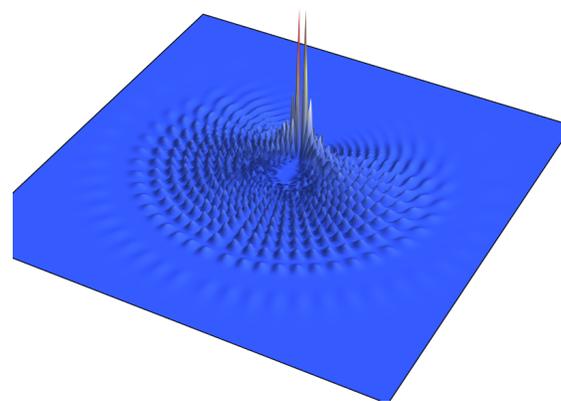
turbar en la cual $|B_1(R_e)|^2 \approx 0.001$ y $|C_0(R_e)|^2 \approx 0.99$ [11]. Los estados de alto momento angular forman el estado trilobite pero su contribución en el estado molecular es despreciable comparada con la del estado de bajo momento angular. Se ha mostrado que en Rb para observar el estado trilobite en la función de onda es necesario eliminar la contribución del estado de Rydberg explícitamente [46]. Como se dijo en el capítulo anterior, esta diferencia en los porcentajes de mezcla es causada por los diferentes valores del defecto cuántico de estado s de cada especie atómica.

De acuerdo a teoría de perturbaciones, los estados trilobite provienen exclusivamente de la interacción de onda s . Con el cálculo numérico se puede verificar que incluir el término de onda p en la diagonalización no modifica considerablemente las funciones de onda trilobite respecto a la predicción de teoría de perturbaciones.

En el caso de la mariposa radial, la función de onda perturbativa dominante es la asociada a $n = 33$ con un porcentaje aproximado de 80 % mientras que la siguiente contribución ($n = 34$) es alrededor de 15 %. Los valores de n que aparecen en la función de onda numérica son consistentes con el valor del defecto cuántico de estado p ($\mu_1 \approx 3.59$) y el correspondiente número cuántico efectivo. El 5 % restante de la función se encuentra en el estado de bajo momento angular $l = 1$.



(a) PEC asociada a mariposa angular en Cs y $n = 37$.



(b) Densidad de probabilidad tipo mariposa angular con $n = 37$ y $R = 540 a_0$.

Figura 2.5: Curva de energía y eigenfunción tipo mariposa angular. Escala relativa a energía de la variedad hidrogenoide $n_H = 33$.

Para encontrar los eigenestados correspondientes a $M = \pm 1$ se diagonaliza el hamiltoniano

utilizando una base similar al caso anterior pero incluyendo únicamente estados con proyección $m_l = 1$. La Fig. 2.5 corresponde a la curva de energía resultante además de la función de onda para $R = 540 a_0$. Al igual que en los casos anteriores el eigenestado obtenido numéricamente se puede escribir aproximadamente como una combinación lineal de los estados perturbativos de acuerdo a la Ec. (2.11). Sin embargo, para los estados mariposa angular no hay ningún número cuántico n^* tal que la función de onda perturbativa correspondiente sea dominante. Cada uno de las tres funciones de onda $\Psi_{11}^{(n^*)}$ de mariposa angular ($n^* = 32, 33, 34$) tiene aproximadamente la misma contribución en la eigenfunción numérica. Como consecuencia, la función de onda numérica es muy diferente a un estado mariposa “puro”. La profundidad de las curvas para mariposa angular es mucho mayor que la de los potenciales trilobite y mariposa radial. De la Fig. 2.5 es inmediato ver que la mayor diferencia respecto a las curvas de simetría Σ es que en este caso la PEC resultante no tiene una naturaleza oscilatoria.

Es posible comparar las PECs resultantes de la diagonalización numérica con las de teoría de perturbaciones. En el caso trilobite se espera una coincidencia muy buena pues el eigenestado numérico es básicamente un estado trilobite “puro”. En el caso de la mariposa radial al tener un mayor porcentaje de otros estados, la curva de potencial se desvía más de la predicha por teoría de perturbaciones, tal y como puede verse en la Fig. 2.3. Este efecto se presenta todavía en mayor medida para el caso de la mariposa angular.

Mediante el método de diagonalización numérica también se encuentran las PECs de estados de bajo l . Estos son prácticamente idénticas a las predicciones del modelo perturbativo siendo la única diferencia considerable la presencia de los cruces evitados.

Con el análisis aquí presentado podemos afirmar que si bien las eigenfunciones electrónicas obtenidas con la diagonalización numérica incluyendo variedades adyacentes no son exactamente los estados perturbativos, estas se pueden escribir como una combinación de dichos funciones de onda. Más aún, en la mayoría de los casos, existe un estado predominante en cada combinación lineal que conforma casi la totalidad de estado y este corresponde al predicho por teoría de perturbaciones. Encontramos que a pesar de todas las restricciones impuestas en el análisis perturbativo este proporciona resultados válidos dentro de un buen nivel de precisión aunque no incluye los efectos de las resonancias ni la interacción entre estados de diferente número cuántico principal.

Efectos de espín en moléculas de Rydberg

Una descripción más precisa de las moléculas de Rydberg en átomos alcalinos debe incluir todas las interacciones internas de los dos átomos como la estructura fina del átomo de Rydberg y los niveles hiperfinos del átomo perturbador. Adicionalmente debe tomarse en cuenta la dependencia en espín de la interacción de dispersión electrón-átomo. En algunos casos las constantes de acoplamiento para la interacción fina e hiperfina resultan en correcciones relativistas que son comparables con la intensidad de la interacción de dispersión. Un modelo teórico que pretenda reproducir las observaciones experimentales realizadas con la precisión actual debe incluir todas estas correcciones. En este capítulo se presenta el formalismo desarrollado por Eiles y Greene [35] para incluir estos efectos relativistas y de espín en la descripción de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo de átomos alcalinos. Se estudian en detalle las curvas de energía y eigenfunciones resultantes de este modelo completo de espín a través de diagonalización numérica del hamiltoniano. Posteriormente se desarrolla un modelo perturbativo que incluye los efectos de espín que generaliza la descripción de capítulos anteriores y permite entender de mejor manera los resultados de la diagonalización numérica.

3.1. Construcción del hamiltoniano

El hamiltoniano electrónico que incluye todos los efectos relativistas de interés es

$$\hat{H}(\vec{r}; R) = \hat{H}_{\text{Ryd}} + \hat{V}_{\text{Fermi}} + \hat{H}_{\text{HF}} - \frac{\alpha_p}{2R^4}. \quad (3.1)$$

Ahora \hat{H}_{Ryd} es el hamiltoniano del átomo de Rydberg sin perturbar que incluye los efectos de los electrones del carozo y el desdoblamiento espín-órbita. Típicamente estos efectos de espín se incluyen a través de los defectos cuánticos. No se considera la estructura hiperfina del átomo de Rydberg pues para todos los átomos alcalinos que se estudian esta contribución es mucho menor que el resto de las interacciones. El pseudopotencial de Fermi \hat{V}_{Fermi} es

generalizado para incluir todos los canales de dispersión del electrón hasta onda P : 1S_0 , 3S_1 , 1P_1 , $^3P_{0,1,2}$. El término \hat{H}_{HF} es la interacción hiperfina entre los espines nuclear y electrónico del perturbador. El último término $-\frac{\alpha_p}{2R^4} = \hat{H}_{\text{pol}}$ corresponde al potencial de polarización entre el carozo de Rydberg y el átomo perturbador, por lo que α_p es la polarizabilidad del átomo en estado base.

La Fig. 3.1 ilustra las interacciones correspondientes a cada uno de los términos del hamiltoniano. Igual que antes, el eje z coincide con el eje internuclear que une el carozo iónico (rojo) y el átomo en estado base (negro). El electrón de Rydberg está localizado en \vec{r} relativo al carozo y en \vec{X} relativo al perturbador. El espín del electrón de Rydberg \vec{s}_1 se acopla a su momento angular orbital relativo al carozo \vec{l} para producir un momento angular total \vec{j} con proyección $m_j = m_l + m_1$. La interacción entre el electrón de Rydberg y el átomo perturbador depende del espín total $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$ acoplado al momento angular orbital relativo al perturbador \vec{L} para formar un momento angular total \vec{J} con proyección $M_J = m_l + m_1 + m_2$. Adicionalmente, el espín \vec{s}_2 del electrón exterior del perturbador interactúa con el espín nuclear del átomo perturbador \vec{i} para formar \vec{F} cuya proyección es $M_F = m_2 + m_i$. En el sistema completo se reconoce como buen número cuántico a $\Omega = m_j + m_2 + m_i$.

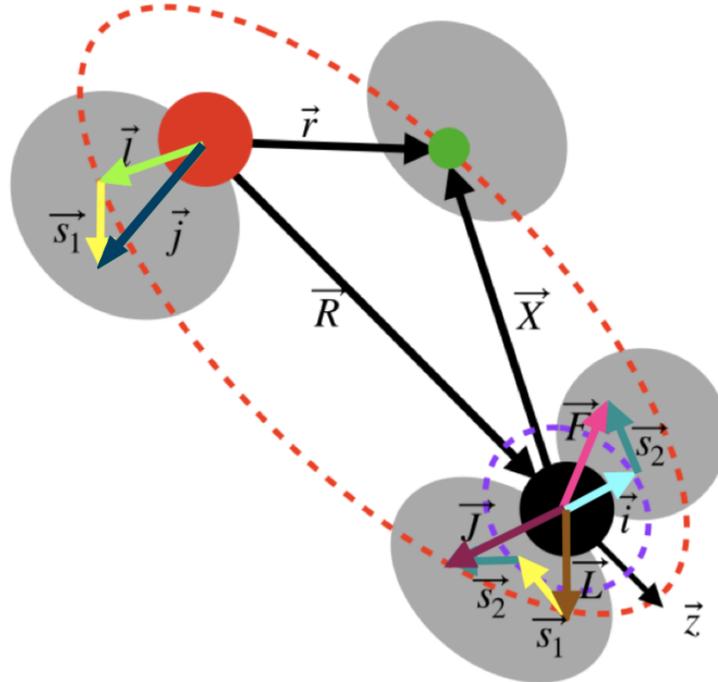


Figura 3.1: Sistema molecular con los momentos angulares relevantes para su estudio.

Se elige representar el hamiltoniano en una base formada por los estados no perturbados del

átomo de Rydberg $|nljm_j\rangle$ dados por las Ecs. (1.13) y (1.14) y los estados desacoplados de espín nuclear i y electrónico s_2 del átomo perturbador $|s_2m_2, im_i\rangle$ donde m_2 y m_i son las proyecciones de s_2 e i respectivamente. Por lo tanto, se busca encontrar la representación del hamiltoniano en la base $|nljm_j\rangle \otimes |s_2m_2, im_i\rangle$.

Las funciones propias dadas por la Ec. (1.13) del hamiltoniano de Rydberg satisfacen

$$\hat{H}_{\text{Ryd}}\psi_{nljm_j} = E_{nlj}\psi_{nljm_j}, \quad (3.2)$$

donde la energía E_{nlj} está dada en términos de defectos cuánticos de acuerdo a la Ec. (1.11). Los defectos cuánticos para estados de bajo momento angular incluyen las correcciones de los efectos del carozo, correcciones del espín del electrón y la estructura fina. Para los estados de alto momento angular $l \geq l_{\text{min}}$ en lugar de considerar los defectos cuánticos como nulos, ahora tomamos en cuenta los efectos del carozo a través de la fórmula aproximada

$$\mu_{lj}(n) = \frac{\alpha_{\text{ion}}[3n^2 - l(l+1)]/4}{n^2(l-1/2)(l+1/2)(l+1)(l+3/2)}, \quad (3.3)$$

donde α_{ion} es la polarizabilidad del carozo de Rydberg. Adicionalmente, la corrección de estructura fina para los estados de alto momento angular se incluye explícitamente a través de

$$\Delta E_{nljm_j} = -\frac{2\alpha^2}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right), \quad (3.4)$$

con α la constante de estructura fina.

El hamiltoniano de la interacción hiperfina es $\hat{H}_{\text{HF}} = A_{\text{HF}} \vec{i} \cdot \vec{s}_2$ donde \vec{i} es el operador de espín nuclear del perturbador. La constante A_{HF} determina la intensidad de la interacción hiperfina para cada elemento. En la tabla 1.2 se muestran los valores para los elementos que nos interesa estudiar, tanto como para un estado con número cuántico arbitrario como para su estado base. Si $\eta = \{n, l, j, m_j\}$ representa el conjunto de números cuánticos del electrón de Rydberg, los elementos de matriz de \hat{H}_{HF} en la base desacoplada son

$$\begin{aligned} & \langle \eta; i m_i, s_2 m_2 | A_{\text{HF}} \vec{i} \cdot \vec{s}_2 | \eta'; i' m'_i, s'_2 m'_2 \rangle \\ &= \frac{A_{\text{HF}}}{2} \delta_{\eta\eta'} \sum_{F=|i-s_2|}^{i+s_2} \sum_{M_F=-F}^F C_{s_2m_2, im_i}^{FM_F} C_{s_2m'_2, im'_i}^{FM_F} [F(F+1) - i(i+1) - s_2(s_2+1)]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

El espín nuclear tiene los valores $i = 3/2$ para ^{87}Rb , $i = 7/2$ para ^{133}Cs mientras que para ^{39}K se tiene $i = 3/2$. Una vez que se ha fijado la especie del átomo alcalino perturbador se determina el valor de i , además ya que \vec{s}_2 es el espín del electrón de valencia del perturbador, el número cuántico s_2 siempre es igual a $1/2$. Esto nos permite reemplazar $|s_2 m_2, i m_i\rangle$ por $|m_2, m_i\rangle$ para simplificar la notación sin riesgo de confusión.

La tarea más complicada es escribir el pseudopotencial de Fermi de forma que incorpore correctamente la dependencia en el espín electrónico total \vec{S} y momento angular \vec{L} . En [35] se desarrollan dos maneras equivalentes para incluir la dependencia en espín deseada. La primera se basa en un reacoplamiento de los operadores tensoriales que aparecen en el pseudopotencial de Fermi de manera que se pueden incorporar corrimientos de fase dependientes de J . La segunda deducción reformula el pseudopotencial de manera que este sea diagonal en la base formada por estados de momento angular relativo al perturbador $|LSJM_J\rangle$. Aquí se muestra la segunda manera, debido a que en ella se realiza una expansión de la función de onda electrónica cerca del perturbador en donde aparecen de manera natural funciones que generalizan las $Q_{LM}^{nl}(R)$ introducidas en la descripción basada en teoría de perturbaciones y las dotan de un significado físico. Antes de seguir es conveniente hacer la aclaración de que L si bien se refiere al momento angular orbital del electrón dispersado respecto al perturbador, no tiene la misma connotación que el número cuántico l visto como grado de libertad que caracteriza al estado del electrón. El momento L se debe pensar como el momento angular orbital que caracteriza el proceso de dispersión cuando el electrón que se dispersa tiene precisamente dicho valor de momento angular respecto al centro dispersor.

Los números cuánticos $\beta = \{LSJM_J\}$ son incompatibles con los números cuánticos η que caracterizan la función de onda de Rydberg. Sin embargo, podemos escribir la función de onda de la Ec. (1.13) como un desarrollo en serie de potencias alrededor de la posición del perturbador. A primer orden se obtiene

$$\psi_{nljm_j}(\vec{r}) = \sum_{m_l, m_1} C_{lm_l, s_1 m_1}^{jm_j} \chi_{m_1}^{s_1} \left(\phi_{nljm_l}(\vec{R}) + \vec{\nabla}[\phi_{nljm_l}(\vec{R})] \cdot \vec{X} \right),$$

donde $\vec{X} = \vec{r} - \vec{R}$ y $\phi_{nljm_l}(\vec{R}) = \frac{f_{nlj}(R)}{R} Y_l^{m_l}(\hat{R})$. Las nuevas funciones Q se definen como las componentes de la representación tensorial esférica del gradiente de ϕ_{nljm_l} [49]:

$$Q_{LM_L}^{nlj}(R) = \delta_{m_l, M_L} \left[\vec{\nabla}^L(\phi_{nljm_l}(\vec{R})) \right]_{M_L}^L,$$

o escrito explícitamente

$$Q_{00}^{nlj}(R) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{f_{nlj}(R)}{R}, \quad (3.6)$$

$$Q_{10}^{nlj}(R) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \frac{d}{dr} \left(\frac{f_{nlj}(r)}{r} \right) \Big|_{r=R}, \quad (3.7)$$

$$Q_{1\pm 1}^{nlj}(R) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l+1)l}{8\pi}} \frac{f_{nlj}(R)}{R^2}. \quad (3.8)$$

Usando la definición de las funciones Q y escribiendo \vec{X} en términos de armónicos esféricos $Y_L^{M_L}(\vec{X})$ centrados en el perturbador la expansión para la función de onda resulta en

$$\psi_{nljm_j}(\vec{r}) = \sum_{m_1=-s_1}^{s_1} \sum_{L=0}^1 \sum_{M_L=-L}^L X^L f_L C_{LM_L, s_1 m_1}^{jm_j} Q_{LM_L}^{nlj}(R) Y_L^{M_L}(\vec{X}) \chi_{m_1}^{s_1}, \quad (3.9)$$

donde $f_L = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}}$. De la Ec. (3.9) se ve que las funciones Q son los elementos que permiten realizar la transformación de coordenadas relativas al perturbador a coordenadas relativas al carozo de Rydberg. Finalmente se acopla la función de onda al espín del átomo perturbador a través de estados de espín total S

$$\psi_{nljm_j}(\vec{r}) \chi_{m_2}^{s_2} = \sum_{m_1=-s_1}^{s_1} \sum_{L, M_L}^1 \sum_{S=0}^S \sum_{M_S=-S}^S X^L \chi_{M_S}^S f_L C_{LM_L, s_1 m_1}^{jm_j} C_{s_1 m_1, s_2 m_2}^{SM_S} Q_{LM_L}^{nlj}(R) Y_L^{M_L}(\vec{X}). \quad (3.10)$$

De manera paralela, queremos escribir el operador del pseudopotencial en la base de números cuánticos respecto al perturbador $|LSJM_J\rangle$. Se inicia por escribir el pseudopotencial para onda S y P como en la Ec. (1.17) pero ahora en el sistema coordenado definido por el perturbador:

$$\hat{V}_{\text{Fermi}} = 2\pi \sum_{L=0}^1 (2L+1) a(L, k) \vec{\nabla}^L \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^L, \quad (3.11)$$

donde $a(L, k)$ es la longitud (volumen) de dispersión dependiente de la energía para dispersión de onda parcial $L = 0(1)$. Para incluir la dependencia en espín se aplican proyectores de estados singlete y triplete de espín total $\sum_{SM_S} |SM_S\rangle \langle SM_S|$ a la izquierda y la derecha y se

incluyen parámetros de dispersión que dependen del espín

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{Fermi}} &= 2\pi \sum_{SM_S} \sum_{S'M'_S} |SM_S\rangle \langle SM_S| \sum_{L=0} (2L+1) a(L, S, k) \vec{\nabla}^L \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^L |S'M'_S\rangle \langle S'M'_S| \\ &= 2\pi \sum_L \sum_{SM_S} (2L+1) a(L, S, k) |SM_S\rangle \langle SM_S| \vec{\nabla}^L \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^L.\end{aligned}$$

Buscamos una expresión del pseudopotencial en términos de proyectores sobre estados de momento angular total J de la forma $\hat{V}_{\text{Fermi}} \propto |LSJM_J\rangle A_{LSJ} \langle LSJM_J|$. Para esto, se aplican operadores de proyección a la expresión anterior sobre estados de $|LM_L\rangle$ de la misma manera que se proyectó sobre estados de espín aunque en este caso se escriben explícitamente las integrales sobre coordenadas espaciales angulares implícitas en la notación de Dirac

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{Fermi}} &= 2\pi \sum_{\substack{LM_L \\ L'M'_L}} \sum_{SM_S} \sum_{L''} (2L''+1) a(L'', S, k) |LM_L, SM_S\rangle \\ &\quad \times \int Y_L^{M_L*}(\hat{X}) \vec{\nabla}^{L''} \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^{L''} Y_{L'}^{M'_L}(\hat{X}) d\hat{X} \langle L'M'_L, SM_S|. \quad (3.12)\end{aligned}$$

La expresión anterior es diagonal en S . Además, restringido a los estados que nos interesan, el operador de la Ec. (3.12) es diagonal también en L . De acuerdo a la Ec. (3.10), el estado asociado a $\{\eta, s_2, m_2\}$ se escribe como una serie de potencias X^L con $0 \leq L \leq 1$. Si el exponente en el operador gradiente no es igual al exponente de X el término es cero, lo que conlleva a que sólo los términos $L' = L'' = L$ contribuyan. Con esta simplificación el operador de pseudopotencial resultante es

$$\begin{aligned}\hat{V}_{\text{Fermi}} &= 2\pi \sum_{\substack{L \\ M_L M'_L}} \sum_{SM_S} (2L+1) a(L, S, k) |LM_L, SM_S\rangle \\ &\quad \times \int Y_L^{M_L*}(\hat{X}) \vec{\nabla}^L \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^L Y_L^{M_L}(\hat{X}) d\hat{X} \langle LM'_L, SM_S|. \quad (3.13)\end{aligned}$$

La integración sobre las coordenadas angulares puede realizarse. Explícitamente para $L = 0$ y tomando en cuenta la forma de $\delta^3(\vec{X})$ en coordenadas esféricas,

$$\int Y_0^{0*}(\hat{X}) \vec{\nabla}^0 \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^0 Y_0^0(\hat{X}) d\hat{X} = \frac{\delta(X)}{X^2} Y_0^0(0, 0) Y_0^0(0, 0).$$

Y para $L = 1$

$$\begin{aligned} & \int Y_1^{M_L*}(\hat{X}) \vec{\nabla}^1 \cdot \delta^3(\vec{X}) \vec{\nabla}^1 Y_1^{M'_L}(\hat{X}) d\hat{X} \\ &= \frac{\delta(X)}{X^2} \left(\partial'_X \partial_X Y_1^{M_L}(0,0) Y_1^{M'_L}(0,0) + \frac{1}{X^2} \frac{(2L+1)(L+1)L}{8\pi} \delta_{M_L, M'_L} \delta_{|M_L|, 1} \right). \end{aligned}$$

Aquí, $\partial'_X \partial_X$ es la parte radial del producto interno entre los dos gradientes y en donde ∂'_X actúa a la izquierda y ∂_X a la derecha. El análisis está restringido a funciones lineales en X para $L = 1$. En esta situación el operar con ∂'_X a la izquierda y ∂_X a la derecha sobre funciones de la forma de la Ec. (3.9) puede reemplazarse efectivamente por un factor X^{-2} . Así se encuentra la expresión más sencilla para el pseudopotencial

$$\hat{V}_{\text{Fermi}} = 2\pi \sum_{\substack{L \\ M_L M'_L}} \sum_{SM_S} |LM_L, SM_S\rangle \frac{(2L+1)^2}{4\pi} a(LS, k) \frac{\delta(X)}{X^{2(L+1)}} \delta_{M_L, M'_L} \langle LM'_L, SM_S|.$$

Usando esta forma del pseudopotencial podemos acoplar los momentos angulares L y S para formar J .

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\text{Fermi}} &= 2\pi \sum_{\substack{L \\ M_L}} \sum_{SM_S} \sum_{\substack{JM_J \\ J'M'_J}} \quad \quad \quad (3.14) \\ & |(LS)JM_J\rangle C_{LM, SM_S}^{JM_J} \frac{(2L+1)^2}{4\pi} a(LS, k) \frac{\delta(X)}{X^{2(L+1)}} C_{LM, SM_S}^{J'M'_J} \langle (LS)JM_J|, \end{aligned}$$

en donde como siempre $C_{LM, SM_S}^{JM_J} = \langle (LS)JM_J | LM_L, SM_S \rangle$ y se ha sumado sobre M'_L . La suma sobre M_L y M_S del producto de coeficientes Clebsch-Gordan resulta en $\delta_{JJ'} \delta_{M_J, M'_J}$ además de imponer la condición triangular $|L - S| \leq J \leq L + S$ para los posibles valores de J . De esta manera se encuentra la expresión del pseudopotencial de Fermi en la base de momentos angulares respecto al perturbador

$$\hat{V}_{\text{Fermi}} = 2\pi \sum_{LSJM_J} |(LSJM_J)\rangle \frac{(2L+1)^2}{4\pi} a(LS, k) \frac{\delta(X)}{X^{2(L+1)}} \langle LSJM_J|, \quad L \leq 1. \quad (3.15)$$

Obtenemos finalmente la expresión buscada para el pseudopotencial

$$\hat{V}_{\text{Fermi}} = \sum_{\beta} |\beta\rangle \frac{(2L+1)^2}{2} a(LS, k) \frac{\delta(X)}{X^{2(L+1)}} \langle \beta|. \quad (3.16)$$

En donde recordamos que $|\beta\rangle$ es el estado respecto al perturbador cuya proyección en coordenadas es

$$\langle \hat{X} | \beta \rangle = \sum_{M_L, M_S} C_{LM_L, SM_S}^{JM_J} Y_L^{M_L}(\vec{X}) \chi_{M_S}^S. \quad (3.17)$$

Los elementos de matriz de \hat{V}_{Fermi} pueden encontrarse a través de las Ecs. (3.10) y (3.16) después de realizar la integración sobre X e introducir coeficientes Clebsch-Gordan para acoplar a J . Estos elementos de matriz se pueden expresar de manera compacta si primero se escribe la representación matricial de la Ec. (3.16) en la base de números cuánticos $|\beta\rangle$ centrados en el perturbador

$$U_{\beta, \beta'} = \delta_{\beta \beta'} \frac{(2L+1)^2}{2} a(LS J, k). \quad (3.18)$$

El paso de esta matriz diagonal a la de la base desacoplada $\{\eta, s_2 m_2\}$ es mediado por una matriz \mathcal{A} de “transformación de marco de referencia”. Este tipo de matriz de cambio de coordenadas y números cuánticos aparece en teoría de dispersión múltiple [50]. La matriz \mathcal{A} puede deducirse del desarrollo realizado en esta sección y está dada por

$$\mathcal{A}_{\eta s_2 m_2, \beta} = \sum_{M_L=-L}^L \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} C_{LM_L, s_1 m_j - M_L}^{j m_j} Q_{LM_L}^{nlj}(R) C_{s_1 m_j - M_L, s_2 m_2}^{S m_j - M_L + m_2} C_{LM_L, S m_j - M_L + m_2}^{J m_j + m_2}, \quad (3.19)$$

en dónde hemos usado que $M_J = m_j + m_2$.

La matriz de dispersión final es diagonal en m_i y puede escribirse como

$$\underline{V} = \underline{\mathcal{A}} \times \underline{U} \times \underline{\mathcal{A}}^\dagger. \quad (3.20)$$

Expresando el producto matricial explícitamente se encuentran los elementos de matriz en la base $|nlj m_j\rangle \otimes |s_2 m_2, i m_i\rangle$:

$$V_{nlj m_j m_2 m_i, n' l' j' m'_j m'_2 m'_i} = \delta_{m_i, m_i} \sum_{LSJ} \mathcal{A}_{nlj m_j m_2, LSJ} U_{LSJ, LSJ} \mathcal{A}_{n' l' j' m'_j m'_2, LSJ}^*. \quad (3.21)$$

La mezcla de M_L y M'_L que implica la Ec. (3.21) es importante para una descripción precisa del sistema y provoca además que en general la convención de simetrías Σ y Π para clasificar a las moléculas deje de ser válida.

El modelo descrito aquí no es el único que existe para incorporar todos los efectos relativistas

y acoplamientos de momento angular. Algunas alternativas más simples son presentadas por ejemplo en [51, 52]. Sin embargo, para el desarrollo de este trabajo el modelo presentado en [35] y aquí resumido representa la mejor opción para obtener resultados de alta precisión además de que es el modelo teórico utilizado en otros trabajos que sirven de base o comparación para cálculos posteriores presentados en la tesis.

3.2. Diagonalización numérica

De la misma manera que en el caso sin espín, la matriz del hamiltoniano se diagonaliza para cada valor de distancia internuclear R . Los números cuánticos de espín son finitos mientras que en el número cuántico principal se usa una base truncada. Para estudiar moléculas de Rydberg en la región definida alrededor del número cuántico n_H , usualmente basta usar una base que incluya las cuatro variedades hidrogenoides $\{n_H - 2, n_H - 1, n_H, n_H + 1\}$ y todos los estados de Rydberg cuya energía quede entre E_{n_H-2} y E_{n_H+1} . Como se ha mencionado, las PECs dependen del tamaño de la base. Utilizando dos variedades abajo y una sobre el nivel de interés produce las mejores coincidencias con otros métodos de cálculo [35] y por esta razón elegimos de esa manera la base para cálculos numéricos.

Ya que nos restringimos a las primeras dos ondas parciales ($L \leq 1$) los únicos estados que se modificarán son aquellos con $|m_j| \leq 3/2$. Recordando que un buen número cuántico es la proyección total $\Omega = m_j + m_2 + m_i$, se tiene que la matriz de \hat{H} es diagonal por bloques en Ω por lo que es posible resolver para cada valor de Ω independientemente. Con los posibles valores de números cuánticos de espín de cada elemento se tienen los casos $|\Omega| \leq \frac{7}{2}(\frac{11}{2})$ para Rb y K (Cs). Para estados alrededor de $n_H = 35$ y con la base construida con todas las consideraciones anteriores el número de elementos en la base de cada bloque varía de 2340 (2500) para Rb o K (Cs) en el caso $|\Omega| = 1/2$ hasta 330 para Ω máxima.

A continuación presentamos los resultados obtenidos a través del proceso de diagonalización numérica que hemos descrito para moléculas homonucleares de ^{39}K . La Fig. 3.2 muestra un conjunto de PECs de bajo l incluyendo todos los efectos relevantes de espín para este átomo alcalino. Particularmente se muestran las curvas que están correlacionadas a las asíntotas $|37p_j\rangle|F\rangle$. La inclusión de la estructura hiperfina del perturbador produce una separación en las PECs asociadas asintóticamente a cada valor de F de algunos MHz. Se observa que el número de curvas que existen en una cierta región de energía depende de Ω . El mayor número de PECs se obtiene en el valor mínimo de Ω , y esta multiplicidad va disminuyendo al aumentar el valor de $|\Omega|$. Esto puede entenderse pues mientras más pequeño sea el valor

$|\Omega|$ existen más posibilidades de los valores de las proyecciones m_j , m_2 y m_i para acoplarse al valor dado de Ω lo que resulta en un mayor número de estados que interactúan y esto a su vez genera más curvas de energía. El caso con Ω extremo sólo puede alcanzarse con el valor máximo de cada una de las proyecciones. Como consecuencia, al tener una única posibilidad se encuentra que no existen PECs con estructura que puedan soportar la formación de moléculas en la misma región espectral en la que los otros valores de Ω sí las presentan.

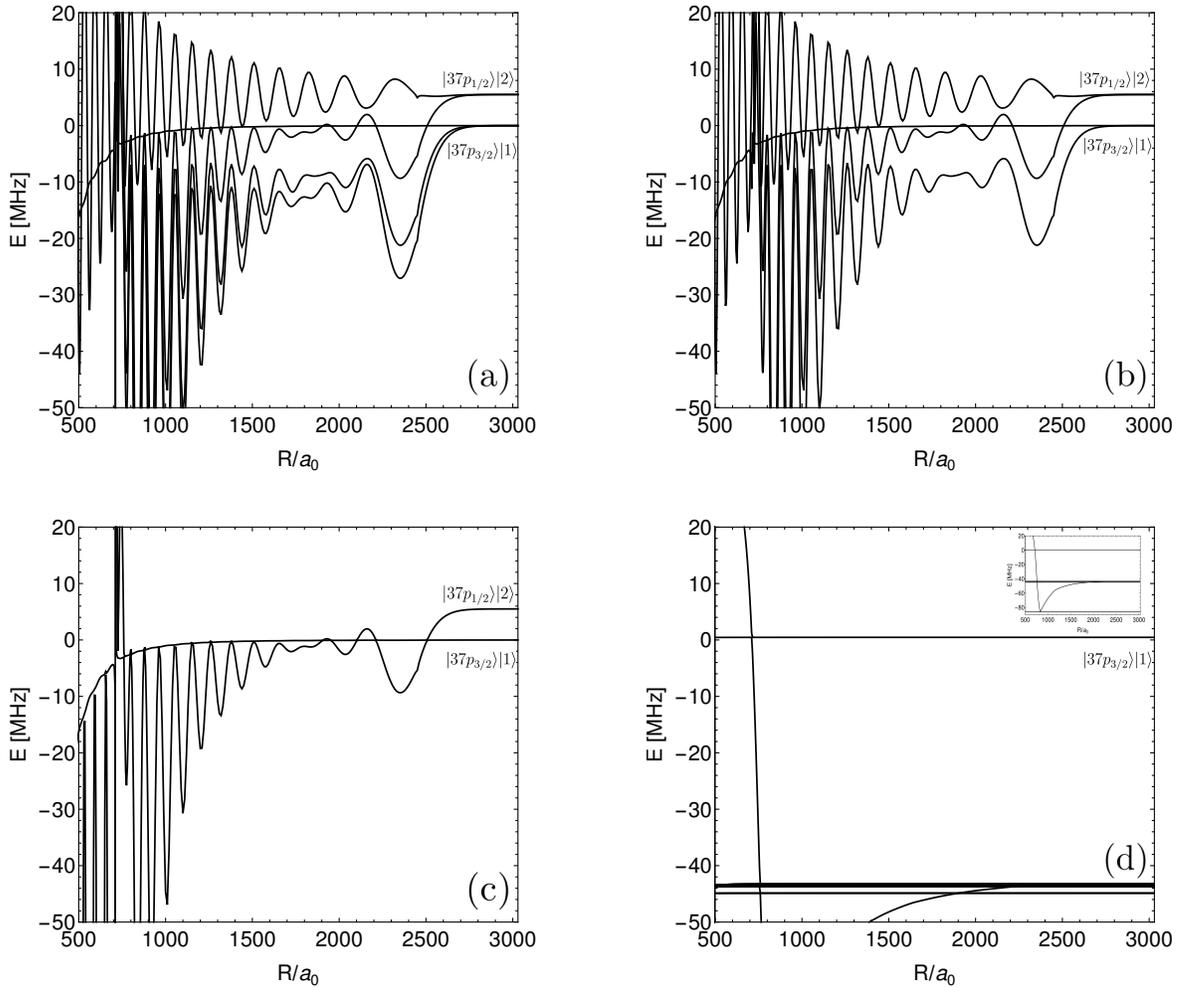


Figura 3.2: PECs de bajo l en ^{39}K alrededor de los estados $|37p_j\rangle|F\rangle$ para $\Omega = 1/2$ (a), $\Omega = 3/2$ (b), $\Omega = 5/2$ (c) y $\Omega = 7/2$ (d). La energía es relativa al estado $|37p_{3/2}\rangle|1\rangle$. El recuadro en (d) muestra una región espectral mayor en la cual se observa la estructura de la curva producida por la resonancia de forma.

Para el caso extremo del valor de Ω se observa una caída abrupta alrededor de $R \approx 700$ con una profundidad de algunas decenas de MHz. Más que tratarse de una PEC generada como

resultado de las interacciones del hamiltoniano, esta curva es consecuencia de la resonancia de onda p . Para la familia de PECs de bajo momento angular, la profundidad de los pozos en las curvas es de algunos MHz. Al igual que en el caso sin espín, la estructura de las PECs de bajo l es un reflejo de la función de onda del electrón de Rydberg.

El pseudopotencial de Fermi toma en cuenta los diferentes estados hiperfinos del perturbador. Como consecuencia, para las PECs de bajo momento angular, los estados provenientes de singlete y triplete están mezclados y no pueden ser separados en diferentes subespacios. Las PECs resultantes al incluir el pseudopotencial con dependencia de espín presentan casos de curvas de triplete puro y otras con mezcla singlete-triplete. Los estados provenientes de triplete puro tienen un valor bien definido de F mientras que los estados de mezcla singlete-triplete tienen contribución de los diferentes valores F [51].

El grado en que se presenta la mezcla de diferentes estados hiperfinos del perturbador en el estado molecular depende de la intensidad relativa entre la interacción átomo de Rydberg-perturbador con respecto a la interacción hiperfina. Como la intensidad de la interacción Rydberg-perturbador puede ajustarse a través del número cuántico principal n , el juego entre estas dos interacciones puede utilizarse para producir moléculas de Rydberg en diferentes regímenes. Iniciando por aquel en que la interacción Rydberg-perturbador es pequeña y por lo tanto la mezcla de estados hiperfinos es mínima. En este caso podrían crearse moléculas con números cuánticos de espín nuclear específicos. Una segunda posibilidad es el caso en que la interacción Rydberg-perturbador es prácticamente igual a la diferencia entre el desdoblamiento hiperfino del perturbador y el desdoblamiento de estructura fina de los estados de Rydberg. En dicha situación la mezcla de estados hiperfinos es máxima. Suele denotarse a este caso como régimen entrelazado [43].

Las PECs presentadas en la Fig. 3.2 se encuentran precisamente en el régimen entrelazado. En ^{39}K y para $n = 37$ el desdoblamiento de estructura fina de los estados $|np_j\rangle$ (456.2 MHz) es casi degenerado con la separación entre los niveles hiperfinos (461.7 MHz). La diferencia entre estas energías es comparable con la interacción de Fermi a distancias cortas [44] y como consecuencia en la vecindad de estos estados algunas de las PECs y los estados asociados presentan una mezcla considerable de estados con diferentes valores de F .

En la Fig. 3.3 se muestra un conjunto de PECs resultantes para estados de alto momento angular, concretamente PECs trilobite en la vecindad de estados $|34(l \geq 3)\rangle|F\rangle$. De nuevo, la estructura hiperfina agrega multiplicidad que aumenta al disminuir el valor $|\Omega|$. Para estas

PECs es evidente el efecto de la resonancia de forma que crea un conjunto de cruces evitados y caídas abruptas alrededor de $R = 700 a_0$ y $R = 1300 a_0$. Al llegar al valor extremo $\Omega = 7/2$ la única PEC con estructura que puede verse es una de las caídas súbitas asociadas a la resonancia de forma. La longitud de esta caída en la curva de potencial es de decenas de GHz.

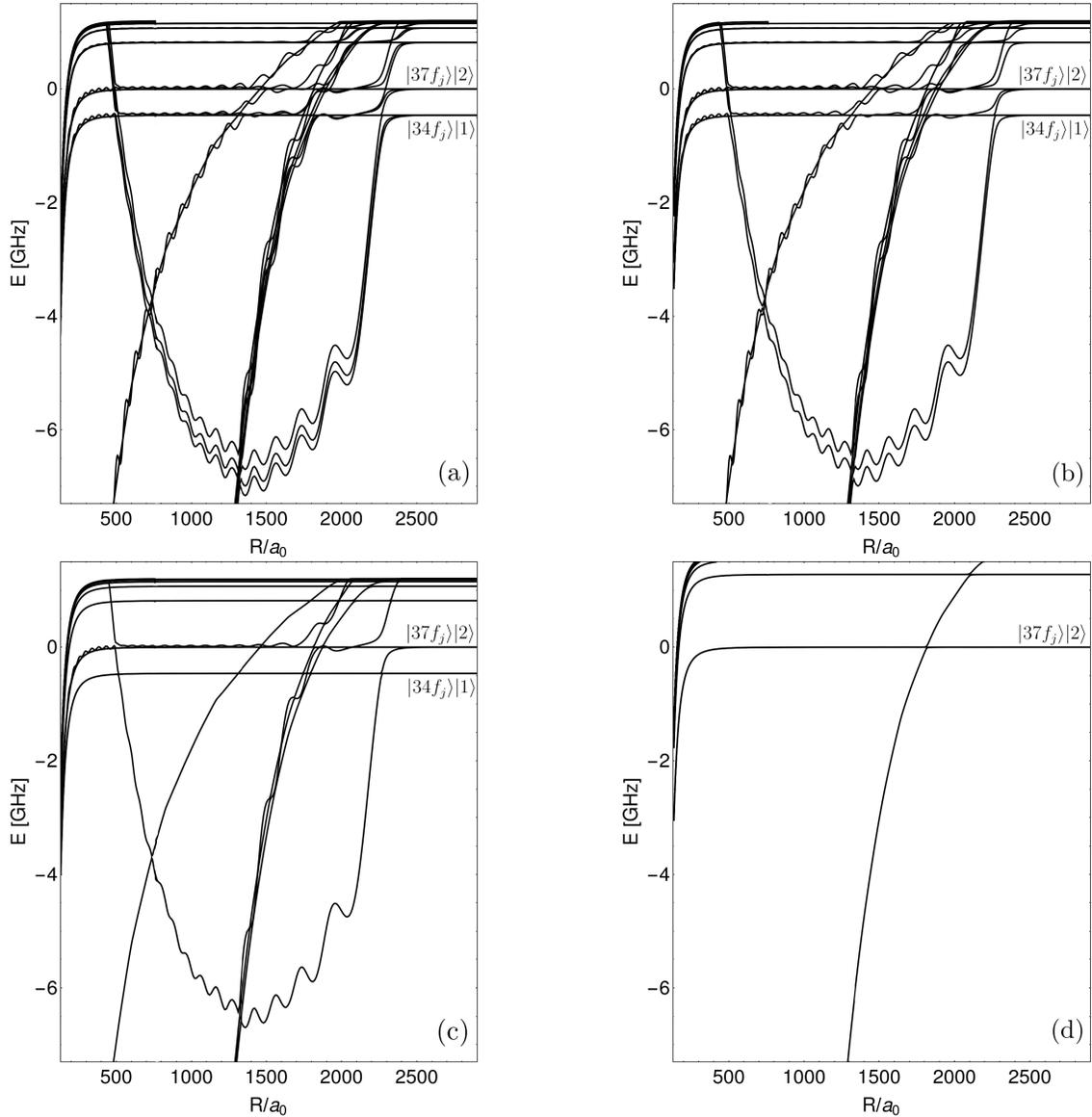


Figura 3.3: PECs trilobite para ^{39}K en la vecindad de los estados $|34f_j\rangle|F\rangle$ para $\Omega = 1/2$ (a), $\Omega = 3/2$ (b), $\Omega = 5/2$ (c) y $\Omega = 7/2$ (d). La energía es relativa al estado $|34f_{5/2}\rangle|2\rangle$.

La profundidad de la curvas es drásticamente diferente al caso de bajo l siendo aquí de fracciones de GHz. A pesar del efecto de la resonancia de forma, las PECs trilobite son formadas

únicamente por la dispersión de onda s ($L = 0$) y las resonancias de forma las modifican a través de la aparición de los cruces evitados. Una diferencia notable respecto a las PECs de bajo momento angular es que todas las curvas trilobite provienen de la longitud de dispersión del triplete de espín ($S = 1$). El análisis perturbativo que se realiza en la siguiente subsección permite entender los orígenes de esta característica. El desdoblamiento en varias PECs se produce como consecuencia de la interacción hiperfina del perturbador. Para los diferentes valores de Ω se presentan tanto los casos de PECs trilobite con valor $F = 1$ o $F = 2$ bien definido y curvas que presentan una combinación de ambos estados hiperfinos.

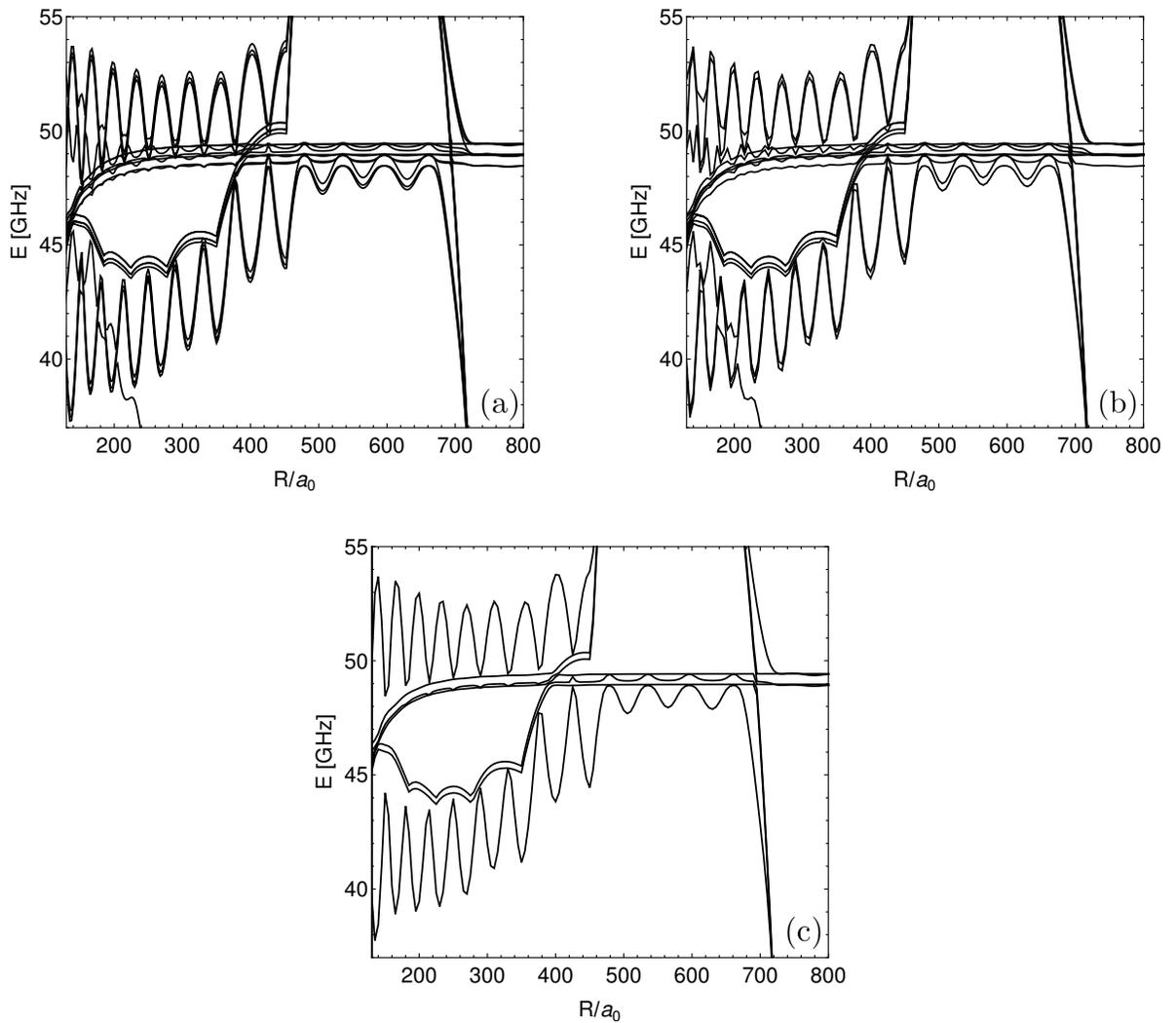


Figura 3.4: PECs mariposa para ^{39}K en la vecindad de los estados $|36p_j\rangle|F\rangle$ para $\Omega = 1/2$ (a), $\Omega = 3/2$ (b) y $\Omega = 5/2$ (c). La energía es relativa al estado $|34f_{5/2}\rangle|2\rangle$.

Algunas PECs tipo mariposa se presentan en la Fig. 3.4. Las moléculas mariposa con número cuántico principal n se ligan en la vecindad de los estados $(n+2)p$ como consecuencia del valor de defecto cuántico ($\mu_1 \approx 1.7$) para potasio. Observamos varios pozos más profundos (profundidad de algunos GHz) que se encuentran regularmente espaciados y soportan la existencia de varios niveles vibracionales. En este caso también se observa el efecto de la resonancia de forma provocando una caída abrupta (cuya profundidad es de aproximadamente 30 GHz) de algunas de las PECs alrededor de $R = 700 a_0$.

Finalmente, la Fig. 3.5 muestra un conjunto de PECs para Rb. Observamos que en general, las propiedades fundamentales de las curvas son similares. Esto es razonable pues tanto en Rb como en K se tiene $i = 3/2$ y los desdoblamientos 3P_J no son tan relevantes como en Cs. En ^{87}Rb el desdoblamiento hiperfino del perturbador es más de 10 veces mayor que en ^{39}K lo que provoca que las asíntotas asociadas a cada valor de F se encuentren más alejadas en el caso de rubidio. Adicionalmente las curvas de bajo momento angular presentadas en la Fig. 3.5 no se encuentran en el régimen entrelazado. La multiplicidad de las PECs depende de nuevo del valor de Ω .

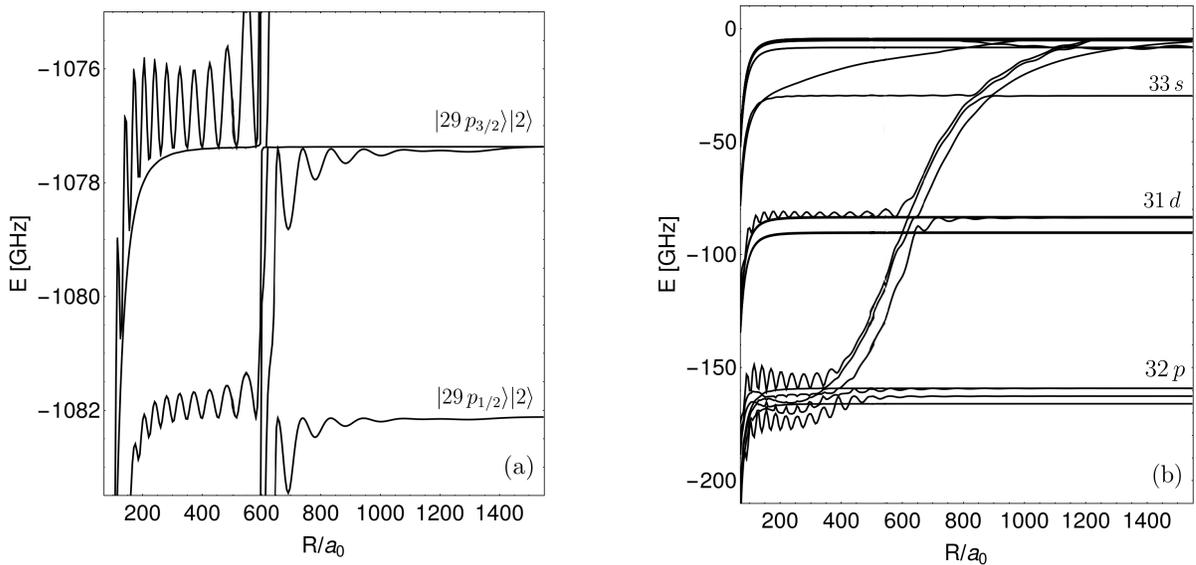


Figura 3.5: PECs de bajo (a) y alto (b) momento angular para ^{87}Rb y $\Omega = 5/2$. La energía es relativa a $n_H = 30$. Se muestran los número cuánticos de los estados asociados a cada asíntota.

3.3. Modelo perturbativo

En la descripción independiente de espín, a pesar de las restricciones impuestas sobre el modelo perturbativo este proporciona muy buenos resultados aproximados que permiten entender cualitativa y cuantitativamente las PECs y estados moleculares obtenidos de la diagonalización numérica. El contar con expresiones aproximadas para la función de onda permite entender la estructura de las PECs y tener un panorama más completo de las interacciones que conforman el hamiltoniano. Además de poder calcular ciertas propiedades de las moléculas de manera analítica. Por estas razones y una vez que ha quedado clara la manera de incorporar la dependencia de espín en el pseudopotencial de Fermi, podemos tratar de extender el análisis perturbativo para incluir los efectos de espín.

El primer paso es definir que parte del hamiltoniano electrónico de la Ec. (3.1) se identificará como el hamiltoniano no perturbado. Siguiendo el proceso del caso sin espín, tomamos como hamiltoniano no perturbado al hamiltoniano de Rydberg junto con el potencial de polarización, esto es $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{Ryd}} + \hat{H}_{\text{pol}}$. Restringido al conjunto de estados cuasidegenerados de alto momento angular para un valor n_0 del número cuántico principal se tiene aproximadamente que

$$\hat{H}_0 |n_0(l \geq l_{\min})jm_j\rangle |m_2m_i\rangle = \epsilon_{n_0} |n_0(l \geq l_{\min})jm_j\rangle |m_2m_i\rangle,$$

en donde

$$\epsilon_{n_0} = E_{n_0, l \geq l_{\min}}^{\text{Ryd}} - \frac{\alpha_p}{2R^4}. \quad (3.22)$$

Al escribir la Ec. (3.22) hemos supuesto que $E_{n_0, l \geq l_{\min}}^{\text{Ryd}}$ no depende de l ni de j . Esta es una suposición razonable pues tratamos con estados de alto momento angular (variedad cuasidegenerada hidrogenoide) y de acuerdo a la Ec. (3.4) el desdoblamiento que puede existir entre estados de diferente j es despreciable. Bajo esta suposición, el conjunto de estados $\{|n_0l jm_j\rangle |m_2m_i\rangle\}$, donde $l_{\min} \leq l \leq n_0 - 1$, $l - 1/2 \leq j \leq l + 1/2$ y las proyecciones m toman todos los valores posibles, es un subespacio degenerado de \hat{H}_0 para cada distancia internuclear R . Denotamos W_{n_0} a este subespacio.

Se busca resolver el sistema al introducir el pseudopotencial de Fermi como una perturbación a \hat{H}_0 y por lo tanto aplicamos teoría de perturbaciones de estados degenerados. Si suponemos igual que antes que no hay ningún acople entre estados con diferente número cuántico principal, para encontrar los nuevos eigenvectores y correspondientes energías es necesario diagonalizar la matriz de \hat{V}_{Fermi} en el subespacio W_{n_0} . Los elementos de matriz del pseud-

potencial están dados de acuerdo a la Ec. (3.21). Recordamos que el hamiltoniano total es diagonal por bloques en Ω , lo que nos permite resolver para cada valor de Ω por separado. En la tabla 3.1 se listan los posibles valores que pueden tomar las proyecciones para cada valor de Ω cuando el espín nuclear es $i = 3/2$ (K, Rb).

$\Omega = 1/2$			$\Omega = 3/2$			$\Omega = 5/2$			$\Omega = 7/2$		
m_j	m_2	m_i									
3/2	1/2	-3/2	3/2	1/2	-1/2	3/2	1/2	1/2	3/2	1/2	3/2
3/2	-1/2	-1/2	3/2	-1/2	1/2	3/2	-1/2	3/2			
1/2	1/2	-1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	3/2			
1/2	-1/2	1/2	1/2	-1/2	3/2						
-1/2	1/2	1/2	-1/2	1/2	3/2						
-1/2	-1/2	3/2									
-3/2	1/2	3/2									

Tabla 3.1: Proyecciones de momento angular compatibles con cada valor de Ω para $i = 3/2$.

3.3.1. Dispersión de onda s

Nos enfocamos ahora en los estados trilobite (dispersión de onda s) y de la misma manera que el caso sin espín suponemos que la brecha de energía entre interacción de onda s y p es suficientemente grande como para tratarlos por separado. Esta suposición está fundamentada también por los resultados del cálculo numérico. En este, nunca se encuentran estados moleculares que tengan características de estados trilobite y mariposa simultáneamente. De la Ec. (3.19) para \mathcal{A} notamos que el pseupotencial de Fermi de onda s ($L = 0$) sólo acopla estados con $|m_j| = 1/2$ y su elemento de matriz será nulo para estados que no satisfagan esta condición. Tomando en cuenta esto, basta considerar los elementos de W_{n_0} cuya proyección sea $m_j = \pm 1/2$.

Antes de realizar el análisis perturbativo, es conveniente definir un conjunto de matrices $\mathbb{M} \in \mathcal{M}_{2(n_0-3) \times 2(n_0-3)}$ que aparecen a lo largo del cálculo para todos los valores de Ω y estudiar algunas de sus propiedades que serán de ayuda en la construcción de los eigenestados perturbativos del pseupotencial de Fermi. Estas matrices son definidas a partir de

$$\tilde{Q}_{LM_L}^{nljm_j}(R) = C_{lM_L, s_1 m_j - M_L}^{jm_j} Q_{LM_L}^{nlj}(R). \quad (3.23)$$

Las funciones $\tilde{Q}_{LM_L}^{nljm_j}(R)$ son una extensión de las funciones $Q_{LM_L}^{nlj}(R)$ definidas en la sección anterior que ahora toman en cuenta la proyección m_j del momento angular además de caracterizar si se trata de elementos provenientes de dispersión de onda s o p . En este caso por tratarse de estados trilobite únicamente aparecen funciones con $L = M_L = 0$.

Se definen las matrices \mathbb{M}_i como

$$\begin{aligned} (\mathbb{M}_1)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{00}^{n_0lj\frac{1}{2}} \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'\frac{1}{2}}, \\ (\mathbb{M}_2)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{00}^{n_0lj-\frac{1}{2}} \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'-\frac{1}{2}}, & l_{\min} \leq l \leq n_0 - 1, \quad l - \frac{1}{2} \leq j \leq l + \frac{1}{2}. \\ (\mathbb{M}_3)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{00}^{n_0lj\frac{1}{2}} \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'-\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

Cada una de estas matrices tiene rango 1 y respectivo eigenvalor no nulo

$$\begin{aligned} \sigma_1(R) &= \sum_{l,j} \left| \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'\frac{1}{2}}(R) \right|^2, & \sigma_2(R) &= \sum_{l,j} \left| \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'-\frac{1}{2}}(R) \right|^2, \\ \sigma_3(R) &= \sum_{l,j} \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'\frac{1}{2}}(R) \tilde{Q}_{00}^{n_0l'j'-\frac{1}{2}}(R). \end{aligned} \quad (3.25)$$

Partiendo de la definición de $\tilde{Q}_{00}^{nljm_j}$ y gracias a las propiedades de los coeficientes Clebsch-Gordan se puede demostrar que $\sigma_1 = \sigma_2$.

Si para cada distancia internuclear definimos vectores $\vec{w}_i \in \mathbb{R}^{2(n_0-3)}$ de acuerdo a

$$\vec{w}_1(R) = \frac{1}{\sqrt{\sigma_1(R)}} \begin{pmatrix} \tilde{Q}_{00}^{n_0, l_{\min}, l_{\min}-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(R) \\ \tilde{Q}_{00}^{n_0, l_{\min}, l_{\min}+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(R) \\ \vdots \\ \tilde{Q}_{00}^{n_0, n_0-1, n_0-1-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(R) \\ \tilde{Q}_{00}^{n_0, n_0-1, n_0-1+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}(R) \end{pmatrix}, \quad \vec{w}_2(R) = \frac{1}{\sqrt{\sigma_2(R)}} \begin{pmatrix} \tilde{Q}_{00}^{n_0, l_{\min}, l_{\min}-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(R) \\ \tilde{Q}_{00}^{n_0, l_{\min}, l_{\min}+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(R) \\ \vdots \\ \tilde{Q}_{00}^{n_0, n_0-1, n_0-1-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(R) \\ \tilde{Q}_{00}^{n_0, n_0-1, n_0-1+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}(R) \end{pmatrix}, \quad (3.26)$$

se satisface

$$\begin{aligned} \mathbb{M}_1 \vec{w}_1 &= \sigma_1 \vec{w}_1, & \mathbb{M}_2 \vec{w}_2 &= \sigma_2 \vec{w}_2, \\ \mathbb{M}_3 \vec{w}_1 &= \sigma_3 \vec{w}_1, & \mathbb{M}_3^T \vec{w}_2 &= \sigma_3 \vec{w}_2. \end{aligned}$$

Tomando como punto de partida las matrices \mathbb{M}_i y sus propiedades, ahora se realiza el proce-

so detallado para la construcción y diagonalización de la matriz del pseudopotencial de onda s en W_{n_0} para $\Omega = 1/2$.

De las 7 posibles combinaciones de proyecciones dadas por la tabla 3.1, sólo 4 satisfacen la condición sobre m_j . Por lo tanto, el subespacio en que debemos diagonalizar el pseudopotencial es $\widetilde{W}_{n_0} = \{ \{ |n_0 l j \frac{1}{2} \rangle | \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \rangle \}, \{ |n_0 l j \frac{1}{2} \rangle | -\frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \}, \{ |n_0 l j -\frac{1}{2} \rangle | \frac{1}{2} \frac{1}{2} \rangle \}, \{ |n_0 l j -\frac{1}{2} \rangle | -\frac{1}{2} \frac{3}{2} \rangle \} \}$ donde cada $\{ |n_0 l j m_j \rangle | m_2 m_i \rangle \}$ es un conjunto de $2(n_0 - 3)$ estados considerando todos los posibles valores de l y j . Ordenado de esta manera, el subespacio \widetilde{W}_{n_0} puede pensarse como constituido por 4 diferentes subconjuntos $\{ |n_0 l j m_j \rangle | m_2 m_i \rangle \}$ caracterizados por las proyecciones $(m_j; m_2 m_i)$. Al evaluar los elementos de matriz de \hat{V}_{Fermi} sobre los estados de \widetilde{W}_{n_0} obtendremos una matriz por bloques, en la cual cada bloque está asociado al par $(m_j; m_2 m_i)$, $(m'_j; m'_2 m'_i)$ y será proporcional a alguna de las matrices \mathbb{M}_i que hemos definido.

Dado que el pseudopotencial es diagonal en m_i , algunos de los bloques de la matriz de pseudopotencial serán la matriz cero $\mathbb{O} \in \mathcal{M}_{2(n_0-3) \times 2(n_0-3)}$. Si escribimos explícitamente por separado la contribución de singlete ($S = 0$) y triplete ($S = 1$)

$$\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^s = \mathbb{V}_{\text{sing}}^s + \mathbb{V}_{\text{trip}}^s, \quad (3.27)$$

se encuentra que en el subespacio degenerado \widetilde{W}_{n_0} la matriz de la perturbación de la interacción de Fermi de onda s es

$$\begin{aligned} \mathbb{V}_{\text{Fermi}}^s = & 2\pi a(0, 0, 0, k(R)) \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{M}_1 & -\frac{1}{2}\mathbb{M}_3 & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & -\frac{1}{2}\mathbb{M}_3^T & \frac{1}{2}\mathbb{M}_2 & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} \end{pmatrix} \\ & + 2\pi a(0, 1, 1, k(R)) \begin{pmatrix} \mathbb{M}_1 & \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{M}_1 & \frac{1}{2}\mathbb{M}_3 & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{M}_3^T & \frac{1}{2}\mathbb{M}_2 & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{M}_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Igual que antes, $a(LSJK, k)$ es la longitud (volumen) de dispersión correspondiente al canal de dispersión con números cuánticos L , S y J y que depende implícitamente de la separación

nuclear R a través de $k(R)$.

La matriz del singlete $\mathbb{V}_{\text{sing}}^s$ es de rango 1. Su eigenvector y eigenvalor no nulo son

$$\vec{v}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \vec{0} \\ \vec{w}_1 \\ -\vec{w}_2 \\ \vec{0} \end{pmatrix}, \quad \lambda_{\text{sing}}(R) = 2\pi a(0, 0, 0, k(R))\sigma_1(R). \quad (3.29)$$

Por otro lado, la matriz del triplete $\mathbb{V}_{\text{trip}}^s$ tiene rango 3 y un eigenvalor distinto de cero con degeneración 3. Los eigenvectores linealmente independientes y su respectivo eigenvalor son

$$\vec{v}_2 = \begin{pmatrix} \vec{w}_1 \\ \vec{0} \\ \vec{0} \\ \vec{0} \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \vec{0} \\ \vec{w}_1 \\ \vec{w}_2 \\ \vec{0} \end{pmatrix}, \quad \vec{v}_4 = \begin{pmatrix} \vec{0} \\ \vec{0} \\ \vec{0} \\ \vec{w}_2 \end{pmatrix}, \quad \lambda_{\text{trip}}(R) = 2\pi a(0, 1, 1, k(R))\sigma_1(R). \quad (3.30)$$

Además se cumple que el eigenvector del singlete se encuentra en el núcleo de la matriz del triplete y viceversa, esto es

$$\mathbb{V}_{\text{trip}}^s \vec{v}_1 = \vec{0}, \quad \mathbb{V}_{\text{sing}}^s \vec{v}_i = \vec{0}, \quad i = 2, 3, 4. \quad (3.31)$$

Gracias a la propiedad descrita por la Ec. (3.31), la contribución del singlete y triplete pueden pensarse como términos independientes. Al decir esto nos referimos a que el conjunto formado por la unión de los eigenvectores independientes \vec{v}_i es idéntico al conjunto de eigenvectores de la matriz de la interacción de onda onda s total $\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^s$ además de que sus eigenvalores también son los mismos que la unión del conjunto de eigenvalores de $\mathbb{V}_{\text{sing}}^s$ y $\mathbb{V}_{\text{trip}}^s$.

El estado resultante de la dispersión de singlete es no degenerado y no produce estados ligados de la molécula pues la longitud de dispersión asociada es positiva. Los tres estados de triplete generan un subespacio degenerado cuya corrección a la energía $\lambda_{\text{trip}}(R)$ produce la forma característica de las PECs trilobite (ver Fig. 3.6). Las energías de los estados propios del pseudopotencial de Fermi están dadas, de la misma manera que en el estudio perturbativo independiente de espín, por la longitud de dispersión correspondiente multiplicada por la

constante de normalización del eigenvector \vec{w} .

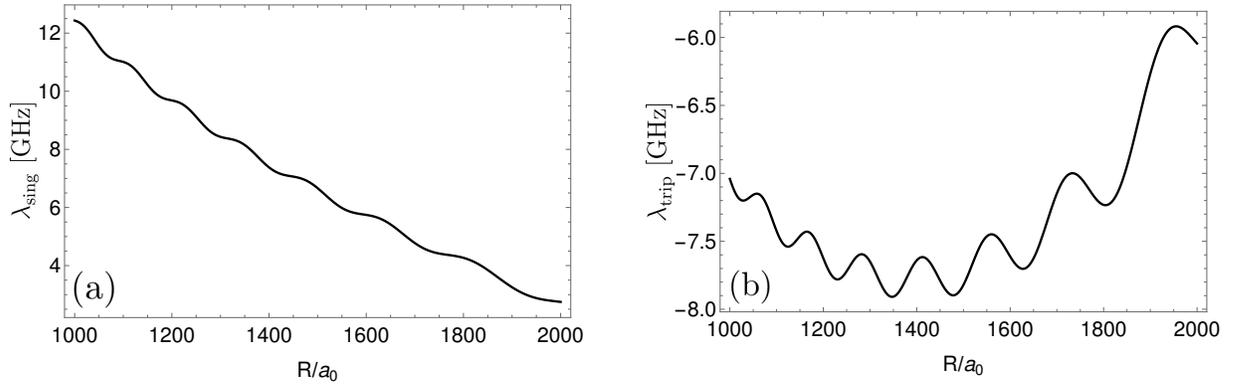


Figura 3.6: Corrección perturbativa a la energía de los estados de \widetilde{W}_{n_0} para singlete (a) y triplete (b) con $n_0 = 34$ y $n_H = 35$.

Por la manera en que hemos construido el subespacio \widetilde{W}_{n_0} , los eigenestados del pseudopotencial de Fermi asociados a cada uno de los vectores \vec{v}_i son

$$\begin{aligned} |v_1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n_0)}\rangle_{|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}\rangle - |\alpha_{-\frac{1}{2},0,0}^{(n_0)}\rangle_{|\frac{1}{2}\frac{1}{2}}\rangle \right), & |v_2\rangle &= |\alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n_0)}\rangle_{|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}\rangle, \\ |v_3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n_0)}\rangle_{|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}\rangle + |\alpha_{-\frac{1}{2},0,0}^{(n_0)}\rangle_{|\frac{1}{2}\frac{1}{2}}\rangle \right), & |v_4\rangle &= |\alpha_{-\frac{1}{2},0,0}^{(n_0)}\rangle_{|-\frac{1}{2}\frac{3}{2}}\rangle, \end{aligned} \quad (3.32)$$

en donde hemos definido estados electrónicos

$$|\alpha_{m_j, LM_L}^{(n)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\sigma_{LM_L}^{nm_j}(R)}} \sum_{l,j} \widetilde{Q}_{LM_L}^{nljm_j}(R) |nljm_j\rangle. \quad (3.33)$$

La constante de normalización está definida de la misma manera que en el caso independiente de espín como

$$\sigma_{LM_L}^{nm_j}(R) = \sum_{l,j} \left| \widetilde{Q}_{LM_L}^{nljm_j}(R) \right|^2. \quad (3.34)$$

Los estados $|\alpha_{m_j, LM_L}^{(n)}\rangle$ satisfacen la condición de ortogonalidad

$$\langle \alpha_{m_j, LM_L}^{(n)} | \alpha_{m'_j, L'M'_L}^{(n')} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{m_j m'_j} \delta_{LL'} \delta_{M_L M'_L}. \quad (3.35)$$

Nos referiremos a los estados electrónicos de alto momento angular $|\alpha_{\pm\frac{1}{2},0,0}^{(n)}\rangle$ como estados trilobites *fundamentales*. La Fig. 3.7 muestra la densidad de probabilidad para uno de estos

estados y resulta evidente la característica estructura en la función de onda del electrón de Rydberg. Notamos que de acuerdo a la definición, los estados trilobite siempre están asociados a dispersión de onda s ($L = 0$) además de que dependen de la distancia internuclear R a través las funciones \tilde{Q} .

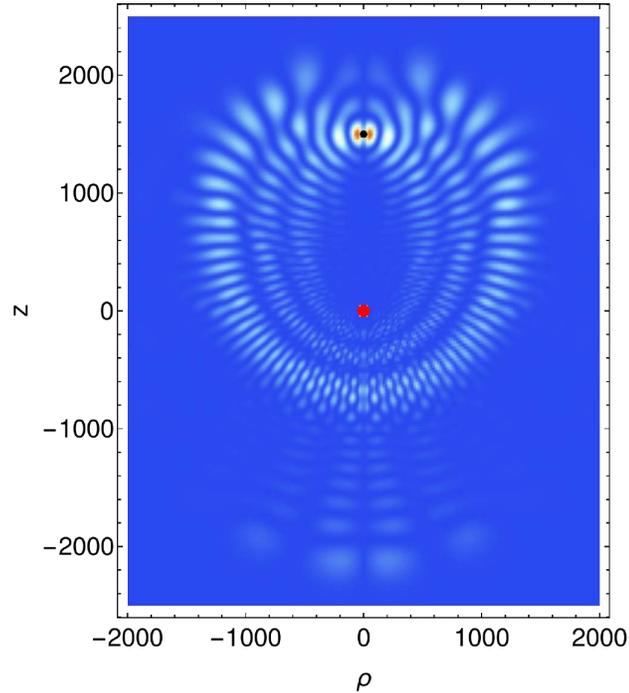


Figura 3.7: Densidad de probabilidad espacial de $|\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(34)}\rangle$ para $R = 1490a_0$. El carozo de Rydberg se muestra como el punto rojo mientras que el átomo perturbador corresponde al punto negro.

Los cálculos realizados hasta ahora no incluyen la interacción hiperfina del perturbador \hat{H}_{HF} . Si ahora tomamos este término como una perturbación al hamiltoniano $\hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{Fermi}}$ para el cual tenemos soluciones aproximadas $|v_i\rangle$ dadas por la Ec. (3.32) podemos aplicar de nuevo teoría de perturbaciones para encontrar los eigenestados aproximados del hamiltoniano electrónico completo.

Para el caso de singlete, por tratarse de un estado no degenerado, su corrección es simplemente el valor esperado de la perturbación hiperfina. Sin embargo como hemos mostrado, los estados trilobite provienen del término de triplete por lo que nos enfocamos únicamente en este término.

Resulta conveniente escribir los vectores $|v_i\rangle$ en la base hiperfina acoplada $|FM_F\rangle$ para obtener los elementos de matriz de \hat{H}_{HF} . Partiendo de la Ec. (3.32) podemos transformar a la base acoplada para encontrar

$$\begin{aligned} |v_2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |10\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |20\rangle, \\ |v_3\rangle &= -\frac{1}{2} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |10\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |11\rangle + \frac{1}{2} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |20\rangle + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |21\rangle, \\ |v_4\rangle &= -\frac{\sqrt{3}}{2} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |11\rangle + \frac{1}{2} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |21\rangle. \end{aligned} \quad (3.36)$$

Como vimos, los eigenestados del pseudopotencial de Fermi de triplete son degenerados. Podemos utilizar nuevamente teoría de perturbaciones de estados degenerados dentro del subespacio generado por $\{|v_2\rangle, |v_3\rangle, |v_4\rangle\}$. En nuestro caso de estudio ($\Omega = 1/2$) la dimensión de este subespacio degenerado es tres por lo que la matriz de la interacción hiperfina es simplemente

$$\mathbb{H}_{\text{HF}} = \frac{A_{\text{HF}}}{2} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \sqrt{2} & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} \\ 0 & \sqrt{\frac{3}{2}} & -\frac{3}{2} \end{pmatrix}.$$

Al diagonalizar la interacción hiperfina en el subespacio trilobite, se rompe por completo la degeneración y se encuentran tres estados trilobite diferentes

$$\begin{aligned} |\Psi_{\text{T1}}^{(n_0)}\rangle_{\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{1}{3}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |10\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |11\rangle, \\ |\Psi_{\text{T2}}^{(n_0)}\rangle_{\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{17}{30}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{\sqrt{34}} |10\rangle + \frac{3}{\sqrt{34}} |20\rangle \right) + \sqrt{\frac{13}{30}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{2}\sqrt{\frac{1}{13}} |11\rangle - \frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{13}} |21\rangle \right), \\ |\Psi_{\text{T3}}^{(n_0)}\rangle_{\frac{1}{2}} &= \sqrt{\frac{3}{5}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |20\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |21\rangle. \end{aligned} \quad (3.37)$$

con respectivas correcciones a la energía

$$\gamma_1 = -\frac{5}{4}A_{\text{HF}}, \quad \gamma_2 = -\frac{1}{2}A_{\text{HF}}, \quad \gamma_3 = \frac{3}{4}A_{\text{HF}}. \quad (3.38)$$

Para cada valor de n_0 , teoría de perturbaciones predice la existencia de tres estados trilobite

diferentes dados por la Ec. (3.37) y cuyas energías están determinadas de acuerdo a

$$E_i(R) = \epsilon_{n_0}(R) + 2\pi a(0, 1, 1, k(R)) \sum_{l,j} \left| \tilde{Q}_{00}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}}(R) \right|^2 + \gamma_i. \quad (3.39)$$

Esta predicción es consistente con el resultado de la diagonalización numérica mostrado en la Fig. 3.3. El análisis mediante teoría de perturbaciones predice una separación constante, en R , entre cada uno de los niveles y que sólo depende de la intensidad de la interacción hiperfina mientras que en la diagonalización completa se observa una pequeña variación en la separación de los niveles trilobite.

La Fig. 3.8 muestra una comparación entre los resultados de la diagonalización numérica en la base completa y la predicción de nuestro modelo perturbativo. Puede verse que en general, el análisis perturbativo produce excelentes resultados. Las diferencias entre ambas curvas se deben principalmente a la contribución de onda p que no se toma en cuenta en el análisis realizado en esta sección. De nuevo, al igual que en el caso sin espín, se encuentra que los estados trilobite son formados exclusivamente por dispersión de onda s y en este caso por el término de triplete. Sin embargo, la presencia de las resonancias de forma de onda p provoca un ligero corrimiento de los niveles de energía en la vecindad de los cruces evitados.

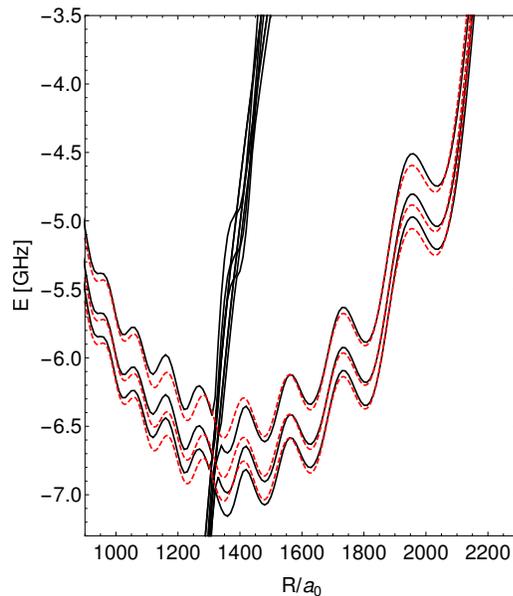


Figura 3.8: Comparación entre PECs trilobite numéricas provenientes de diagonalización completa (línea continua) y la predichas por el análisis perturbativo (línea punteada roja) para $\Omega = 1/2$ y $n_0 = 34$ en ^{39}K .

Respecto a los estados moleculares podemos decir que la mezcla de distintos estados hiperfinos es ocasionada únicamente por la interacción hiperfina a diferencia de las moléculas de bajo momento angular en la que es una consecuencia de la mezcla entre interacción de singlete y triplete. Los eigenestados trilobite dados por la Ec. (3.37) representan una excelente aproximación a los obtenidos numéricamente. Una manera sencilla de cuantificar que tan buena es la aproximación es la fidelidad entre los estados numéricos y perturbativos. Dicha fidelidad es superior al 99 % para todos los valores de R en la región de interés.

Los otros posibles valores de Ω se resuelven de la misma manera. Para todos los casos encontramos que la matriz de singlete es de rango 1 mientras que la de triplete es de rango 2 (1) para $\Omega = 3/2$ ($\Omega = 5/2$). Esta matriz de triplete tiene un único eigenvalor no cero degenerado con la misma multiplicidad que el rango de la matriz. Al diagonalizar la interacción hiperfina encontramos 2 (1) estados trilobites para $\Omega = 3/2$ ($5/2$). Este resultado también es consistente con las PECs mostradas en la Fig. 3.3.

Los estados trilobite para $\Omega = 3/2$ son

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{T1}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \sqrt{\frac{7}{10}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{2} \sqrt{\frac{1}{7}} |1\ 1\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} |2\ 1\rangle \right) - \sqrt{\frac{3}{10}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |2\ 2\rangle, \\
 |\Psi_{T2}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \frac{2}{\sqrt{5}} |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |2\ 1\rangle - \frac{1}{\sqrt{5}} |\alpha_{-\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |2\ 2\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

Mientras que para $\Omega = 5/2$ el estado es

$$|\Psi_{T1}^{(n_0)}\rangle_{\frac{5}{2}} = |\alpha_{\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle |2\ 2\rangle. \tag{3.41}$$

Es importante recalcar que la única dependencia en n_0 en los estados trilobite se encuentra en la parte electrónica $|\alpha_{\pm\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle$. La parte asociada a los grados de libertad del perturbador siempre es la misma. Esto es, los coeficientes de $|FM_F\rangle$ que acompañan a cada $|\alpha_{\pm\frac{1}{2},00}^{(n_0)}\rangle$ son los mismos para todo valor de n_0 . Aunque los valores específicos aquí obtenidos son válidos para $i = 3/2$ el análisis puede realizarse fácilmente para otros valores de espín nuclear para incluir diferentes especies atómicas.

3.3.2. Dispersión de onda p

Tratamos ahora el caso de los estados mariposa por lo que nos enfocamos en la interacción de dispersión de onda p . Trabajamos bajo las mismas suposiciones que en el caso de dispersión

de onda s : no existe acoplamiento entre estados de diferente número cuántico principal y el subespacio W_{n_0} construido considerando todos los estados de alto momento angular con n_0 y las proyecciones correspondientes a un valor de Ω es degenerado para \hat{H}_0 .

Estudiamos primero el caso más sencillo $\Omega = 5/2$. Como puede verse en la Fig. 3.4 para este valor de Ω existen al menos cuatro curvas de potencial con estructura que podemos esperar correspondan a PECs mariposa, aparentemente separadas en dos clases diferentes de curvas. La curva de menor energía así como la de energía más alta corresponden a la primera clase y presentan una estructura similar de pozos que podrían admitir niveles vibracionales. Por otro lado, las dos curvas de energía intermedia presentan un corrimiento entre ellas pero son idénticas en estructura. Tienen además una concavidad diferente al resto de las PECs que hemos estudiado. Estas cuatro curvas provienen de la interacción de Fermi asociada únicamente al triplete de espín. Con esto en mente restringiremos nuestro análisis a este caso ($S = 1$).

De acuerdo a la tabla 3.1 para $\Omega = 5/2$ tenemos 3 posibles combinaciones de proyecciones y a diferencia del análisis de los estados trilobite aquí no existe restricción sobre la proyección m_j pues la interacción de onda p acopla todos los valores de m_j que incluimos en nuestra base. Explícitamente, el subespacio degenerado en el que trabajamos es $W_{n_0} = \{|n_0 l j \frac{3}{2}\rangle | \frac{1}{2} \frac{1}{2}\rangle\}, \{|n_0 l j \frac{3}{2}\rangle | -\frac{1}{2} \frac{3}{2}\rangle\}, \{|n_0 l j \frac{1}{2}\rangle | \frac{1}{2} \frac{3}{2}\rangle\}$.

Podemos escribir la matriz del pseudopotencial de Fermi de triplete de onda p como una suma de contribuciones de los distintos valores del momento angular total respecto al perturbador J . Esto es, podemos escribir

$$\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^{(p,1)} = \mathbb{V}_{J=0}^{(p)} + \mathbb{V}_{J=1}^{(p)} + \mathbb{V}_{J=2}^{(p)}. \quad (3.42)$$

Al restringir el análisis al subespacio $\Omega = 5/2$, en el que todas las posibles proyecciones satisfacen $m_j + m_2 \geq 1$ se tiene que $\mathcal{A}_{nljm_j m_2, LSJ=0, m_j+m_2} = 0$ en todos los casos y por lo tanto $\mathbb{V}_{J=0}^{(p)}$ es la matriz nula. Como consecuencia sólo habrá contribuciones de $J = 1$ y 2 . Esto no necesariamente es cierto para otros valores de Ω .

De nueva cuenta definimos matrices \mathbb{N}_i que nos permitan escribir de manera compacta y por bloques la matriz del pseudopotencial en el subespacio degenerado que estudiamos. Al estar W_{n_0} formado por tres subconjuntos caracterizados por las proyecciones, se sigue que la matriz del pseudopotencial de Fermi en dicho subespacio $\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^{(p,1)}$ sea una matriz de 3×3 bloques. Para el triplete de espín y escribiendo explícitamente por separado cada contribución de J

obtenemos

$$\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^{(p,1)} = 6\pi a(1, 1, 1, k(R)) \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \frac{1}{4}\mathbb{N}_1 & \frac{1}{2}\mathbb{N}_3 \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{N}_3^T & \mathbb{N}_2 \end{pmatrix} + 6\pi a(1, 1, 2, k(R)) \begin{pmatrix} \mathbb{N}_1 & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \frac{1}{4}\mathbb{N}_1 & \frac{1}{2}\mathbb{N}_5 \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{N}_5^T & \mathbb{N}_4 \end{pmatrix}. \quad (3.43)$$

Donde cada una de las matrices está definida como

$$\begin{aligned} (\mathbb{N}_1)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{3}{2}} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l' j' \frac{3}{2}}, \\ (\mathbb{N}_2)_{lj,l'j'} &= \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0 l j \frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{1}{2}} \right) \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} \right), \\ (\mathbb{N}_3)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{3}{2}} \left(-\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} \right), \\ (\mathbb{M}_4)_{lj,l'j'} &= \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0 l j \frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{1}{2}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} \right), \\ (\mathbb{N}_5)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{3}{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} + \frac{1}{2} \tilde{Q}_{11}^{n_0 l' j' \frac{1}{2}} \right), \end{aligned} \quad (3.44)$$

$$\text{y } l_{\min} \leq l \leq n_0 - 1, \quad l - \frac{1}{2} \leq j \leq l + \frac{1}{2}.$$

La expresión dada por la Ec. (3.43) es válida en general para $\Omega = 5/2$ cuando $i = 3/2$. Para continuar con el desarrollo hacemos la suposición adicional de que el desdoblamiento de los corrimientos de fase 3P_J es despreciable y pueden considerarse todos los volúmenes de dispersión $a(1, 1, J)$ como iguales. Hemos visto que para potasio, que es precisamente el caso que estudiamos numéricamente, esta suposición sobre los corrimientos de fase es razonable. Al realizar esta aproximación, la suma sobre los posibles valores de J se simplifica y los términos que mezclan diferentes M_L se cancelan entre sí. Resulta que para este caso podemos separar las matrices de acuerdo a sus contribuciones de M_L para obtener

$$\frac{\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^{(p,1)}}{6\pi a(1, 1, 1, k(R))} = \begin{pmatrix} \mathbb{N}_1 & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{N}_1 & \frac{1}{2}\mathbb{N}_7 \\ \mathbb{O} & \frac{1}{2}\mathbb{N}_7^T & \mathbb{N}_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{O} \\ \mathbb{O} & \mathbb{O} & \mathbb{N}_8 \end{pmatrix}, \quad (3.45)$$

en donde

$$\begin{aligned}
 (\mathbb{N}_6)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{11}^{n_0lj\frac{1}{2}} \tilde{Q}_{11}^{n_0l'j'\frac{1}{2}}, & (\mathbb{N}_7)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{11}^{n_0lj\frac{3}{2}} \tilde{Q}_{11}^{n_0l'j'\frac{1}{2}}, \\
 (\mathbb{N}_8)_{lj,l'j'} &= \tilde{Q}_{10}^{n_0lj\frac{1}{2}} \tilde{Q}_{10}^{n_0l'j'\frac{1}{2}}.
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

La diferencia entre las Ecs. (3.43) y (3.45) es que en la segunda no hay combinación de términos con distinto valor M_L . Esto representa una importante simplificación que permite realizar el cálculo perturbativo pues las matrices asociadas a cada M_L son independientes en el mismo sentido discutido en el proceso de obtención de los estados trilobite. La matriz para $M_L = 1$ (primer sumando en la Ec. (3.45)) tiene rango dos mientras que la matriz de $M_L = 0$ (segundo término) es de rango uno. Debido a la estructura relativamente simple de cada una de las matrices podemos encontrar los eigenvectores y eigenvalores de $\mathbb{V}_{\text{Fermi}}^{(p,1)}$ de la misma manera que hicimos para la interacción de onda s . Utilizando los orbitales electrónicos $|\alpha_{m_j,LM_L}^{(n)}\rangle$ del esquema perturbativo encontramos que los eigenvectores del pseudopotencial de Fermi para $L = 1$ y $S = 1$ escritos en la base hiperfina acoplada son

$$\begin{aligned}
 |v_1\rangle &= |\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(n_0)}\rangle |2\ 2\rangle, \\
 |v_2\rangle &= |\alpha_{\frac{3}{2},11}^{(n_0)}\rangle \left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} |1\ 1\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}} |2\ 1\rangle \right) + \frac{1}{\sqrt{2}} |\alpha_{\frac{1}{2},11}^{(n_0)}\rangle |2\ 2\rangle, \\
 |v_3\rangle &= |\alpha_{\frac{3}{2},11}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{1}{2} |1\ 1\rangle + \frac{\sqrt{3}}{2} |2\ 1\rangle \right),
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

con respectivos eigenvalores

$$\begin{aligned}
 \lambda_1(R) &= 6\pi a(1, 1, 1, k(R))\sigma_{10}^{n_0\frac{1}{2}}(R), & \lambda_2(R) &= 6\pi a(1, 1, 1, k(R))\sigma_{11}^{n_0\frac{1}{2}}(R) \\
 \lambda_3(R) &= 6\pi a(1, 1, 1, k(R))\sigma_{11}^{n_0\frac{3}{2}}(R).
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

De la definición de $\sigma_{LM_L}^{nm_j}$ en términos de las funciones \tilde{Q} y propiedades de los coeficientes Clebsch-Gordan puede mostrarse que $\lambda_2(R) = \lambda_3(R)$. Por lo tanto $|v_2\rangle$ y $|v_3\rangle$ son degenerados.

Incluso para el caso más sencillo $\Omega = 5/2$ la interacción de contacto del pseudopotencial de Fermi no rompe por completo la degeneración en W_{n_0} . Como en este caso fue posible separar las contribuciones de $M_L = 0$ y $|M_L| = 1$ podemos seguir identificado a las moléculas por la simetría Σ o Π de la misma manera que en el estudio sin espín. Los eigenvectores $|v_2\rangle$ y $|v_3\rangle$ se identifican como estados mariposa angular y $|v_1\rangle$ como mariposa radial. Hay que

recalcar que en el caso general con volúmenes de dispersión diferentes no será posible realizar la separación de contribuciones de distinto M_L . Por ejemplo en Cs cuyo desdoblamiento 3P_J es grande se presentará una combinación de M_L que necesita tomarse en cuenta para realizar una descripción correcta del sistema. La Fig. 3.9 muestra la densidad de probabilidad electrónica correspondiente a los estados *fundamentales* asociados a los dos tipos de mariposa. Al igual que para los estados trilobite es inmediato ver la estructura de la función de onda del electrón por la cual reciben su nombre.

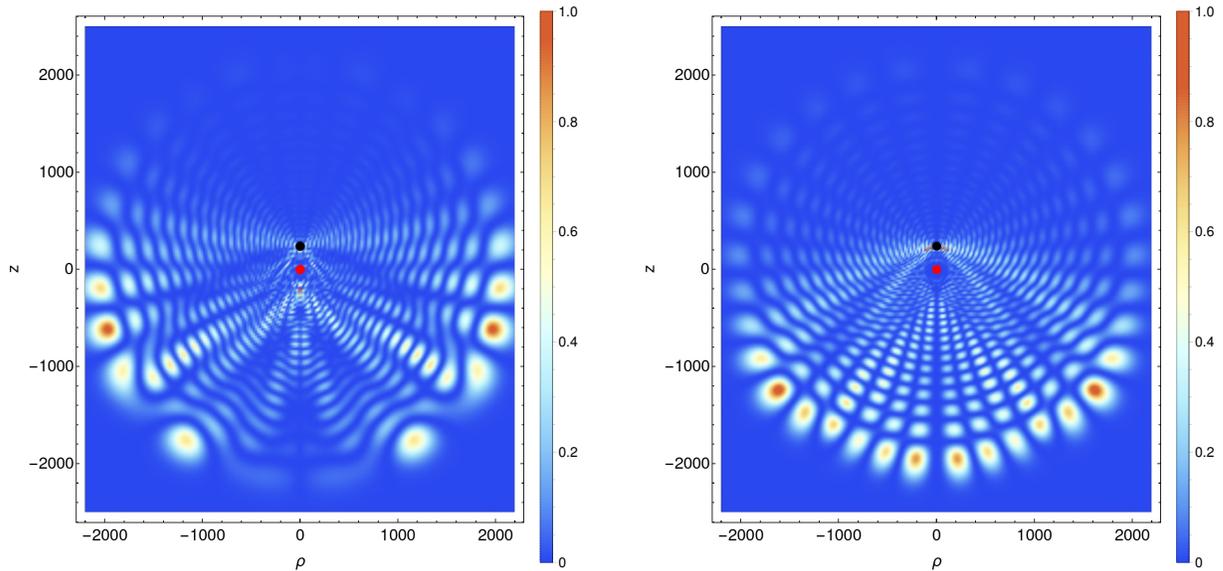


Figura 3.9: Densidad de probabilidad electrónica (no normalizada) para (a) mariposa radial $|\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(34)}\rangle$ y (b) mariposa angular $|\alpha_{\frac{1}{2},11}^{(34)}\rangle$ para $R = 230 a_0$. El carozo de Rydberg se muestra como el punto rojo mientras que el átomo perturbador corresponde al punto negro.

Para obtener los estados perturbativos del hamiltoniano completo aún debemos considerar la interacción hiperfina. El estado $|v_1\rangle$ es no degenerado por lo que la corrección a su energía será simplemente el valor esperado de la perturbación hiperfina mientras que su función de onda permanece inalterada. Así, el estado mariposa radial se escribe como

$$|\Psi_{B1}^{(n_0)}\rangle_{\frac{5}{2}} = |\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(n_0)}\rangle|22\rangle. \quad (3.49)$$

Para el caso de los estados mariposa angular debemos resolver la interacción hiperfina en el subespacio degenerado $\{v_2, v_3\}$. A través de un cálculo similar al presentado en la sección trilobite encontramos los dos diferentes estados mariposa angular resultantes de introducir

la interacción hiperfina como otra perturbación:

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{B2}^{(n_0)}\rangle_{\frac{5}{2}} &= \sqrt{\frac{7}{10}} |\alpha_{\frac{3}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{2} \sqrt{\frac{1}{7}} |11\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} |21\rangle \right) - \sqrt{\frac{3}{10}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |22\rangle, \\
 |\Psi_{B3}^{(n_0)}\rangle_{\frac{5}{2}} &= \frac{2}{\sqrt{5}} |\alpha_{\frac{3}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |21\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |22\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

Los estados dados por las Ecs.(3.49) y (3.50) son los estados perturbativos resultantes para el hamiltoniano completo de la Ec. (3.1) considerando sólo la interacción de onda p en el pseudopotencial de Fermi. Notamos que de la misma manera que para los estados trilobite, las componentes del perturbador en cada eigenestado son las mismas para todo valor de n_0 .

La energía de cada uno de los estados mariposa es

$$\begin{aligned}
 E_{B1}(R) &= \epsilon_{n_0}(R) + 6\pi a(1, 1, 1, k(R)) \sum_{l,j} \left| \tilde{Q}_{10}^{n_0 l j \frac{1}{2}}(R) \right|^2 + \frac{3}{4} A_{\text{HF}}, \\
 E_{B2}(R) &= \epsilon_{n_0}(R) + 6\pi a(1, 1, 1, k(R)) \sum_{l,j} \left| \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{1}{2}}(R) \right|^2 - \frac{1}{2} A_{\text{HF}}, \\
 E_{B3}(R) &= \epsilon_{n_0}(R) + 6\pi a(1, 1, 1, k(R)) \sum_{l,j} \left| \tilde{Q}_{11}^{n_0 l j \frac{1}{2}}(R) \right|^2 + \frac{3}{4} A_{\text{HF}}.
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

En la Fig. 3.10 se presenta una comparación de las predicciones del modelo perturbativo para las PECs obtenidas de la Ec. (3.51) para $n_0 = 34$ con los resultados de la diagonalización numérica en la vecindad de los estados $34(l \geq 3)$ y $36p$. A primera vista parece ser que las PECs perturbativas para un valor determinado de n_0 no resultan una buena aproximación como en el caso trilobite. A pesar de esto, con un análisis cuidadoso es posible comprender algunos aspectos importantes del comportamiento de las curvas de energía numéricas tomando como punto de partida las PECs perturbativas.

De acuerdo al modelo perturbativo presentado en la Fig. 3.10a deben existir 2 curvas asociadas a estados mariposa angular. De las PECs numéricas, Fig. 3.10b, las curvas 2 y 3 son las que podrían asociarse a este tipo de mariposa basándonos en la escala general y la ausencia de los pozos de potencial característicos de la PEC radial. Estudiando el eigenvector numérico de cada una de estas PECs se verifica que éstas son las curvas de energía asociadas a estados mariposa angular. El análisis perturbativo proporciona además una posible explicación a la inusual estructura de dichas curvas. Las PECs perturbativas presentan una serie de intersecciones entre las curvas mariposa angular y radial que se consideran como

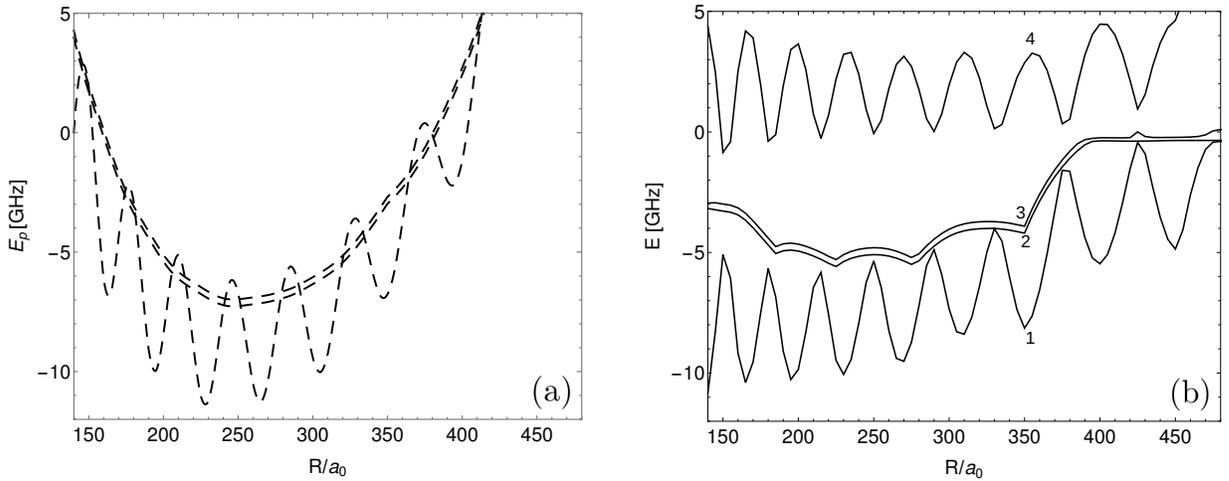


Figura 3.10: Comparación entre PECs mariposa. (a) Análisis perturbativo con $n_0 = 34$ y (b) diagonalización numérica para $\Omega = 5/2$ en potasio. Se muestran las PECs mariposa radial (1 y 4) y angular (2 y 3).

independientes dentro del esquema perturbativo. Por el contrario el cálculo a través de diagonalización numérica considera el esquema global y toma en cuenta simultáneamente las tres curvas para cada n_0 . Como consecuencia del acople entre las diferentes clases de PECs, en la cercanía de las distancias internucleares donde deberían presentarse las intersecciones aparecen cruces evitados que pueden ser parcialmente causantes de la forma observada en las PECs numéricas con simetría Π .

Para el caso de los estados mariposa radial, la teoría de perturbaciones predice una sola PEC mientras que en el cálculo numérico encontramos dos posibles curvas, 1 y 4 en la Fig. 3.10b, que tienen las características (número, profundidad y localización aproximada de mínimos y pozos) de la PEC mariposa radial perturbativa para $n_0 = 34$. Al analizar el eigenvector numérico correspondiente a estas PECs encontramos que están conformados mayormente por estados $n_0 = 34$, $m_j = 1/2$ de alto momento angular consistentes con un estado mariposa radial aunque también están presentes contribuciones de estados con $n_0 \neq 34$.

Para explicar la diferencia en la multiplicidad de las PECs tipo radial así como otras diferencias cualitativas entre los resultados del cálculo numérico y el modelo perturbativo resulta de utilidad realizar un análisis detallado de los eigenvectores numéricos. Para ello se recurre al formalismo de los orbitales naturales obtenidos a partir de la matriz densidad reducida del electrón de Rydberg o del átomo perturbador.

Estudiamos primero las curvas 1 y 4. Numéricamente se encuentra que si bien el eigenvector numérico sí está conformado por el estado mariposa $|\Psi_{\text{B1}}^{(34)}\rangle$ también tiene una contribución de estados de bajo momento angular $36p$ además de contribuciones menores del estado mariposa radial para $n_0 = 35$. Sabemos que la componente del perturbador en los estados $|\Psi_{\text{B}}^{(n)}\rangle$ es independiente de n , por lo tanto podemos expresar los eigenestados numéricos como una combinación lineal de diferentes números cuánticos principales n en la parte electrónica del estado. Así, los estados asociados a las PECs 1 y 4 pueden escribirse como

$$\begin{aligned}
 |\Psi_{\text{B1},i}\rangle = & \left(G_{1,i}(R)|36, 1, 1/2, 1/2\rangle + G_{2,i}(R)|36, 1, 3/2, 1/2\rangle \right. \\
 & \left. + D_{1,i}(R)|\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(34)}\rangle + D_{2,i}(R)|\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(35)}\rangle \right) |22\rangle.
 \end{aligned}
 \tag{3.52}$$

Como aprendimos en el estudio de PECs sin los efectos de espín, esta mezcla de diferentes n es el resultado de incluir la interacción de onda p . Para la interacción de dispersión con esta onda parcial es inevitable el acoplamiento entre estados con diferente número cuántico principal y para lograr una correcta descripción del sistema es necesario incluir este efecto. A pesar de esto, al igual que antes, los eigenvectores numéricos pueden escribirse como una combinación de los orbitales mariposa fundamentales definidos a partir del modelo perturbativo con distinto n_0 y la contribución de bajo momento angular. Los coeficientes G_i y D_i pueden encontrarse al diagonalizar el hamiltoniano en una base reducida formada por los 4 estados que aparecen en la Ec. (3.52). El acople entre el estado mariposa dominante ($n_0 = 34$ en este ejemplo) y los estados de bajo momento angular proveniente del pseudopotencial de Fermi produce el desdoblamiento de la PEC mariposa radial perturbativa en 2 curvas diferentes. De esta manera se obtiene la multiplicidad correcta de PECs encontradas en el cálculo numérico. La interacción de Fermi entre los dos orbitales mariposa para distinto n_0 produce ligeros corrimientos en las posiciones de los mínimos de potencial respecto a las curvas perturbativas.

La inclusión de estados $36p$ en el eigenestado numérico se debe en parte a que la energía de dichos estados es cercana a la energía de la variedad hidrogenoide $n_H = 34$ considerando que el defecto cuántico en este caso es $\mu_1 = 1.71$. La Fig. 3.11 muestra la densidad de probabilidad electrónica para un estado electrónico directo del cálculo numérico comparada con un estado mariposa puro para una separación internuclear $R = 230 a_0$ correspondiente a un mínimo en la PEC. Para esa configuración, la contribución de los estados $36p$ es aproximadamente 25% mientras que el estado mariposa dominante ($n_0 = 34$) conforma aproximadamente 65% del estado numérico. Pueden verse los rasgos del estado mariposa puro en el estado numérico pero también se observan las contribuciones de los estados de bajo momento angular, sobre todo en la región $z > 0$. Esto es una huella del acoplamiento entre distintos n que no puede

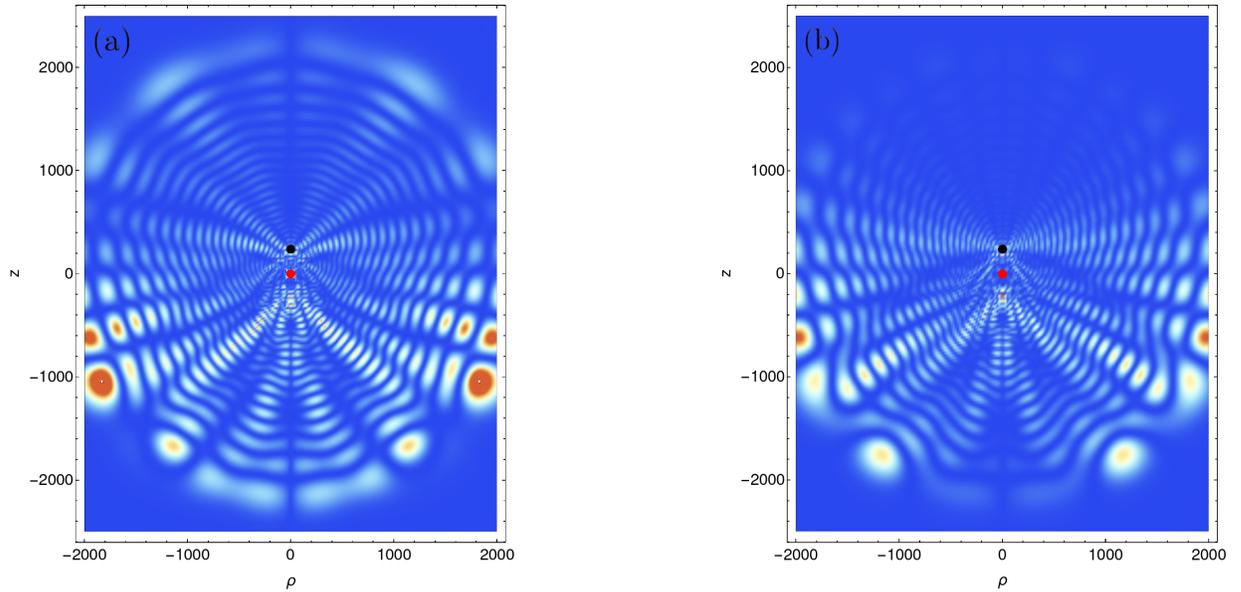


Figura 3.11: Densidad de probabilidad electrónica para (a) el estado numérico dominado por $|\Psi_{B1}^{(34)}\rangle$ y (b) el estado mariposa puro para $R = 230 a_0$.

evitarse al introducir los términos de onda p en el pseudopotencial de Fermi.

Para el caso de los estados mariposa angular se encuentra que estos también se pueden escribir como una combinación lineal de estados mariposa fundamentales $|\Psi_B^{(n_0)}\rangle$ de diferentes variedades n_0 pero siempre del mismo tipo y la contribución de estados de bajo momento angular. Esto quiere decir que nunca se encuentra un estado que tenga contribuciones de $|\Psi_{B2}^{(n)}\rangle$ y $|\Psi_{B3}^{(n)}\rangle$. A diferencia del caso radial, aquí las contribuciones de bajo momento angular son prácticamente nulas en la región espacial sobre la cual pueden existir estados ligados ($150a_0 \lesssim R \lesssim 450a_0$ en los ejemplos mostrados). Tomando esto en cuenta, los estados numéricos tipo mariposa angular para $\Omega = 5/2$ se pueden escribir como

$$|\Psi_{k_a}^{(n)}\rangle = A(R)|\Psi_{Bk_a}^{(n)}\rangle_{\frac{5}{2}} + B(R)|\Psi_{Bk_a}^{(n+1)}\rangle_{\frac{5}{2}} + C(R)|\Psi_{Bk_a}^{(n-1)}\rangle_{\frac{5}{2}} \quad (3.53)$$

en donde k_a es un índice que corresponde a estados perturbativos mariposa angular.

El análisis perturbativo aquí realizado presenta una clara evidencia de que la interacción del pseudopotencial de Fermi de onda p siempre conlleva a la interacción entre diferentes conjuntos de estados n . Aunque esto limita el alcance de nuestro modelo perturbativo, como hemos mostrado es posible escribir los eigenestados del sistema como una combinación lineal de los estados fundamentales perturbativos de acuerdo a las Ecs. (3.52) y (3.53) al incluir

variedades de n adyacentes y algunos estados de bajo momento angular. Como veremos más adelante, esta mezcla de diferentes números principales cuánticos añade libertad para realizar ciertos procesos como transiciones dipolares eléctricas.

Para concluir el análisis perturbativo escribimos los estados mariposa correspondientes a los otros valores de Ω . El proceso para encontrar estos estados es similar al mostrado en esta sección con la única diferencia de que para $\Omega = 1/2, 3/2$ se tienen más posibilidades para los valores de m_j . Los estados mariposa radial para $\Omega = 3/2$ son

$$\begin{aligned} |\Psi_{B1}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \sqrt{\frac{7}{10}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,0}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{2} \sqrt{\frac{1}{7}} |1,1\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} |2,1\rangle \right) - \sqrt{\frac{3}{10}} |\alpha_{-\frac{1}{2},1,0}^{(n_0)}\rangle |2,2\rangle, \\ |\Psi_{B2}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \frac{2}{\sqrt{5}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,0}^{(n_0)}\rangle |2,1\rangle + \frac{1}{\sqrt{5}} |\alpha_{-\frac{1}{2},1,0}^{(n_0)}\rangle |2,2\rangle. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Mientras que los angulares están dados por

$$\begin{aligned} |\Psi_{B3}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \sqrt{\frac{1}{3}} |\alpha_{\frac{3}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |1,0\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |1,1\rangle, \\ |\Psi_{B4}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \sqrt{\frac{17}{30}} |\alpha_{\frac{3}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{\sqrt{34}} |1,0\rangle + \frac{3}{\sqrt{34}} |2,0\rangle \right) + \sqrt{\frac{13}{30}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle \left(\frac{5}{2} \sqrt{\frac{1}{13}} |1,1\rangle - \frac{3}{2} \sqrt{\frac{3}{13}} |2,1\rangle \right), \\ |\Psi_{B5}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= \sqrt{\frac{3}{5}} |\alpha_{\frac{3}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |2,0\rangle + \sqrt{\frac{2}{5}} |\alpha_{\frac{1}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |2,1\rangle, \\ |\Psi_{B6}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}} &= |\alpha_{-\frac{1}{2},1,1}^{(n_0)}\rangle |2,2\rangle. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Como se muestra en la Fig. 3.4, para $\Omega = 3/2$, se observan únicamente 3 curvas del tipo angular. Resulta que después de considerar todas las interacciones $|\Psi_{B5}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ y $|\Psi_{B6}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ son degenerados. Ambos estados están asociados a la curva de energía más alta que se ve en la Fig. 3.4 para el correspondiente valor de Ω .

Al comparar los diferentes estados mariposa obtenidos a partir de teoría de perturbaciones para distintos valores de Ω observamos que existe una correspondencia entre los estados hiperfinos que acompañan a los orbitales electrónicos trilobite o mariposa. Por ejemplo las combinaciones

$$|w_1\rangle = \frac{5}{2} \sqrt{\frac{1}{7}} |1,1\rangle + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{7}} |2,1\rangle, \quad |w_2\rangle = |2,2\rangle,$$

aparecen siempre como las componentes hiperfinas de $|\Psi_{T1}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}}$, $|\Psi_{B1}^{(n_0)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ y $|\Psi_{B2}^{(n_0)}\rangle_{\frac{5}{2}}$. Además el coeficiente del correspondiente orbital $|w_i\rangle$ en el estado completo es el mismo ($\sqrt{\frac{7}{10}}$ y $-\sqrt{\frac{3}{10}}$ respectivamente) en los tres casos. Esta presencia recurrente de los orbitales hiperfinos se observa para los diferentes estados del átomo perturbador que aparecen en las Ecs. (3.37), (3.40), (3.41), (3.49), (3.50), (3.54) y (3.55). Dicha propiedad puede sugerir la presencia de una simetría en el hamiltoniano de manera que la parte del perturbador siempre se agrupa de la misma forma en los estados para acoplarse a la parte electrónica correspondiente.

Para todos los valores de Ω , al comparar los eigenestados numéricos con los estados perturbativos se encuentra que la multiplicidad de los estados angulares siempre es la misma que la predicha por el modelo perturbativo. Además cada estado numérico puede escribirse como una suma de estados perturbativos mariposa del mismo tipo k_a para diferentes números cuánticos principales. Generalizado la Ec. (3.53), los estados moleculares numéricos completos de tipo mariposa angular son

$$|\Psi_{k_a}^{(n)}\rangle = A(R)|\Psi_{Bk_a}^{(n)}\rangle_{\Omega} + B(R)|\Psi_{Bk_a}^{(n+1)}\rangle_{\Omega} + C(R)|\Psi_{Bk_a}^{(n-1)}\rangle_{\Omega}. \quad (3.56)$$

Por el contrario, para los estados de tipo mariposa radial, la multiplicidad observada en los estados numéricos siempre es el doble de la predicha por teoría de perturbaciones. De acuerdo al desarrollo que hemos realizado, esto es consecuencia de que al incluir los estados $(n+2)p$ se produce un desdoblamiento de cada una de las PECs perturbativas asociadas en dos diferentes PECs. Por lo tanto, para cada estado mariposa radial perturbativo k_r , se encuentran dos estados numéricos que pueden escribirse como

$$\begin{aligned} |\Psi_{k_r,h}^{(n)}\rangle = & A_h(R)|\Psi_{Bk_r}^{(n)}\rangle_{\Omega} + B_h(R)|\Psi_{Bk_r}^{(n+1)}\rangle_{\Omega} + C_h(R)|\Psi_{Bk_r}^{(n-1)}\rangle_{\Omega} \\ & + \sum_{\nu} D_{\nu,h}(R)|36, 1, j_{\nu}, m_{j_{\nu}}\rangle|m_{2\nu}m_{i\nu}\rangle, \quad h = 1, 2, \end{aligned} \quad (3.57)$$

con $m_{j_{\nu}} + m_{i\nu} + m_{2\nu} = \Omega$.

Concluimos la sección recordando que los resultados aquí presentados son válidos siempre y cuando el desdoblamiento 3P_J en los volúmenes de dispersión sea despreciable. En un estudio futuro se buscará extender el modelo perturbativo para incluir el caso en que dicho desdoblamiento no sea despreciable para describir por ejemplo moléculas de Cs.

Dinámica nuclear en moléculas de Rydberg

En este breve capítulo se estudia la componente nuclear de los estados ligados en moléculas de Rydberg de rango ultra-largo y algunas de sus características como energías de amarre y distancias de ligadura típicas. Se describe el método utilizado para la identificación precisa y cálculo de niveles vibracionales y se muestra su aplicación en los sistemas particulares que hemos estudiado en capítulos anteriores. Adicionalmente se realiza una discusión breve acerca de los efectos no adiabáticos que pueden presentarse en moléculas de Rydberg.

Una vez que se ha resuelto la ecuación de Schrödinger electrónica y se han obtenido las PECs, $U_e(R)$, el siguiente paso en la caracterización del sistema molecular es obtener las funciones de onda que describen la dinámica de la coordenada nuclear relativa \vec{R} . Las funciones de onda nucleares vibracionales $\Upsilon_{G,\nu}(R)$ obedecen la ecuación

$$\left(-\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U_e(R) + \frac{G(G+1)}{2MR^2} \right) \Upsilon_{G,\nu}(R) = E_{G,\nu} \Upsilon_{G,\nu}(R), \quad (4.1)$$

donde M es la masa reducida de la molécula, G el número cuántico rotacional y ν el vibracional.

En la aproximación más simple, la parte rotacional de la función de onda nuclear corresponde simplemente a un rotor rígido pues suponemos que no hay acople rovibracional. En el caso de estados trilobite y moléculas de bajo l , la energía rotacional generalmente se desprecia. Es razonable realizar esta aproximación porque la constante rotacional de estas moléculas, inversamente proporcional a la longitud de amarre, es extremadamente pequeña (<kHz) [39]. En las moléculas mariposa, que tienen distancias internucleares de cientos de radios de Bohr, las constantes rotacionales llegan a ser de MHz lo que lleva a desdoblamientos de energía observables en el laboratorio [12]. En un trabajo reciente [45] han sido reportadas las primeras observaciones de la estructura rotacional en la espectroscopía de moléculas de Rydberg de

rango ultra-largo.

4.1. Método fase-amplitud modificado de Milne

A distancias internucleares pequeñas el pseudopotencial de Fermi deja de ser válido y entran en juego diferentes interacciones por lo que las PECs obtenidas pueden no describir de manera completamente correcta el comportamiento de la molécula. Las funciones de onda vibracionales podrían no estar bien definidas al no conocer el comportamiento de la PEC para separaciones internucleares pequeñas. Existen diferentes métodos que permiten obtener buenas funciones de onda vibracionales aún con esta limitante sobre la información de las PECs a distancias internucleares muy cortas. Entre estos métodos se encuentran el método de estabilización [53] y el método de fase-amplitud de Milne [54]. Los cálculos de niveles vibracionales ligados y funciones de onda nucleares del continuo presentados y utilizados en este trabajo se obtuvieron con el método fase-amplitud modificado de Milne [55].

Comenzamos por escribir la ecuación de Schrödinger para la función de onda nuclear radial en términos del vector de onda variable ¹

$$\frac{d^2\psi}{dR^2} + k^2(R)\psi = 0, \quad (4.2)$$

$$k^2(R; E) = 2M[E - V(R)], \quad (4.3)$$

donde como antes M es la masa reducida de la molécula, E la energía total y $V(R)$ el potencial que determina la dinámica de la coordenada relativa. En nuestro caso este potencial está dado por las PECs obtenidas de la diagonalización del hamiltoniano electrónico.

La idea fundamental del método modificado de Milne es escribir la función de onda $\psi(R)$ en términos de una amplitud $\gamma(R)$ y una fase $\phi(R)$ dependientes de R como:

$$\psi(R) = \sqrt{\frac{2M}{\pi}} \exp(\gamma(R)) \sin(\phi(R)). \quad (4.4)$$

Haciendo la sustitución de esta función de onda en la ecuación de Schrödinger resulta el

¹La Ec. (4.2) corresponde a la ecuación resultante para encontrar la parte radial de la función de onda después de hacer las sustituciones usuales $\Psi(\vec{r}) = \chi(r)Y_l^m(\theta, \phi)$ y $\chi(r) = \frac{\psi(r)}{r}$.

sistema de ecuaciones

$$\frac{d^2\gamma}{dR^2} + \left(\frac{d\gamma}{dR}\right)^2 - \left(\frac{d\phi}{dR}\right)^2 + k^2(R) = 0, \quad (4.5a)$$

$$\frac{d\phi}{dR} = \exp(-2\gamma). \quad (4.5b)$$

En la literatura el sistema de Ecs. (4.5) es el que se muestra como parte del método modificado de Milne, sin embargo la Ec. (4.5) se puede pensar como una restricción más fuerte que la impuesta por la ecuación de Schrödinger. Esto pues al sustituir la Ec. (4.4) en la ecuación de Schrödinger en realidad resultan las ecs. (4.5a) y

$$2 \frac{d\gamma}{dR} \frac{d\phi}{dR} + \frac{d^2\phi}{dR^2} = 0. \quad (4.6)$$

Aquí notamos que si consideramos una solución de la Ec. (4.6) y sumamos una constante aditiva esta nueva función sigue siendo solución de la ecuación pero no de la Ec. (4.5b). Por el contrario al tomar una solución de la Ec. (4.5b) y sumarle una constante, esta función ya no será solución de su ecuación pero sí de la Ec. (4.6). Vemos que cualquier solución de la Ec. (4.5b) es solución de la Ec. (4.6) pero no en el sentido inverso. Es importante remarcar esto pues el proceso de empatamiento en las fronteras que se describe más adelante está basado en la adición de constante aditivas a las soluciones para garantizar continuidad de la función de onda y su derivada. Por esta razón siempre hay que tener en mente que aunque numéricamente se resuelva la Ec. (4.5b) estamos pensando que la condición suficiente que deben satisfacer la fase y amplitud de Milne está dada por la Ec. (4.6).

Una de las ventajas numéricas de las Ecs. (4.5) sobre la ecuación de Schrödinger es que tanto la fase como la amplitud varían monótonamente en una región de integración, caso contrario al comportamiento oscilatorio de la función de onda. Sin embargo, el dominio sobre el que γ y ϕ mantienen sus propiedades de comportamiento suave se extiende sólo hasta la barrera de potencial en $V(R)$ más cercana. Como consecuencia, para aplicar el método de Milne es necesario dividir el dominio de $V(R)$ en diferentes regiones determinadas por los puntos de retorno para un valor de E y los mínimos del potencial.

En cada región se inicia la integración en el mínimo de potencial local R_0 con condiciones

iniciales

$$\phi(R_0) = 0 \quad (4.7)$$

$$\gamma(R_0) = -\frac{1}{2} \log(k(R_0)) \quad (4.8)$$

$$\gamma'(R_0) = -\frac{1}{2k(R_0)} \left. \frac{dk}{dR} \right|_{R=R_0} \quad (4.9)$$

En las condiciones iniciales para la amplitud aparece $k(R_0)$ y de acuerdo a la definición de la Ec. (4.3) su valor también depende de la energía E a la que se resuelvan las ecuaciones.

Después del proceso de integración en cada una de las regiones, las soluciones individuales son emparejadas en las fronteras de forma que la función de onda y su derivada sean continuas. Esto se logra agregando constantes aditivas a la fase y amplitud en las diferentes regiones. El proceso de empataamiento aprovecha el hecho de que sólo la función de onda y no la amplitud ni la fase debe ser continuamente diferenciable.

Otra ventaja de este método es que no es necesario conocer el potencial en todo el espacio accesible. Basta con tener el potencial especificado en una región $[R_{\min}, R_{\max}]$. En esta región finita se realiza el proceso de división del dominio en subregiones determinadas por el comportamiento del potencial. Al imponer las condiciones iniciales dadas por las Ecs. (4.8) y (4.9) sobre la amplitud se garantiza la llamada normalización en energía de la función de onda [56], especialmente útil al trabajar con funciones de onda del continuo. Sin importar cual sea la región del espacio dónde se conozca el potencial, si se piden las condiciones iniciales mencionadas la función de onda para una energía dada tendrá siempre la misma normalización en energía.

Con el procedimiento descrito en párrafos anteriores pueden obtenerse la fase y amplitud, y por la tanto la función de onda, para cualquier valor de energía E en la región del espacio de interés. La Fig. 4.1 presenta la función de onda obtenida para una potencial $V(R)$ correspondiente a una PEC de bajo momento angular en potasio, además de la fase y amplitud en cada una de las regiones de integración resultantes de dicho potencial. Puede verse como en efecto la fase y amplitud de Milne son funciones monótonas en cada una de las regiones y que no necesariamente son continuas. Sin embargo la función de onda resultante y su derivada sí son continuas en todo el dominio.

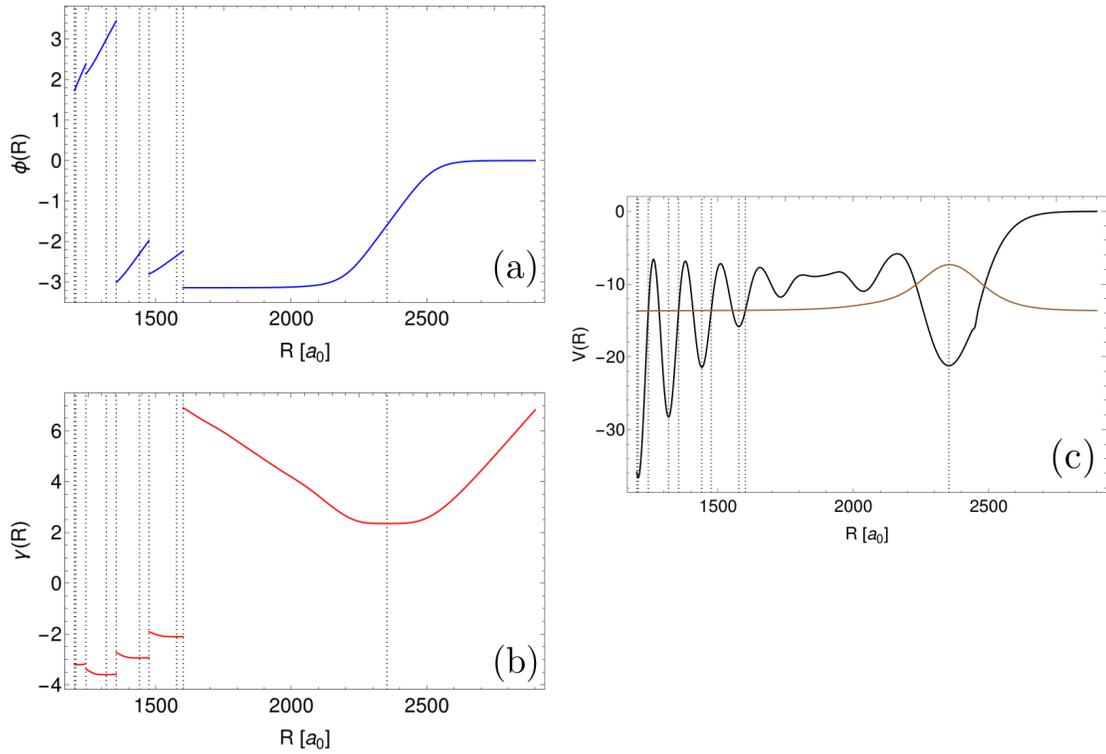


Figura 4.1: Fase (a) y amplitud (b) de Milne para un potencial de bajo l en K para la energía correspondiente al nivel vibracional base. En (c) se muestra el potencial y la función de onda resultate (línea café).

El método modificado de Milne proporciona una manera eficiente de encontrar resonancias y estados confinados. Una resonancia se manifiesta como un estado localizado espacialmente embebido en un continuo de energías. La localización espacial de los estados resonantes se puede pensar como un confinamiento de dicho estado. Para la energía de resonancia, el estado se encuentra localizado en la región delimitada por alguno de los pozos del potencial. Al variar la energía y pasar de una energía debajo de resonancia a una energía sobre resonancia se presenta un cambio rápido en la función de onda en la barrera de potencial. Este cambio súbito en la función de onda se refleja directamente en la dependencia en la energía de la fase de Milne.

Para localizar resonancias asociadas a niveles vibracionales se selecciona un punto R_{out} en el exterior de la barrera de la región confinada. Después se grafica la fase de Milne evaluada en R_{out} como función de la energía E a la que se resolvieron las ecuaciones. La presencia de una resonancia resulta en un cambio súbito de la fase por π . Con este procedimiento, al estudiar el comportamiento de la fase en el punto exterior se pueden encontrar todos los

estados ligados dentro de una región dada de energías.

La Fig. 4.2 muestra la fase en un punto exterior como función de la energía para una PEC asociada a una molécula $\text{Cs}(35p + 6s)$. Se observan de manera clara los saltos de la fase correspondientes a una resonancia. El espectro completo de niveles vibracionales puede obtenerse de manera precisa a partir de la derivada de la fase respecto a la energía. La posición y vida media de los estados vibracionales confinados se encuentran al realizar un ajuste a la derivada respecto a la energía con un perfil Breit-Wigner [57]. El método de Milne no sólo proporciona las energías y funciones de onda de los estados vibracionales sino que también proporciona el tiempo característico durante el cual la molécula permanece localizada en un determinado pozo de la curva de energía [37].

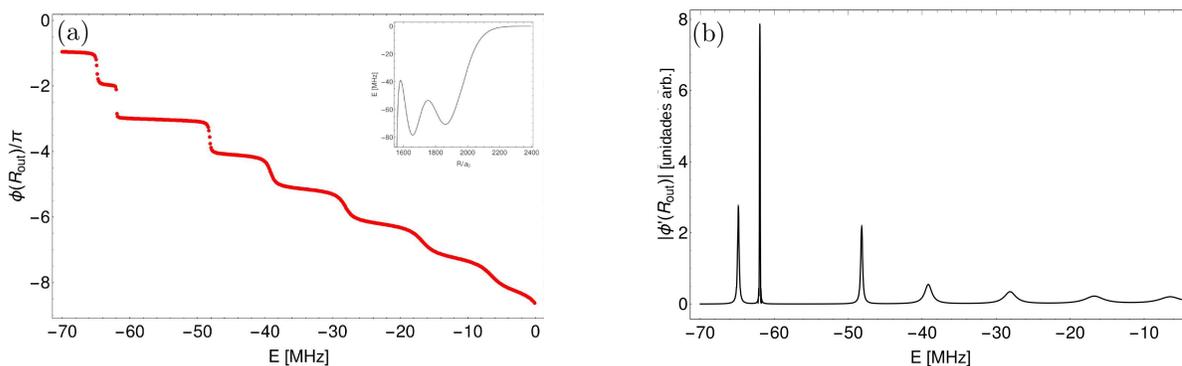


Figura 4.2: Localización de niveles vibracionales en el método de Milne en PEC $\text{Cs}(35p + 6s)$. (a) Fase de Milne en un punto exterior en función de la energía y (b) su derivada $\frac{\partial\phi(R_{\text{out}},E)}{\partial E}$. El recuadro en (a) muestra el potencial $V(R)$.

4.2. Niveles vibracionales

Ahora que el método modificado de Milne ha sido descrito podemos aplicarlo a las diferentes clases de PECs presentadas en secciones anteriores. Como se estableció al inicio del capítulo, se desprecia la contribución de la energía rotacional y por eso consideramos únicamente valores nulos del número cuántico rotacional G tanto para moléculas de bajo l como trilobite. En esta sección nos enfocamos únicamente en niveles vibracionales asociados a estados ligados aunque el método modificado de Milne permite también obtener funciones de onda de estados en el continuo de energías.

Comenzamos con el caso de moléculas de bajo momento angular en potasio. Al tener una profundidad de pocos MHz la PEC de la Fig. 4.1 admite únicamente un nivel vibracional localizado en el pozo más exterior. Su función de onda vibracional decae exponencialmente pero presenta penetración a la barrera de potencial. El estado vibracional está centrado alrededor del mínimo de potencial en una separación internuclear $R_e = 1353 a_0$. Para este caso, entonces, las distancias de ligadura corresponden a valores cercanos a R_e .

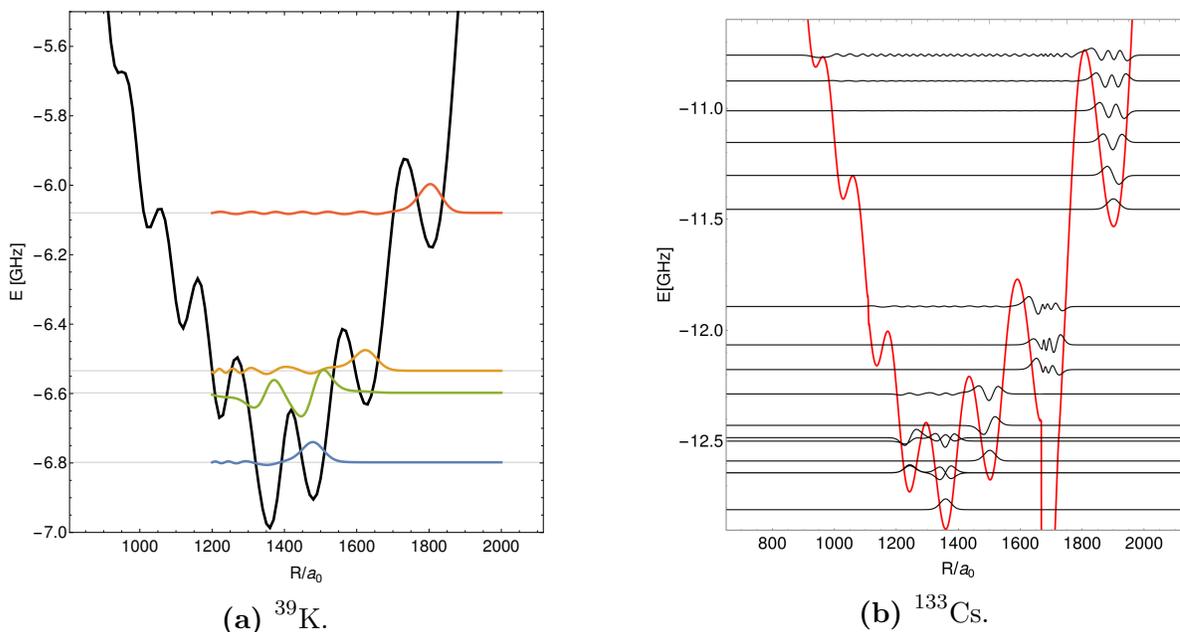


Figura 4.3: Niveles vibracionales de potenciales trilobite.

Los niveles vibracionales para potenciales trilobite de potasio y cesio se muestran en la Fig. 4.3. Para los niveles cuya energía no está en la parte más baja de uno de los pozos, se observa un efecto de tunelaje hacia los pozos adyacentes por lo que la molécula tiene una cierta probabilidad, pequeña, de encontrarse fuera de la posición de equilibrio alrededor de uno de los mínimos de potencial. Esta deslocalización es mayor para estados vibracionales excitados. A pesar de que la profundidad y geometría de las PECs para estas dos especies atómicas es muy similar, en Cs puede verse que cada uno de los pozos exteriores admite al menos 3 niveles vibracionales, el estado base y los primeros niveles excitados. Por el contrario, en K sólo existe el estado base en cada uno de los pozos. Esta propiedad puede explicarse por la diferencia entre las masas de las dos especies atómicas. La masa de ^{39}K es $m_{\text{K}} = 38.963$ Da mientras que para el isotopo ^{133}Cs tenemos $m_{\text{Cs}} = 132.905$ Da. Como consecuencia, para PECs similares, el espaciamiento aproximado entre los niveles vibracionales de Cs será menor

y en un pozo de tamaño comparable será posible la existencia de un mayor número de estados.

Al tener varios mínimos de potencial que soportan un nivel vibracional, la separación nuclear de ligadura para moléculas trilobite tiene un rango amplio de valores. En los dos casos presentados en la Fig. 4.3, la separación entre los niveles vibracionales fundamentales de cada pozo es de al menos décimas de GHZ. Esta separación bien definida permite pensar que en el laboratorio es posible ligar las moléculas con la separación internuclear deseada dentro del conjunto de posiciones de mínimos de la PEC.

Concluimos haciendo la observación de que a pesar de que las curvas de energía presentan discontinuidades derivadas de las resonancias de forma de onda p aún se encuentran niveles vibracionales cuantizados y confinados. Esto es un indicador de que las resonancias no desestabilizan por completo a la molécula. Más aún, como ha sido mostrado en Rb, algunos de los estados vibracionales excitados que existen en la vecindad de las resonancias de onda p se ligan por reflexión cuántica interna [58] producida por las caídas abruptas del potencial en las resonancias.

4.3. Efectos no adiabáticos

La aproximación de Born-Oppenheimer (BO) es un elemento fundamental de la física molecular pues permite, en una visión simplificada, separar el movimiento rápido de los electrones del movimiento vibracional y rotacional de los núcleos. Alternativamente, se puede pensar que en la aproximación BO se descarta por completo la posibilidad de que el movimiento de los núcleos llegue a provocar un cambio en el estado electrónico. Consideramos por lo tanto que los núcleos evolucionan *adiabáticamente* dentro del movimiento electrónico.

Sin embargo, bajo ciertas circunstancias la naturaleza sencilla de la función de onda molecular proporcionada por la aproximación BO falla debido a que se presenta un acoplamiento entre el movimiento electrónico y nuclear. Esto ocurre por ejemplo, cuando los eigenestados electrónicos son muy cercanos en energía. En este caso, existe la posibilidad de que ocurran transiciones electrónicas mediadas por el movimiento nuclear. Dentro del campo de la física atómica suele referirse a este tipo de procesos como dinámica *no adiabática*. Para describir los procesos no adiabáticos en moléculas debe reconsiderarse la representación de la función de onda molecular y no ignorar el acoplamiento entre los grados de libertad electrónicos y nucleares.

donde v denota la velocidad conjugada a R en el cruce y $\alpha = \left| \frac{d\epsilon_1}{dR} - \frac{d\epsilon_2}{dR} \right|_{R=R_c}$ es la diferencia entre las pendientes de las curvas de energía.

Una descripción más detallada de la dinámica no adiabática puede obtenerse a través de la representación de Born-Huang [62, 63] en la cual el movimiento vibracional de los núcleos se considera completamente cuántico. La idea central de este método es utilizar los estados electrónicos $\phi_i(\vec{r}_e; R)$ que dependen paramétricamente de R para expresar la función de onda molecular dependiente del tiempo como una combinación lineal de dichas funciones. En este enfoque el acoplamiento entre diferentes estados se considera explícitamente utilizando la matriz \mathcal{P} de acoplamiento no adiabática definida como

$$\mathcal{P}_{ij}(R) = \langle \phi_i(R) | \frac{\partial}{\partial R} | \phi_j(R) \rangle, \quad (4.11)$$

en donde el producto interior se realiza respecto a los grados de libertad del electrón.

La probabilidad de transición no adiabática entre $\epsilon_1(R)$ y $\epsilon_2(R)$ dentro de este modelo es [64]

$$P_{\text{na}} = \exp\left(-\frac{\pi\Delta}{4v\mathcal{P}_{\text{max}}}\right), \quad (4.12)$$

con $\mathcal{P}_{\text{max}} = \mathcal{P}_{1,2}(R_c)$ el valor máximo de la matriz \mathcal{P} .

Dentro del área de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo se han estudiado estos efectos no adiabáticos para transiciones entre estados de alto y bajo momento angular a través de la fórmula de Landau-Zener [65] y en la representación Born-Huang [66, 67].

A continuación presentamos un análisis sencillo de los cruces evitados presentes en las PECs trilobite basados en el modelo de Landau-Zener. Esto se realiza con la intención de justificar la estructura de las curvas de potencial que utilizamos para la obtención de los niveles vibracionales.

Consideramos primero el caso $\Omega = 5/2$ en la vecindad de los estados $n = 34$. Las curvas de energía para este caso son las mostradas en la Fig. 3.3 del capítulo anterior. La Fig. 4.5a corresponde un acercamiento de estas PECs en la región que nos interesa. Se observa que existe un conjunto de cruces evitados causados por la resonancia de onda p . Como se ha mencionado en párrafos anteriores, las PECs no se cruzan entre sí. Observamos que la PEC ϵ_1 , que asintóticamente corresponde a un estado trilobite, sufre una caída abrupta después

del cruce evitado. Sin embargo, podemos considerar la posibilidad de que se realice una transición no adiabática hacia ϵ_2 en la distancia $R_c^{(1,2)} = 1329a_0$ correspondiente al primer cruce evitado. Utilizando la Ec. (4.10) calculamos la probabilidad de transición.

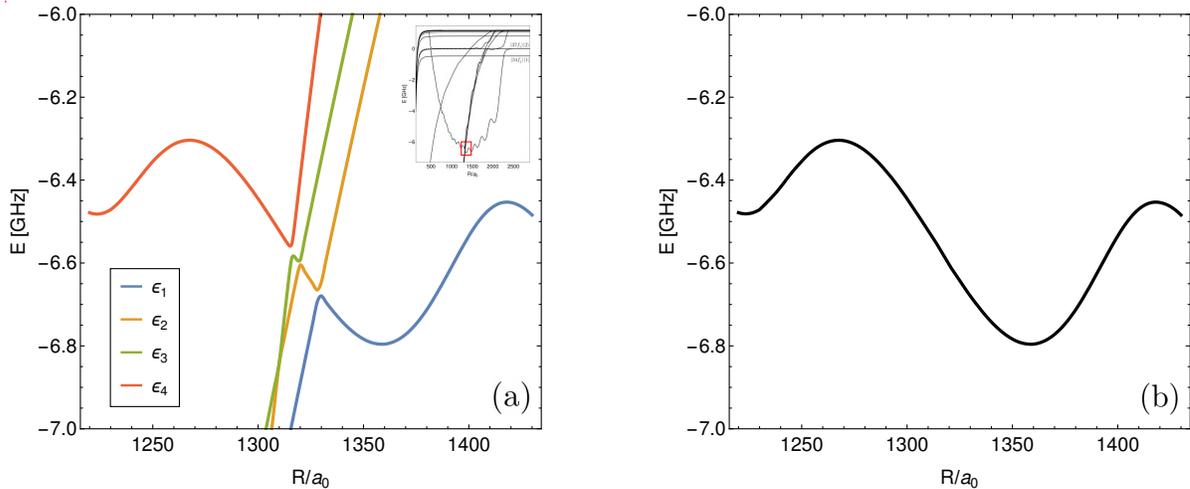


Figura 4.5: (a) Cruces evitados en PECs trilobite para $n = 34$ en potasio. El recuadro muestra las PECs completas. (b) PEC *efectiva* resultante de considerar las transiciones no adiabáticas.

Los valores de Δ y α se obtienen directamente de las PECs. Para estimar la velocidad v encontramos la energía E_0 del nivel vibracional fundamental de ϵ_1 para el pozo de potencial cuyo mínimo se encuentra a la derecha del cruce evitado en R_{\min} . A partir de esta energía podemos calcular la velocidad máxima clásica de vibración de la molécula como

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2}{M}(E_0 - \epsilon_1(R_{\min}))}. \quad (4.13)$$

De esta forma encontramos que para la transición $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2$ la probabilidad es $P_{\text{na}}^{(1,2)} \approx 0.98$. Podemos repetir el proceso en los siguientes cruces evitados para las transiciones no adiabáticas $\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_3$ en $R_c^{(2,3)} = 1320a_0$ y $\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_4$ en $R_c^{(3,4)} = 1316a_0$. En ambos casos se encuentra que $P_{\text{na}} \approx 0.99$. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la probabilidad de transición no adiabática es prácticamente igual a 1, es válido pensar que la PEC *efectiva* para el cálculo de los niveles vibracionales es la resultante de iniciar en ϵ_1 y en cada cruce realizar el salto no adiabático a la siguiente PEC obteniendo así la curva de energía de la Fig. 4.5b. Notamos que a pesar de que existen varios cruces evitados en el conjunto de PECs que estudiamos, cada uno de estos cruces ocurre únicamente entre 2 curvas diferentes. Esto es, en cada cruce sólo existe la posibilidad de seguir en la misma PEC ϵ_i a través de una evolución adiabática o pasar

no adiabáticamente a ϵ_{i+1} . Gracias a esto, es válido obtener la probabilidad de transición no adiabática directamente con la Ec. (4.10).

Estudiamos ahora el caso $n = 34$ para el mismo valor de Ω . Las PECs correspondientes pueden verse en la Fig. 4.6a. Se espera que las primeras dos transiciones no adiabáticas $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_2$ y $\epsilon_2 \rightarrow \epsilon_3$ sean altamente probables. A través del modelo Landau-Zener obtenemos $P_{\text{na}} \approx 0.99$ para ambas transiciones. Por otro lado para $\epsilon_3 \rightarrow \epsilon_4$ se encuentra $P_{\text{na}}^{(3,4)} = 0.04$. Este resultado era de esperarse pues en la Fig. 4.6a de inmediato puede verse que las PECs ϵ_3 y ϵ_4 realmente no se acercan lo suficiente como para considerarse un cruce evitado. En este caso la PEC *efectiva* resultante sufre una caída correspondiente a seguir el camino adiabático en ϵ_3 después de haber realizado las primeras dos transiciones no adiabáticas, dicha curva se muestra en la Fig. 4.6b.

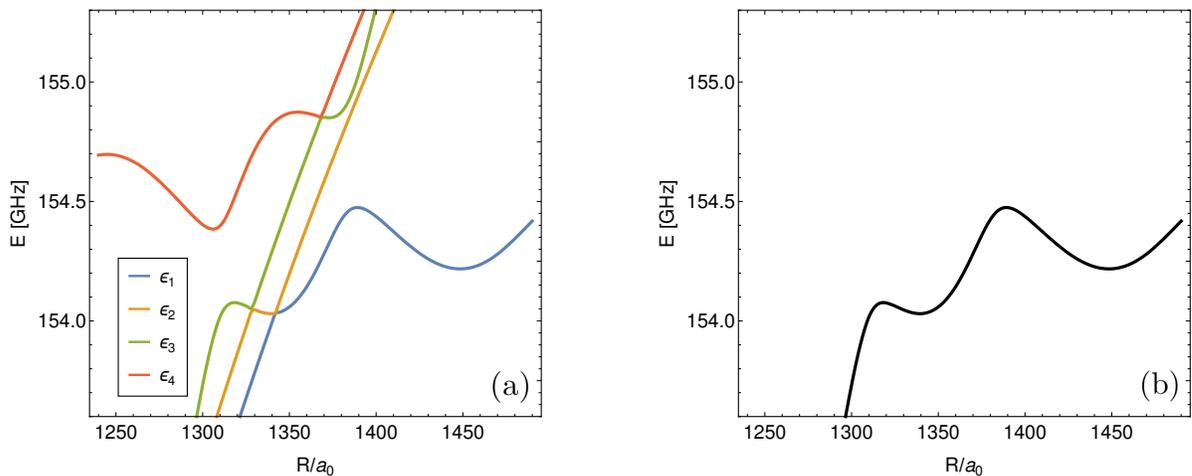


Figura 4.6: (a) Cruces evitados en PECs trilobite para $n = 35$ en potasio y (b) PEC *efectiva* resultante de considerar las transiciones no adiabáticas.

Basados en el análisis aquí mostrado podemos observar que la probabilidad de que ocurran transiciones no adiabáticas entre PECs equivalentes depende considerablemente del número cuántico principal n . Esto es consistente con resultados presentados en [65, 67]. Se encuentran dos comportamientos diferentes para $n = 34$ en el cual la PEC *efectiva* que asintóticamente inicia como trilobite sigue el camino trilobite mientras que para $n = 35$ la PEC resultante tiene una caída repentina y de gran profundidad para terminar en un estado no trilobite. Debido a la geometría similar de las curvas para ambos casos podría atribuirse el cambio en comportamiento a dos factores. Primero la velocidad v de los núcleos y segundo la diferencia de energía Δ entre PECs en el cruce.

En los casos estudiados la velocidad v resulta similar para ambos números cuánticos principales n por lo que el factor determinante es la diferencia de energía en el cruce. Debemos considerar que esta separación Δ puede estar determinada en gran medida por la elección de la base para realizar la diagonalización numérica. Como sabemos, los cruces evitados son consecuencia de la resonancia de onda p en el pseudopotencial de Fermi. El incluir variedades adyacentes contrarresta en cierta medida los efectos de la resonancia debido a la repulsión entre niveles. En los cálculos aquí presentados, la base utilizada es tal que el conjunto de estados $n = 34$ tiene más variedades adyacentes por arriba y por abajo que el conjunto $n = 35$. Esto implica que para $n = 35$ hay menos estados que contrarresten los efectos de la resonancia y esto puede provocar que Δ sea más grande para este conjunto de estados.

Puede estudiarse también la estabilidad de los niveles vibracionales frente a los efectos de acoplamiento no adiabáticos entre las PECs. Para los casos aquí analizados encontramos que los niveles vibracionales son muy estables ante los saltos no adiabáticos. Por ejemplo, para $n = 34$ el cambio en la energía del nivel vibracional fundamental entre la PEC ϵ_1 y la PEC efectiva es sólo de algunos MHz mientras que la función de onda permanece prácticamente inalterada en la región de interés. La Fig. 4.7 ilustra estos resultados.

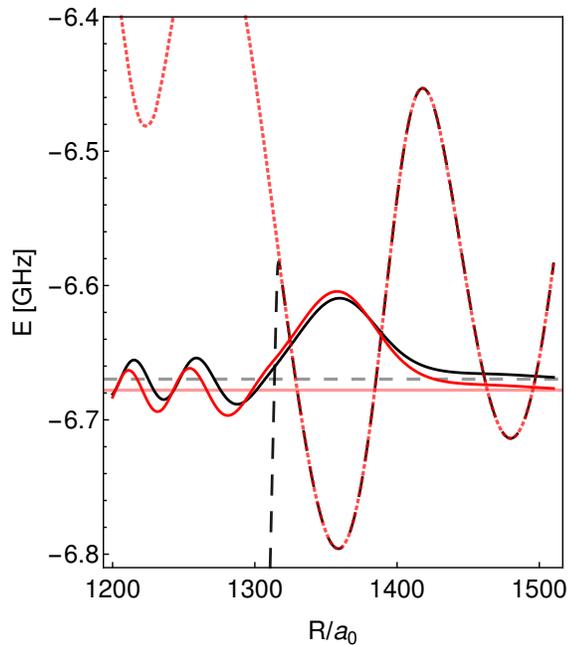


Figura 4.7: Estabilidad de niveles vibracionales ante efectos no adiabáticos en PECs trilobite $n = 34$. En línea negra se muestra el caso de la curva ϵ_1 mientras que los resultados de la PEC efectiva corresponden a la línea roja.

Con el breve análisis de los efectos de la dinámica no adiabática aquí presentado se muestra que es importante considerarlos para una descripción completa y precisa de las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo. El incluir estos efectos no adiabáticos puede producir cambios en la estructura de las PECs, vida media de la moléculas o incluso la aparición de comportamientos novedosos como transparencia de la moléculas ante ciertos tipos de colisión [66].

Interacciones electrostáticas en moléculas de Rydberg

Un aspecto interesante y que ha llamado la atención de las moléculas trilobite y mariposa es su enorme momento dipolar eléctrico permanente. Como consecuencia de este momento dipolar se espera que las moléculas interactúen fuertemente entre sí. En este capítulo se describe la interacción electrostática entre un par moléculas de Rydberg de rango ultra-largo.

Para distancias en un rango de micrómetros es razonable suponer que la interacción entre moléculas de Rydberg puede describirse a través de una interacción electrostática multipolar. Considerando esto, se encuentran expresiones analíticas para los momentos multipolares esféricos de las diferentes clases de moléculas de Rydberg presentadas en el capítulo anterior. Como se verá más adelante, la moléculas trilobite y mariposa presentan momentos multipolares de orden más alto distintos de cero por lo que para un estudio preciso de su interacción puede llegar a ser necesaria una descripción más allá de interacción dipolo-dipolo esférico.

El estudio de los momentos multipolares esféricos conlleva a reconocer que la simetría natural de las moléculas que estudiamos no es una simetría esférica. Con esto en mente se presentan las coordenadas esferoidales prolatas como una alternativa que captura mejor la simetría del sistema. Se obtienen los momentos multipolares esferoidales prolatos y a partir de ellos se encuentran expresiones compactas aproximadas para el potencial electrostático producido por una molécula de Rydberg de rango ultra-largo. Como parte del análisis utilizando coordenadas esferoidales se presenta una comparación cuantitativa entre el desarrollo multipolar esferoidal y el esférico. Tomando el desarrollo multipolar como base, se realiza una descripción de la interacción intermolecular entre dos moléculas de Rydberg para diferentes configuraciones. Se encuentra que la interacción intermolecular presenta una estructura rica, mostrando por ejemplo propiedades de bloqueo y antibloqueo. El conocer las curvas de

potencial de interacción entre moléculas de Rydberg polares abre la posibilidad aplicaciones como información cuántica [68, 69], estudio de colisiones entre átomos de Rydberg [70] y transferencia resonante de energía [71].

5.1. Momentos multipolares esféricos

Los estados trilobite y mariposa son una mezcla de estados hidrogenoides con distinta paridad. Debido a esto, tendrán un momento dipolar eléctrico permanente grande a pesar de tratarse de moléculas homonucleares. Además del momento dipolar, se encuentra que las moléculas trilobite y mariposa tienen momentos multipolares de mayor orden distintos de cero. El conocer los momentos multipolares de manera precisa resulta necesario si se busca realizar un cálculo detallado de la interacción intermolecular.

Para obtener expresiones analíticas de los momentos multipolares de moléculas trilobite y mariposa se utilizan los estados perturbativos independientes de espín con un valor de número cuántico principal n bien definido para describir la función de onda. Los momentos multipolares de electrostática clásica son promovidos a operadores tensoriales de la forma [72]

$$\hat{T}_q^k = r^k \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_k^q(\theta, \varphi), \quad (5.1)$$

donde k y q son las etiquetas para identificar a las componentes del tensor. Por ejemplo \hat{T}_q^1 proporciona la información para obtener el momento dipolar \vec{d} siendo $q = 0$ la componente z del mismo. Utilizando estos operadores es posible calcular los momentos multipolares dependientes de la separación nuclear como el valor esperado del operador en el estado de interés:

$$\langle \hat{T}_q^k \rangle_{LM} = \left\langle \Psi_{LM}^{(n)} \left| \hat{T}_q^k \right| \Psi_{LM}^{(n)} \right\rangle = \frac{1}{\sum_l |Q_{LM}^{nl}(R)|^2} \sum_{l_1, l_2} Q_{LM}^{nl}(R) Q_{LM}^{nl_2}(R) \langle n l_1 M | \hat{T}_q^k | n l_2 M \rangle.$$

Como sabemos por el teorema de Wigner–Eckart, los elementos de matriz se separan en una integral radial $G_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(k) = \int f_{n_1 l_1}(r) r^k f_{n_2 l_2}(r) dr$ y una integral angular. Puede demostrarse que para los estados perturbativos escritos como una combinación lineal de funciones hidrogenoides, la integral radial tiene una expresión analítica. Adicionalmente, la integral angular siempre puede expresarse en términos de símbolos $3j$ de Wigner. En el apéndice B se muestra detalladamente la obtención de la expresión analítica para cada una de las integrales.

Evaluando las dos integrales se obtiene para el momento multipolar

$$\langle \hat{T}_q^k \rangle_{LM} = \frac{1}{\sum_l |Q_{LM}^{nl}(R)|^2} \times \sum_{l_1, l_2} Q_{LM}^{nl_1}(R) Q_{LM}^{nl_2}(R) G_{nl_1}^{ml_2}(k) C_{l_2 M, k q}^{l_1 M} (-1)^{k-l_2} \sqrt{2l_2+1} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.2)$$

De la Ec. (5.2) se sigue que como consecuencia del coeficiente Clebsch–Gordan $C_{l_2 M, k q}^{l_1 M}$, cualquier componente tensorial con $q \neq 0$ será nula. Esto no es más que un reflejo de la simetría cilíndrica de la función de onda $\Psi_{LM}^{(n)}$. Los resultados obtenidos para los primeros momentos multipolares y para $n = 33$ se muestran en la Fig. 5.1. Cada uno de los momentos hereda la naturaleza oscilatoria o no oscilatoria de la PEC correspondiente al tipo de estado. De la expresión para $\langle \hat{T}_q^k \rangle_{LM}$ también se encuentra que el k -ésimo momento escala en magnitud como n^{2k} . Como consecuencia, los momentos de orden más alto no se anularán sino que serán cada vez más grandes. Como puede verse inmediatamente en la Fig. 5.1, el momento dipolar eléctrico para estas moléculas llega a rebasar los 3000 Debyes para separaciones internucleares de aproximadamente $1800a_0$ a pesar de ser homonucleares. Otra característica que resalta es que cada uno de los momentos multipolares tiende a un mismo valor asintótico para los tres tipos de molécula. En el caso del momento dipolar, se puede demostrar [34] que para el estado $\Psi_{LM}^{(n)}$ el valor asintótico es

$$d_n(R) \sim \frac{3n(n-1)}{2}, \quad R \rightarrow \infty.$$

Los momentos multipolares en la descripción completa que incluye todos los efectos de espín pueden obtenerse a través de los eigenvectores numéricos obtenidos de la diagonalización [35]. Aquí presentamos un análisis diferente tomando como punto de partida la descripción perturbativa para los estados trilobite. Esto nos permite encontrar expresiones analíticas equivalentes a las obtenidas en párrafos anteriores y explorar algunas propiedades generales de los momentos multipolares.

En el capítulo anterior encontramos que para cualquier valor de Ω los estados trilobite pueden escribirse genéricamente como

$$|\Psi_T^{(n)}\rangle = \sqrt{\lambda_1} |\alpha_{\frac{1}{2}, 00}^{(n)}\rangle |w_{\Omega-1/2}\rangle + \sqrt{\lambda_2} |\alpha_{-\frac{1}{2}, 00}^{(n)}\rangle |w_{\Omega+1/2}\rangle, \quad (5.3)$$

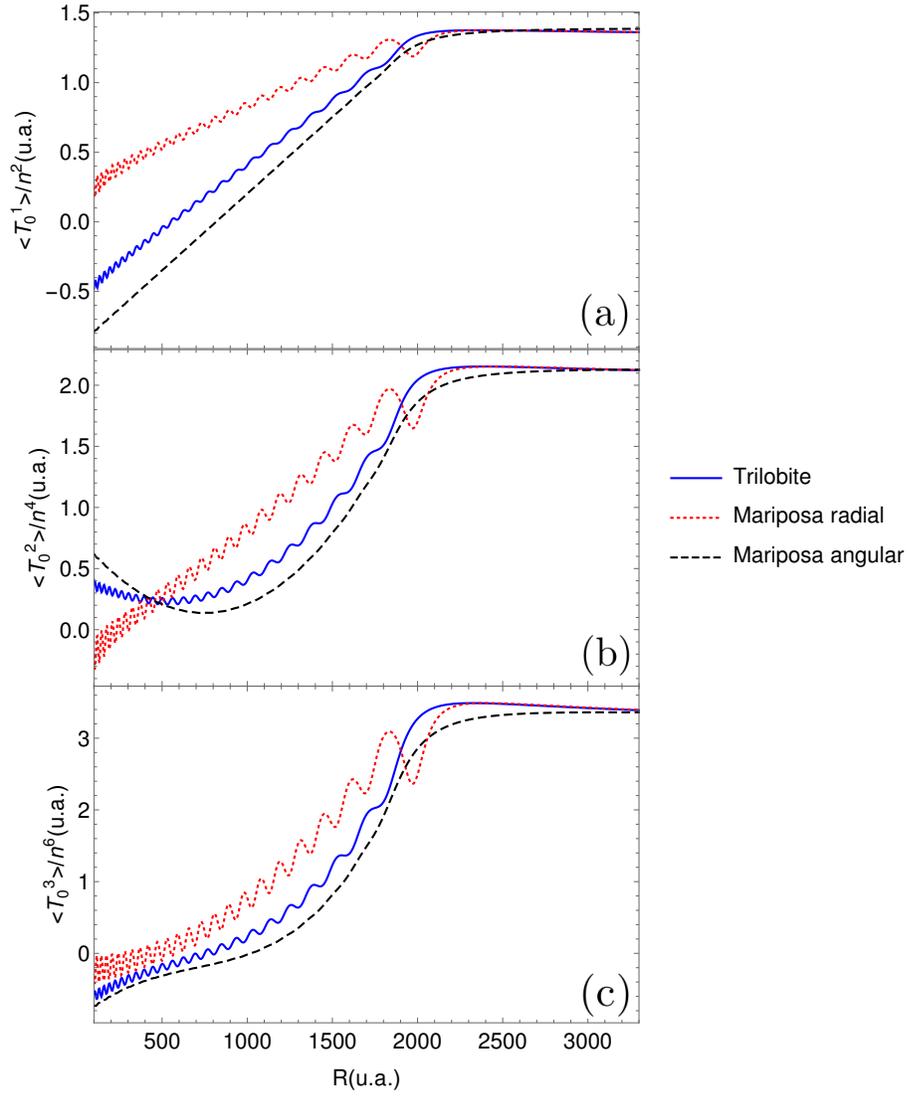


Figura 5.1: Momentos dipolar (a), cuadrupolar (b) y octupolar (c) analíticos de los estados trilobite y mariposa para $n = 33$ escalados por n^{2k} . En el momento dipolar, el valor de 1 corresponde a aproximadamente 2700 D.

en donde $\lambda_i \geq 0$ y $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$. Además de que los estados del perturbador $|w_{\Omega-m_j}\rangle = \sum_F A_{\Omega-m_j}^{(F)} |F \Omega - m_j\rangle$ son ortonormales entre sí. Con estados de esta forma y teniendo en cuenta que los operadores tensoriales \hat{T}_q^k sólo actúan sobre grados de libertad del electrón se obtiene que

$$\langle \Psi_T^{(n)} | \hat{T}_q^k | \Psi_T^{(n)} \rangle = \lambda_1 \langle \alpha_{\frac{1}{2},0}^{(n)} | \hat{T}_q^k | \alpha_{\frac{1}{2},0}^{(n)} \rangle + \lambda_2 \langle \alpha_{-\frac{1}{2},0}^{(n)} | \hat{T}_q^k | \alpha_{-\frac{1}{2},0}^{(n)} \rangle \quad (5.4)$$

Para la evaluación de $\langle \alpha_{\pm 1/2}^{(n)} | \hat{T}_q^k | \alpha_{\pm 1/2,0}^{(n)} \rangle$ observamos que al igual que el caso sin efectos de espín, podemos separar la integral en una parte radial $I_{n_1 l_1 j_1}^{n_2 l_2 j_2}(k) = \int f_{n_1 l_1 j_1}(r) r^k f_{n_2 l_2 j_2}(r) dr$ y una parte angular. La integral radial se puede evaluar numéricamente utilizando funciones de Whittaker o analíticamente bajo la aproximación de que para estados de alto momento angular la energía y función de onda no dependen de j . Tomando esta última aproximación, se obtiene la misma expresión analítica que para $G_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(k)$ y por lo tanto el momento multipolar es

$$\begin{aligned} \langle \hat{T}_q^k \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\sigma_{00}^{n\frac{1}{2}}(R)}} \sum_{\substack{l_1, j_1 \\ l_2, j_2}} G_{n l_1}^{n l_2}(k) \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2j_1 + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & 1/2 & j_2 \\ j_1 & k & l_1 \end{Bmatrix} \times \\ & \left[\lambda_1 \tilde{Q}_{00}^{n l_1 j_1 \frac{1}{2}}(R) \tilde{Q}_{00}^{n_0 l_2 j_2 \frac{1}{2}}(R) C_{j_2 \frac{1}{2}, k q}^{j_1 \frac{1}{2}} + \lambda_2 \tilde{Q}_{00}^{n l_1 j_1 - \frac{1}{2}}(R) \tilde{Q}_{00}^{n_0 l_2 j_2 - \frac{1}{2}}(R) C_{j_2 - \frac{1}{2}, k q}^{j_1 - \frac{1}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

en donde las funciones $\tilde{Q}_{00}^{n l_1 j_1 m_j}(R)$ y $\sigma_{LM_L}^{n m_j}(R)$ son las mismas introducidas en el capítulo anterior y dadas por las Ecs. (3.23) y (3.34) respectivamente. De nueva cuenta, se obtiene de la Ec. (5.5) que las componentes con $q \neq 0$ se anulan. Esto es una consecuencia de la ortogonalidad de los estados $|w\rangle$ del perturbador que hace que sólo se consideren elementos de matriz de \hat{T}_k^q en estados electrónicos con $m_j = m'_j$.

Para el caso particular del momento dipolar se encuentra que la contribución de $m_j = 1/2$ es idéntica a la de $m_j = -1/2$, esto es $\langle \alpha_{\frac{1}{2},0}^{(n)} | \hat{T}_1^0 | \alpha_{\frac{1}{2},0}^{(n)} \rangle = \langle \alpha_{-\frac{1}{2},0}^{(n)} | \hat{T}_1^0 | \alpha_{-\frac{1}{2},0}^{(n)} \rangle$ y recordando que $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ se obtiene

$$\begin{aligned} d_n(R) &= \langle \alpha_{\frac{1}{2},0}^{(n)} | \hat{T}_q^k | \alpha_{\frac{1}{2},0}^{(n)} \rangle = \frac{1}{\sum_{l,j} |\tilde{Q}_{00}^{n l j \frac{1}{2}}(R)|^2} \sum_{\substack{l_1, j_1 \\ l_2, j_2}} G_{n l_1}^{n l_2}(k) \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2j_1 + 1)} \times \\ & \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} l_2 & 1/2 & j_2 \\ j_1 & k & l_1 \end{Bmatrix} \left[\tilde{Q}_{00}^{n l_1 j_1 \frac{1}{2}}(R) \tilde{Q}_{00}^{n_0 l_2 j_2 \frac{1}{2}}(R) C_{j_2 \frac{1}{2}, k q}^{j_1 \frac{1}{2}} \right]. \end{aligned} \quad (5.6)$$

El resultado expresado por la Ec. (5.6) implica que para un determinado valor de Ω , todos los estados trilobite asociados a un número cuántico principal n tendrán exactamente el mismo momento dipolar eléctrico. No sólo eso, si no que el valor de dicho momento dipolar es el mismo para todos los posibles valores de Ω del sistema.

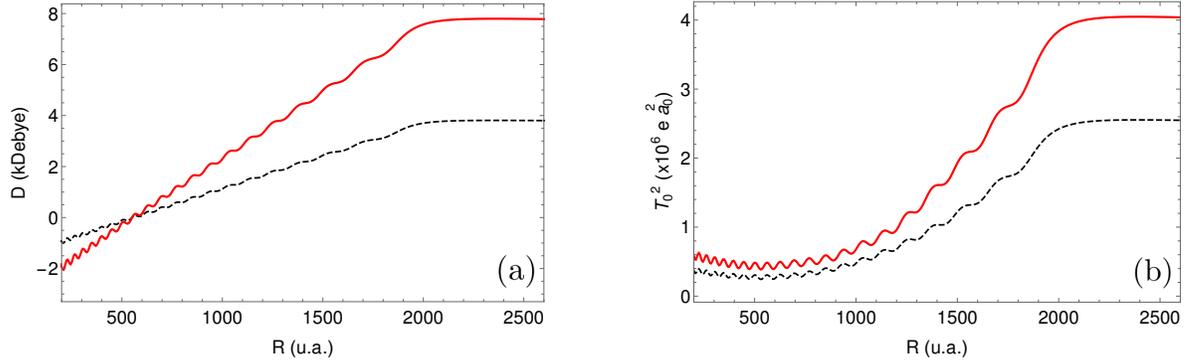


Figura 5.2: Momento dipolar (a) y cuadrupolar (b) para estados trilobite con $n = 33$ en el modelo perturbativo completo (línea continua) e independiente de espín (línea punteada).

En la Fig. 5.2 se presentan los momentos dipolar y cuadrupolar que toman en cuenta los efectos de espín calculados a partir de la Ec. (5.5) para estados trilobite con $n = 33$. Se muestra una comparación con los correspondientes momentos en el modelo independiente de espín. Para distancias internucleares más cortas, el momento dipolar en el modelo completo es más pequeño que en el cálculo sin efectos de espín. Esto es consistente con los resultados reportados en [35] obtenidos a través de los eigenvectores numéricos. Por el contrario, a distancias más grandes el momento dipolar con efectos de espín es mayor. Esto puede explicarse por la mezcla de m_j que aparece en la Ec. (5.5). Para algunos valores de l y j las contribuciones de $m_j = 1/2$ y $m_j = -1/2$ son iguales y se suman mientras que para otros valores de l y j estas contribuciones son de signo opuesto y se cancelan entre sí. Además de esto debe tomarse en cuenta la naturaleza oscilatoria de las funciones $\tilde{Q}_{00}^{nljm_j}$. En conjunto con el proceso de adición o sustracción de contribuciones por m_j provoca que para distancias pequeñas el momento dipolar total sea menor debido a la mezcla de momentos positivos y negativos mientras que a distancias grandes el efecto colectivo se refleja como un aumento en el momento dipolar.

Para estados mariposa adicionalmente entra en juego la mezcla de distintos valores M_L en los elementos de matriz del pseudopotencial de Fermi. Los estados con $M_L = 0$ concentran la función de onda del electrón cerca del perturbador mientras que los de $|M_L| = 1$ la maximizan cerca del carozo de Rydberg. Esta mezcla conlleva a una localización promedio del electrón más cercana al carozo por lo que se produce un momento dipolar más pequeño [35].

El momento cuadrupolar en el modelo dependiente de espín siempre es mayor que su equivalente en el modelo más simple. Igual que el momento dipolar, esto se debe a las contribuciones de distinto m_j . Sin embargo, en el caso del momento cuadrupolar el orden del operador tensorial ($k = 2$) hace que todas las contribuciones de distinto m_j siempre se sumen.

Los momentos multipolares observables y que se miden en el laboratorio se obtienen al promediar el momento multipolar dependiente de R utilizando la función de onda nuclear $\chi(R)$ que describa el estado vibracional (ligado o del continuo) en el estado molecular (PEC) que se quiera describir, esto es:

$$T_q^k = \int_0^\infty \chi^*(R) \langle \hat{T}_q^k(R) \rangle \chi(R) dr. \quad (5.7)$$

Con la comparación que hemos realizado entre los momentos multipolares podemos decir que aunque la inclusión de todos los efectos relativistas y de espín pareciera no modificar considerablemente las PECs, estas correcciones tienen efectos considerables en algunos observables por ejemplo el momento dipolar y cuadrupolar. Estos efectos de espín deben tomarse en cuenta si se busca describir las observaciones experimentales. Para Rb se ha verificado que el modelo completo de espín predice correctamente los valores del momento dipolar medidos experimentales [12, 35].

Hemos encontrado que tanto en la descripción más sencilla que no incluye los efectos de espín como en el modelo completo los momentos multipolares esféricos de orden más alto no se anulan sino que los momentos serán cada vez más grandes. Pensando en una descripción electrostática a través de multipolos esto nos diría que para lograr una buena descripción no necesariamente es válido truncar la serie en los primeros términos. Adicionalmente, no sólo ocurre que los momentos son cada vez mayores sino que también sus fluctuaciones son grandes respecto al valor del propio momento multipolar. En el caso independiente de espín, calculamos la varianza asociada al momento multipolar de manera usual como

$$\Delta \hat{T}_q^k = \sqrt{\langle \Psi_{LM}^{(n)} | (\hat{T}_q^k)^2 | \Psi_{LM}^{(n)} \rangle - \langle \Psi_{LM}^{(n)} | \hat{T}_q^k | \Psi_{LM}^{(n)} \rangle^2}. \quad (5.8)$$

Bajo las mismas aproximaciones que para los momentos multipolares, es posible encontrar una expresión analítica (ver apéndice B) para la varianza de cada momento.

En la Fig. 5.3 se muestra la varianza para los momentos dipolar y cuadrupolar para los tres

tipos de estados.

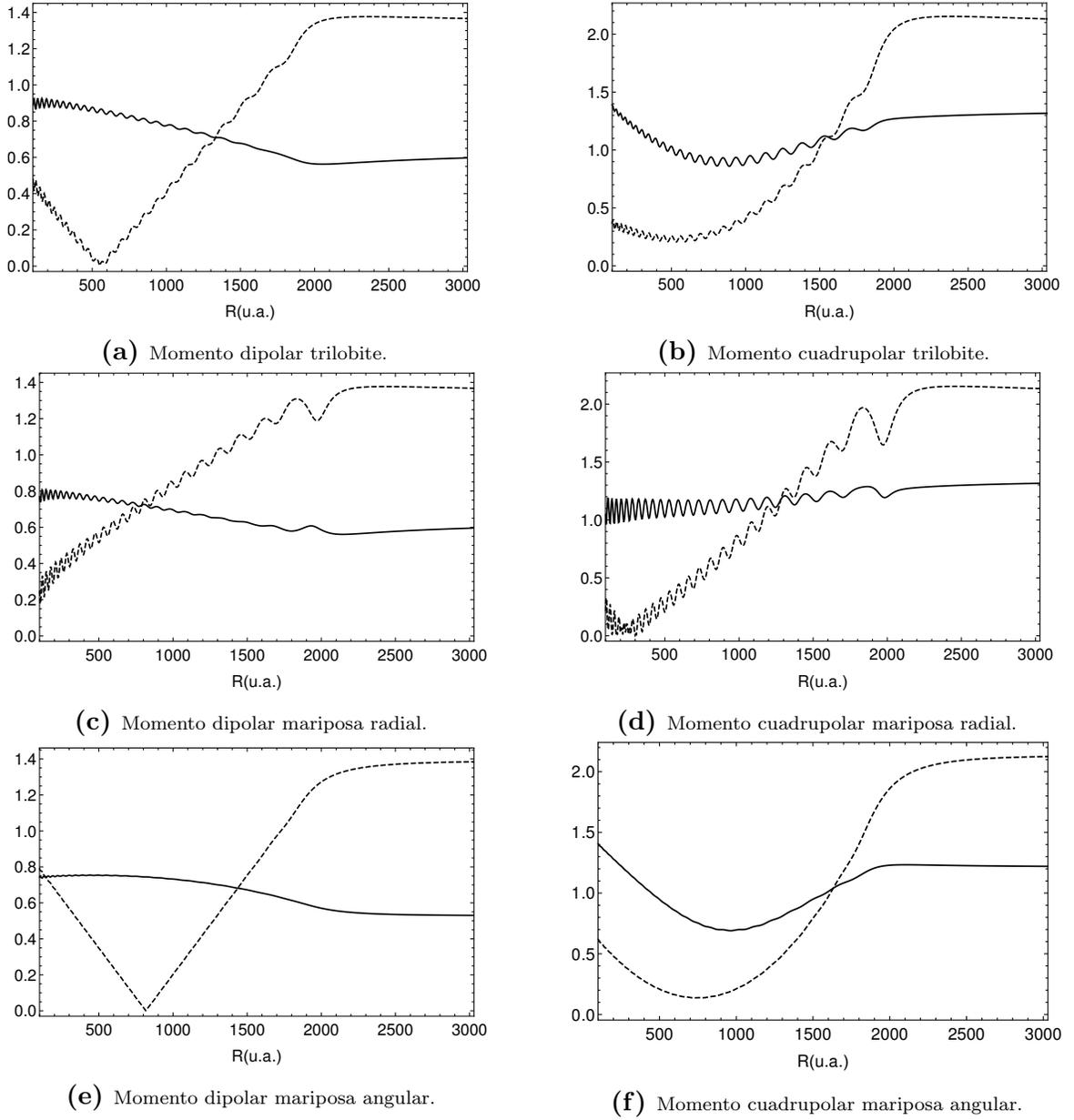


Figura 5.3: Varianza de los momentos multipolares en los diferentes estados para $n = 33$. La varianza $\Delta \hat{T}_0^k / n^{2k}$ se muestra en línea continua y $|\langle \hat{T}_0^k \rangle| / n^{2k}$ con una línea punteada.

En ambos casos se observa que para distancias internucleares pequeñas el valor de la fluctuación es al menos dos veces mayor que el valor del propio momento multipolar y que para separaciones internucleares mayores el valor de la varianza disminuye hasta llegar a un valor asintótico que otra vez es el mismo para los tres tipos de molécula. Sin embargo, incluso a

separaciones mayores el valor de la varianza sigue siendo aproximadamente la mitad del momento. Para momentos de orden más alto se observa el mismo comportamiento, la varianza de momento de orden k siempre es comparable o incluso mayor que el mismo valor del momento.

Basados en el estudio realizado de los momentos multipolares esféricos para moléculas trilobite y mariposa podemos concluir que una descripción electrostática en términos de coordenadas esféricas puede no ser la mejor opción en esta clase de sistemas ya que podría ser necesario incluir momentos multipolares de mayor orden además de que las fluctuaciones en cada uno de estos momentos es al menos del mismo orden que su correspondiente momento.

5.2. Orbitales LRRM

Para encontrar un sistema coordenado que describa de manera más adecuada a las moléculas de Rydberg trilobite y mariposa debemos reconocer que el movimiento del electrón de Rydberg tiene dos centros de movimiento: el carozo de Rydberg y el átomo perturbador. Un sistema coordenado que surge como candidato para la descripción de esta situación es el sistema de coordenadas esferoidales prolatas. En este sistema coordenado, se incorpora de manera natural la existencia de los dos centros de movimiento localizados a una cierta distancia característica del sistema.

Para definir formalmente las coordenadas esferoidales prolatas consideremos un punto X en el espacio que se encuentra a distancias r_A y r_B de los dos centros A y B respectivamente. Sus coordenadas esferoidales prolatas (ξ, η, φ) se definen como [73]

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{2c}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{2c}, \quad (5.9)$$

donde $2c$ es la separación entre A y B . La Fig. 5.4 esquematiza la situación descrita en la definición de las coordenadas. El ángulo φ corresponde al ángulo entre el plano ABX y un plano fijo que contiene a A y B . Curvas coordenadas de (ξ, η) , (ξ, φ) y (η, φ) constantes son circunferencias, elipses e hipérbolas respectivamente. Las elipses e hipérbolas tienen a A y B como sus focos. Las superficies de ξ constante corresponden a esferoides prolatas, las de η constante son hiperboloides de revolución mientras que las superficies con φ constante son semiplanos que contienen el eje que une los dos centros.

La conexión entre (ξ, η, φ) y un sistema coordenado cartesiano en el cual el origen O se toma

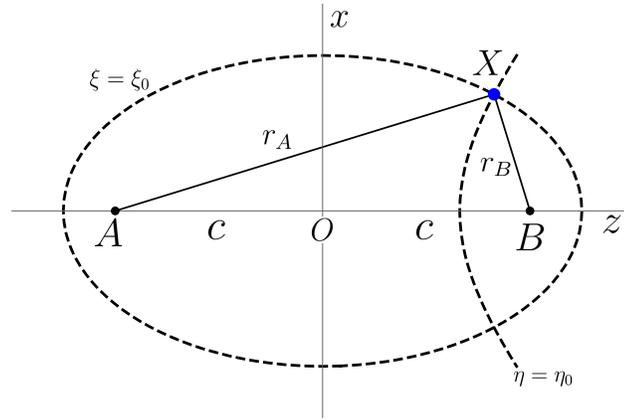


Figura 5.4: Sistema de coordenadas esféricas prolatas del punto X .

en el punto medio entre A y B y en donde el segmento OB define el eje z , es

$$\begin{aligned} x &= c\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \\ y &= c\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \\ z &= c\xi\eta. \end{aligned} \quad (5.10)$$

La totalidad del espacio queda cubierta permitiendo a las coordenadas correr sobre las regiones definidas por

$$1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1 \quad 0 \leq \varphi < 2\pi.$$

Puede resultar conveniente tomar uno de los focos, A por ejemplo, como origen del sistema coordenado. Las nuevas coordenadas cartesianas (x', y', z') satisfacen

$$x' = x \quad y' = y \quad z' = z + c. \quad (5.11)$$

Debido a que definición de la Ec. (5.9) está dada únicamente en términos de distancias entre puntos, las coordenadas esféricas prolatas (ξ, η, φ) de un punto serán las mismas con cualquiera de las dos posibles elecciones de origen del sistema coordenado presentadas anteriormente. La diferencia será la relación de transformación entre estas coordenadas y las cartesianas. Algunas propiedades adicionales de las coordenadas esféricas pueden consultarse en el apéndice C.

Una vez que hemos definido las coordenadas esféricas podemos comenzar la tarea de es-

cribir las funciones de onda electrónicas que describen a los estados trilobite y mariposa en estas coordenadas. El desarrollo mostrado a continuación para obtener las funciones de onda así como el contenido de las siguientes secciones está basado en el trabajo presentado en [74]. De ahora en adelante nos referiremos a las funciones de onda electrónicas como orbitales LRRM (por las siglas en inglés de *Long-Range Rydberg Molecule*).

Lo primero que hacemos es notar que en nuestro caso $2c = R$ corresponde simplemente a la distancia internuclear. El siguiente paso es usar que la función de onda electrónica de los estados perturbativos independientes de espín dados por la Ec. (2.7) puede sumarse de manera aproximada y expresarse únicamente en términos de la función de onda de momento angular nulo y sus derivadas [75, 76]. Para el trilobite se encuentra

$$\Psi_{00}^{(n)}(\vec{r}; \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_t(R)}} \frac{u_{n0}(t_+)u'_{n0}(t_-) - u'_{n,0}(t_+)u_{n0}(t_-)}{4\pi\Delta t}, \quad (5.12)$$

en donde

$$t_{\pm} = \frac{1}{2} \left(R + r \pm \sqrt{R^2 + r^2 - 2Rr \cos \gamma} \right),$$

y

$$\Delta t = t_+ - t_-,$$

con γ el ángulo entre \vec{R} y \vec{r} .

Los estados mariposa resultan en

$$\Psi_{10}^{(n)}(\vec{r}; \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{rb}(R)}} \left[\frac{(r \cos \gamma - R)\mathcal{F}(t_+, t_-)}{8\pi\Delta t^3} + \frac{u_{n0}(t_+)u''_{n0}(t_-) - u''_{n0}(t_+)u_{n0}(t_-)}{8\pi\Delta t} \right], \quad (5.13)$$

y

$$\tilde{\Psi}_{11}^{(n)}(\vec{r}; \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{cb}(R)}} \frac{\mathcal{F}(t_+, t_-)}{8\pi\Delta t^3} \sin \theta \cos \varphi, \quad (5.14)$$

con la función \mathcal{F} definida como

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(t_+, t_-) = & -2\Delta t u'_{n0}(t_+)u'_{n0}(t_-) \\ & - u_{n0}(t_-) [2u'_{n0}(t_+) - \Delta t u''_{n0}(t_+)] + u_{n0}(t_+) [2u'_{n0}(t_-) + \Delta t u''_{n0}(t_-)], \end{aligned} \quad (5.15)$$

y en donde usamos $\tilde{\Psi}$ para denotar que se trata de una combinación lineal de las funciones

$\Psi_{1\pm 1}^{(n)}$ de forma que la función sea real y la dependencia en φ sea como una función coseno. En todas las ecuaciones anteriores, u_{nl} es la función de onda radial hidrogenoide dada por

$$u_{nl}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l r e^{-r/n} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{n}\right). \quad (5.16)$$

Las constantes de normalización $\mathcal{N}(R)$ también se expresan en términos de la función $u_{n0}(r)$ y sus derivadas [10].

Partiendo de las Ecs. (5.12)-(5.14) podemos escribir la función de onda en coordenadas esferoidales prolatas. Para ello basta expresar las coordenadas esféricas como función de las coordenadas esferoidales. Las coordenadas esféricas que hemos usado hasta ahora están centradas en el carozo de Rydberg, por lo tanto la relación de transformación entre el sistema esférico y el esferoidal puede obtenerse a través de la transformación intermedia de coordenadas cartesianas dada por las Ecs. (5.10) y (5.11). Con un cálculo sencillo se encuentra que

$$r = \frac{R}{2}(\xi + \eta), \quad \cos \theta = \frac{\xi\eta + 1}{\xi + \eta}, \quad \sin \theta = \frac{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}}{\xi + \eta}. \quad (5.17)$$

Finalmente podemos escribir los orbitales LRRM en coordenadas esferoidales prolatas

$$\Psi_{00}^{(n)}(\xi, \eta; R) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_t(R)}} \frac{u_{n0}\left(\frac{R}{2}(\xi + 1)\right)u'_{n0}\left(\frac{R}{2}(\eta + 1)\right) - u'_{n0}\left(\frac{R}{2}(\xi + 1)\right)u_{n0}\left(\frac{R}{2}(\eta + 1)\right)}{2\pi R(\xi - \eta)}, \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{10}^{(n)}(\xi, \eta; R) = & \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{rb}(R)}} \left[\frac{\xi\eta - 1}{2\pi R^2(\xi - \eta)^3} \mathcal{F}\left(\frac{R}{2}(\xi + 1), \frac{R}{2}(\eta + 1)\right) \right. \\ & \left. + \frac{u_{n0}\left(\frac{R}{2}(\xi + 1)\right)u''_{n0}\left(\frac{R}{2}(\eta + 1)\right) - u''_{n0}\left(\frac{R}{2}(\xi + 1)\right)u_{n0}\left(\frac{R}{2}(\eta + 1)\right)}{4\pi R(\xi - \eta)} \right], \quad (5.19) \end{aligned}$$

y

$$\tilde{\Psi}_{11}^{(n)}(\xi, \eta, \varphi; \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\mathcal{N}_{cb}(R)}} \frac{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}}{2\pi R^2(\xi - \eta)^3} \mathcal{F}\left(\frac{R}{2}(\xi + 1), \frac{R}{2}(\eta + 1)\right) \cos \varphi. \quad (5.20)$$

Las expresiones para las funciones de onda de la Ecs. (5.18)-(5.20) pueden considerarse el resultado de un esquema mixto pues implican funciones de onda esféricas expresadas en coor-

denadas esferoidales prolatas. Podemos ver que tanto los orbitales trilobite como los mariposa radial son invariantes ante rotaciones alrededor del eje internuclear. Orbitales para estados mariposa angular con proyección de momento angular a lo largo del eje nuclear bien definida dependen del ángulo azimutal como $e^{\pm i\varphi}$ en lugar de $\cos\varphi$. Para estos orbitales, la densidad de probabilidad electrónica es independiente de φ .

Una huella de la naturaleza esferoidal del sistema se observa al notar las expresiones compactas de los orbitales en términos de productos de funciones de ξ y η . La estructura ya familiar de los orbitales trilobite y mariposa se ilustra en la Fig. 5.5 para $n = 33$. Se observa que la región del espacio en la cual se concentra la densidad de probabilidad puede delimitarse óptimamente por esferoides prolatos cuyos focos se encuentran sobre el carozo de Rydberg y el átomo perturbador. La Fig. 5.5 también muestra esferas centradas en el ión de Rydberg para efectos de comparación. Tanto el valor ξ_0 que determina el tamaño del esferoide como el radio r_0 de las esferas dependen del número cuántico principal n .

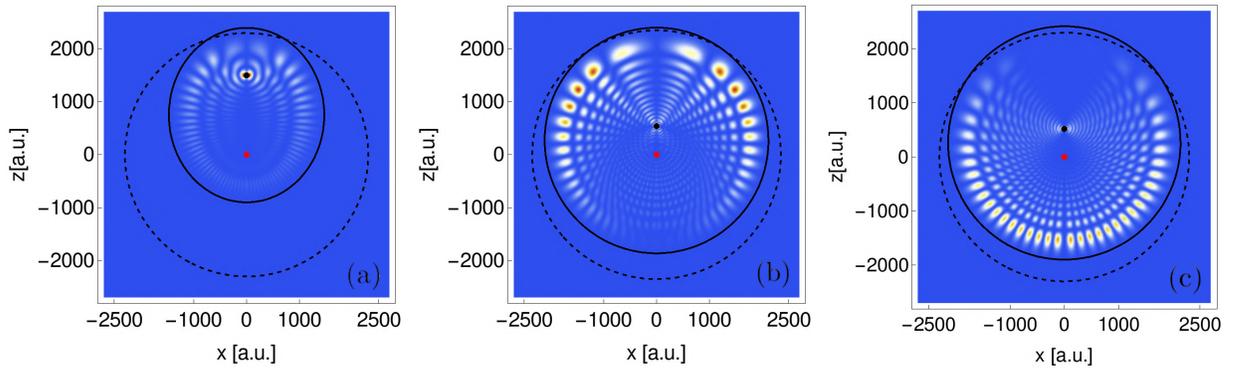


Figura 5.5: Densidad de probabilidad electrónica en el plano xz para orbitales con $n = 33$. El carozo y el perturbador se representan como el punto rojo y negro respectivamente. (a) Trilobite con $R_t = 1500 a_0$, (b) mariposa radial con $R_{rb} = 540 a_0$ y (c) mariposa angular con $R_{ab} = 520 a_0$. Se muestran esferoides (línea continua) y esferas (línea punteada) en el plano para (a) $\xi_0 = 2.2$ y $r_0 = 1.53R_t$, (b) $\xi_0 = 7.9$ y $r_0 = 4.26R_{rb}$, y para (c) $\xi_0 = 8.3$ y $r_0 = 4.52R_{ab}$

En los ejemplos mostrados, la naturaleza esferoidal es mucho más evidente en el orbital trilobite que en los orbitales mariposa. Sin embargo al incrementar el valor de n , la visibilidad de la simetría esferoidal en los orbitales mariposa también aumenta. En todos los casos, el patrón esferoidal en los nodos de la función de onda puede interpretarse como consecuencia de efectos de interferencia entre cuatro trayectorias semiclásicas elípticas con un foco en el carozo y que se intersecan en el átomo perturbador y en el punto de observación [77, 78].

5.3. Momentos multipolares esferoidales prolatos

Al tener una distribución localizada de carga se puede estudiar el potencial electrostático que esta produce a través de un desarrollo multipolar. Usualmente esto se realiza en coordenadas esféricas pero es posible realizar un desarrollo multipolar en diferentes sistemas coordenados. Como hemos visto, las coordenadas esferoidales prolatas parecen ser adecuadas para la descripción de los orbitales LRRM. Por esto, nos interesa ahora estudiar el desarrollo multipolar esferoidal prolato.

El potencial electrostático $\phi(\vec{r})$ generado por una distribución de carga $\rho(\vec{r}_s)$ en términos de los armónicos sólidos esferoidales prolatos internos (no normalizados) $V_{\ell m}^i(\vec{r}; \vec{R})$ y externos $V_{\ell m}^e(\vec{r}; \vec{R})$ está dado por [79]

$$\phi(\vec{r}) = \frac{2}{R} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \int \rho(\vec{r}_s) (2\ell + 1) (-1)^m \times \left[\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} \right]^2 V_{\ell m}^{i*}(\xi_{<}, \eta_s, \varphi_s; \vec{R}) V_{\ell m}^e(\xi_{>}, \eta, \varphi; \vec{R}) d^3 r_s, \quad (5.21)$$

en donde

$$V_{\ell m}^i(\xi, \eta, \varphi; \vec{R}) = \mathcal{P}_{\ell}^m(\xi) P_{\ell}^m(\eta) e^{im\varphi}, \quad V_{\ell m}^e(\xi, \eta, \varphi; \vec{R}) = Q_{\ell}^m(\xi) P_{\ell}^m(\eta) e^{im\varphi}. \quad (5.22)$$

Los armónicos esferoidales se escriben en términos de polinomios de Legendre del primer tipo $P_{\ell}^m(x)$ ($|x| \leq 1$) y $\mathcal{P}_{\ell}^m(x)$ ($|x| \geq 1$) y del segundo tipo Q_{ℓ}^m . La definición precisa de los diferentes polinomios de Legendre y algunas propiedades se muestran en el apéndice C. Con la convención que usamos en este trabajo, para argumentos reales las funciones de Legendre son siempre reales. Para nuestros fines, una propiedad importante de las funciones del segundo tipo es que para argumentos grandes ($x \gg 1$), $Q_{\ell}^m(x)$ decae más rápido que $x^{-(\ell+1)}$ [80] por lo que podríamos esperar que el desarrollo multipolar en estas coordenadas tenga una convergencia más rápida que su equivalente esférico. En las expresiones anteriores, la dependencia en el vector \vec{R} que une los focos del sistema esferoidal está implícita en la definición de las coordenadas (ξ, η, φ) de \vec{r} .

Los armónicos sólidos esferoidales son el análogo a los esféricos armónicos sólidos definidos comúnmente en coordenadas esféricas:

$$U_{\ell m}^i(\vec{r}) = r^{\ell} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi}; \quad U_{\ell m}^e(\vec{r}) = r^{-(\ell+1)} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\varphi}. \quad (5.23)$$

En los armónicos sólidos esferoidales prolatos existe una escala natural de longitud determinada por la separación R entre los dos centros de movimiento. Esto es una marcada diferencia con el caso de los armónicos esféricos en los cuales no existe tal unidad de escala. Algunas propiedades de los armónicos esferoidales prolatos se resumen en el apéndice C, en particular su conexión con los armónicos sólidos esféricos que nos serán de utilidad más adelante.

Para una distribución localizada de carga podemos definir los momentos multipolares esferoidales prolatos internos de acuerdo a

$$\mathcal{J}_{\ell m}^i(\vec{R}) = \left(\frac{R}{2}\right)^\ell \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^i(\vec{R}) = \left(\frac{R}{2}\right)^\ell \frac{(\ell - m)!}{(2\ell - 1)!!} \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} \int \rho(\vec{r}_s) V_{\ell m}^i(\vec{r}_s; \vec{R}) d^3 r_s. \quad (5.24)$$

Estos momentos multipolares proporcionan una caracterización electrostática de la fuente. Debe notarse que los momentos esferoidales dependen del vector \vec{R} que describe la separación entre los dos centros de movimiento. El momento multipolar $\mathcal{J}_{\ell m}^i$ siempre puede escribirse como un producto de la separación internuclear R^ℓ y un momento multipolar esferoidal adimensional $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^i$. Una ventaja de los momentos $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^i$ sobre $\mathcal{J}_{\ell m}^i$ es que al ser adimensionales, podemos comparar directamente los momentos asociados a distintos valores de ℓ .

Los momentos multipolares esferoidales prolatos asociados al electrón en una molécula de Rydberg de rango ultra-largo pueden calcularse como el valor esperado de $V_{\ell m}^i(\vec{r}; \vec{R})$ en el correspondiente orbital. En la Fig. 5.6 mostramos los tres primeros momentos no triviales como función de la separación nuclear R para orbitales trilobite y mariposa. El origen de coordenadas se tomó en el carozo de Rydberg. Para el caso del orbital trilobite, cuya función de onda no depende de φ , los momentos multipolares con $m \neq 0$ son nulos. Este comportamiento es compartido en el desarrollo esférico y es consecuencia de la simetría ante rotaciones alrededor del eje internuclear. En los orbitales mariposa coseno, que sí dependen de la coordenada angular, esto deja de ser cierto y habrá contribuciones de los momentos con $m \neq 0$. Las distancias en que los momentos multipolares tienen estructura no trivial son consistentes con las separaciones nucleares de ligado de cada tipo de molécula. Para ambos tipos de orbitales se observa que, en general, para distancias muy grandes los momentos multipolares esferoidales prolatos adimensionales de orden más alto tienden a cero más rápido que el momento anterior. Dicho de otra manera, asintóticamente el momento $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^i$ decae a cero más rápido que $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell-1, m}^i$. Otra propiedad que se extiende de los momentos multipolares esféricos a los esferoidales prolatos es que los momentos tienen la misma naturaleza oscilatoria o no oscilatoria que la PEC asociada al estado del que provienen.

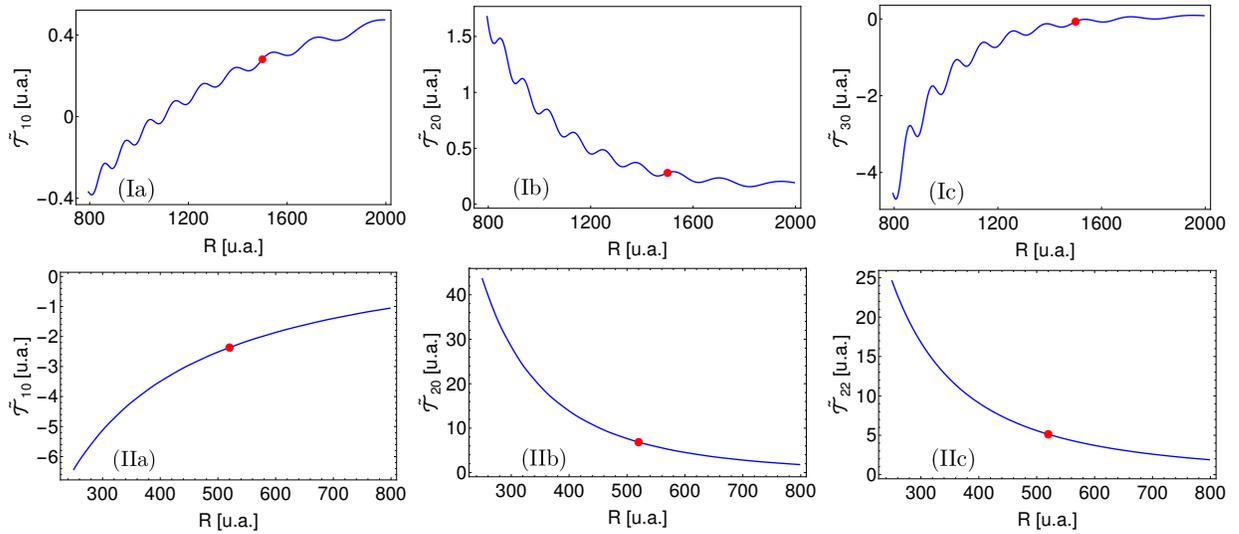


Figura 5.6: Momentos multipolares esferoidales prolatos internos adimensionales para orbitales LRRM con $n = 33$. (Ia) $\tilde{\mathcal{T}}_{1,0}$, (Ib) $\tilde{\mathcal{T}}_{2,0}$ y (Ic) $\tilde{\mathcal{T}}_{3,0}$ corresponden a un orbital trilobite; mientras que (IIa) $\tilde{\mathcal{T}}_{1,0}$, (IIb) $\tilde{\mathcal{T}}_{2,0}$ y (IIc) $\tilde{\mathcal{T}}_{2,2}$ son para orbital mariposa coseno. La marca en color rojo indica la separación de equilibrio usada en la Fig. 5.5.

La configuración estable representada en la Fig. 5.5 corresponde a separaciones internucleares $R_t = 1500 a_0$ y $R_{cb} = 520 a_0$ para el orbital trilobite y mariposa coseno respectivamente. En esta configuración el valor de los momentos multipolares adimensionales es $\tilde{\mathcal{T}}_{1,0} = 0.2806$, $\tilde{\mathcal{T}}_{2,0} = 0.2798$, y $\tilde{\mathcal{T}}_{3,0} = -0.0710$ para el caso trilobite. El momento dipolar y el cuadrupolar tienen un valor similar lo que no permite ignorar cualquiera de los dos antes de realizar un análisis cuidadoso. Por otro lado el momento octupolar sí es mucho menor que los primeros dos momentos y puede despreciarse. Para el orbital mariposa se encuentran los valores $\tilde{\mathcal{T}}_{1,0} = -2.369$, $\tilde{\mathcal{T}}_{2,0} = 6.848$, y $\tilde{\mathcal{T}}_{2,2} = 5.122$ en la separación de equilibrio. Aquí, el momento cuadrupolar adimensional es incluso mayor que el dipolar por lo que es claro que no puede despreciarse. Sin embargo para $\ell \geq 2$ los momentos multipolares comienzan a ser cada vez menos significativos.

Los armónicos esferoidales y los armónicos esféricos pueden expresarse unos como función de los otros. Esta relación permite que también existan transformaciones de los correspondientes momentos multipolares. El momento multipolar esférico, que en este capítulo denotaremos

como $T_{\ell m}^s$, puede escribirse en términos de los momentos esferoiales prolatos como

$$T_{\ell m}^s = \sum_{k=|m|}^{\ell} \alpha_m^{\ell k} \left(\frac{R}{2}\right)^{\ell-k} \mathcal{J}_{km}^i(\vec{R}) = \left(\frac{R}{2}\right)^{\ell} \sum_{k=|m|}^{\ell} \alpha_m^{\ell k} \tilde{\mathcal{J}}_{km}^i(\vec{R}), \quad (5.25)$$

en donde $\alpha_m^{\ell k}$ es un coeficiente numérico independiente de R . Para que la Ec. (5.25) sea válida es necesario que tanto las coordenadas esféricas como esferoidales tengan el mismo origen de coordenadas localizado en el punto medio entre los dos focos. En caso contrario la propiedades de transformación bajo traslaciones y rotaciones de los armónicos sólidos esferoidales deben tomarse en cuenta. El apéndice C presenta algunas de estas propiedades de transformación explícitamente.

5.4. Potencial electrostático de LRRM

Para cualquier punto fuera del esferoide prolato más pequeño (definido por $\xi = \xi_0$) que contenga totalmente a la distribución de carga el potencial eléctrico producido por dicha distribución puede escribirse como

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \mathcal{J}_{\ell m}^*(\vec{r}; \vec{R}) \mathcal{J}_{\ell m}^i(\vec{R}) = \frac{2}{R} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^*(\vec{r}; \vec{R}) \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^i(\vec{R}), \quad (5.26)$$

en donde hemos definido los momentos mutipolares esferoidales prolatos externos como

$$\mathcal{J}_{\ell m}(\vec{r}; \vec{R}) = \left(\frac{2}{R}\right)^{\ell+1} \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}(\vec{r}; \vec{R}) = \left(\frac{2}{R}\right)^{\ell+1} \frac{(2\ell+1)!!}{(\ell+m)!} \sqrt{\frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} V_{\ell m}^e(\vec{r}; \vec{R}). \quad (5.27)$$

El par de momentos interno y externo $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^i(\vec{r})$ y $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^e(\vec{r})$ proporcionan una expresión simple para cada término del desarrollo multipolar esferoidal en el cual la interacción es proporcional al inverso de la distancia característica del sistema R .

El potencial electrostático $\phi_{LRRM}(\vec{r})$ generado por una LRRM proviene de la distribución carga

$$\rho(\vec{r}; \vec{R}) = \delta(\vec{r}) - \left| \Psi_{\beta}^{(n)}(\vec{r}; \vec{R}) \right|^2.$$

Esta distribución de carga incluye al carozo de Rydberg, que modelamos como una carga unitaria positiva y puntual localizada en el origen, y al electrón de Rydberg en un orbital $\Psi_{\beta}^{(n)}$ con densidad de carga asociada $\rho_{\beta}^{(n)}$. Aquí, β es un etiqueta que determina la clase del

orbital electrónico (trilobite, mariposa radial o mariposa coseno). Como consecuencia,

$$\phi_{LRRM}(\vec{r}) = \frac{1}{r} - \int \frac{\rho_{\beta}^{(n)}(\vec{r}_s; \vec{R})}{|\vec{r} - \vec{r}_s|} d^3 r_s. \quad (5.28)$$

En una descripción autoconsistente de una molécula de Rydberg de rango ultra-largo en la presencia de un campo eléctrico externo, sería adecuado tomar Ψ_{β} como una superposición de los orbitales elementales $\Psi_{\beta}^{(n)}$ descritos por las Ecs. (5.18)-(5.20).

La relevancia de los desarrollos multipolares recae en la posibilidad de truncar la serie a un orden finito que garatice una evaluación confiable del potencial hasta cierta precisión dada en una determinada región del espacio. En los siguiente párrafos comparamos $\phi(\vec{r})$ evaluado utilizando la expresión exacta de la Ec. (5.28) con el potencial resultante de desarrollos multipolares esferoideal y esférico hasta términos dipolares. Aunque lo momentos dipolares internos esféricos y esferoidales coinciden, sus correspondientes potenciales electrostáticos son diferentes pues los armónicos sólidos esferoidales difieren de los esféricos. Explícitamente tenemos

$$\begin{aligned} V_{00}^e(\vec{r}; \vec{R}) &= \frac{1}{2} \ln\left(\frac{\xi + 1}{\xi - 1}\right), & V_{10}^e(\vec{r}; \vec{R}) &= \eta \left(-1 + \frac{\xi}{2} \ln\left(\frac{\xi + 1}{\xi - 1}\right) \right), \\ U_{00}^e(\vec{r}) &= \frac{1}{r}, & U_{10}^e(\vec{r}) &= \frac{\cos \theta}{r^2}. \end{aligned}$$

La simetría bajo rotaciones alrededor del eje internuclear de los orbitales trilobite, mariposa radial y mariposa angular $m = \pm 1$ nos permite visualizar el comportamiento general del potencial calculándolo en cualquier plano que contenga al eje z . Como figura de mérito se considera el error relativo dado por

$$\left| \frac{\phi_{LRRM}(\vec{r}) - \phi^{(\ell)}(\vec{r})}{\phi_{LRRM}(\vec{r})} \right|, \quad (5.29)$$

para desarrollos multipolares que consideran hasta términos de orden ℓ .

Tomando en cuenta la estructura de los desarrollos multipolares, en nuestro análisis se consideran tres regiones espaciales. La región cercana que es tomada como aquella que se extiende del carozo de Rydberg hasta un par de veces la separación internuclear ($r \sim 3000 a_0$ a partir del carozo para moléculas trilobite con n alrededor de 33). En esta región la estructura del orbital electrónico es más evidente y sus efectos deberían verse reflejados en el potencial. La

segunda región es la región lejana, aquí tomada aproximadamente como $12R$ ($r \sim 18000 a_0$). La región lejana es particularmente importante en la descripción de las interacciones electrostáticas de gases diluidos. Finalmente estudiamos la región intermedia ($r \sim 7000 a_0$).

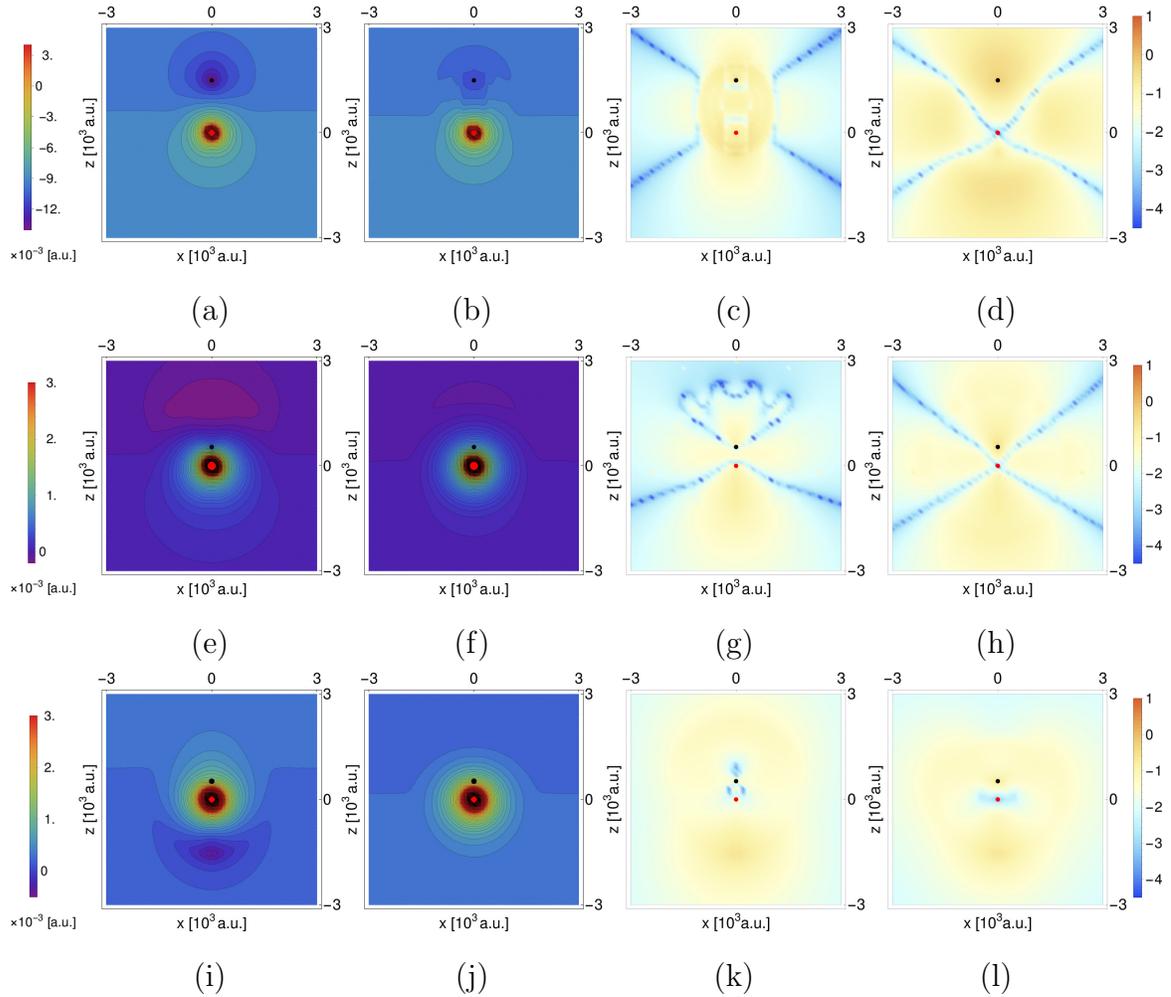


Figura 5.7: Potencial electrostático ϕ_{LRRM} producido por orbitales trilobite (primer renglón), mariposa radial (segundo renglón) y mariposa coseno (tercer renglón) para $n = 33$ en la región cercana. En (a), (e) y (i) se muestra el potencial exacto, Ec. (5.28); en (b), (f) y (j) se usa el término monopolar en coordenadas esferoidales prolatas. El error relativo, Ec. (5.29), tomando hasta contribuciones dipolares y en escala logarítmica se ilustra en (c), (g) y (k) para coordenadas esferoidales prolatas, y en (d), (h) y (l) para coordenadas esféricas. Las separaciones internucleares corresponden a las mismas usadas en los resultados presentados anteriormente.

En las Figs. 5.7 y 5.8 se muestra el potencial electrostático producido por moléculas de Rydberg de rango ultra-largo en Rb sobre el plano xz . El número cuántico principal está fijo en el valor $n = 33$, lo mismo que la separación internuclear R a los valores determinados por los

minimos en las PECs para cada molécula que hemos usado en los demás resultados presentados anteriormente en el capítulo. En la región cercana, Fig. 5.7, puede verse que incluso la descripción usando sólo el monopolo esferoidal prolato ya reproduce las características generales del potencial exacto para LRRM trilobite y mariposa radial. Para tener una mejor visualización del error relativo utilizamos escala logarítmica. En la Fig. 5.7 un error relativo más pequeño corresponde a un valor más negativo, i. e., mientras más azul oscuro se observe en la figura, mejor es la aproximación. En el caso del orbital trilobite (primer renglón), el desarrollo multipolar incluyendo hasta términos dipolares resulta en un error relativo máximo de alrededor de 25 % en una región pequeña dentro del esferoide $\xi \sim 2.2$. Por otro lado, para este mismo orbital la descripción dipolar esférica produce un error relativo de hasta 60 % en la región cercana al átomo perturbador mientras que se observa un error aproximado de 25 % en una porción extensa de la región definida por $-R_t < x < R_t$ y $-R_t < z < R_t$. En la región *fuera* de la molécula trilobite la superioridad del desarrollo esferoidal es clara.

El segundo renglón en la Fig. 5.7 muestra el potencial electrostático de una molécula mariposa radial en la región cercana. En este caso tanto el desarrollo multipolar esférico como el esferoidal prolato hasta términos dipolares presentan un resultado comparable con el potencial exacto. Esto es de esperarse pues este orbital presenta una naturaleza menos esferoidal tal y como se puede ver en la Fig. 5.5. Sin embargo, al analizar el error relativo se encuentra que la descripción esferoidal es más precisa que la esférica. Esto pues en la región exterior a la molécula el error relativo esferoidal siempre es del orden de 10 %.

Finalmente, en el tercer renglón se muestran los resultados para el orbital de tipo mariposa coseno. Aquí observamos que el término monopolar esferoidal prolato no reproduce las características generales del potencial exacto. De los errores relativos considerando hasta términos dipolares podemos ver que incluso a este orden la representación multipolar no resulta en una buena aproximación, ni para el caso esférico ni para el esferoidal en la región $-5R_{cb} < z < 5R_{cb}$. Esto es un indicador de que los momentos de orden más alto son relevantes para la descripción de los orbitales mariposa angular. Como era de esperarse de los resultados encontrados en la evaluación de los momentos multipolares esferoidales del orbital de mariposa coseno, los momentos cuadrupolares juegan un papel más importante en este caso que para moléculas tipos trilobite o mariposa radial.

En la Fig. 5.8 se presenta el potencial exacto para una molécula trilobite con el mismo número cuántico principal $n = 33$ en la región intermedia (anillo definido por $4R_t = 6000 a_0 < \sqrt{x^2 + z^2} < 8500 a_0 = 5.7R_t$), y en la región lejana (anillo definido por $10.66R_t = 16000 a_0 <$

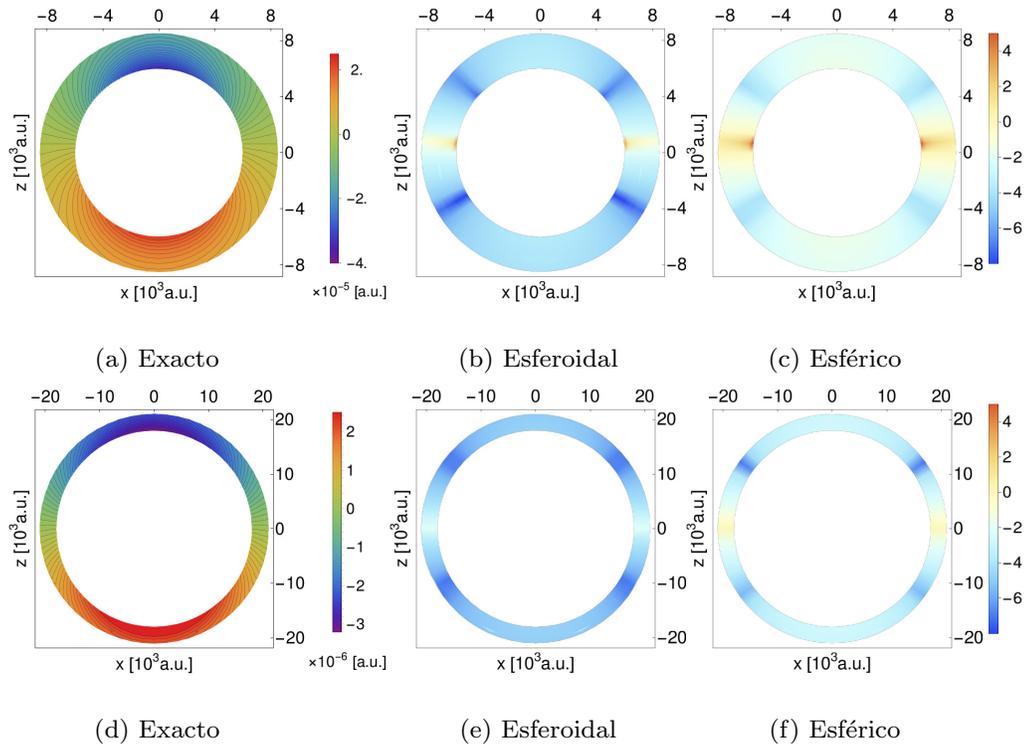


Figura 5.8: (a) Potencial electrostático exacto ϕ_{LRRM} producido por molécula trilobite con $n = 33$ en la región intermedia. Error relativo en escala logarítmica usando hasta término dipolar esferoidal prolato (b) y dipolar esférico (c). Para la misma molécula en la región lejana el potencial exacto (d) y errores relativos (e) y (f) considerando desarrollo multipolar esferoidal y esférico hasta término de dipolo respectivamente.

$\sqrt{x^2 + z^2} < 20000 a_0, = 13.33R_t$). En la región lejana la aproximación dipolar esférica es una representación menos deficiente del potencial exacto. Este tiene sentido pues a distancias tan grandes, la estructura de la distribución de carga es menos relevante. Sin embargo, en las tres regiones la aproximación dipolar esferoidal provee una mejor representación del potencial electrostático que su contraparte esférica. Resultados similares se encuentran de un estudio para orbitales mariposa en las regiones intermedia y lejana.

Es notable que para los tres tipos de molécula el término esferoidal monopolar proporciona información significativa acerca del potencial y campo electrostático. A pesar de la similitud entre los momentos dipolares y cuadrupolares adimensionales en los orbitales trilobite y mariposa radial, el comportamiento general del potencial incluso a cortas distancias puede

ser bien descrito por el desarrollo multipolar hasta términos dipolares como

$$\begin{aligned} \phi_{LRRM}^{(t,rb)}(\vec{r}) \approx & \frac{1}{r} \\ & + \frac{2}{R} \left[\tilde{\mathcal{T}}_{00} V_{00}^e(\vec{r}) + 3 \left[\tilde{\mathcal{T}}_{10} V_{10}^e(\vec{r}) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{\mathcal{T}}_{1-1} V_{11}^e(\vec{r}) + 2\sqrt{2} \tilde{\mathcal{T}}_{11} V_{1-1}^e(\vec{r}) \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Mientras que para moléculas tipo mariposa coseno, debemos incluir las contribuciones cuadrupolares

$$\begin{aligned} \phi_{LRRM}^{(cb)}(\vec{r}) \approx & \frac{1}{r} + \frac{2}{R} \left[\tilde{\mathcal{T}}_{00} V_{00}^e(\vec{r}) \right. \\ & \left. + 3 \left[\tilde{\mathcal{T}}_{10} V_{10}^e(\vec{r}) - \frac{5}{2} \left(\tilde{\mathcal{T}}_{20} V_{20}^e(\vec{r}) + \frac{1}{24\sqrt{6}} \tilde{\mathcal{T}}_{22} V_{22}^e(\vec{r}) + 4\sqrt{6} \tilde{\mathcal{T}}_{2-2} V_{2-2}^e(\vec{r}) \right) \right] \right]. \end{aligned} \quad (5.31)$$

5.5. Interacciones intermoleculares

Las interacciones entre moléculas suelen estudiarse considerando cada molécula aproximadamente como una distribución de carga localizada. Dicha distribución de carga es caracterizada mediante sus momentos multipolares eléctricos internos. Se asume que los momentos multipolares, permanentes o inducidos, interactúan de acuerdo al desarrollo multipolar esférico del potencial de Coulomb.

Consideremos dos moléculas, cada una de ellas con una densidad de carga $\rho_A(\vec{r})$ y $\rho_B(\vec{r})$ respecto a un punto O_A y O_B dentro de la respectiva molécula. Si \vec{X} es el vector que uno los puntos O_A y O_B , el potencial electrostático entre el par de moléculas está dado por

$$\mathcal{V}(\vec{X}; A; B) = \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho_A(\vec{r}) \rho_B(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{X}|}. \quad (5.32)$$

Si $|\vec{X}| \gg |\vec{r} - \vec{r}'|$ para todos los vectores \vec{r} y \vec{r}' en los cuales $\rho_A(\vec{r})$ y $\rho_B(\vec{r}')$ son no nulas, o de manera equivalente, si las moléculas A y B están suficientemente lejos entre sí, es posible realizar un desarrollo multipolar exterior para el potencial intermolecular que proporcione resultados confiables. Puede mostrarse [81] que en un desarrollo multipolar esférico el potencial es aproximadamente

$$\begin{aligned}
 \mathcal{V}(\vec{X}; A; B) &\approx \sum_{\ell_1, \ell_2} \sum_{k_1, k_2} (-1)^{\ell_1} \sqrt{\frac{(2\ell_1 + 2\ell_2 + 1)!}{(2\ell_1)!(2\ell_2)!}} T_{\ell_1 k_1}^{s*}(A) T_{\ell_2 k_2}^{s*}(B) \\
 &\times \sum_{m_1, m_2, m} \left[D_{m_1 k_1}^{\ell_1}(\Omega_A) \right]^* \left[D_{m_2 k_2}^{\ell_2}(\Omega_B) \right]^* \begin{pmatrix} \ell_1 & \ell_2 & \ell_1 + \ell_2 \\ m_1 & m_2 & m \end{pmatrix} \mathcal{J}_{\ell_1 + \ell_2, m}(\vec{X}).
 \end{aligned} \tag{5.33}$$

La expresión para $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$ depende del término de interacción multipolo-multipolo esférico $\mathcal{J}_{\ell, m}(\vec{X})$,

$$\mathcal{J}_{\ell, m}(\vec{R}) = \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} U_{\ell m}^e(\vec{R}), \tag{5.34}$$

los momentos multipolares esféricos

$$T_{\ell m}^s = \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} \int d^3 r \rho(\vec{r}) U_{\ell m}^i(\vec{r}), \tag{5.35}$$

y de las matrices de Wigner $D_{mk}^{\ell}(\Omega)$. La presencia de estas últimas es debida a la reorientación, vía una rotación definida por los ángulos de Euler $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, del marco de referencia utilizado en la evaluación de los momentos multipolares de una de las moléculas al marco de referencia global usado para describir el sistema binario como un todo.

El desarrollo multipolar esferoidal prolato de $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$ tiene una estructura similar a la Ec. (5.33) aunque incorpora la existencia de un factor de escala natural de longitud dado por R para cada una de las moléculas. Para encontrar el desarrollo multipolar esferoidal de $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$ partimos de la Ec. (5.24) y hacemos uso de las propiedades de transformación (resumidas en el apéndice C) de las funciones $V_{\ell m}^i(\vec{r})$ bajo traslaciones, rotaciones y

reescalamientos [79]. El resultado es

$$\begin{aligned}
\mathcal{V}(\vec{X}; A; B) &\approx \sum_{\ell} \sum_m \tilde{\mathcal{V}}_{\ell m}(\vec{X}; A; B) \\
&= \sum_{\ell} \sum_m \mathcal{J}_{\ell, m}^*(\vec{X}; \vec{R}_A) \left[\sum_{j_1, j_2} \sum_{m_1, m_2} \left(\frac{R_A}{2} \right)^{\ell - j_1 - j_2} (-1)^{j_2} t_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell} \mathcal{J}_{j_1 m_1}(A; \vec{R}_A) \right. \\
&\quad \left. \times \sum_k \sum_{m'} \left(\frac{R_A}{2} \right)^{j_2 - k} \mathcal{D}_{m' m_2}^{k j_2}(\Omega_{AB}) \sum_{k'} \left(\frac{R_A}{2} \right)^{k - k'} \mathcal{S}_{m'}^{k k'}(R_B / R_A) \mathcal{J}_{k' m'}(B; \vec{R}_B) \right] \quad (5.36)
\end{aligned}$$

Para escribir está ecuación, hemos elegido describir el sistema binario usando el marco de referencia asociado a la molécula A . Por lo tanto, los momentos multipolares de la molécula B , $\mathcal{J}'_{jm}(B; \vec{R}_A)$, evaluados en el sistema esferoidal prolato definido por \vec{R}_A , deben ser expresados en términos de los momentos multipolares $\mathcal{J}_{j_1 m_1}(B; \vec{R}_B)$ en el sistema coordenado esferoidal natural de la molécula B . Para lograr esto se requiere una rotación con ángulos de Euler Ω_{AB} que se ve reflejada a través de las matrices de Wigner generalizadas $\mathcal{D}_{m' m_2}^{k j_2}(\Omega)$. Los coeficientes $\mathcal{S}_{m'}^{k k'}$ resultan de la transformación de cambio de escala para pasar de R_A a R_B como unidad natural de longitud. La expresión para estos coeficientes puede consultarse en el apéndice C. Hay que aclarar que al escribir la Ec. (5.36) se asume que los momentos multipolares $\mathcal{J}_{\ell m}(C; \vec{R}_C)$ han sido evaluados con respecto al carozo de Rydberg de la molécula C ($C = A, B$). Si este no es el caso deben realizarse las transformaciones adecuadas correspondientes a una traslación.

En la Ec. (5.36), los índices ℓ y m definen el potencial efectivo multipolar $\mathcal{J}_{\ell, m}^*(\vec{R}; \vec{R}_A)$. En la misma ecuación, los coeficientes $t_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell}$ son distintos de cero sólo si $j_1 + j_2 + \ell$ es par, $m_1 + m_2 = m$ y $\ell \geq j_1 + j_2 \geq |m|$. Como consecuencia los momentos multipolares internos con j_1 y j_2 que van junto al término del potencial externo $\mathcal{J}_{\ell, m}^*$ satisfacen dichas condiciones.

La situación más sencilla para una descripción multipolar considera que las moléculas se encuentran suficientemente alejadas entre sí de forma que los orbitales electrónicos en una de las moléculas no sean modificados, al menos a primer orden, por la presencia de las otras moléculas. Correcciones a este esquema perturbativo pueden aplicarse *a posteriori*. Consideremos igual que antes, un par de LRRM A y B con el vector \vec{X} que va del ión de Rydberg de A al ión de Rydberg de B . Además de los vectores \vec{R}_A y \vec{R}_B que unen el carozo con el átomo perturbador en cada molécula. Si $X \gg R_A, R_B$, la energía de interacción derivada de la dispersión que sufre el electrón en $A(B)$ por el átomo perturbador de $B(A)$ es despreciable, así como también lo es la contribución debida al intercambio electrónico. De

cierta manera, esta condición implica que cada una de las moléculas puede pensarse como una componente distinguible del sistema completo. Bajo estas aproximaciones, la energía de interacción electrostática entre el par de moléculas A y B es

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\vec{X}; A; B) = & \frac{1}{X} - \int d^3r \frac{|\Psi_A(\vec{r}; \vec{R}_A)|^2}{|\vec{r} - \vec{X}|} - \int d^3r \frac{|\Psi_B(\vec{r}; \vec{R}_B)|^2}{|\vec{r} + \vec{X}|} \\ & + \int d^3r \int d^3r' \frac{|\Psi_A(\vec{r}; \vec{R}_A)|^2 |\Psi_B(\vec{r}'; \vec{R}_B)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{X}|}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Para moléculas trilobite y mariposa, los momentos dipolares esférico y esferoidal prolato son paralelos al eje internuclear \vec{R} . Como consecuencia, si se aplica un campo eléctrico externo homogéneo a un gas formado por moléculas de Rydberg de rango ultra-largo, dichas moléculas tenderán a orientarse de forma que \vec{R} se alinee con el campo eléctrico. Si el campo es lo suficientemente débil, los orbitales electrónicos pueden aproximarse por su forma en ausencia de campo eléctrico. En esta situación se tendría una configuración en la que los ejes de cada molécula son paralelos entre sí. Estudios teóricos [82] y experimentales [12] en este sentido han sido realizados para moléculas mariposa radial.

Ahora estudiaremos en detalle el comportamiento de la energía de interacción molecular $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$ cuando los ejes naturales de cada una de las moléculas son paralelos usando el desarrollo multipolar esferoidal prolato. Haremos énfasis en las similitudes y diferencias entre nuestro análisis y la descripción dipolar esférica usual. Analizamos numéricamente la convergencia de los desarrollos multipolares, tanto esferoidal como esférico. El ejemplo que presentamos corresponde de nuevo a moléculas trilobite y mariposa con número cuántico principal $n = 33$, la densidad de probabilidad correspondiente a este caso se muestra en la Fig. 5.5.

Moléculas trilobite

Para orbitales trilobite y mariposa radial, que tienen simetría de rotación alrededor del eje nuclear, cuyos ejes \vec{R}_A y \vec{R}_B sean paralelos, la energía de interacción depende únicamente de la separación entre moléculas $X = |\vec{X}|$ y el ángulo Θ entre \vec{X} y \vec{R}_A tal y como se ilustra en la Fig. 5.9. No hay dependencia en el ángulo azimutal Φ . En esta situación en la que $\vec{R}_A \times \vec{R}_B = \vec{0}$ es posible elegir un plano en el que \vec{R}_A y \vec{R}_B estén contenidos. El vector intermolecular \vec{X} que une los dos carozos de Rydberg también está contenido en el mismo plano. Tomamos el origen del sistema coordenado esferoidal prolato de cada molécula como

el punto medio entre el carozo de Rydberg y el átomo perturbador.

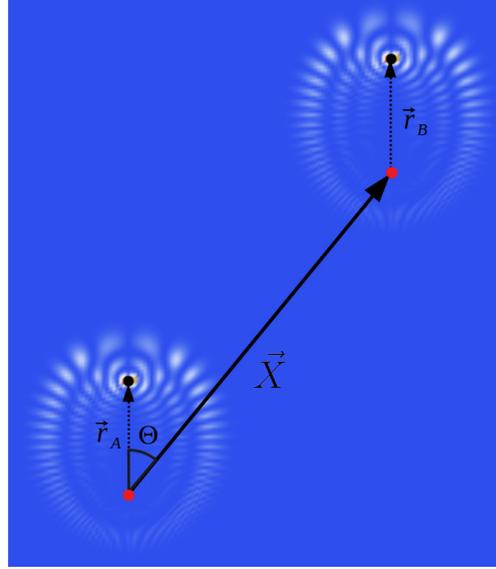


Figura 5.9: Coordenadas usadas para describir la interacción entre un par de LRRM con orientación paralela de su eje natural.

Como mencionamos anteriormente, la elección del origen del sistema coordenado y la definición de \vec{X} deben tomarse en cuenta al momento de realizar el desarrollo multipolar. En este caso hemos tomado el punto medio entre el carozo y el átomo perturbador como el punto de referencia de cada molécula, por lo tanto tenemos que considerar explícitamente la traslación de este punto de referencia al carozo de Rydberg de cada molécula. Con estas consideraciones obtenemos para las integrales que definen la energía de interacción resultan en

$$\int \frac{|\Psi_A(\vec{r}; \vec{R}_A)|^2}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}_A}{2} - \vec{X}|} d^3r = \frac{2}{R_A} \sum_{\ell=0}^{\infty} G_{\ell}(A; \vec{R}_A) \tilde{J}_{\ell 0}(\vec{X}; \vec{R}_A), \quad (5.38)$$

y

$$\iint \frac{|\Psi_A(\vec{r}; \vec{R}_A)|^2 |\Psi_B(\vec{r}'; \vec{R}_B)|^2}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}_A}{2} - \frac{\vec{R}_B}{2} - \vec{r}' - \vec{X}|} d^3r d^3r' = \quad (5.39)$$

$$\frac{2}{R_A} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[\sum_{j_1, j_2} (-1)^{j_2} t_{000}^{j_1 j_2 \ell} G_{j_1}(A; \vec{R}_A) \left(\sum_{k=0}^{j_2} \left(\frac{R_B}{R_A} \right)^k S_0^{j_2 k} \left(\frac{R_B}{R_A} \right) G_k(B; \vec{R}_B) \right) \right] \tilde{J}_{\ell 0}(\vec{X}; \vec{R}_A)$$

con

$$G_k(A; \vec{R}_A) = \sum_{j_1, j_2} t_{000}^{j_1 j_2 k} \frac{j_2!}{(2j_2 - 1)!!} \tilde{\mathcal{J}}_{j_1 0}(A; \vec{R}_A). \quad (5.40)$$

Los potenciales multipolares de interacción $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell, m}(\vec{X}; \vec{R}_A)$ dependen de las coordenadas esféricas ξ y η que a su vez dependen de \vec{X} a través de su norma X y el ángulo Θ . Para moléculas idénticas con ejes interiores paralelos, el coeficiente $\tilde{\mathcal{J}}_{\ell, m}(\vec{X}; \vec{R}_A)$ para ℓ impar se anula. Esto es similar a lo que ocurre en el desarrollo multipolar esférico.

Para un par de moléculas trilobite en Rb y con $n = 33$ en las cuales $R_A = R_B = 1500 a_0$, se calcularon las sumas parciales para la energía de interacción hasta términos $\ell = 10$. Se verificó que, hasta seis cifras significativas, la contribución de términos con $\ell > 10$ fuera no relevante. Nos referiremos al valor de la suma parcial $\sum_{\ell \leq 10} \mathcal{V}_{\ell 0}(X, \Theta)$ como el valor del potencial convergido $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$. Al estar en la configuración de ejes paralelos basta considerar la región $\Theta \in [0^\circ, 90^\circ]$. Los resultados para ángulos mayores serán idénticos a los del ángulo suplementario $180^\circ - \Theta$. La Fig. 5.10 muestra el potencial intermolecular calculado hasta $\ell = 10$ para tres ángulos representativos. Se encuentra que cerca del llamado ángulo “mágico” esférico $\Theta_m \approx 54.73^\circ$, definido por $P_2^0(\cos \Theta_m) = 0$ las curvas de energía intermolecular presentan un mínimo global. En el caso de un par de orbitales mariposa radial en este ángulo se observan curvas de potencial con un máximo que se ha interpretado en términos de un fenómeno de bloqueo [82].

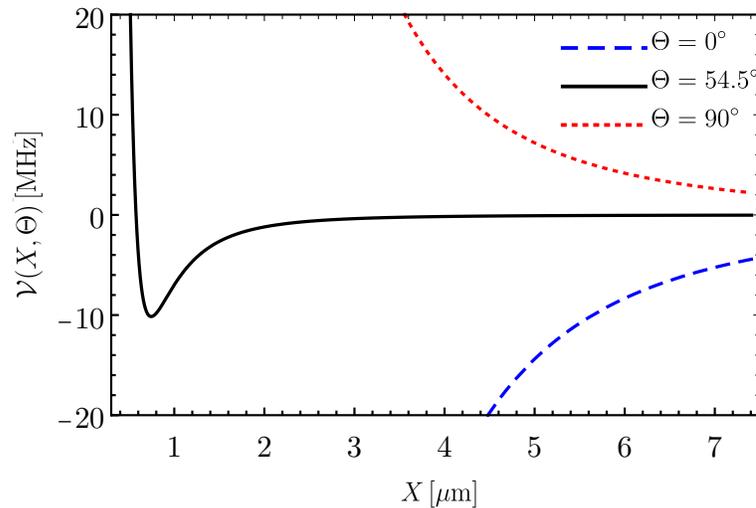


Figura 5.10: Potencial intermolecular $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$ para un par de orbitales trilobite con $n = 33$.

La Fig. 5.11 muestra una comparación entre los desarrollos multipolares esférico y esferoideal

prolato para $\Theta = 54.5^\circ$. Se observa que cuando se incluyen términos hasta $\ell = 4$ ambas representaciones proporcionan resultados similares. Cuando se tienen moléculas idénticas y con ejes paralelos, el término multipolar esferoidal de interacción de orden ℓ , involucra momentos multipolares individuales de orden ℓ_A y ℓ_B tal que $\ell \geq \ell_A + \ell_B$ mientras que en el desarrollo esférico sólo se incluyen términos con $\ell = \ell_A + \ell_B$. Por ejemplo, en el caso esferoidal para $\ell = 2$ se incluyen interacciones monopolo-monopolo, monopolo-dipolo, dipolo-dipolo y monopolo-cuadrupolo. En la descripción esférica valores $\ell < 4$ siempre predicen un comportamiento cualitativo incorrecto de la interacción. Por el contrario, el desarrollo esferoidal prolato incluso sólo con el término monopolar ($\ell = 0$) predice la existencia de un mínimo global para ángulos en la vecindad de $\Theta = 54.5^\circ$. Aunque la localización y profundidad correcta del mínimo requiere que se incluyan ordenes más altos, con el primer término se predice el comportamiento general del potencial intermolecular. Para ángulos que no se encuentran en la vecindad del ángulo mágico, el comportamiento cualitativo de $\sum_{\ell \leq 10} \mathcal{V}_{\ell 0}(X, \Theta)$ predicho por los desarrollos esferoidal prolato y esférico son los mismos. Sin embargo, para todos los valores de Θ , la convergencia del desarrollo esferoidal es más rápida que la de su análogo esférico.

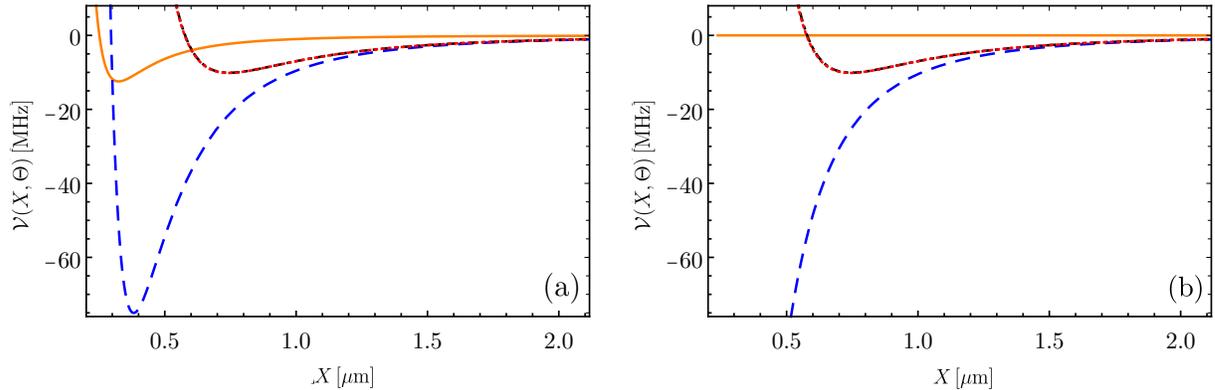


Figura 5.11: Convergencia de los desarrollos multipolares (a) esferoidal y (b) esférico para moléculas trilobite $n = 33$ en Rb con configuración paralela para $\Theta = 54.5^\circ$. Sumas parciales hasta $\ell = 0$ (línea continua anaranjada), $\ell = 2$ (línea azul discontinua), $\ell = 4$ (línea roja punteada) y $\ell = 10$ (línea discontinua-punteada negra).

La convergencia de los desarrollos multipolares también se estudió a través del error relativo en la suma parcial respecto al valor límite con $\ell = 10$,

$$\Delta_l(R, \Theta) = \left| \frac{\sum_{\ell < l} \tilde{\mathcal{V}}_{\ell 0}(R, \Theta) - \sum_{\ell \leq 10} \tilde{\mathcal{V}}_{\ell 0}(R, \Theta)}{\sum_{\ell \leq 10} \tilde{\mathcal{V}}_{\ell 0}(R, \Theta)} \right|. \quad (5.41)$$

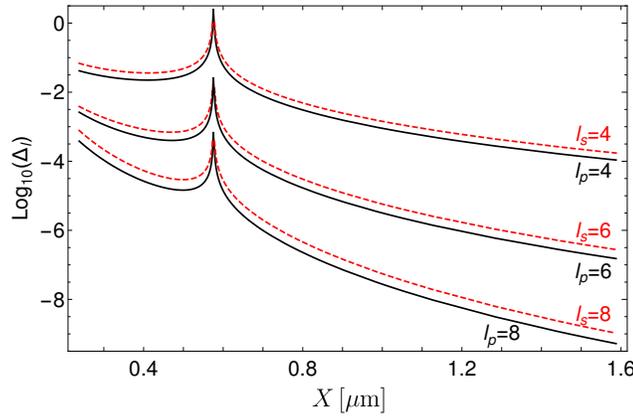


Figura 5.12: Error relativo en las sumas parciales esferoidales (línea continua negra) y esféricas (línea punteada roja) respecto al valor límite con $l = 10$ para $\Theta = 54.5^\circ$.

En la Fig. 5.12 presentamos los resultados para el error relativo para un ángulo $\Theta = 54.5^\circ$ y orbitales trilobite en la misma configuración estudiada. Para cada suma parcial el desarrollo multipolar utilizando coordenadas esferoidales prolatas muestra una convergencia más rápida que la aproximación esférica.

Moléculas mariposa coseno

En este caso los orbitales ya no tienen simetría respecto al eje nuclear, por lo tanto las ecuaciones que determinen la interacción intermolecular deben incorporar la dependencia en el ángulo azimutal Φ . Los términos individuales de la interacción son

$$\int \frac{|\Psi_A(\vec{r}; \vec{R}_A)|^2}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}_A}{2} - \vec{X}|} d^3r = \frac{2}{R_A} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} G_{\ell m}(A; R_A) \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^*(\vec{X}; \vec{R}_A), \quad (5.42)$$

donde la función G ahora se define como

$$G_{\ell m}(A; \vec{R}_A) = \sum_{j_1, j_2} t_{m0m}^{j_1 j_2 \ell} \frac{j_2!}{(2j_2 - 1)!!} \tilde{\mathcal{J}}_{j_1 m}(A; \vec{R}_A). \quad (5.43)$$

Como consecuencia de la pérdida de simetría de rotación, para esta clase de moléculas los coeficientes $G_{\ell m}$ serán distintos de cero si $m = 0, \pm 2$.

Suponiendo $\Omega_A = \Omega_B$, o en otras palabras, que los ejes son paralelos y que los planos que definen los ángulos azimutales φ_i de cada molécula también son paralelos, el potencial de

interacción resultante es

$$\begin{aligned} \mathcal{V}(\vec{X}; A; B) = & \frac{1}{X} - \frac{2}{R_B} \sum_{\ell=0}^{\infty} (-1)^\ell G_{\ell m}(B; R_B) \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^*(\vec{X}; \vec{R}_B) \\ & + \frac{2}{R_A} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left[-G_{\ell m}(A, R_A) + \sum_{j_1, m_1} \sum_{j_2, m_2} (-1)^{j_2} t_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell} G_{j_1 m_1}(A; R_A) G_{j_2 m_2}(B; R_B) \right] \tilde{\mathcal{J}}_{\ell m}^*(\vec{X}; \vec{R}_A). \end{aligned} \quad (5.44)$$

Para dos moléculas idénticas, otra vez sólo los términos con ℓ par contribuyen al potencial.

El ejemplo que estudiamos corresponde a un par de moléculas mariposa coseno con $R_A = R_B = 520 a_0$ y $n = 33$ en rubidio. El desarrollo multipolar converge dentro de siete cifras significativas cuando se incluyen hasta términos $\ell = 10$ en la suma parcial. La interacción intermolecular $\mathcal{V}(\vec{X}; A; B)$ se ilustra en la Fig. 5.13 para tres ángulos representativos. Al tener una grado de libertad adicional (ángulo Φ) las posibles configuraciones presentan mayor variedad que el caso trilobite. Cerca del ángulo “mágico”, en $\Theta = 55.5^\circ$, el fenómeno de bloqueo predicho en [82] se observa también en moléculas mariposa coseno para un ángulo azimutal relativo $\Phi = 65^\circ$. A valores de Θ ligeramente menores ($\Theta \sim 53^\circ$) se observa tanto bloqueo a una distancia intermolecular $X \approx 4 \times 10^3 a_0$ seguida de un mínimo a $X \approx 6 \times 10^3 a_0$ para $\Phi = 27^\circ$. Para un ángulo todavía menor, $\Theta = 52^\circ$ se predice la existencia de un mínimo para $\Phi = 90^\circ$.

Tal y como puede notarse en la Fig. 5.13a la escala de energía para moléculas mariposa es alrededor de diez veces más grande que en moléculas trilobite. Esto es debido a que la longitud de ligado R_A es menor (cientos de radios de Bohr) en el caso mariposa que en el trilobite (miles de radios Bohr). Otra consecuencia de que la escala natural del sistema R_A sea menor en orbitales mariposa es que los resultados producidos por los desarrollos multipolares esferoidal prolato y esférico son más similares que en el ejemplo trilobite presentado. Aquí la convergencia de ambos desarrollos es comparable. Tanto en la descripción esferoidal prolata como en la esférica, la suma parcial incluyendo términos hasta $\ell = 6$ proporciona una descripción cualitativa adecuada del potencial convergido ($\ell = 10$). Esto puede verse en la Fig. 5.13b para $\Theta = 53^\circ$ y $\Phi = 27^\circ$.

5.6. Discusión

A lo largo de este capítulo hemos logrado utilizar las coordenadas y desarrollo multipolar esferoidal prolato para la describir el potencial electrostático producido por una LRRM así

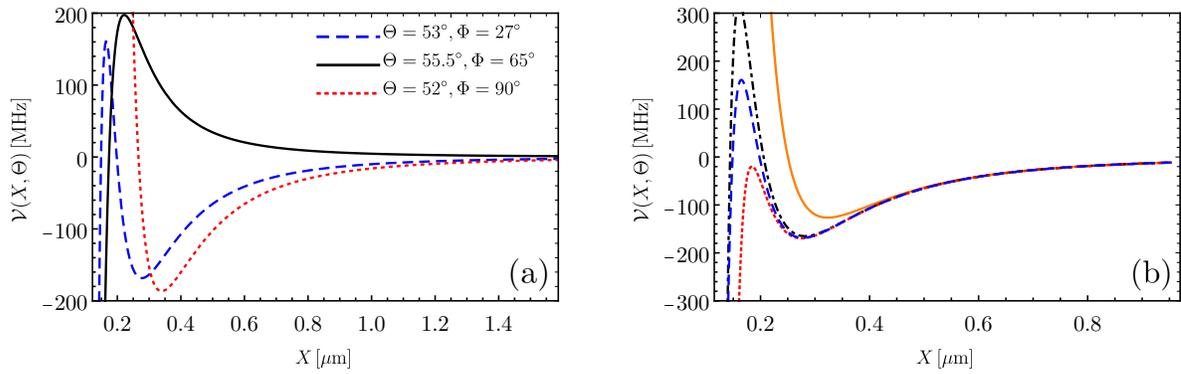


Figura 5.13: (a) Potencial intermolecular para un par de moléculas mariposa coseno en diferentes configuraciones relativas. (b) Convergencia de las sumas parciales esferoidales tomando hasta $\ell = 4$ (línea continua anaranjada), $\ell = 6$ (línea discontinua-punteada negra), $\ell = 8$ (línea roja punteada) y $\ell = 10$ (línea discontinua azul) para la configuración $\Theta = 53^\circ$ y $\Phi = 27^\circ$.

como el potencial de interacción entre un par de estas moléculas. Encontramos que el desarrollo multipolar esferoidal a un cierto orden ℓ provee un potencial que es en general una mejor aproximación comparada con su equivalente usando coordenadas esféricas. Uno de los argumentos que nos permiten afirmar que la descripción esferoidal es más adecuada es la caracterización de la molécula a partir de momentos multipolares esferoidales adimensionales $\tilde{\mathcal{T}}_{\ell m}$. A diferencia del caso esférico, estos momentos esferoidales se anulan para ordenes más altos por lo que basta considerar sólo los primeros términos en una descripción multipolar. Para moléculas trilobite y mariposa radial, una buena aproximación al potencial electrostático producido por la molécula se alcanza incluyendo los términos monopolar y dipolar esferoidal prolato, tanto en la región cercana como a distancias más grandes.

El incluir explícitamente la unidad de longitud natural R de cada molécula en la definición del sistema coordenado permite obtener una descripción que incluso usando sólo el término monopolar proporciona información adecuada acerca del comportamiento del potencial, tanto para una molécula aislada como para el potencial de interacción. Esto es más evidente en moléculas tipo trilobite para las cuales el momento octupolar y ordenes más altos ya son despreciables respecto a los momentos monopolar y dipolar. Para moléculas mariposa coseno el valor del momento cuadrupolar adimensional $\tilde{\mathcal{T}}_{2,m}$ es casi el doble que el momento dipolar $\tilde{\mathcal{T}}_{1,0}$. Esto ocasiona que un estudio de la interacción intermolecular en esta clase de moléculas basado en la teoría estándar de van der Waals no sea válido.

Al aumentar el número cuántico principal n , la PEC asociada a una LRRM adquiere un mayor número de mínimos locales a distancias internucleares R más grandes. Como conse-

cuencia, para valores más altos de n será más evidente la naturaleza esferoideal del sistema y la descripción mediante estas coordenadas mejorará su eficiencia. Resultados experimentales para $n \sim 40$ en Rb y Cs ya han sido reportados [46].

La interacción internuclear entre un par de LRRM presenta una estructura rica y hemos mostrado que el análisis usando el desarrollo multipolar esferoideal proporciona resultados confiables siempre y cuando se incluyan términos hasta $\ell = 4$ para moléculas cuyo eje nuclear es paralelo. La naturaleza del potencial molecular depende de la configuración relativa entre las moléculas y esta propiedad ofrece posibilidades que pueden ser exploradas en experimentos. Se presentan características como bloqueo o antibloqueo en la interacción molecular. Para ciertas configuraciones, incluso se espera una combinación de ambos comportamientos. Resultados que aparecen en la descripción esférica pueden trasladarse a coordenadas esferoideales prolatas. Por ejemplo, la identificación del ángulo mágico para el cual la interacción dipolo-dipolo esférica se anula puede escribirse para coordenadas esferoideales $P_2^0(\eta_m) = 0$ con una interpretación analoga para la coordenada η . Ya que para distancias internucleares muy grandes $\eta \rightarrow \cos \theta$, los potenciales dipolo-dipolo se anulan para la misma orientación sin importar si esta está parametrizada por θ_m o por η_m .

Una pregunta que permanece abierta es respecto a la existencia de una variable dinámica que capture la simetría esferoideal y permita obtener una visión física más profunda de esta clase de moléculas.

Interacción de moléculas de Rydberg con radiación electromagnética

Las moléculas de Rydberg de rango-ultra largo son moléculas polares. Debido al enorme momento dipolar que poseen, incluso un campo eléctrico externo de baja intensidad será suficiente para perturbarlas. Por esta razón es deseable conocer el efecto de campos eléctricos y magnéticos externos sobre los estados ligados, tanto las PECs como los orbitales, de las moléculas de Rydberg. La respuesta de moléculas de Rydberg a campos eléctricos [83, 84] y magnéticos [85–88] estáticos así como campos eléctricos débiles dependientes del tiempo [89] ha sido estudiada.

Para moléculas, y en particular las moléculas de Rydberg que hemos estudiado, su interacción con radiación electromagnética incluye procesos como fotoasociación y fotodisociación. La fotoasociación es el proceso en el cual dos átomos que colisionan absorben uno o varios fotones para formar un estado molecular. Por otro lado, la fotodisociación puede pensarse como el proceso en sentido inverso. Una molécula absorbe fotones y la energía absorbida rompe el enlace molecular resultando un estado final con los dos átomos en un estado de dispersión. Estos dos procesos pueden utilizarse para obtener información acerca del estado molecular conjunto o de los componentes individuales.

Las moléculas polares han sido propuestas en repetidas ocasiones como sistemas candidatos para aplicaciones de computación y control cuántico [15, 90–93]. Un ingrediente fundamental en estas aplicaciones es contar con una descripción detallada de su interacción con radiación electromagnética. Con esta motivación, dedicamos este capítulo a la descripción de la fotoasociación y fotodisociación de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo. Presentamos primero un resumen con el formalismo general de la fotoasociación y algunas consideraciones particulares a la clase de sistemas que estudiamos. Posteriormente abordamos de la misma

manera la fotodisociación. Para este proceso presentamos además algunos resultados para moléculas de bajo momento angular. Finalmente estudiamos algunas reglas de selección para transiciones dipolares eléctricas en estados trilobite y mariposa. Basados en dichas reglas de selección se presentan ejemplos de espectros de transición teóricos esperados para esta familia de moléculas.

6.1. Fotoasociación

Las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo usualmente se producen en el laboratorio mediante espectroscopia de fotoasociación en gases fríos (para moléculas de bajo l) o ultra fríos (moléculas mariposa y trilobite). Las condiciones experimentales en los gases cuánticos empleados en la producción de moléculas de Rydberg requieren densidades del orden de $\rho = 10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ y temperaturas de decenas de μK para moléculas de bajo momento angular [42, 44, 94] mientras que $\rho = 10^{13} - 10^{14}$ y temperaturas entre 100 nK-40 μK [11, 12] para moléculas trilobite y mariposa. En el caso de moléculas de alto l la densidad corresponde a distancias internucleares de entre 100 – 200 nm. Si comparamos esto con sus distancias comunes de ligadura de entre 20 – 150 nm vemos que en efecto son similares. Para lograr formar estas moléculas exóticas con tasas de fotoasociación considerables que permitan realizar los experimentos es de gran importancia lograr las condiciones de densidad adecuadas.

Se utilizan muestras de un gas frío o ultrafrío en una trampa magneto-óptica o en un condensado de Bose-Einstein. Los átomos de esta muestra se preparan en el estado base electrónico y en un estado hiperfino determinado. Posteriormente se realiza la fotoasociación mediante espectroscopia de uno [12, 44] o dos fotones [11]. Las frecuencias de los láseres empleados en este proceso son las correspondientes para llevar el estado base a la vecindad de los estados de Rydberg de interés. Una secuencia experimental típica consiste en una excitación durante un tiempo t_e . Una vez que han sido producidas las moléculas de Rydberg estas pueden decaer en iones, ya sea por fotoionización, lo que produce un ión atómico X^+ o por ionización asociativa generando un ión molecular X_2^+ donde X es la especie atómica [95, 96]. Los iones resultantes son detectados y sirven como evidencia de la formación de la molécula. Al variar gradualmente el desentonamiento respecto a la frecuencia de referencia (frecuencia de transición al estado de Rydberg) se puede sondear la presencia de estados ligados y así obtener los espectros de fotoasociación.

El proceso de fotoasociación conlleva el acoplamiento de un estado inicial de dispersión (dos átomos en estado base) a un estado molecular ligado. El estado ligado puede pensarse como

una resonancia embebida en un continuo de estados de dispersión libres. La tasa de creación (excitación) de moléculas está determinada por factores experimentales como la intensidad del láser y la densidad de la muestra así como por la intensidad del momento dipolar de transición y un factor de Franck-Condon que caracteriza el traslape entre el estado inicial de dispersión de dos átomos asintóticamente libres y el nivel vibracional molecular.

En el esquema dipolar, la amplitud del acoplamiento óptico entre el estado ligado $|b\rangle$ y el estado de dispersión $|E, l\rangle$ con energía E y momento angular l está dada por [97]

$$V_b(E, l) = \left(\frac{2\pi I}{c}\right)^{1/2} \langle b | \vec{d} \cdot \vec{e} | E, l \rangle, \quad (6.1)$$

en donde \vec{e} es el vector de polarización de la luz incidente con intensidad I , c es la velocidad de la luz y \vec{d} es el operador dipolar eléctrico electrónico que también depende paramétricamente de la separación internuclear R . Idealmente, a temperaturas ultra frías los dos átomos en el canal abierto colisionan a través de dispersión de onda s . Sin embargo, incluso para una colisión a temperaturas de μK , los átomos pueden penetrar la barrera centrífuga de $l = 1$ y acercarse lo suficiente entre sí y ser excitados a una molécula. En esta situación los átomos pueden colisionar en diferentes canales abiertos con diferentes valores de momento angular l y la descripción teórica se vuelve más complicada [98]. Por lo mismo, condiciones más favorables para fotoasociación de moléculas de Rydberg requieren técnicas de enfriamiento sofisticadas.

En general, para describir el proceso de fotoasociación de moléculas de Rydberg conviene hacer un análisis teórico que tome en cuenta todos los números cuánticos del estado inicial, los posibles estados intermedios y el estado ligado de interés. La teoría básica de fotoasociación puede desarrollarse de manera más sencilla al considerar un único estado inicial y seleccionar un único estado excitado (molecular) de interés. El proceso se modela con un acoplamiento efectivo y posteriormente se suma sobre las diferentes contribuciones de pares de números cuánticos iniciales y finales [97]. El acoplamiento efectivo puede provenir por ejemplo del promedio sobre todas las direcciones de polarización de la luz empleada o proyecciones de momento angular m_l . Este modelo de dos estados describe fotoasociación no saturada con buena precisión e incluso sirve como base para incorporar algunos efectos de saturación.

El estado inicial de dispersión puede ser descrito por su momento relativo \vec{k} en lugar de su energía. El estado molecular final está caracterizado por la configuración electrónica (número

cuántico principal de Rydberg) y sus números cuánticos vibracional ν y rotacionales Λ y M_Λ . Para describir de manera más realista la forma de línea medida de un espectro de fotoasociación debemos además de promediar sobre los posibles estados moleculares finales $|\nu, \Lambda, M_\Lambda\rangle$ tomar en cuenta el perfil espectral del láser y promediar sobre la distribución térmica a una dada temperatura T y sobre los momentos relativos del par de átomos. Así obtenemos [99]

$$S_n(\omega) = C_n \sum_{\nu, \Lambda, M_\Lambda} \left(\frac{\hbar^2}{2\pi M k_B T} \right)^2 \int d^3k e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2M k_B T}} \left| \mathfrak{F}_{n, \nu, \Lambda, M_\Lambda}(\vec{k}) \right|^2 \mathfrak{L}_{n, \Lambda}(\vec{k}, \omega). \quad (6.2)$$

El coeficiente C_n contiene la información de la intensidad de láser y el elemento dipolar de transición y otros factores que son independientes de la especie atómica y de n . El término $\mathfrak{F}_{n, \nu, \Lambda, M_\Lambda} = \langle \vec{k} | n, \nu, \Lambda, M_\Lambda \rangle$ es el coeficiente de traslape y $\mathfrak{L}_{n, \Lambda}(\vec{k}, \omega)$ corresponde a la función de forma de línea del láser. Para calcular de manera detallada y precisa estos dos factores, puede ser necesario incluir las transformaciones entre el marco de referencia molecular y el de laboratorio [98, 99]. En esta situación $\mathfrak{F}_{n, \nu, \Lambda, M_\Lambda}$ se puede separar en un producto de un factor de Franck-Condon correspondiente a la parte vibracional y un factor Hönl-London correspondiente a la parte rotacional [98, 100].

Para la clase de moléculas de Rydberg que estudiamos aquí se han propuesto modelos sencillos en los que se realizan algunas simplificaciones. La primera es ignorar la componente rotacional del traslape o equivalentemente calcular las tasas de transición en el marco de referencia molecular. Esta simplificación está fundamentada en que en la mayoría de los casos las constantes rotacionales son tan pequeñas que los niveles rotacionales no se resuelven experimentalmente [44]. La segunda simplificación es asumir que la función de onda del estado inicial de dispersión de dos átomos es constante a lo largo del rango de distancias sobre el que se extienden las funciones de onda de los estados vibracionales. Esta es una suposición razonable siempre y cuando el sistema se encuentre a temperaturas suficientemente bajas. Bajo estas aproximaciones la amplitud de resonancia de fotoasociación para el nivel vibracional descrito por la función de onda χ_i es [101]

$$A_i = C \left(\int dR \chi_i(R) \right)^2, \quad (6.3)$$

en donde C es una constante global que absorbe parámetros experimentales como la densidad del átomo en estado base y la intensidad del láser. Un espectro de fotoasociación

experimental puede simularse como

$$S(E) = \sum_i A_i V(E - E_i, \sigma, \Gamma_i), \quad (6.4)$$

donde V es un perfil de línea pseudo-Voigt con E_i y Γ_i la energía y ancho de línea de la resonancia molecular i respectivamente, y σ la resolución experimental efectiva. Un ejemplo de espectro calculado a partir de este modelo se muestra en la Fig. 6.1.

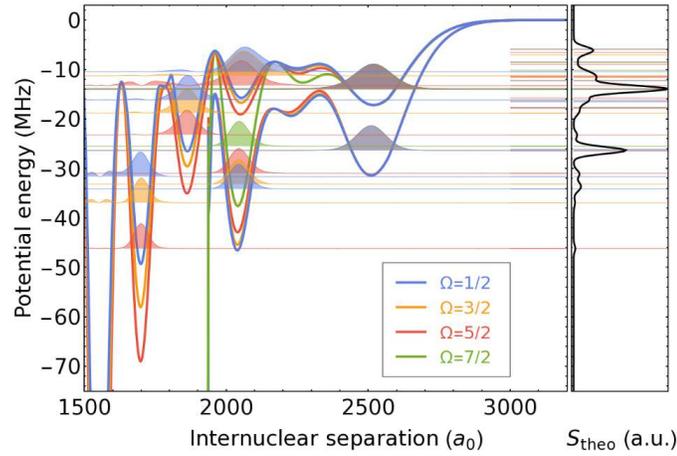


Figura 6.1: Espectro simulado a partir de la Ec. (6.4) para la PEC y niveles vibracionales mostrados. Figura extraída de [101].

Una simplificación adicional al modelo es suponer que cada mínimo de potencial admite sólo un estado vibracional. Como vimos en el capítulo 4 esta es una suposición bastante razonable para algunos átomos alcalinos como potasio. Además se supone que los factores de Franck-Condon para cada uno de los estados vibracionales son iguales. Entonces la amplitud A_i sería proporcional a la probabilidad de encontrar un átomo perturbador a la distancia correcta del átomo de Rydberg. Esto nos daría un perfil de línea [36]

$$S(E) = \sum_i P(R_i) V(E - E_i, \sigma, \Gamma_i), \quad (6.5)$$

con $P(R_i)$ la probabilidad de encontrar un átomo perturbador a una distancia R de un átomo de Rydberg. Este modelo ha sido propuesto como una herramienta para determinar densidades atómicas presentes en una mezcla de diferentes especies [36]. Esta propuesta se basa en que al tener una mezcla de dos especies atómicas, la probabilidad $P_X(r)$ de encontrar un átomo perturbador de la especie X será dependiente de su densidad. Adicionalmente,

como las diferentes líneas pueden asociarse con distintas separaciones nucleares, la intensidad relativa de diferentes líneas pueden también proporcionar información acerca de correlaciones espaciales [102].

6.2. Fotodisociación

La fragmentación de una molécula ligada a través de la absorción de uno o más fotones se conoce como fotodisociación. La energía de la radiación incidente es convertida en energía interna de la molécula y si esta energía transferida excede la energía de amarre la molécula será separada en sus componentes. Consideremos por ejemplo la disociación de una molécula padre AB en productos A y B , en donde A y B pueden ser átomos o moléculas más sencillas con grados de libertad internos. El proceso de fotodisociación se puede escribir como



donde $\hbar \omega$ es la energía de un fotón con frecuencia ω y N_γ es el número de fotones absorbidos. $(AB)^*$ representa el conjunto en un estado excitado antes de separarse y las etiquetas α y β especifican el estado interno de los nuevos productos. El primer paso indica la absorción de los fotones y el segundo paso representa la fragmentación del conjunto excitado.

La sección eficaz de absorción $\sigma(\omega)$ es una medida de la capacidad de una molécula de absorber fotones con frecuencia ω . Es el análogo en el caso de fotodisociación al perfil de línea en espectroscopia de estados ligados. Asumiendo que la interacción luz-materia es suficientemente débil y que podemos aplicar la aproximación dipolar, la sección eficaz de absorción está dada por [103]

$$\sigma(\omega) \propto \omega \delta(\omega_{fi} - \omega) \left| \langle \psi_f | \vec{e} \cdot \vec{d} | \psi_i \rangle \right|^2, \quad (6.6)$$

en donde $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_f\rangle$ denotan los estados moleculares inicial y final con energías E_i y E_f respectivamente, $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ es la frecuencia de la transición y como antes \vec{e} es el vector de polarización del campo eléctrico y \vec{d} es el operador dipolar electrónico asociado a la transición.

En el caso de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo el proceso de fotodisociación se lleva a cabo con radiación de radiofrecuencia (rf) y puede utilizarse para sondear el estado electrónico de las moléculas [44]. Como vimos, en el caso de potasio, los efectos de acoplamientos de espín-órbita en la dispersión electrón-perturbador son muy pequeños. Esto provoca que los estados de diferente Ω sean degenerados [104] y no sean distinguibles en el proceso de

fotoasociación. La fotodisociación se puede emplear para determinar la distribución de Ω en una muestra de moléculas fotoasociadas al comparar las tasas de fotodisociación calculadas con las medidas experimentalmente.

Con la finalidad de simular el espectro de fotodisociación en moléculas de Rydberg de rango ultra-largo de bajo l obtenemos los momentos dipolares de transición. Para ello calculamos el elemento de matriz del operador dipolar eléctrico del electrón de Rydberg entre los estados moleculares $|\psi_i\rangle$ y $|\psi_f\rangle$ en el marco de referencia molecular. Esto es, calculamos $\langle\psi_f|\hat{T}_q^1|\psi_i\rangle$ con $q = 0, \pm 1$. Basados en el desarrollo presentado en [44], se realizaron cálculos de fotodisociación en moléculas de bajo momento angular de potasio. Los estados moleculares se obtuvieron utilizando el modelo completo que incluye los efectos de espín y para las PECs de bajo momento angular de la Fig. 3.2. Como estado molecular inicial se utilizó el nivel vibracional fundamental de la curva asintóticamente correlacionada al estado $|37p_{3/2}\rangle|1\rangle$ de mayor energía para $\Omega = 1/2$. En la Fig. 6.2 se muestra la PEC y la función de onda vibracional del estado inicial además de los niveles de energía de las asíntotas moleculares relevantes para el proceso de fotoasociación y fotodisociación que queremos describir.

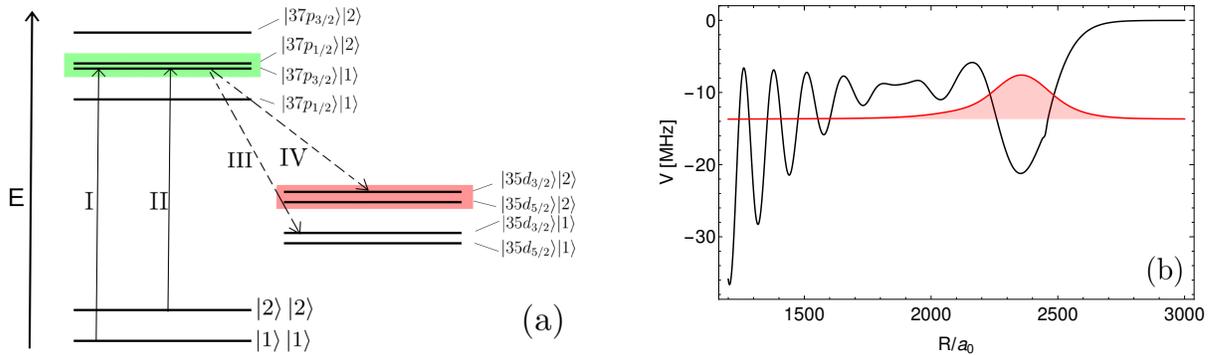


Figura 6.2: (a) Esquema de los niveles de energía (no a escala) relevantes para el estudio de fotodisociación. Las flechas I y II indican fotoasociación de átomos en estado base a moléculas de Rydberg. Las flechas punteadas III y IV indican fotodisociación por rf. (b) PEC asociada a la asíntota molecular $|37p_{3/2}\rangle|1\rangle$ para potasio y $\Omega = 1/2$. La curva sombreada corresponde al nivel vibracional base.

El estado molecular asociado a la PEC seleccionada puede escribirse como

$$|\psi_i\rangle = \sum_{m_j} \gamma_{3/2,1}^{(m_j)}(R) |37p_{3/2} m_j\rangle |1, \frac{1}{2} - m_j\rangle + \sum_{m_j} \gamma_{1/2,2}^{(m_j)}(R) |37p_{1/2} m_j\rangle |2, \frac{1}{2} - m_j\rangle. \quad (6.7)$$

En donde los coeficientes $\gamma_{j,F}^{(m_j)}(R)$ se encuentran de la diagonalización numérica.

Del estudio de los momentos multipolares esféricos presentado en el capítulo 5 se encuentra de inmediato que el momento dipolar entre dos estados electrónicos es

$$\begin{aligned} \langle nljm_j | \hat{T}_q^1 | n'l'j'm'_j \rangle = & (-1)^{m_j+s} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)(2j+1)(2j'+1)} \\ & \times \begin{pmatrix} l & 1 & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & j' & 1 \\ -m_j & m'_j & q \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & j' & 1 \\ l' & l & s \end{matrix} \right\} I_{nlj}^{n'l'j'}(k=1). \end{aligned}$$

Las reglas de selección resultantes para transiciones dipolares son

$$\Delta l = \pm 1, \quad (6.8a)$$

$$\Delta j = 0, \pm 1, \quad (6.8b)$$

$$m'_j - m_j + q = 0. \quad (6.8c)$$

La condición dada por la Ec. (6.8c) es equivalente a escribir $\Omega' - \Omega = q$. Como veremos más adelante esta forma de expresar la regla de selección llega a resultar de mayor utilidad. Adicionalmente, ya que se trata de momento dipolar eléctrico del electrón, al calcular el elemento de matriz tendremos reglas de selección para los números cuánticos del átomo perturbador. Estas son simplemente $F = F'$ y $M_F = M'_F$. Recordando que en el sistema molecular, el eje internuclear define la dirección del eje z tendremos transiciones paralelas al eje internuclear para $q = 0$ ($\Delta\Omega = 0$) y transiciones perpendiculares para $q = \pm 1$ ($\Delta\Omega = \pm 1$).

Elegimos estudiar transiciones de disociación cerca de las asíntotas $|35d_{j'}\rangle|F'\rangle$. El desdoblamiento espín-órbita de los estados $35d_j$ es mucho menor que el desdoblamiento hiperfino del perturbador y como resultado las cuatro asíntotas de disociación resultantes de las combinaciones de $j' = 3/2, 5/2$ y $F' = 1, 2$ se agrupan en dos dobletes de estructura fina tal y como se ve en la Fig. 6.3.

Para las PECs mostradas en la Fig. 6.3 correspondientes al conjunto de posibles estados finales con $\Omega = 1/2$, el estado molecular es de la forma

$$|\psi_f\rangle = \sum_{j,m_j} \sum_F \beta_{j,F}^{(m_j)}(R) |35d_j m_j\rangle |F, \frac{1}{2} - m_j\rangle. \quad (6.9)$$

Partiendo de los estados dados por las Ecs. (6.7) y (6.9) se obtuvieron los momentos dipolares

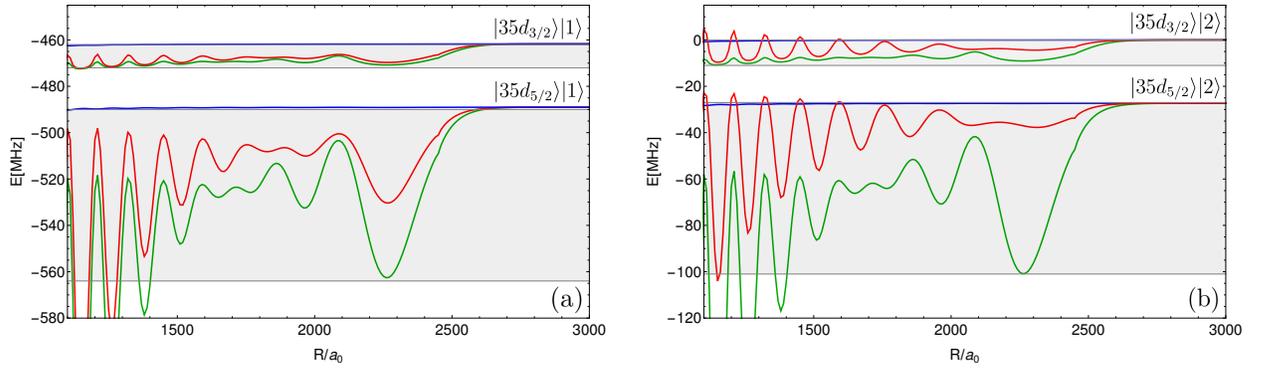


Figura 6.3: PECs ($\Omega = 1/2$) correlacionadas a estados (a) $|35d_{j'}\rangle|1\rangle$ y (b) $|35d_{j'}\rangle|2\rangle$ que tomamos como conjunto de estados finales en la disociación. La región sombreada corresponde a la región espectral que admite estados moleculares ligados. La escala es relativa a la energía de los estados asintóticos $|35d_{3/2}\rangle|2\rangle$.

de transición dependientes de la separación internuclear definidos como

$$D_{if}(R) = \sum_{q=-1}^1 \langle \psi_f | \hat{T}_q^1 | \psi_i \rangle. \quad (6.10)$$

De las reglas de selección dipolares se sigue que cuando $\Delta\Omega = 0$ sólo contribuye la componente $q = 0$ mientras que si $\Delta\Omega = \pm 1$ las componentes no nulas son $\hat{T}_{\pm 1}^1$ respectivamente.

Un ejemplo de dichos momentos de transición se presenta en la Fig. 6.4 para dos posibles opciones de estado final. El comportamiento de $D_{if}(R)$ como función de R es muy similar a la estructura mostrada por $\sum_{m_j} |\gamma_{j,F}^{(m_j)}(R)|^2$. Esta similitud es debida a las reglas de selección sobre los grados de libertad del átomo perturbador. Como hemos dicho, las PECs de la Fig. 6.3 se agrupan en dos dobletes de estructura fina separados por aproximadamente 350 MHz. Como consecuencia los estados de cada doblete tienen casi exclusivamente contribuciones de un solo valor F , siendo $F = 1(2)$ para las PECs de más baja (alta) energía. Al calcular el elemento de matriz dipolar se seleccionan las contribuciones de $|\psi_i\rangle$ con la respectiva F de los estados finales con un peso proporcional a $\gamma_{j,F}^{(m_j)}(R)$.

El momento dipolar de transición es un claro indicador de cuales transiciones son más o menos probables. Podemos ver por ejemplo que los dos momentos dipolares mostrados en la Fig. 6.4 son del orden de decenas o centenas (en unidades atómicas) por lo que se espera que la probabilidad de transición a las PECs asociadas sea no despreciable. Sin embargo para algunas de las PECs el momento dipolar de transición se encuentra en el orden de 10^{-2} u.a. y

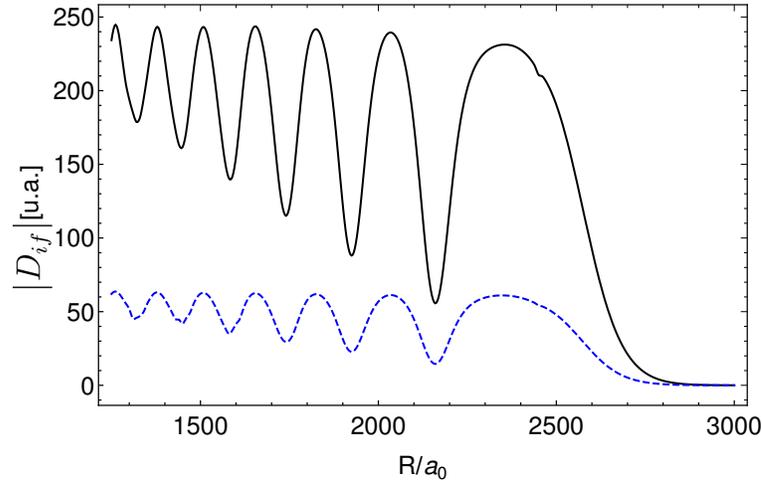


Figura 6.4: Momento dipolar de transición para $|37p_{3/2}\rangle|1\rangle \rightarrow |35d_{j'}\rangle|F'\rangle$ para 2 posibles estados finales.

como consecuencia la transición tienen una probabilidad despreciable de ocurrir. Esta regla de selección es consecuencia de que la PEC del estado inicial tiene una simetría Σ aproximada. Para que una transición sea posible los estados finales deben tener (al menos aproximadamente) la misma simetría Σ . En lo anterior al decir simetría aproximada nos referimos a que la mayor parte del estado molecular es un estado con esa simetría y la contribución con otra simetría es mínima.

Finalmente para obtener la sección eficaz de fotodisociación utilizamos la definición de la Ec. (6.6). Debido a que nos interesa estudiar transiciones de disociación las funciones de onda de los estados finales deben ser funciones del continuo correspondientes a energías E sobre el límite de disociación de la PEC correspondiente. De esta forma

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{\text{phd}}(E) &= \hbar\omega_\gamma \left| \langle \eta_E(R) | D_{if}(R) | \chi_\nu(R) \rangle \right|^2 = (E - \epsilon_\nu) \left| \langle \eta_E(R) | D(R) | \chi_\nu(R) \rangle \right|^2 \\ &= (E - \epsilon_\nu) \left| \int \eta_E^*(R) D_{if}(R) \chi_\nu(R) dr \right|^2. \end{aligned} \quad (6.11)$$

Para que la ecuación anterior sea válida es importante asegurar que las funciones $\eta_E(R)$ tengan la correcta normalización de energía [56]. En nuestros cálculos utilizamos funciones de onda obtenidas a partir del método de Milne modificado (ver capítulo 4), por lo que estas satisfacen la normalización.

Realizando un barrido sobre la energía del estado final se encuentran los espectros corres-

pendientes a la disociación de las moléculas. En la región espectral donde existen estados ligados (región sombreada en gris en la Fig. 6.3) hay que ser cuidadosos pues para estos estados el resultado depende de la normalización. En la práctica, se toma la normalización que produzca mejor coincidencia con observaciones experimentales. Además, por tratarse de diferentes condiciones físicas, las contribuciones de estados del continuo y de estados ligados se escalan diferente a manera de que en cada región sea posible reproducir las mediciones experimentales.

Un ejemplo de espectro obtenido a partir de la sección eficaz se muestra en la Fig. 6.5. Este espectro corresponde a la transferencia al doblete de estados $|35d_{j'}\rangle|2\rangle$ y presenta una resonancia de alta intensidad precisamente en la energía umbral de los estados $|35, 2, 3/2\rangle|2\rangle$ para posteriormente decaer para energías por encima de este umbral. Para la energía umbral de los estados $|35d_{5/2}\rangle|1\rangle$ no se presenta una resonancia lo que implica que no hay transición. Esto puede explicarse por la forma de los estados moleculares y las reglas de selección. Para el estado inicial $|\psi_i\rangle$ los estados con $F = 2$ están asociados con estados electrónicos con $j = 1/2$. La regla de selección dipolar para Δj , provoca que los estados con $j' = 5/2$ sean inaccesibles. En la sección correspondiente a estados ligados también se observan algunas resonancias que se asocian a transiciones ligado-ligado.

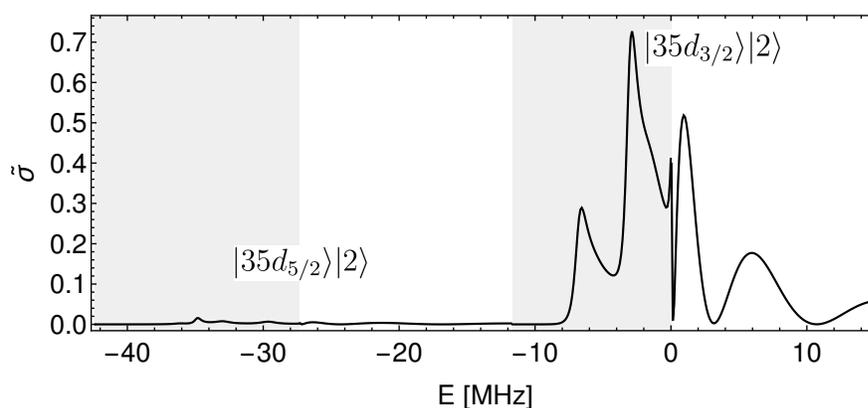


Figura 6.5: Espectro de disociación para K en la vecindad de los estados $|35d_j\rangle|2\rangle$. Las áreas sombreadas corresponden a la región en donde hay transiciones ligado-ligado y es la misma que en la Fig. 6.3. El eje horizontal es el desentonamiento respecto a 86.667 GHz que corresponden a la transición del estado molecular ligado al límite de disociación asociado a la asíntota $|35p_{3/2}\rangle|2\rangle$ [44].

El conjunto de espectros calculados no reproduce completamente el comportamiento mostrado en [44]. Esto puede ser causado por dos factores. El primero es la dependencia en la

normalización de los estados ligados. El segundo factor es que en sus resultados, además de realizar el cálculo de momentos dipolares de transición se consideró el perfil de línea del pulso de radiofrecuencia utilizado en los experimentos, tal y como se describió en la sección de fotoasociación. Sin embargo, nuestros cálculos reproducen algunas de las características más representativas como la presencia de resonancias en las energías umbrales de disociación para los casos en que las reglas de selección permiten llevar a cabo la transición y algunas de las resonancias ligado-ligado.

6.3. Reglas de selección para moléculas de alto momento angular

Motivados por la descripción de transiciones dipolares eléctricas en moléculas de Rydberg de bajo l podemos preguntarnos que ocurre con la familia de moléculas exóticas de alto momento angular. Tanto para moléculas tipo trilobite y mariposa, para un determinado valor de Ω pueden presentarse varias PECs asociadas asintóticamente a algún valor n_0 . A continuación exploramos las posibilidades para realizar transiciones mediadas por radiación electromagnética dentro del conjunto de PECs para un n_0 o entre diferentes conjuntos n_0 y n'_0 .

6.3.1. Moléculas trilobite

Iniciamos con el caso de moléculas trilobite. Tanto en el cálculo numérico como en el análisis perturbativo encontramos que para un determinado valor de Ω y para cada número cuántico n existen N_Ω estados trilobite siendo $N_{1/2} = 3$, $N_{3/2} = 2$ y $N_{5/2} = 1$. En el conjunto restringido a n y Ω fijos, se pueden estudiar las posibles transiciones entre diferentes estados trilobite. Esto podría resultar de interés pues podemos pensar esta situación como un sistema de pocos niveles (N_Ω) con estados no triviales además de que la separación entre cada uno de los niveles es aproximadamente constante.

Basados en el enorme momento dipolar eléctrico de cada uno de los estados trilobite podríamos esperar que tuvieran también momentos dipolares de transición considerables. Además, al ser una combinación lineal de estados con diferente momento angular y dadas las reglas de selección dipolares se abre la posibilidad de obtener momentos dipolares de transición distintos de cero. Sin embargo, un cálculo numérico revela que ocurre lo contrario. Los momentos dipolares de transición entre todos los posibles pares de estados trilobite en el conjunto (Ω, n)

son nulos para todas las distancias internucleares. Esto conlleva a que no sea posible realizar transiciones dipolares entre dichos estados.

Para tratar de entender este comportamiento recurrimos de nuevo al análisis perturbativo desarrollado en el capítulo 3. Encontramos que para el subespacio (Ω, n) los estados trilobite se escriben como

$$|\Psi_{Tk}^{(n)}\rangle_{\Omega} = \sqrt{\lambda_{1,k}^{(\Omega)}} |\alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n)}\rangle |w_{1,k}^{(\Omega)}\rangle + \sqrt{\lambda_{2,k}^{(\Omega)}} |\alpha_{-\frac{1}{2},0,0}^{(n)}\rangle |w_{2,k}^{(\Omega)}\rangle, \quad (6.12)$$

con $k = 1, \dots, N_{\Omega}$ en donde numeramos los estados de acuerdo a su energía comenzando por el estado de menor energía y en orden ascendente. Los eigenestados del átomo perturbador $|w_{\nu,k}^{(\Omega)}\rangle$ ($\nu = 1, 2$) son una combinación lineal de estados del perturbador con distintos F pero siempre la misma proyección $M_F = \Omega - 1/2$ ($M_F = \Omega + 1/2$) para $\nu = 1(2)$. Los valores explícitos pueden consultarse en las Ecs. (3.37) y (3.40). Lo importante es notar que ni los pesos de cada estado $\lambda_{\nu,k}^{(\Omega)}$ ni los estados del átomo perturbador $|w_{\nu,k}^{(\Omega)}\rangle$ dependen de n mientras que la parte electrónica $|\alpha_{\pm\frac{1}{2},0,0}^{(n)}\rangle$ no depende de Ω .

Con el mismo formalismo usado para la obtención de los momentos multipolares podemos escribir el momento dipolar de transición entre los estados k_1 y k_2 . Como primer caso nos restringimos a transiciones en las cuales $\Omega' = \Omega$. En esta situación sólo la componente z ($q = 0$) contribuye al momento dipolar. Además, partiendo de la definición de los estados $|\alpha_{m_j, LM_L}^{(n)}\rangle$ dada por la Ec. (3.33) y como consecuencia de las simetrías de los coeficientes Clebsch-Gordan puede demostrarse que

$$\langle \alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n)} \rangle = \langle \alpha_{-\frac{1}{2},0,0}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \alpha_{-\frac{1}{2},0,0}^{(n)} \rangle. \quad (6.13)$$

Tomando en cuenta estas dos simplificaciones obtenemos para el momento dipolar de transición

$$D_{k_1, k_2}(R) = \langle \alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \alpha_{\frac{1}{2},0,0}^{(n)} \rangle \left[\sqrt{\lambda_{1,k_1} \lambda_{1,k_2}} \langle w_{1,k_1}^{(\Omega)} | w_{1,k_2}^{(\Omega)} \rangle + \sqrt{\lambda_{2,k_1} \lambda_{2,k_2}} \langle w_{2,k_1}^{(\Omega)} | w_{2,k_2}^{(\Omega)} \rangle \right] \quad (6.14)$$

La Ec. (5.4) es un caso particular de la Ec. (6.14) cuando $k_1 = k_2$. Tomando los valores explícitos de $\lambda_{\nu,k}^{(\Omega)}$ y $|w_{\nu,k}^{(\Omega)}\rangle$ se encuentra que el término en corchetes de la Ec. (6.14) siempre es idénticamente cero en todos los posibles pares (k_1, k_2) si $\Omega = \Omega'$. Esto implica que las transiciones dipolares están prohibidas para los estados trilobite del conjunto (Ω, n)

Los estados perturbativos permiten explicar el comportamiento de los momentos dipolares de transición obtenidos numéricamente. Para números cuánticos principales típicos de las

moléculas estudiadas, el momento dipolar de los estados $|\alpha_{\pm 1/2, 10}^{(n)}\rangle$ llega a tomar valores del orden 10^8 (en unidades atómicas). Por lo tanto, si el coeficiente en corchetes de la Ec. (6.14) que multiplica a dicho momento dipolar no es idénticamente cero se obtendría un momento dipolar no necesariamente nulo. Por ejemplo, si el coeficiente fuera $\approx 10^{-6}$ que es un número distinto de cero pero suficientemente pequeño, se obtendría un momento dipolar del orden de cientos de unidades atómicas. Esto es un comportamiento completamente diferente a lo encontrado numéricamente y nos daría información incorrecta. Sin embargo el modelo perturbativo que desarrollamos predice que el coeficiente es exactamente cero. Esto nos da confianza de que el modelo describe suficientemente bien los estados trilobite.

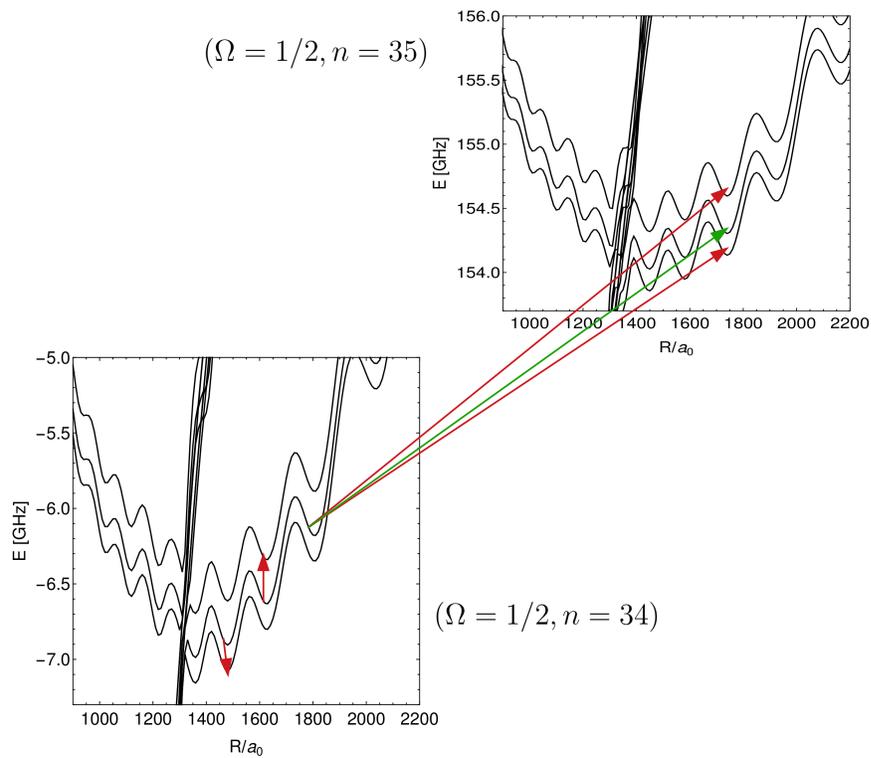


Figura 6.6: Reglas de selección en estados trilobite para $\Omega = 1/2$. Suponemos como estado inicial $|\Psi_{T2}^{(34)}\rangle_{\frac{1}{2}}$. La única transición permitida es a un estado trilobite para $|\Psi_{T2}^{(n')}\rangle_{\frac{1}{2}}$. Se ilustra el caso $n' = 35$. Las flechas rojas corresponden a transiciones prohibidas y la verde a la permitida.

Finalmente dado que $\lambda_{\nu,k}^{(\Omega)}$ y $|w_{\nu,k}^{(\Omega)}\rangle$ no dependen de n , el momento de transición será también nulo entre trilobites identificados por (n_1, k_1) y (n_2, k_2) si $k_1 \neq k_2$. Por lo tanto, la única transición dipolar permitida es aquella entre diferentes valores de n pero con $k_1 = k_2$ en cuyo caso el momento dipolar de transición es del mismo orden que los momentos dipolares de cada uno de los trilobites. Cuando se tenga $k_1 = k_2$ con diferente número cuántico principal diremos que los estados son “equivalentes”. La Fig. 6.6 esquematiza las reglas de selección

para los estados trilobite que hemos descrito.

Debido a que para moléculas trilobite encontramos que los estados perturbativos son una excelente aproximación a los obtenidos numéricamente, el análisis aquí mostrado para las transiciones es completamente válido considerando los eigenestados completos provenientes del cálculo numérico.

6.3.2. Moléculas mariposa

Nos enfocamos ahora en el caso de moléculas ligadas por dispersión de onda p . Estudiamos primero las transiciones entre los estados mariposa perturbativos $|\Psi_{B_k}^{(n_0)}\rangle$ para obtener una idea del comportamiento que podríamos esperar. Al tener dos clases diferentes de estados mariposa, este caso ofrece más posibilidades. Tomamos como ejemplo $\Omega = 3/2$ para el cual $N_{3/2} = 6$ y existen por lo menos 2 estados de cada tipo. Usando la misma numeración que en el capítulo 3, $|\Psi_{B_1}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ y $|\Psi_{B_2}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ son los estados radiales mientras que el resto corresponde a los angulares.

Al realizar el cálculo se encuentra que todos los posibles momentos dipolares de transición para este valor de Ω son nulos, esto es

$$D_{ik}(R) = {}_{\frac{3}{2}}\langle\Psi_{B_i}^{(n)}|\hat{T}_0^1|\Psi_{B_k}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}} = 0, \quad i \neq k. \quad (6.15)$$

Para algunos casos como $|\Psi_{B_2}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}} \rightarrow |\Psi_{B_3}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ o $|\Psi_{B_3}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}} \rightarrow |\Psi_{B_5}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ el momento dipolar de transición es cero como consecuencia directa de que los estados inicial y final no poseen ninguna componente hiperfina común. Este caso es similar a lo que se espera de sistemas más simples en que las transiciones entre niveles son prohibidas porque los estados moleculares corresponden a diferentes estados hiperfinos.

Al considerar transiciones entre estados moleculares de la misma familia (radial o angular), por ejemplo $|\Psi_{B_1}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}} \rightarrow |\Psi_{B_2}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ o $|\Psi_{B_3}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}} \rightarrow |\Psi_{B_4}^{(n)}\rangle_{\frac{3}{2}}$ sí se tienen estados hiperfinos en común. Sin embargo la transición es prohibida debido a la combinación de dos factores. Primero, el momento dipolar de los orbitales electrónicos fundamentales satisface

$$\langle\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(n)}|\hat{T}_0^1|\alpha_{\frac{1}{2},10}^{(n)}\rangle = \langle\alpha_{-\frac{1}{2},10}^{(n)}|\hat{T}_0^1|\alpha_{-\frac{1}{2},10}^{(n)}\rangle, \quad \langle\alpha_{\frac{1}{2},11}^{(n)}|\hat{T}_0^1|\alpha_{\frac{1}{2},11}^{(n)}\rangle = \langle\alpha_{\frac{3}{2},11}^{(n)}|\hat{T}_0^1|\alpha_{\frac{3}{2},11}^{(n)}\rangle. \quad (6.16)$$

El segundo factor es el valor que toman los coeficientes a_i y b_i de cada una de las contribuciones hiperfinas que tienen en común los estados. Para transiciones entre estados de la misma

familia, el momento dipolar de transición se puede escribir como

$$D_{ij} = a_i a_k \langle \alpha_{m_j, 1 M_L}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \alpha_{m_j, 1 M_L}^{(n)} \rangle - b_i b_k \langle \alpha_{m_j, 1 M_L}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \alpha_{m_j, 1 M_L}^{(n)} \rangle, \quad (6.17)$$

donde se satisface $a_i a_k = b_i b_k$. Esta propiedad en combinación con la Ec. (6.16) nos permite demostrar el resultado de la Ec. (6.15) para este conjunto de transiciones. En este caso la regla de selección es una consecuencia tanto de la componente electrónica del estado molecular como de la componente hiperfina.

Finalmente, al considerar transiciones entre moléculas mariposa radial y angular se encuentra que el momento dipolar de transición es proporcional a

$$\langle \alpha_{\pm\frac{1}{2}, 1 0}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \alpha_{\pm\frac{1}{2}, 1 1}^{(n)} \rangle = 0. \quad (6.18)$$

Aquí la regla de transición es completamente originada por la componente electrónica del estado y nos dice que no es posible realizar una transición dipolar eléctrica entre estados de distinta simetría dentro del mismo subespacio Ω .

Al estudiar transiciones entre estados mariposa perturbativos con diferente número cuántico principal n_1 y n_2 encontramos los mismos resultados que para el caso trilobite. Para el estado (n_1, k) sólo es posible la transición a su estado equivalente (n_2, k) . Esto ocurre pues la validez de las Ecs. (6.16) y (6.18) se demuestra siempre utilizando las propiedades de transformación bajo el cambio de m_j de la parte angular del elemento de matriz dipolar entre estados de Rydberg $|nljm_j\rangle$ que es independiente de n . Adicionalmente, las componentes hiperfinas en los estados perturbativos también son independientes de n .

La misma clase de análisis puede realizarse para los valores restantes de Ω encontrándose resultados similares. Podemos resumir las reglas de selección para estados mariposa perturbativos como

$$\Omega \langle \Psi_{Bi}^{(n_1)} | \hat{T}_0^1 | \Psi_{Bk}^{(n_2)} \rangle_{\Omega} = \delta_{ik} \langle \Psi_{Bk}^{(n_1)} | \hat{T}_0^1 | \Psi_{Bk}^{(n_2)} \rangle_{\Omega} \quad (6.19)$$

El estudio de las reglas de selección hasta ahora realizado está basado en los estados perturbativos. Sin embargo como vimos en el capítulo 3, los estados resultantes de la diagonalización numérica son una combinación lineal de estados perturbativos con diferente número cuántico principal y estados de bajo momento angular. Al considerar los eigenvectores dentro del esquema completo las reglas de selección para estados mariposa podrían resultar diferentes.

A partir de la Ec. (3.56) podemos calcular el momento dipolar de transición entre moléculas mariposa angular obtenidas en el esquema numérico que incluye el acople entre distintas variedades n . Se obtiene que para una transición entre dos moléculas mariposa angular identificadas por (n_1, k_{a_1}) y (n_2, k_{a_2}) el momento dipolar de transición es una suma de términos de la forma

$$\langle \Psi_{Bk_{a_1}}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \Psi_{Bk_{a_2}}^{(n')} \rangle.$$

De acuerdo a las reglas de selección para estados perturbativos se sigue que, de nueva cuenta, el momento dipolar de transición es distinto de cero únicamente para $k_{a_1} = k_{a_2}$. Por lo tanto la regla de selección para estados mariposa angular completos es la misma que para los estados perturbativos. Sólo es posible la transición entre estados equivalentes $(n_1, k_{a_1}) \rightarrow (n_2, k_{a_1})$. De la misma manera se obtiene que aún considerando los estados numéricos, las transiciones entre moléculas de distinta simetría son prohibidas.

Consideremos ahora el caso de transiciones entre moléculas de simetría Σ . Recordemos que cada estado radial perturbativo se desdobra en dos estados diferentes. Por lo mismo, en cada conjunto de PECs de simetría Σ hay dos estados moleculares asociados al estado perturbativo $|\Psi_{Bk_r}^{(n)}\rangle$ descritos por la Ec. (3.57). De acuerdo a las reglas de selección para estados perturbativos y la Ec. (3.57), el momento dipolar asociado a la transición $|\Psi_{Bk_r,1}^{(n)}\rangle \rightarrow |\Psi_{Bk_r,2}^{(n)}\rangle$ estará dado como una suma de términos

$$\langle \Psi_{Bk_r}^{(n)} | \hat{T}_0^1 | \Psi_{Bk_r}^{(n')} \rangle.$$

Al tener siempre estados con el mismo k_r , los elementos de matriz son distintos de cero para todos los posibles valores de n y n' . Como consecuencia, la transición es permitida. Esta es una regla de selección diferente a la obtenida de un estudio puramente perturbativo.

Ahora consideramos la transición a un conjunto de estados moleculares con $n' \neq n$. Primero se tiene la posible transición al estado equivalente $|\Psi_{Bk_r,i}^{(n)}\rangle \rightarrow |\Psi_{Bk_r,i}^{(n')}\rangle$ que de acuerdo al análisis perturbativo es permitida. Al considerar la expresión completa del estado molecular de la Ec. (3.57) se encuentra que esta regla de selección sigue siendo válida. Finalmente queda el caso $|\Psi_{Bk_r,i}^{(n)}\rangle \rightarrow |\Psi_{Bk_r,j}^{(n')}\rangle$ que también resulta ser permitida por tener un momento dipolar de transición distinto de cero. En la Fig. 6.7 se esquematiza el conjunto de reglas de selección para moléculas mariposa.

Con el desarrollo realizado en esta sección hemos encontrando un conjunto de reglas de selección para los dos tipos de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo y alto momento

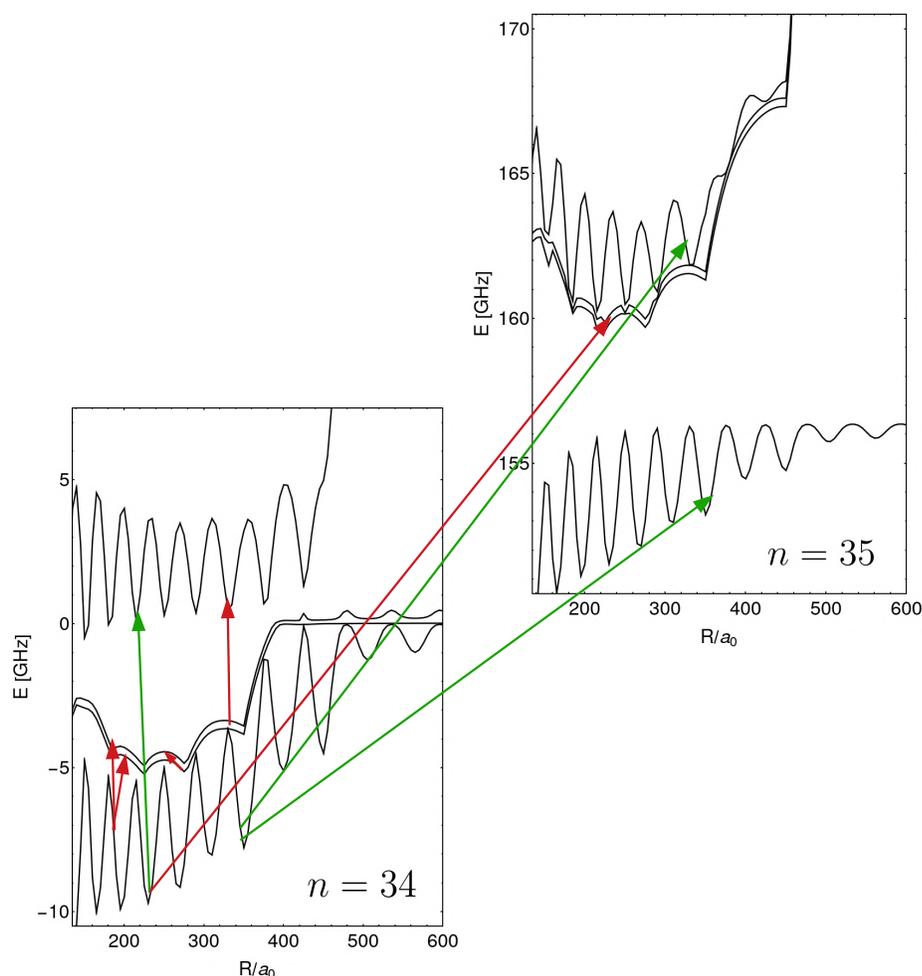


Figura 6.7: Reglas de selección en estados mariposa para $\Omega = 5/2$. Suponemos que los estados iniciales se encuentran en la vecindad de las asíntotas n y los finales en $n' = n + 1$. Se ilustra el caso $n = 34$. Las flechas rojas corresponden a transiciones prohibidas y las verdes a las permitidas. La energía es relativa a la del estado $|36p_{1/2}\rangle|2\rangle$.

angular que hemos descrito a lo largo de este trabajo. Obtuvimos que a través de transiciones dipolares eléctricas las opciones son restringidas y sólo es posible realizar transiciones entre moléculas “equivalentes”. A partir de esta observación, surge la pregunta de si es posible conectar entre estados trilobite o mariposa que no sean equivalentes mediante algún otro tipo de transición, por ejemplo transiciones cuadrupolares.

6.3.3. Espectros de transición

Ahora, a partir de las reglas de selección que hemos obtenido, es posible calcular un espectro de transición entre estados moleculares ligados para obtener una idea del comportamiento

general esperado para estas moléculas. Analizamos dos casos distintos, transiciones entre estados trilobite y posteriormente transiciones entre moléculas mariposa radial.

Consideramos los mismos estados ilustrados en las reglas de selección de la Fig. 6.6, esto es, la transición $n = 34 \rightarrow n = 35$ en $\Omega = 1/2$. Para el caso trilobite tomamos como estado inicial el estado vibracional de alguno de los pozos de la curva de potencial 2 (donde como antes las PECs se numeran de manera ascendente) de la Fig. 6.6. La evolución espacial de la PEC que utilizamos para calcular los niveles vibracionales sigue los criterios descritos en el capítulo 4 en los cruces evitados.

Con la finalidad de estudiar la dependencia de los espectros en la separación internuclear de ligado R , se consideran dos posibles estados iniciales ψ_{i1} y ψ_{i2} , cada uno de ellos localizado alrededor del mínimo de potencial en $R = 1480 a_0$ y $R = 1626 a_0$ respectivamente tal y como se muestra en la Fig. 6.8a.

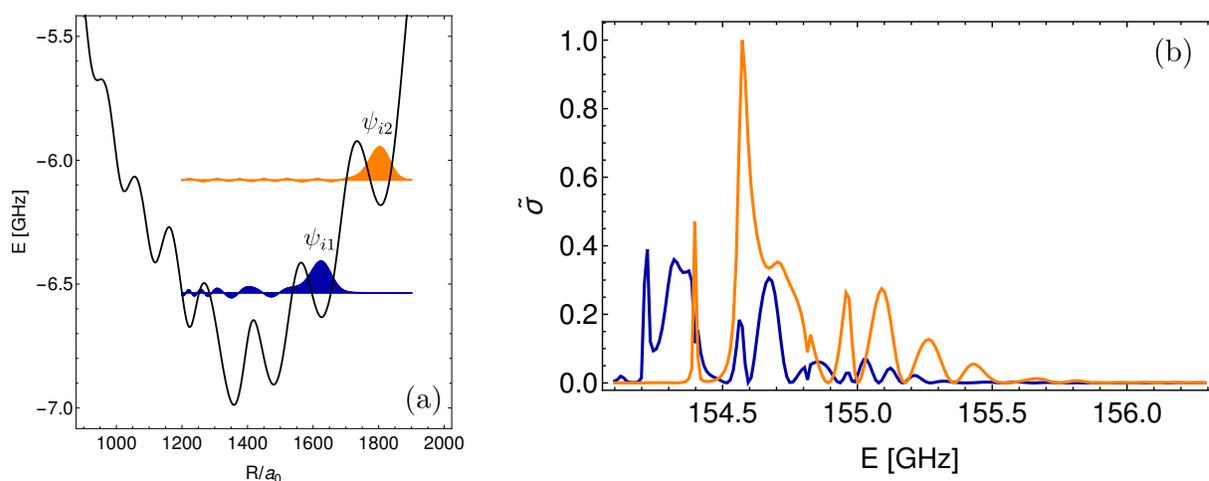


Figura 6.8: Transición $n = 34 \rightarrow n = 35$ en estados trilobite. (a) PEC y estados vibracionales iniciales, (b) sección eficaz de transición (reescalada) resultante como función de la energía del estado final. El color del espectro en (b) corresponde al color del estado inicial en (a).

La Fig. 6.8b muestra los resultados para los espectros obtenidos como función de la energía del estado final. El pico máximo en cada uno de los espectros corresponde al estado vibracional base de la PEC 2 en el conjunto $n = 35$ (ver Fig. 6.6). Esto pues de acuerdo a las reglas de selección esta PEC es la única a la que están permitidas las transiciones. El resto de los máximos en el espectro pueden estar asociados a estados cuasi-resonantes que no necesariamente son ligados. Debido a la estructura de la PEC objetivo, existen estados cuya función

de onda presenta oscilaciones con amplitud considerable en la región espacial donde ψ_i está localizada produciendo así un traslape considerable con el estado inicial. Alternativamente también podrían tratarse de contribuciones del primer estado vibracional excitado.

Ambos espectros se han escalado de la misma manera para poder comparar la intensidad relativa. En general es más probable la transición cuando el estado inicial es ψ_{i2} . Esto es consecuencia de que al aumentar la distancia internuclear, el momento dipolar de transición también aumenta su valor. Podemos decir que para maximizar la probabilidad de transición es recomendable tomar un estado inicial alrededor del valor de R más grande posible tomando en cuenta que también se busca un factor de Franck-Condon considerable con los posibles estados finales. Teniendo en cuenta el factor de Franck-Condon también se puede concluir que aunque el momento dipolar de transición entre una molécula trilobite y una mariposa no necesariamente es cero, la transición no es posible. Esto debido a que las distancias de ligado son diferentes en cada caso ($R \approx 1800 a_0$ y $R \approx 300 a_0$ respectivamente) lo que conlleva a un factor de Franck-Condon nulo.

Conclusiones y perspectivas

Las moléculas de Rydberg de rango ultra-largo son un campo de estudio interesante y dinámico que a través del esfuerzo experimental y teórico ha permitido observar sistemas y comportamientos físicos novedosos. En esta tesis hemos descrito algunos aspectos de estas moléculas.

Estudiamos moléculas homonucleares para Rb, Cs y K en diferentes niveles de complejidad. Para el caso de K, se utilizó en el modelo completo que incluye los efectos relativistas y de espín. Presentamos un estudio detallado de las PECs y los estados moleculares tanto para moléculas de bajo como de alto momento angular. Las curvas de energía para esta especie atómica han sido poco estudiadas y un análisis cuidadoso de la estructura de los estados moleculares de alto momento angular no ha sido reportada. Desarrollamos un modelo teórico que permite extender el análisis perturbativo a cuando se incluyen los efectos de espín para los estados trilobite y mariposa. Mediante comparación con el método usual de diagonalización numérica verificamos la validez y rango de aplicabilidad de nuestro modelo. A partir del esquema perturbativo desarrollado se encontraron reglas de selección para transiciones entre estados trilobite. En el futuro se buscará generalizar este modelo perturbativo para describir el acoplamiento entre diferentes conjuntos de estados caracterizados por el número cuántico principal n . Además de esperar que sean reportadas observaciones experimentales de esta clase de estados en potasio y otras especies atómicas.

Otro aspecto descrito en este trabajo fue la interacción entre moléculas polares de Rydberg, enfocándonos en estados trilobite y mariposa angular. Presentamos una descripción alternativa del comportamiento electrostático de moléculas de Rydberg basado en la simetría esferoidal observada en esta clase de moléculas. Estudiamos en detalle el potencial electrostático de una molécula aislada así como el potencial de interacción entre dos moléculas utilizando coordenadas esferoidales prolatas. Análisis futuros deben considerar que la interacción entre dos moléculas de Rydberg a distancias cortas requiere la incorporación de los efectos de distorsión

que sufren los orbitales electrónicos debidos a los momentos multipolares inducidos por la otra molécula. Teniendo en mente resultados experimentales recientes, estos estudios deben extenderse al caso de moléculas de Rydberg heteronucleares [37] y moléculas formadas por un átomo de Rydberg y un ión [105]. Una cuestión importante es si los desarrollos multipolares esféricos pueden ser útiles para otras clases de moléculas. Una respuesta parcial puede encontrarse en la literatura actual. La estructura logarítmica de los multipolos esféricos recuerda a la formulación de Hamaker de interacciones de van de Waals entre nanopartículas [106, 107]. Sin embargo, aún no se realiza un análisis profundo acerca de la relevancia de desarrollos multipolares en coordenadas alternativas en el estudio de nanopartículas.

En la actualidad el control del estado cuántico de la materia se logra a través de su interacción no sólo con campos estáticos sino con radiación electromagnética. En el contexto de moléculas de Rydberg de rango ultra-largo este enfoque ha sido poco estudiado; convirtiéndose en un área de oportunidad. En el último capítulo se demostraron reglas de selección que serán útiles a este fin. Además, la descripción realizada sienta las bases para analizar las correlaciones cuánticas tanto para moléculas de bajo y alto momento angular. A la fecha existen algunos avances experimentales respecto a fotoasociación y fotodisociación.

Diagonalización numérica

La idea básica para obtener las PECs es usar una base finita para construir una matriz asociada al hamiltoniano. Aquí describimos en detalle el proceso de diagonalización numérica para Cs en el caso independiente de espín. En esta aproximación el hamiltoniano es el de la Ec. (2.1). Para cada distancia internuclear R se construye la matriz asociada al hamiltoniano en la base finita. Posteriormente se deben calcular los eigenvalores y eigenvectores de dichas matrices. De esta forma se obtienen las curvas de energía y las funciones de onda electrónicas.

La base para el proceso de diagonalización debe incluir variedades adyacentes al estado de interés, donde por adyacente se entiende que su energía sea lo suficientemente cercana. Si buscamos estudiar estados electrónicos en moléculas de Rydberg con número cuántico alrededor de n debemos tomar una energía de referencia para construir la base. Esta energía se toma como la del estado ns . El criterio que usamos para decir que la energía de un estado es cercana a la energía de referencia es si esta se encuentra entre los valores de energía de los estados $(n-1)s$ y $(n+1)s$. Por estar tratando el caso de Cs ($\mu_0 = 4.05$) la energía del estado $(n+1)s$ es prácticamente igual a la del conjunto de estados $(n-3)(l \geq 3)$, siendo la energía de la variedad degenerada apenas mayor. En la Fig. A.1 se muestran los valores de estas energías para $n = 37$. Elegimos entonces todos los estados de Rydberg cuya energía sea menor que la del conjunto $(n-3)(l \geq 3)$ y mayor que la del estado $(n-1)s$. Esta manera de delimitar los estados que conforman la base puede pensarse como si se estuviera incluyendo una variedad adyacente con energía superior y una con energía inferior a la energía de referencia.

Adicionalmente suponemos que, como en el caso perturbativo, no existirá mezcla entre estados con diferente proyección de momento angular M y por lo tanto podemos considerar una base independiente para cada caso por separado. De ahora en adelante nos enfocaremos únicamente en el caso $M = 0$. Con los criterios de selección aquí detallados, resulta que la base debe incluir los estados ns , $(n \pm 1)s$, $(n-1)p$, $(n-1)d$ y $(n-2)d$, además de las variedades

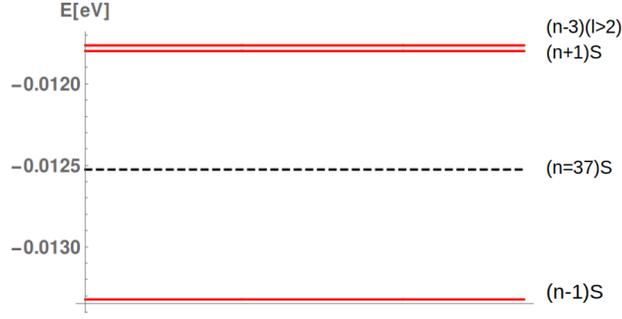


Figura A.1: Límites superior e inferior de energía usados para determinar la base finita. La energía del estado de interés se muestra con una línea punteada.

degeneradas $(n-3)(l \geq 3)$, $(n-4)(l \geq 3)$ y $(n-5)(l \geq 3)$. En el caso de $n=37$ la base consiste de 97 estados de Rydberg:

$$\{\psi_k\} = \left\{ \underbrace{\psi_{33,l \geq 3,0}}_{30}, \underbrace{\psi_{34,l \geq 3,0}}_{31}, \underbrace{\psi_{32,l \geq 3,0}}_{29}, \psi_{37,0,0}, \psi_{37,1,0}, \psi_{38,0,0}, \psi_{36,0,0}, \psi_{36,1,0}, \psi_{36,2,0}, \psi_{35,2,0} \right\}, \quad (\text{A.1})$$

donde el número debajo de la llave indica el número de estados en la correspondiente variedad degenerada. Las funciones de onda de Rydberg aquí usadas son las mismas que las presentadas en el primer capítulo.

Notamos que como resultado de haber incluido estados correspondientes a $n \pm 1$ en la base, en el proceso de diagonalización se encuentran no solo los eigenvalores y eigenvectores asociados a n sino también los correspondientes a $n \pm 1$.

El siguiente paso es construir la matriz del hamiltoniano en la base seleccionada para un conjunto discreto de distancias internucleares $\{R_\alpha\}$. Los elementos de matriz son simplemente

$$\mathbb{H}_{i,j}(R_\alpha) = \langle \psi_i | \hat{H}(\vec{r}, R_\alpha) | \psi_j \rangle,$$

donde ψ_j está dado de acuerdo a la Ec. (A.1). Posteriormente se diagonaliza cada una de las matrices $\mathbb{H}(R_\alpha)$.

Al obtener los eigenvalores se encuentra que el orden de estos no se conserva al ir cambiando la distancia internuclear. Si denotamos el k -ésimo eigenvalor resultante directamente de la diagonalización como $\tilde{E}_k(R)$, esto se traduce en discontinuidades y aparentes regiones faltantes en la curva asociada a $\tilde{E}_k(R)$. En la Fig. A.2 se ve claramente este problema; A.2a,

A.2b y A.2c corresponden a $\tilde{E}_{33}(R)$, $\tilde{E}_{34}(R)$ y $\tilde{E}_{34}(R)$ respectivamente.

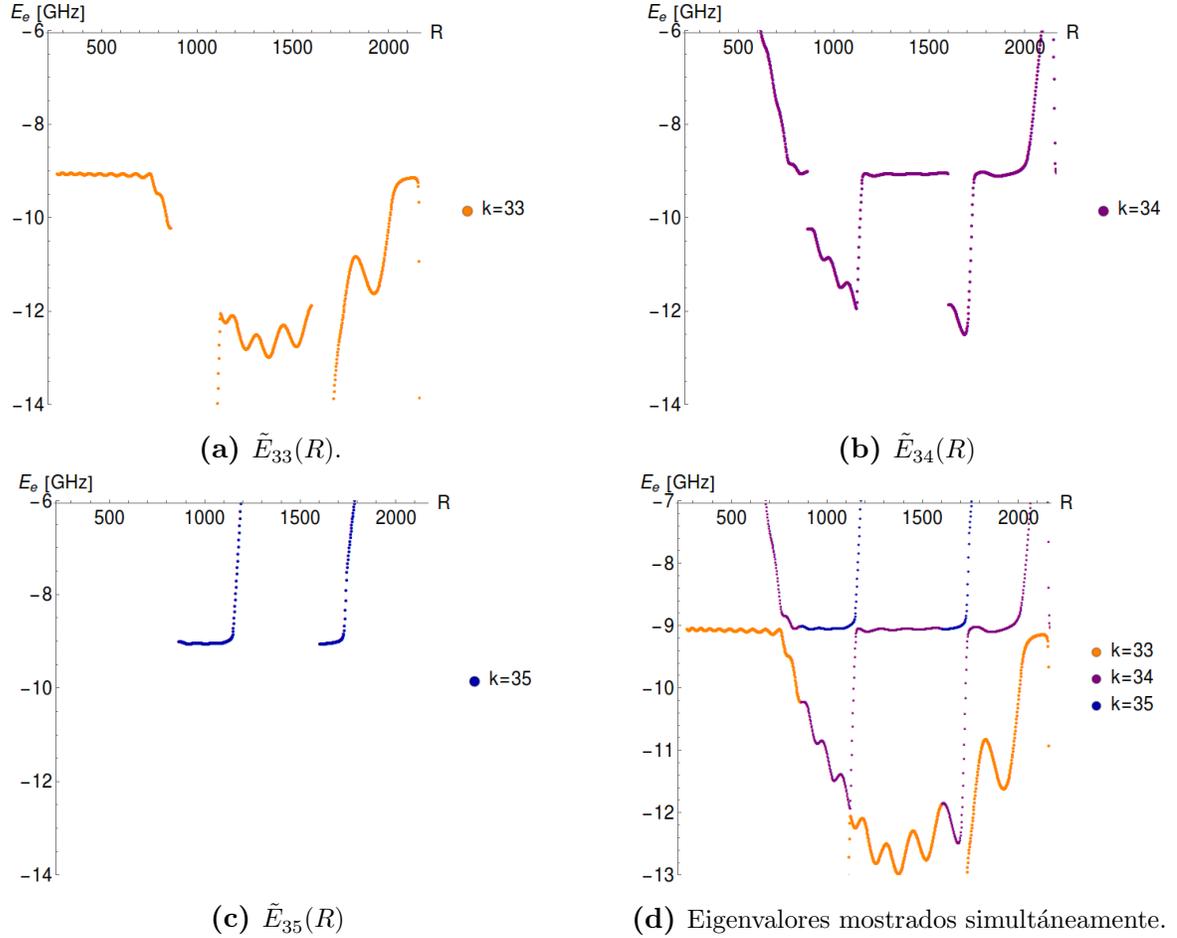


Figura A.2: Eigenvalores \tilde{E}_k resultantes de la diagonalización.

Si cada una de estas curvas se viera por separado no podría entenderse correctamente el comportamiento del sistema pues no se tendrían curvas de energía válidas. Sin embargo, en la Fig. A.2d vemos que al considerar a los tres eigenvalores simultáneamente es posible encontrar las PECs con la estructura adecuada. En todos los casos que estudiamos la evolución correcta del eigenvalor al variar la distancia R se encuentra considerando $\tilde{E}_k(R)$ y sus eigenvalores adyacentes $\tilde{E}_{k\pm 1}(R)$. Esta observación se hace para remarcar que fue necesario realizar un proceso adicional de seguimiento de cada eigenvalor para obtener las PECs mostradas en el texto.

En caso de que no fuera suficiente considerar sólo dos eigenvalores adyacentes, tendría que realizarse un análisis más riguroso para encontrar la curva correcta de energía $E_k(R)$. Por

ejemplo, iniciando en alguna separación de referencia y para el k -ésimo eigenvalor se impone la condición $E_k(R_\alpha) = \tilde{E}_k(R_\alpha)$. Para encontrar el valor correcto de $E_k(R_{\alpha+1})$ se evalúa la proyección del k -ésimo eigenvector $\vec{v}^{(k)}(R_\alpha)$ con todos los posibles $\vec{v}^{(j)}(R_{\alpha+1})$. Se consideran entonces todos los valores

$$d = \left(\vec{v}^{(k)}(R_\alpha) \cdot \vec{v}^{(j)}(R_{\alpha+1}) \right)^2, \quad j = 1, 2, \dots, k, \dots, 97. \quad (\text{A.2})$$

Después de evaluar estos valores se tiene que tomar $E_k(R_{\alpha+1}) = \tilde{E}_{j^*}(R_{\alpha+1})$, donde j^* es el valor que maximiza la Ec. (A.2).

El identificar los eigenvalores correctos $E_k(R_\alpha)$ proporciona también los coeficientes adecuados para el eigenvector asociado $\vec{v}_k(R_\alpha)$. En la práctica, el proceso de identificación de eigenvalores se inicia de la separación correspondiente a infinito ($R \approx 2200$) en la cual las PECs están claramente diferenciadas y se continua hacia distancias cada vez menores.

A partir del eigenvector numérico podemos construir las eigenfunciones del electrón de Rydberg como

$$\Psi_k(\vec{r}, R_\alpha) = \sum_{j=1}^{97} v_j^{(k)}(R_\alpha) \psi_j(\vec{r}), \quad (\text{A.3})$$

en donde $v_j^{(k)}$ es la j -ésima componente del k -ésimo eigenvector. Para relacionar la expresión dada por la Ec. (A.3) con la ecuación general de los estados electrónicos Ec. (2.11) y encontrar los coeficientes B_i y C_i es necesario realizar un análisis de los coeficientes $v_j^{(k)}$. Por la manera en que se ordenó la base dada por la Ec. (A.1) podemos reescribir la función de onda de la Ec. (A.3) como

$$\begin{aligned} \Psi_k(\vec{r}, R_\alpha) = & \sum_{j=1}^{30} v_j^{(k)}(R_\alpha) \psi_{33,j+2,0}(\vec{r}) + \sum_{j=31}^{61} v_j^{(k)}(R_\alpha) \psi_{34,j-28,0}(\vec{r}) + \sum_{j=62}^{90} v_j^{(k)}(R_\alpha) \psi_{32,j-59,0}(\vec{r}) \\ & + v_{91}^{(k)}(R_\alpha) \psi_{37,0,0}(\vec{r}) + v_{92}^{(k)}(R_\alpha) \psi_{37,1,0}(\vec{r}) + \sum_{j=93}^{97} v_j^{(k)}(R_\alpha) \psi_j(\vec{r}). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Escrita de esta manera es claro que para que esta función de onda y la dada por la Ec. (2.11) sean iguales debe cumplirse que

$$C_1(R_\alpha) = v_{91}^{(k)}(R_\alpha), \quad C_2(R_\alpha) = v_{92}^{(k)}(R_\alpha). \quad (\text{A.5})$$

Adicionalmente también deben satisfacerse la relaciones

$$v_{l-2}^{(k)}(R_\alpha) = \frac{Q_{LM}^{33,l}(R_\alpha)}{\sqrt{\sum_l |Q_{LM}^{33,l}(R_\alpha)|^2}} B_1(R_\alpha), \quad l = 3, \dots, 32, \quad (\text{A.6})$$

$$v_{l+28}^{(k)}(R_\alpha) = \frac{Q_{LM}^{34,l}(R_\alpha)}{\sqrt{\sum_l |Q_{LM}^{34,l}(R_\alpha)|^2}} B_2(R_\alpha), \quad l = 3, \dots, 33, \quad (\text{A.7})$$

$$v_{l+59}^{(k)}(R_\alpha) = \frac{Q_{LM}^{32,l}(R_\alpha)}{\sqrt{\sum_l |Q_{LM}^{32,l}(R_\alpha)|^2}} B_3(R_\alpha), \quad l = 3, \dots, 31, \quad (\text{A.8})$$

para cada uno de los valores de R_α y l . Los valores de L y M se eligen dependiendo de si k corresponde a un potencial trilobite o mariposa.

De las expresiones anteriores podemos encontrar los coeficientes B_i . Por ejemplo para B_1 tenemos que

$$B_1(R_\alpha) = v_{l-2}^{(k)}(R_\alpha) \frac{\sqrt{\sum_l |Q_{LM}^{33,l}(R_\alpha)|^2}}{Q_{LM}^{33,l}(R_\alpha)}, \quad l = 3, \dots, 32.$$

Para que la Ec. (2.11) sea válida $B_i(R_\alpha)$ debe ser el mismo para todos los posibles valores de l cuando se considera un valor R_α fijo. Al evaluar numéricamente encontramos que en realidad no se trata de una constante exacta. En la Fig. A.3 se muestra $B_1(R_\alpha)$ para cada valor de l y R_α correspondiente a la distancia de equilibrio de la PEC asociada.

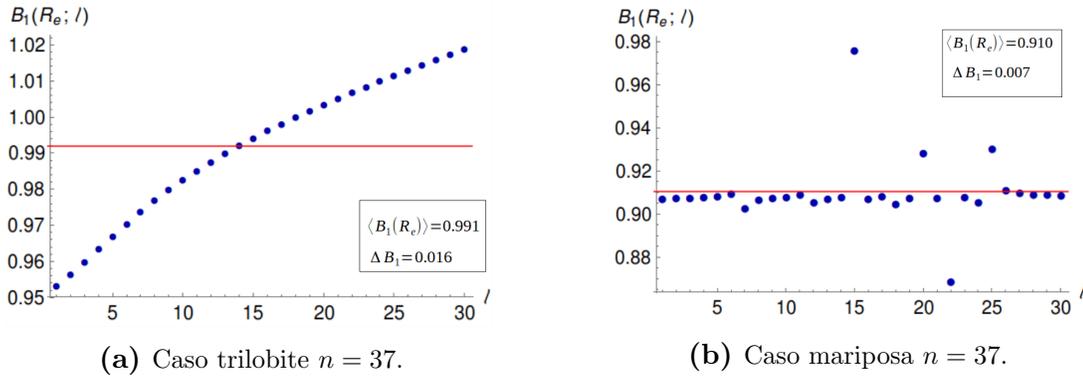


Figura A.3: Coeficiente $B_1(R_e)$ obtenido para cada valor de l . Se muestra en cada caso el valor promedio con una línea roja y la desviación absoluta de la media.

Como se observa en la Fig. A.3 la variación en los valores obtenidos es suficientemente pequeña como para poder tomar el promedio sobre l y designar este promedio como el valor

de $B_i(R_\alpha)$. Entonces, los coeficientes $B_i(R)$ se obtienen como

$$B_i(R_\alpha) = \left\langle v_{l-2}^{(k)}(R_\alpha) \frac{\sqrt{\sum_l |Q_{LM}^{33,l}(R_\alpha)|^2}}{Q_{LM}^{33,l}(R_\alpha)} \right\rangle, \quad (\text{A.9})$$

donde se promedia sobre los todos los valores permitidos de l . Con este breve análisis demostramos que las funciones de onda numéricas pueden escribirse aproximadamente como una combinación de estados perturbativos de acuerdo a la Ec. (2.11).

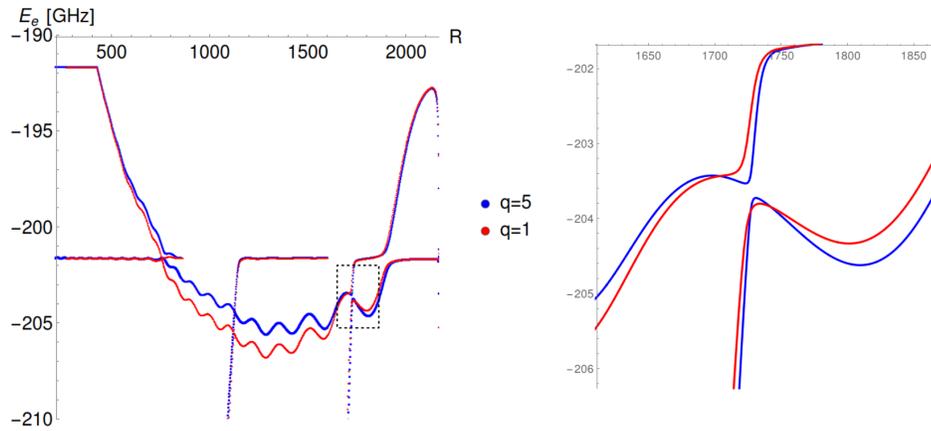
Finalmente, abordamos el análisis de la dependencia de las PECs con el número de variedades adyacentes que se incluyen en la base. Para construir la base en este caso se sigue un proceso muy parecido al ya descrito en párrafos anteriores de este apéndice. El único cambio que se realiza es en los límites que definen lo que consideramos un valor de energía cercano al estado de interés, o dicho de otra manera, el número de variedades adyacentes que se incluyen. Generalizando la idea de antes, diremos que en la base se incluyen q variedades adyacentes superiores y q inferiores si incluimos todos los estados con energía entre la de los estados $(n - q)s$ y $(n + q)s$, incluyendo también a la variedad degenerada $(n + q - 4)(l \geq 3)$. Se realizaron cálculos con $q = 1, 4$ y 5 , siendo $q = 1$ el caso descrito anteriormente. El número de elementos en la base va de 97 para $q = 1$ hasta llegar a 361 cuando $q = 5$. La Fig. A.4 muestra una representación gráfica de los niveles de energía.



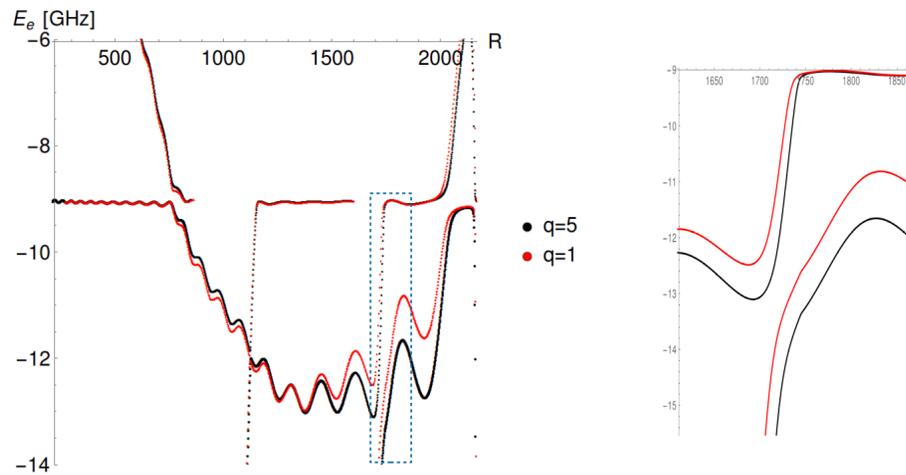
Figura A.4: Niveles de energía para la elección del tamaño de la base. Con una línea punteada se muestra la energía del estado de referencia. El caso $q = 1$ corresponde al color rojo, $q = 4$ al verde y $q = 5$ se muestra en azul.

Al cambiar el tamaño de la base nos interesaba particularmente la profundidad de los pozos de potencial y el comportamiento de las PECS en los puntos de discontinuidad debida a las resonancias de forma que producen los cruces evitados. Se estudió si al aumentar q las

curvas obtenidas mejoraban en el sentido de que la distancia entre cada uno de los segmentos discontinuos fuera la menor posible o equivalentemente, que el máximo acercamiento entre los dos segmentos fuera mayor de tal forma que se pudiera identificar claramente como conectar estos segmentos. En algunos casos es evidente una mejoría al aumentar q , por ejemplo en la Fig. A.5a, pero hay otras en las que no se observa mejoría alguna como en la Fig. A.5b.



(a) Curva correspondiente a trilobite $n = 36$.



(b) Curva correspondiente a trilobite $n = 37$.

Figura A.5: PECs para diferentes valores de q . La región señalada con un rectángulo punteado se muestra ampliada del lado derecho.

Respecto a la profundidad de los pozos, notamos que se presenta un cambio apreciable. Además de que en ciertas regiones también existe un corrimiento debido al cambio de la base, estos efectos pueden verse en la Fig. A.5. A pesar de que en teoría, al agregar más elementos a la base se debe obtener una mejor curva de energía, es bien sabido que al estudiar potenciales

de contacto esto no es necesariamente cierto y por eso es necesario recurrir a otro tipo de criterios de convergencia para elegir el tamaño de base más conveniente. Preferimos el caso $q = 1$ pues muestra una buena concordancia con el modelo Borodin-Kazansky y representa el menor tiempo de cómputo.

Cálculo de momentos multipolares

Los momentos multipolares se calculan a través de los valores esperados de los operadores tensoriales esféricos.

$$\langle \hat{T}_q^k \rangle_{LM} = \left\langle \Psi_{LM}^{(n)} \left| \hat{T}_q^k \right| \Psi_{LM}^{(n)} \right\rangle = \frac{1}{\sum_l |Q_{LM}^{nl}(R)|^2} \sum_{l_1, l_2} Q_{LM}^{nl}(R) Q_{LM}^{nl_2}(R) \langle nl_1 M | \hat{T}_q^k | nl_2 M \rangle. \quad (\text{B.1})$$

Los elementos de matriz se separan en una parte radial y una parte angular

$$\begin{aligned} \langle nl_1 M | \hat{T}_q^k | nl_2 M \rangle &= \int \psi_{nl_1 M}^*(\vec{r}) \hat{T}_q^k \psi_{nl_2 M}(\vec{r}) d^3\vec{r} = \\ &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \int_0^\infty f_{nl_1}(r) r^k f_{nl_2}(r) dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1}^{M*}(\theta, \varphi) Y_k^q(\theta, \varphi) Y_{l_2}^M(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

donde recordamos que $\psi_{nlm}(\vec{r}) = \frac{f_{nl}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \varphi)$. Como en la expresión de los estados perturbativos se consideran estados de momento angular alto ($l \geq l_{\min}$) las funciones f_{nl} son simplemente las del caso hidrogenoide

$$f_{nl}(r) = r \sqrt{\left(\frac{2}{n}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+l)!}} \left(\frac{2r}{n}\right)^l e^{-\frac{r}{n}} L_{n-l-1}^{2l+1} \left(\frac{2r}{n}\right). \quad (\text{B.3})$$

Utilizando la definición de los polinomios asociados de Laguerre es posible encontrar una expresión analítica para la integral radial

$$\begin{aligned}
G_{n_1 l_1}^{n_2 l_2}(k) &= \int f_{n_1 l_1}(r) r^k f_{n_2 l_2}(r) dr = \sqrt{\frac{(n_1 - l_1 - 1)!(n_2 - l_2 - 1)!}{(n_1 + l_1)!(n_2 + l_2)!}} \frac{2^{l_1 + l_2 + 2}}{n_1^{l_1 + 2} n_2^{l_2 + 2}} \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}\right)^{l_1 + l_2 + k + 3} \\
&\times \sum_{j_1=0}^{n_1 - l_1 - 1} \sum_{j_2=0}^{n_2 - l_2 - 1} \frac{(-1)^{j_1 + j_2}}{j_1! j_2!} \left(\frac{2}{n_1}\right)^{j_1} \left(\frac{2}{n_2}\right)^{j_2} \left(\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}\right)^{j_1 + j_2} \\
&\times \binom{n_1 + l_1}{n_1 - l_1 - 1 - j_1} \binom{n_2 + l_2}{n_2 - l_2 - 1 - j_2} \Gamma(l_1 + l_2 + k + 3 + j_1 + j_2).
\end{aligned} \tag{B.4}$$

La parte angular de la integral se puede expresar inmediatamente a través de símbolos 3j de Wigner:

$$\begin{aligned}
&\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1}^{M*}(\theta, \varphi) Y_k^q(\theta, \varphi) Y_{l_2}^M(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\
&(-1)^M \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2k + 1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ -M & M & q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
&= (-1)^{k - l_2} \sqrt{2l_2 + 1} C_{l_2 M, k q}^{l_1 M} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{B.5}$$

Para el caso de la varianza de los operadores tensoriales esféricos aparecen integrales de cuatro esféricos armónicos. En nuestros cálculos sólo nos interesa el caso $q = 0$ y en esta situación se cumple que

$$\begin{aligned}
&\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1}^{M*}(\theta, \varphi) Y_k^0(\theta, \varphi) Y_l^0(\theta, \varphi) Y_{l_2}^M(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi = \\
&\frac{(-1)^M}{4\pi} (2k + 1) \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \sum_{l=0}^{2k} (2l + 1) \begin{pmatrix} k & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -M & 0 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{B.6}$$

Por lo que para el caso $q = 0$ la varianza queda como

$$\left\langle \Psi_{LM}^n \left| \left(\hat{T}_0^k \right)^2 \right| \Psi_{LM}^n \right\rangle = (-1)^M \frac{1}{\sum_l \left| Q_{LM}^n(R) \right|^2} \sum_{l_1, l_2} Q_{LM}^{n l_1}(R) Q_{LM}^{n l_2}(R) G_{n l_1}^{n l_2}(2k) \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \times$$

$$\sum_{l=0}^{2k} (2l + 1) \begin{pmatrix} k & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l & l_2 \\ -M & 0 & M \end{pmatrix}.$$

(B.7)

Coordenadas y armónicos esferoidales prolatos

Coordenadas esferoidales prolatas

Como se definió en el texto principal, si un punto X en el espacio se encuentra a distancias r_A y r_B de los dos centros A y B respectivamente, sus coordenadas esferoidales prolatas (ξ, η, φ) son

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{2c}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{2c}, \quad (\text{C.1})$$

donde $2c$ es la separación entre A y B). El ángulo φ corresponde al ángulo entre el plano ABX y un plano fijo que contiene a A y B . Curvas coordenadas de (ξ, η) , (ξ, φ) y (η, φ) constantes son circunferencias, elipses e hipérbolas respectivamente. Las elipses e hipérbolas tienen a A y B como sus focos. Las superficies de ξ constante corresponden a esferoides prolatos, las de η constante son hiperboloides de revolución mientras que las superficies con φ constante son semiplanos que contienen el eje que une los dos centros.

La transformación entre (ξ, η, φ) y un sistema coordenado cartesiano en el cual el origen O se toma en el punto medio entre A y B y en donde el segmento OB define el eje z , es

$$x = c\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \varphi \quad (\text{C.2})$$

$$y = c\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \varphi \quad (\text{C.3})$$

$$z = c\xi\eta. \quad (\text{C.4})$$

El ángulo α entre AB y AX está dado por

$$\cos \alpha = \frac{\xi\eta + 1}{\xi + \eta} \quad \sin \alpha = \frac{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}}{\xi + \eta}. \quad (\text{C.5})$$

En el caso de seleccionar el origen de coordenadas sobre A este ángulo α coincide con el ángulo polar θ de las coordenadas esféricas.

Los factores de escala son

$$h_\xi = c\sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}} \quad h_\eta = c\sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}} \quad h_\varphi = b\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}, \quad (\text{C.6})$$

por lo que el elemento de volumen es

$$dV = h_\xi h_\eta h_\varphi d\xi d\eta d\varphi = c^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi. \quad (\text{C.7})$$

Armónicos sólidos esferoidales prolatos

Definimos los polinomios de Legendre a través de las fórmulas de Ferrer

$$P_\ell^m(x) = (1 - x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x) \quad , \quad |x| \leq 1, 0 \leq m \leq \ell, \quad (\text{C.8})$$

$$P_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} (x^2 - 1)^\ell \quad , \quad (\text{C.9})$$

$$Q_\ell^m(x) = (-1)^m (x^2 - 1)^{|m|/2} \frac{d^m}{dx^m} Q_\ell(x) \quad , \quad x > 1, |m| \leq \ell, \quad (\text{C.10})$$

$$Q_\ell(x) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dx^\ell} \left[(x^2 - 1)^\ell \ln \left(\frac{x+1}{x-1} \right) \right] - \frac{1}{2} P_\ell(x) \ln \left(\frac{x+1}{x-1} \right), \quad (\text{C.11})$$

para $m \geq 0$ y

$$P_\ell^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_\ell^m(x) \quad (\text{C.12})$$

en otro caso.

Las funciones regulares $\mathcal{P}_\ell^m(x)$ para $1 \leq x$ se obtienen como

$$\mathcal{P}_\ell^m(x) = (x^2 - 1)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_\ell(x).$$

Puede mostrarse [80] que las funciones de segundo tipo $Q_\ell^m(x)$ satisfacen la desigualdad

$$|Q_\ell^m(x)| < \frac{2^{\ell+1} (\ell - m)!}{(2\ell + 1)!!} \left(\frac{1}{x + \sqrt{x^2 - 1}} \right)^{\ell+1} \left[\frac{1}{2} \left(\left(\sqrt{\frac{x+1}{x-1}} \right)^m + \left(\sqrt{\frac{x-1}{x+1}} \right)^m \right) \left(\frac{x + \sqrt{x^2 - 1}}{2\sqrt{x^2 - 1}} \right) \right]. \quad (\text{C.13})$$

Los armónicos sólidos esferoidales prolatos (no normalizados) internos $V_{\ell m}^i(\vec{r}; \vec{r})$ y externos $V_{\ell m}^e(\vec{r}; \vec{r})$ son

$$V_{\ell m}^i(\vec{r}; \vec{r}) = \mathcal{P}_\ell^m(\xi) P_\ell^m(\eta) e^{im\varphi}; \quad V_{\ell m}^e(\vec{r}; \vec{r}) = Q_\ell^m(\xi) P_\ell^m(\eta) e^{im\varphi}. \quad (\text{C.14})$$

Cuando los escribimos en términos de las coordenadas esferoidales prolatas deben recordad que el eje z se elige paralelo a \vec{R} .

Sus analogos esféricos

$$U_{\ell m}^i(\vec{r}; \hat{r}) = r^\ell P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi}; \quad U_{\ell m}^e(\vec{r}; \hat{r}) = r^{-(\ell+1)} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{C.15})$$

se escriben en coordenadas esféricas (r, θ, φ) .

Los armónicos sólidos esferoidales prolatos están relacionados con los armónicos sólidos esféricos de acuerdo a [108],

$$U_{\ell m}^i(\vec{r}; \hat{r}) = \sum_{\ell'=0}^{\ell} \left[\frac{(r/2)^\ell (2\ell' + 1)(\ell + m)! (\ell' - m)!}{(\ell + \ell' + 1)!! (\ell - \ell')!! (\ell' + m)!} \right] \delta_{\ell m}^{\ell'} V_{\ell' m}^i(\vec{r}; \vec{r}) \quad (\text{C.16})$$

$$U_{\ell m}^e(\vec{r}; \hat{r}) = \sum_{\ell'=\ell}^{\infty} \left[\frac{(-1)^{\frac{\ell'-\ell}{2}} (2\ell' + 1)(\ell + \ell' - 1)! (\ell' - m)!}{(r/2)^{\ell+1} (\ell - m)! (\ell' - \ell)! (\ell' + m)!} \right] \delta_{\ell m}^{\ell'} V_{\ell' m}^e(\vec{r}; \vec{r}) \quad (\text{C.17})$$

$$V_{\ell m}^i(\vec{r}, \vec{r}) = \sum_{\ell'=0}^{\ell} \left[\frac{(-1)^{\frac{\ell-\ell'}{2}} (\ell + \ell' - 1)! (\ell + m)!}{(r/2)^{\ell'} (\ell' + m)(\ell - \ell')!! (\ell - m)!} \right] \delta_{\ell m}^{\ell'} U_{\ell' m}^i(\vec{r}; \hat{r}) \quad (\text{C.18})$$

$$V_{\ell m}^e(\vec{r}, \vec{r}) = \sum_{\ell'=\ell}^{\infty} \left[\frac{(-1)^m (r/2)^{\ell'+1} (\ell' - m)! (\ell + m)!}{(\ell' - \ell)! (\ell + \ell' + 1)! (\ell - m)!} \right] \delta_{\ell m}^{\ell'} U_{\ell' m}^e(\vec{r}; \hat{r}) \quad (\text{C.19})$$

con $\delta_{nk}^l = 1$ si $(n - l)$ es par y $k \leq l \leq n$, y cero en otro caso.

Algunas expresiones relevantes respecto a los esféricos esferoidales se muestran en [79]. A continuación resumimos algunas de ellas. Las similitudes entre armónicos esferoidales y esféricos

resaltan si definimos las funcioneos esferoidales armónicas como

$$\mathcal{R}_{\ell m}(\vec{r}; \vec{r}) = \left(\frac{r}{2}\right)^\ell \frac{(\ell - m)!}{(2\ell - 1)!!} \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} V_{\ell m}^i(\vec{r}; \vec{r}), \quad (\text{C.20})$$

$$\mathcal{J}_{\ell m}(\vec{r}; \vec{r}) = \left(\frac{r}{2}\right)^{-\ell-1} \frac{(2\ell + 1)!!}{(\ell + m)!} \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} V_{\ell m}^e(\vec{r}; \vec{r}). \quad (\text{C.21})$$

El límite asintótico para $r \rightarrow 0$ son precisamente los armónicos esféricos.

$$\mathcal{Q}_{\ell m}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} U_{\ell m}^i(\vec{r}), \quad (\text{C.22})$$

$$\mathcal{J}_{\ell m}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} U_{\ell m}^e(\vec{r}). \quad (\text{C.23})$$

$\mathcal{R}_{\ell m}$ tiene expresiones compactas para describir como se transforma bajo transformaciones de rotación, traslación o cambio de escala. Para el caso de una traslación

$$\mathcal{R}_{\ell m}(\vec{a} + \vec{b}; \vec{r}_A) = \sum_{j_1 j_2} \sum_{m_1 m_2} \left(\frac{r_A}{2}\right)^{\ell - j_1 - j_2} t_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell} \mathcal{R}_{j_1 m_1}(\vec{a}; \vec{r}_A) \mathcal{R}_{j_2 m_2}(\vec{b}; \vec{r}_A), \quad (\text{C.24})$$

$$\begin{aligned} t_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell} &= \tilde{\Delta}_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell} \frac{(2j_1 + 1)!!(2j_2 + 1)!!}{(2\ell - 1)!!} \sqrt{\frac{(\ell + m)!(\ell - m)!}{(j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!}} \\ &\times \sum_{i_1=j_1}^{\prime} \sum_{i_2=j_2}^{\prime} \frac{(-1)^{(\ell - i_1 - i_2)/2} (\ell + i_1 + i_2 - 1)!!}{(\ell - i_1 - i_2)!!(i_1 - j_1)!!(i_1 + j_1 + 1)!!(i_2 - j_2)!!(i_2 + j_2 + 1)!!} \quad (\text{C.25}) \\ \tilde{\Delta}_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell} &= \begin{cases} 1 & (j_1 + j_2 + \ell) \text{ par, } m_1 + m_2 = m \\ & \ell \geq j_1 + j_2 \geq |m| \quad j_1 \geq |m_1|, \quad j_2 \geq |m_2| \\ 0, & \text{en otro caso} \end{cases} \end{aligned}$$

El símbolo de suma primado en la Ec. (C.25) indica que $i_1 + i_2 \leq \ell$, y i_1 y i_2 varían en pasos de 2.

Si se aplica una rotación definida por los ángulos de Euler $\Omega = (\alpha, \beta, \gamma)$, entonces

$$\mathcal{R}_{\ell m}(\vec{r}'; \vec{r}_A) = \sum_k \sum_{m'} \left(\frac{r_A}{2}\right)^{\ell-k} \mathcal{D}_{m'm}^{k\ell}(\Omega) \mathcal{R}_{km'}(\vec{r}; \vec{r}_A) \quad (\text{C.26})$$

$$\mathcal{D}_{m'm}^{k\ell}(\Omega) = e^{-i(\alpha m' + \gamma m)} d_{m'm}^{k\ell}(\beta)$$

$$d_{m'm}^{k\ell}(\beta) = \Delta_m^{\ell k} \Delta_{m'}^{kk} \frac{(2k+1)!!}{(2\ell-1)!!} \sqrt{\frac{(\ell+m)!(\ell-m)!}{(k+m')!(k-m')!}} \sum_{i=I_1}^{\ell'} \frac{(-1)^{(\ell-i)/2} (\ell+i-1)!!}{(\ell-i)!! (i-k)!! (i+k+1)!!} \\ \times \sum_{i'=S_1}^{S_2} (-1)^{i'} \begin{pmatrix} i+m' \\ i' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i-m' \\ i'+m-m' \end{pmatrix} (\cos \beta/2)^{2i+m'-m-2i'} (\sin \beta/2)^{2i'+m'-m} \quad (\text{C.27})$$

$$\Delta_m^{\ell k} = \begin{cases} 1 & (\ell-k) \text{ par, } \ell \geq k \geq |m| \\ 0, & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (\text{C.28})$$

Aquí $I_1 = \max(k, |m|)$ para $(\ell-m)$ par e $I_1 = \max(k, |m|+1)$ en otro caso. La suma sobre el índice i' va de $S_1 = \max(0, m' - m)$ hasta $S_2 = \max(i+m', i-m)$. Los coeficientes $\mathcal{D}_{m'm}^{k\ell}(\Omega)$ son los equivalentes esferoidales de las matrices de Wigner. La suma primada de la Ec. (C.27) indica de nuevo un aumento en pasos de 2.

Para una transformación de cambio de escala en la que los vectores \vec{r}_A y \vec{r}_B permanecen paralelos se tiene

$$\mathcal{R}_{\ell m}(\vec{r}; \vec{r}_A) = \sum_k \left(\frac{r_A}{2}\right)^{\ell-k} \mathcal{S}_m^{\ell k}(r_B/r_A) \mathcal{R}_{km}(\vec{r}; \vec{r}_B),$$

en donde

$$\mathcal{S}_m^{\ell k}(x) = \Delta_m^{\ell k} \left(\delta_{\ell k} + (1 - \delta_{\ell k}) \frac{(-1)^{(\ell-k)/2}}{\ell-k} \sqrt{\frac{(\ell+m)!(\ell-m)!}{(k+m)!(k-m)!}} \right. \\ \left. \times \frac{(2k+1)!!}{(2\ell-1)!!} \sum_{j=0}^{(\ell-k)/2} (-1)^j \begin{pmatrix} \frac{\ell-k}{2} \\ j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\ell+k-1}{2} + j \\ \frac{\ell-k}{2} - 1 \end{pmatrix} x^{2j} \right) \quad (\text{C.29})$$

Los coeficientes $\Delta_m^{\ell k}$ y $\tilde{\Delta}_{m_1 m_2 m}^{j_1 j_2 \ell}$ extienden las restricciones *triangulares* de las coordenadas esféricas al caso esferoidal prolato.

Bibliografía

- [1] T. Gallagher. *Rydberg Atoms*. Cambridge University Press, 1994.
- [2] A. Facon, E. Dietsche, D. Grosso, S. Haroche, J. M. Raimond, M. Brune, y S. Gleyzes. A sensitive electrometer based on a Rydberg atom in a Schrödinger-cat state. *Nature*, 535:265, 2016.
- [3] T. W. Hänsch, M. H. Nayfeh, S. A. Lee, S. M. Curry, y I. S. Shahin. Precision measurement of the Rydberg constant by laser saturation spectroscopy of the Balmer α line in hydrogen and deuterium. *Phys. Rev. Lett.*, 32:1336–1340, 1974.
- [4] G. Wunner, U. Woelk, I. Zech, G. Zeller, T. Ertl, F. Geyer, W. Schweitzer, y H. Ruder. Rydberg atoms in uniform magnetic fields: Uncovering the transition from regularity to irregularity in a quantum system. *Phys. Rev. Lett.*, 57:3261–3264, 1986.
- [5] H. Weimer, M. Müller, y M. Lesanovsky. A Rydberg quantum simulator. *Nature Physics*, 6:382, 2010.
- [6] C. H. Greene, A. S. Dickinson, y H. R. Sadeghpour. Creation of polar and nonpolar ultra-long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2458–2461, 2000.
- [7] V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper, J. P. Shaffer, R. Löw, y T. Pfau. Observation of ultralong-range Rydberg molecules. *Nature*, 458(7241):1005–1008, 2009.
- [8] E. L. Hamilton, C. H. Greene, y H. R. Sadeghpour. Shape-resonance-induced long-range molecular Rydberg states. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 35(10):L199–L206, 2002.
- [9] M. T. Eiles, J. Pérez-Ríos, F. Robicheaux, y C. H. Greene. Ultracold molecular Rydberg physics in a high density environment. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 49(11):114005, 2016.

-
- [10] M. T. Eiles. Trilobites, butterflies, and other exotic specimens of long-range Rydberg molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 52(11):113001, 2019.
- [11] D. Booth, S. T. Rittenhouse, J. Yang, H. R. Sadeghpour, y J. P. Shaffer. Production of trilobite Rydberg molecule dimers with kilo-debye permanent electric dipole moments. *Science*, 348(6230):99–102, 2015.
- [12] T. Niederprüm, O. Thomas, T. Eichert, C. Lippe, J. Pérez-Ríos, C. H. Greene, y H. Ott. Observation of pendular butterfly Rydberg molecules. *Nature Communications*, 7(12820), 2016.
- [13] K. Overstreet, A. Schwettmann, J. Tallant, D. Booth, y J. P. Shaffer. Observation of electric-field-induced Cs Rydberg atom macrodimers. *Nature Physics*, 5:052511, 2009.
- [14] M. Mayle, S. T. Rittenhouse, P. Schmelcher, y H. R. Sadeghpour. Electric field control in ultralong-range triatomic polar Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 85:052511, 2012.
- [15] C. Zhang y M. R. Tarbutt. Quantum computation in a hybrid array of molecules and Rydberg atoms. *PRX Quantum*, 3:030340, 2022.
- [16] M. J. Seaton. Quantum defect theory. *Reports on Progress in Physics*, 46(2):167, 1983.
- [17] M. Marinescu, H. R. Sadeghpour, y A. Dalgarno. Dispersion coefficients for alkali-metal dimers. *Phys. Rev. A*, 49:982–988, 1994.
- [18] M. Aymar, C. H. Greene, y L. Eliane. Multichannel Rydberg spectroscopy of complex atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 68:1015–1123, 1996.
- [19] C. H. Greene y M. Aymar. Spin-orbit effects in the heavy alkaline-earth atoms. *Phys. Rev. A*, 44:1773–1790, 1991.
- [20] G. W. F. Drake y R. A. Swainson. Quantum defects and the $1/n$ dependence of Rydberg energies: Second-order polarization effects. *Phys. Rev. A*, 44:5448–5459, 1991.
- [21] M. Peper, F. Helmrich, J. Butscher, J. A. Agner, H. Schmutz, F. Merkt, y J. Deiglmayr. Precision measurement of the ionization energy and quantum defects of ^{39}K i. *Phys. Rev. A*, 100:012501, 2019.
- [22] R. Löw, H. Weimer, J. Nipper, J. B. Balewski, B. Butscher, H. P. Büchler, y T. Pfau. An experimental and theoretical guide to strongly interacting Rydberg gases. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(11):113001, 2012.
-

-
- [23] J. M. Nipper. *Interacting Rydberg atoms : coherent control at Förster resonances and polar homonuclear molecules*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2012.
- [24] E. Fermi. Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, 11:157, 1934.
- [25] E. Amaldi y E. Segrè. Effect of pressure on high terms of alkaline spectra. *Nature*, 133(3352):141–141, 1934.
- [26] A. Omont. On the theory of collisions of atoms in Rydberg states with neutral particles. *J. Phys. France*, 38(11):1343–1359, 1977.
- [27] R. Stock, A. Silberfarb, E. L. Bolda, y I. H. Deutsch. Generalized pseudopotentials for higher partial wave scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 94:023202, 2005.
- [28] K. Huang y C. N. Yang. Quantum-mechanical many-body problem with hard-sphere interaction. *Phys. Rev.*, 105:767–775, 1957.
- [29] W Li, I. Mourachko, M. W. Noel, y T. F. Gallagher. Millimeter-wave spectroscopy of cold Rb Rydberg atoms in a magneto-optical trap: Quantum defects of the ns, np, and nd series. *Phys. Rev. A*, 67.
- [30] J. Han, Y. Jamil, D. V. L. Norum, P. J. Tanner, y T. F. Gallagher. Rb *nf* quantum defects from millimeter-wave spectroscopy of cold ^{85}Rb Rydberg atoms. *Phys. Rev. A*, 74:054502, 2006.
- [31] K.-H. Weber y Craig J. Sansonetti. Accurate energies of ns, np, nd, nf, and ng levels of neutral cesium. *Phys. Rev. A*, 35:4650–4660, 1987.
- [32] C. J. Lorenzen y K Niemax. Quantum defects of the $n2p_{1/2,3/2}$ levels in ^{39}K i and ^{85}Rb i. *Physica Scripta*, 27(4):300, 1983.
- [33] F. Engel, T. Dieterle, F. Hummel, C. Fey, P. Schmelcher, R. Löw, T. Pfau, y F. Meinert. Precision spectroscopy of negative-ion resonances in ultralong-Range Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 123:073003, 2019.
- [34] A. A. Khuskivadze, M. I. Chibisov, y I. I. Fabrikant. Adiabatic energy levels and electric dipole moments of Rydberg states of Rb_2 and Cs_2 dimers. *Phys. Rev. A*, 66:042709, 2002.
- [35] M. T. Eiles y C. H. Greene. Hamiltonian for the inclusion of spin effects in long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 95:042515, 2017.
-

-
- [36] M. T. Eiles. Formation of long-range Rydberg molecules in two-component ultracold gases. *Phys. Rev. A*, 98:042706, 2018.
- [37] M. Peper y J. Deiglmayr. Heteronuclear long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 126:013001, 2021.
- [38] G. J. Schulz. Resonances in electron impact on atoms. *Rev. Mod. Phys.*, 45:378–422, 1973.
- [39] M. T. Eiles. *Highly excited states of small molecules and negative atomic ions*. PhD thesis, Purdue University, 2018.
- [40] C. Fey, M. Kurz, P. Schmelcher, S. Rittenhouse, y H. Sadeghpour. A comparative analysis of binding in ultralong-range Rydberg molecules. *New Journal of Physics*, 17, 2015.
- [41] F. B. Dunning T. C. Killian H. R. Sadeghpour S. Yoshida B. J. DeSalvo, J. A. Aman y J. Burgdorfer. Ultra-long-range Rydberg molecules in a divalent atomic system. *Phys. Rev. A*, 92:031403, 2015.
- [42] D. A. Anderson, S. A. Miller, y G. Raithel. Photoassociation of long-range nd Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 112:163201, 2014.
- [43] T. Niederprüm, O. Thomas, T. Eichert, y H. Ott. Rydberg molecule-induced remote spin flips. *Phys. Rev. Lett.*, 117:123002, 2016.
- [44] M. Peper y J. Deiglmayr. Photodissociation of long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 102:062819, 2020.
- [45] S. K. Kanungo T. C. Killian F. B. Dunning S. Yoshida Y. Lu, J. D. Whalen y J. Burgdorfer. Resolving rotationally excited states of ultralong-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 106:022809, 2022.
- [46] W. Li, T. Pohl, J. M. Rost, S. T. Rittenhouse, H. R. Sadeghpour, J. Nipper, B. Butscher, J. B. Balewski, V. Bendkowsky, R. Löw, y T. Pfau. A homonuclear molecule with a permanent electric dipole moment. *Science*, 334(6059):1110–1114, 2011.
- [47] V. M. Borodin y A. K. Kazansky. The adiabatic mechanism of the collisional broadening of Rydberg states via a loosely bound resonant state of ambient gas atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 25:971, 1992.
-

-
- [48] J. Tallant, S. T. Rittenhouse, D. Booth, H. R. Sadeghpour, y J. P. Shaffer. Observation of blueshifted ultralong-range cs_2 Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 109:173202, 2012.
- [49] U. Fano y G. Racah. *Irreducible Tensorial Sets*. Academic Press Inc., Publishers, 1959.
- [50] D. Dill y J. L. Dehmer. Electron-molecule scattering and molecular photoionization using the multiple-scattering method. *The Journal of Chemical Physics*, 61(2):692–699, 1974.
- [51] D. A. Anderson, S. A. Miller, y G. Raithel. Angular-momentum couplings in long-range Rb_2 Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 90:062518, 2014.
- [52] S. Markson, S. T. Rittenhouse, R. Schmidt, J. P. Shaffer, y H. R. Sadeghpour. Theory of ultralong-range Rydberg molecule formation incorporating spin-dependent relativistic effects: $\text{Cs}(6s)\text{--Cs}(np)$ as case study. *ChemPhysChem*, 17(22):3683–3691, 2016.
- [53] A. U. Hazi y H. S. Taylor. Stabilization method of calculating resonance energies: Model problem. *Phys. Rev. A*, 1:1109–1120, 1970.
- [54] W. E. Milne. The numerical determination of characteristic numbers. *Phys. Rev.*, 35:863–867, 1930.
- [55] E. Y. Sidky y I. Ben-Itzhak. Phase-amplitude method for calculating resonance energies and widths for one-dimensional potentials. *Phys. Rev. A*, 60:3586–3592, 1999.
- [56] U. Fano y A.R.P. Rau. *Atomic Collisions and Spectra*. Academic Press, Inc., 1986.
- [57] R. G. Newton. *Scattering Theory of Waves and Particles*. Springer, 1982.
- [58] V. Bendkowsky, B. Butscher, J. Nipper, J. B. Balewski, J. P. Shaffer, R. Löw, T. Pfau, W. Li, J. Stanojevic, T. Pohl, y J. M. Rost. Rydberg trimers and excited dimers bound by internal quantum reflection. *Phys. Rev. Lett.*, 105:163201, 2010.
- [59] J. von Neumann y E.P. Wigner. Über merkwürdige diskrete eigenwerte. *Phys. Z.*, 30:465–467, 1929.
- [60] L. D. Landau y E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics*. Pergamon Press, 1965.
- [61] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proc. R. Soc. Lond.*, page A137696–702, 1932.
-

-
- [62] M. Born y K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University, 1954.
- [63] F. Agostini y Curchod B. F. E. Different flavors of nonadiabatic molecular dynamics. *WIREs Computational Molecular Science*, 9(5):e1417, 2019.
- [64] C. W. Clark. The calculation of non-adiabatic transition probabilities. *Physics Letters A*, 70(4):295–296, 1979.
- [65] M. Schlagmüller, T. C. Liebisch, F. Engel, K. S. Kleinbach, F. Böttcher, U. Hermann, K. M. Westphal, A. Gaj, R. Löw, S. Hofferberth, T. Pfau, J. Pérez-Ríos, y C. H. Greene. Ultracold chemical reactions of a single Rydberg atom in a dense gas. *Phys. Rev. X*, 6:031020, 2016.
- [66] F. Hummel, M. T. Eiles, y P. Schmelcher. Synthetic dimension-induced conical intersections in Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 127:023003, 2021.
- [67] A. Duspayev y G. Raithel. Nonadiabatic decay of Rydberg-atom–ion molecules. *Phys. Rev. A*, 105:012810, 2022.
- [68] D. DeMille. Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88:067901, 2002.
- [69] S. Kais B. Friedrich Q. Wie, Y. Cao y D. R. Herschbach. Quantum computation using arrays of n polar molecules in pendular states. *ChemPhysChem*, 17:3714–3722, 2016.
- [70] I. Mourachko, D. Comparat, F. de Tomasi, A. Fioretti, P. Nosbaum, V. M. Akulin, y P. Pillet. Many-body effects in a frozen Rydberg gas. *Phys. Rev. Lett.*, 80:253–256, 1998.
- [71] M. Mudrich, N. Zahzam, T. Vogt, D. Comparat, y P. Pillet. Back and forth transfer and coherent coupling in a cold Rydberg dipole gas. *Phys. Rev. Lett.*, 95:233002, 2005.
- [72] J. A. Tuszynski. *Spherical tensor operators: tables of matrix elements and symmetries*. World Scientific, 1990.
- [73] B. R. Judd. *Angular Momentum Theory for Diatomic Molecules*. Academic Press, 1975.
- [74] H. Rivera-Rodríguez y R. Jáuregui. On the electrostatic interactions involving long-range Rydberg molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 54(17):175101, 2021.
-

-
- [75] M. Chibisov, A. M. Ermolaev, F. Brouillard, y M. H. Cherkani. New summation rules for Coulomb wave functions. *Phys. Rev. Lett.*, 84:451–454, 2000.
- [76] M.I Chibisov. Perturbation of the excited states of the hydrogen atom and hydrogen-like ions by a neutral atom. *J. Exp. Theor. Phys.*, 109:924–945, 2009.
- [77] J.-C. Gay, D. Delande, y A. Bommier. Atomic quantum states with maximum localization on classical elliptical orbits. *Phys. Rev. A*, 39:6587–6590, 1989.
- [78] B. E. Granger, E. L. Hamilton, y C. H. Greene. Quantum and semiclassical analysis of long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 64:042508, 2001.
- [79] G. Jansen. Transformation properties of spheroidal multipole moments and potentials. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 33(7):1375, 2000.
- [80] L. Robin. *Fonctions Spheriques de Legendre et fonctions spheroidales, Vol III*. Gauthier-Villard, 1959.
- [81] A. Stone. *The theory of intermolecular forces*. Oxford University Press, 2013.
- [82] M. T. Eiles, H. Lee, J. Pérez-Ríos, y C. H. Greene. Anisotropic blockade using pendular long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 95:052708, 2017.
- [83] M. Kurz y P. Schmelcher. Electrically dressed ultra-long-range polar Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 88:022501, 2013.
- [84] A. Gaj, A. T. Krupp, P. Ilzhöfer, R. Löw, S. Hofferberth, y T. Pfau. Hybridization of Rydberg electron orbitals by molecule formation. *Phys. Rev. Lett.*, 115:023001, 2015.
- [85] I. Lesanovsky, P. Schmelcher, y H. R. Sadeghpour. Ultra-long-range Rydberg molecules exposed to a magnetic field. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39(4):L69, 2006.
- [86] A. T. Krupp, A. Gaj, J. B. Balewski, P. Ilzhöfer, S. Hofferberth, R. Löw, T. Pfau, M. Kurz, y P. Schmelcher. Alignment of d -state Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 112:143008, 2014.
- [87] F. Hummel, C. Fey, y P. Schmelcher. Spin-interaction effects for ultralong-range Rydberg molecules in a magnetic field. *Phys. Rev. A*, 97:043422, 2018.
- [88] F. Hummel, C. Fey, y P. Schmelcher. Alignment of s -state Rydberg molecules in magnetic fields. *Phys. Rev. A*, 99:023401, 2019.
-

-
- [89] F. Hummel, K. Keiler, y P. Schmelcher. Electric-field-induced wave-packet dynamics and geometrical rearrangement of trilobite Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 103:022827, 2021.
- [90] D. DeMille. Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88:067901, 2002.
- [91] S. F. Yelin, K. Kirby, y R. Côté. Schemes for robust quantum computation with polar molecules. *Phys. Rev. A*, 74:050301, 2006.
- [92] M. Hughes, M. D. Frye, R. Sawant, G. Bhole, J. A. Jones, S. L. Cornish, M. R. Tarbutt, J. M. Hutson, D. Jaksch, y J. Mur-Petit. Robust entangling gate for polar molecules using magnetic and microwave fields. *Phys. Rev. A*, 101:062308, 2020.
- [93] R. Sawant, J. A. Blackmore, P. D. Gregory, J. Mur-Petit, D. Jaksch, J. Aldegunde, J. M. Hutson, M. R. Tarbutt, y S. L. Cornish. Ultracold polar molecules as qudits. *New Journal of Physics*, 22(1):013027, 2020.
- [94] H. Saßmannshausen, F. Merkt, y J. Deiglmayr. Experimental characterization of singlet scattering channels in long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 114:133201, 2015.
- [95] T. Niederprüm, O. Thomas, T. Manthey, T. M. Weber, y H. Ott. Giant cross section for molecular ion formation in ultracold Rydberg gases. *Phys. Rev. Lett.*, 115:013003, 2015.
- [96] M. Schlagmüller, T. C. Liebisch, F. Engel, K. S. Kleinbach, F. Böttcher, U. Hermann, K. M. Westphal, A. Gaj, R. Löw, S. Hofferberth, T. Pfau, J. Pérez-Ríos, y C. H. Greene. Ultracold chemical reactions of a single Rydberg atom in a dense gas. *Phys. Rev. X*, 6:031020, 2016.
- [97] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, y P. S. Julienne. Ultracold photoassociation spectroscopy: Long-range molecules and atomic scattering. *Rev. Mod. Phys.*, 78:483–535, 2006.
- [98] O. Thomas, C. Lippe, T. Eichert, y H. Ott. Photoassociation of rotating ultra-long range Rydberg molecules. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 51(15):155201, 2018.

-
- [99] R Ding, S K Kanungo, J D Whalen, T C Killian, F B Dunning, S Yoshida, y J Burgdörfer. Creation of vibrationally-excited ultralong-range Rydberg molecules in polarized and unpolarized cold gases of 87sr. *53(1):014002*, 2019.
- [100] H. Hönl y F. London. Über die intensitäten der bandenlinien. *Zeitschrift für Physik*, 33(1):803 – 809, 1925.
- [101] M. Peper, M. Trautmann, y J. Deiglmayr. Role of coulomb antiblockade in the photoassociation of long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 107:012812, 2023.
- [102] J. D. Whalen, S. K. Kanungo, R. Ding, M. Wagner, R. Schmidt, H. R. Sadeghpour, S. Yoshida, J. Burgdörfer, F. B. Dunning, y T. C. Killian. Probing nonlocal spatial correlations in quantum gases with ultra-long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. A*, 100:011402, 2019.
- [103] R. Schinke. *Photodissociation dynamics*. Cambridge University Press, 1995.
- [104] M. Deiß, S. Haze, J. Wolf, L. Wang, F. Meinert, C. Fey, F. Hummel, P. Schmelcher, y Denschlag J. H. Observation of spin-orbit-dependent electron scattering using long-range Rydberg molecules. *Phys. Rev. Res.*, 2:013047, 2020.
- [105] A. Duspayev, X. Han, M. A. Viray, L. Ma, J. Zhao, y G. Raithel. Long-range Rydberg-atom-ion molecules of rb and cs. *Phys. Rev. Res.*, 3:023114, 2021.
- [106] C.M. Roth, B.L. Neal, y A.M. Lenhoff. Van der waals interactions involving proteins. *Biophysical Journal*, 70(2):977–987, 1996.
- [107] H.C. Hamaker. The london—van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10):1058–1072, 1937.
- [108] I. Arnaoudov y G. Venkov. Relations between spheroidal and spherical harmonics. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Science*, 63:971, 2010.