

TESIS
CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

MÉTODO AB-INITIO PARA EL PROBLEMA DE
TRES CUERPOS

Juan M. Randazzo

Dr. Gustavo Gasaneo
DIRECTOR

Dr. Flavio D. Colavecchia
CO-DIRECTOR

Lic. Juan M. Randazzo
DOCTORANDO

Instituto Balseiro
Comisión Nacional de Energía Atómica
Universidad Nacional de Cuyo

13 de mayo de 2009

A mi familia

Índice general

Resumen	1
Abstract	3
Introducción	7
El problema de dos cuerpos	15
1. Consideraciones generales	15
2. Solución de sistemas con simetría esférica	19
2.1. Separación en coordenadas esféricas	20
2.2. Condiciones de borde y asintóticas para la función de onda radial	22
2.2.1. Soluciones generales	24
2.2.2. Soluciones regulares	26
2.3. El problema de autovalores de la energía	28
2.3.1. Ortogonalidad y clausura	29
2.3.2. Ejemplos	30
2.4. El problema de autovalores del potencial central	36
2.4.1. Ortogonalidad y clausura	37
2.4.2. Ejemplos	38
2.5. Expansión de estados ligados y de dispersión estacionarios	43
2.5.1. Estados ligados	43
2.5.2. Estados de dispersión estacionarios	44
2.6. Metodologías numéricas para potenciales arbitrarios	47
2.6.1. Condiciones de borde naturales en $r = 0$ y $r = r_c$	48
2.6.2. Condiciones de borde generales en $r = r_c$	49

3. Resultados	52
3.1. Evaluación numérica de las funciones Sturmianas radiales	52
3.1.1. Energías negativas	53
3.1.2. Energías positivas: discretización del espectro	57
3.1.3. Energías positivas y condiciones de flujo	58
3.2. Evaluación de estados ligados	60
3.3. Evaluación de estados de dispersión radiales	63
4. Síntesis del problema de dos cuerpos	65
El problema de tres cuerpos	70
5. Introducción	70
6. Átomos de dos electrones	73
6.1. El método de Configuración Interacción para estados ligados	77
6.1.1. Expansión del Hamiltoniano en ondas parciales	77
6.1.2. Bases de funciones Sturmianas	82
6.1.3. Representación matricial de la ecuación de Schrödinger en la base de FS	90
6.2. Aplicaciones	92
6.2.1. Optimización de la base y errores numéricos	93
6.2.2. Estados ligados de helio y ion hidrógeno	102
6.2.3. Modelos de confinamiento Atómico	110
7. El problema de fragmentación	121
7.1. Expansión de los estados de colisión	128
7.1.1. Condiciones asintóticas y amplitud de dispersión	130
7.1.2. Expansión de la función de scattering en una base de FS	135
7.1.3. Representación matricial de la ecuación de Schrödinger	138
7.2. Modelos de dispersión de partículas	139
7.2.1. Ecuaciones para el modelo de onda s	140
8. Síntesis del problema de tres cuerpos	153

Conclusiones y perspectivas	162
Apéndices	172
A. Algoritmos para la ecuación radial de dos cuerpos	172
I. Algoritmo rápido para autovalores de matrices tridiagonales no hermíticas	172
II. Obtención de autovectores mediante algoritmos de iteración inversa . . .	175
III. Esquemas de orden superior	176
B. Cálculo de los elementos de matriz de H y S	179
C. Cálculo de los elementos del vector φ_{μ_0}	183
D. Integral angular del elemento de matriz $[r_{12}^{-1}]_{\nu',\nu}$	186
E. Integral radial del elemento de matriz $[r_{12}^{-1}]_{\nu',\nu}$	188

Índice de figuras

2.1. Sistema de coordenadas esféricas.	22
3.1. Autofunciones de la magnitud del potencial de Hulthén para energías negativas.	53
3.2. Magnitud de los autovalores del potencial de Hulthén.	54
3.3. Autofunciones de la magnitud del potencial Coulombiano para energías negativas.	55
3.4. Magnitud de los autovalores del potencial Coulombiano como función del orden.	55
3.5. Precisión del cálculo de los distintos esquemas numéricos como función del número de puntos.	56
3.6. Autofunciones de la magnitud del potencial Coulombiano para energías positivas.	57
3.7. Autovalores y autofunciones de la magnitud del potencial de Hulthén para energías positivas y condición de onda saliente.	58
3.8. Autovalores y autofunciones de la magnitud de un pozo de potencial esférico, para energías positivas y condición de onda saliente.	60
3.9. Resaltado de la expansión de los estados ligados para el potencial Coulombiano.	61
3.10. Resultado de la expansión de los estados ligados para el potencial Coulombiano con autoestados con condiciones de flujo no nulo.	62
3.11. Componentes radiales del estado de dispersión de un electrón por un potencial esférico.	64
6.1. Coincidencia de los autovalores para el método <i>GS completo</i>	87
6.2. Cuadraturas de las Sturmianas Generalizadas de espectro continuo.	88

6.3. Energía del estado fundamental del átomo de helio en el modelo Temkin–Poet como función del parámetro α del potencial de Yukawa.	96
6.4. Comparación del decaimiento del potencial generador óptimo con el perfil del estado fundamental.	97
6.5. Funciones Sturmianas y FSC	98
6.6. Convergencia del cálculo con una base obtenida mediante el método de discretización tridiagonal.	100
6.7. Convergencia del cálculo con una base obtenida mediante el método de discretización pentadiagonal.	100
6.8. Comportamiento límite de la impresión numérica del cálculo correspondiente a $N_s = 5050$, para Δr pequeños.	101
6.9. Descomposición en ondas parciales del estado fundamental del átomo de helio.	107
6.10. Descomposición en ondas parciales del primer estado excitado del átomo de helio.	108
6.11. Descomposición en ondas parciales del segundo estado excitado del átomo de helio.	109
6.12. Energías del átomo de helio confinado vs. radio de confinamiento.	111
6.13. Energías del átomo de helio confinado vs. radio de confinamiento.	113
6.14. Autovalores de la energía del sistema $\text{He}@C_{60}$, como función de la profundidad de la cáscara del potencial modelo.	115
6.15. Energías y forma de los autoestados alrededor del cruce 1 para el sistema $\text{He}@C_{60}$, como función de la profundidad del potencial.	117
6.16. Energías y forma de los autoestados alrededor del cruce 5 para el sistema $\text{He}@C_{60}$, como función de la profundidad del potencial.	118
6.17. Superficies nodales del estado $1s^2\ ^1S$ para distintos valores del parámetro U_0	119
7.1. Rotación de las coordenadas en el método de Exterior Complex Scaling (modificación del dibujo original).	126
7.2. Partes real e imaginarias de la función de scattering sobre la curva $r_1 = r_2$	146
7.3. Convergencia de la sección eficaz diferencial para la dispersión por una fuente de partículas, como función de ρ y r_c	148

7.4. Función de onda de scattering numérica Ψ^+ , para el problema de emisión de partículas.	149
7.5. Convergencia de la sección eficaz diferencial para la función Ψ^+	150
7.6. Sección eficaz diferencial para la función Ψ^- , evaluada con bases de distintos comportamientos asintóticos.	152

Índice de tablas

2.1. Unidades Atómicas	19
3.1. Autovalores discretos de la magnitud del potencial de Hulthén para energías negativas para $r_c = 10 u. a.$	54
3.2. Autovalores discretos de la magnitud del potencial Coulombiano para energías negativas y $r_c = 30 u. a.$	55
3.3. Energía de las expansiones para el átomo de hidrógeno.	61
3.4. Niveles de energía del átomo de hidrógeno obtenidas con el método de la función Sturmiana equivalente.	62
3.5. Energía de las expansiones para el átomo de hidrógeno.	63
3.6. Corrimientos de fase para la dispersión por el potencial Coulombiano superpuesto a un potencial Coulombiano cortado.	63
6.1. Estudio de la convergencia en ondas parciales para la energía del estado fundamental del átomo de helio.	104
6.2. Análisis de convergencia en ondas parciales de la energía del estado ligado del sistema H^-	105
6.3. Energía fundamental del modelo de átomo de helio confinado, para distintos radios de confinamiento (r_c).	112
7.1. Coeficientes de las expansiones asintóticas de las distintas funciones de scattering discutidas.	145

Resumen

En este trabajo se desarrolló una metodología de expansión de las funciones de onda asociadas al problema de tres cuerpos cuántico, en el cual dos de las partículas involucradas son livianas, y la tercera pesada. Este problema es adecuado para el tratamiento de sistemas atómicos, como por ejemplo los estados ligados del átomo de He o la ionización de átomos de un electrón por impacto de electrones ($e, 2e$). La técnica empleada para la solución de la ecuación de Schrödinger consistió en la aplicación del método de Configuración Interacción (CI), en el cual la función de onda total se escribe como una superposición de configuraciones electrónicas separables, expresadas en coordenadas esféricas. Las funciones angulares empleadas fueron los armónicos biesféricos, autofunciones de los operadores del cuadrado del momento angular total y de la proyección del mismo a lo largo de un eje fijo en el espacio. Como base radial se utilizó el conjunto de autofunciones de un problema Sturmiano de dos cuerpos. En la ecuación que satisfacen las funciones Sturmianas la energía se fijó externamente, mientras que como autovalor se consideró a un parámetro multiplicativo de un potencial de corto alcance. También se agregó a dicha ecuación un potencial de largo alcance, que permitió incorporar al comportamiento asintótico de la base la influencia Coulombiana deseada. Empleando distintas estrategias numéricas, pudo imponerse a la base condiciones asintóticas generales, que resultaron independientes del autovalor. También se incluyeron en la ecuación potenciales arbitrarios, que permitieron generalizar la interacción entre las partículas livianas y la pesada.

Presentamos el método de Configuración Interacción con funciones Sturmianas ($CIFS$), para el cálculo de energías y funciones de onda de los estados ligados del átomo de helio e ion del hidrógeno. Se mostró la versatilidad del método en su aplicación a sistemas de dos electrones ligados para dos modelos de confinamiento. Por último desarrollamos una metodología de expansión de la función de scattering para el problema de fragmentación en sistemas de tres cuerpos. Para ésto se utilizó una base

de funciones Sturmianas con condiciones de flujo no nulo. Se estudió la convergencia del método mediante su aplicación a tres modelos de fragmentación.

Abstract

In this work we present a new methodology to solve the Schrödinger equation for the three body problem, where one of the particles involved is heavy while the other two particles are light. The method is based on the Configuration Interaction approach (*CI*), where the wave functions are expanded by means of two-body states, in spherical coordinates. The angular functions employed are the Bispherical Harmonics, which are eigenfunctions of the total angular momentum. The radial basis are solutions of a Sturmian eigenvalue problem, obtained from a two body radial equation, where the energy is externally fixed and the eigenvalue is a multiplicative factor of a short-range *generating* potential. That equation also includes an *auxiliary* potential, which can have Coulomb behaviour, and allows us to incorporate the correct asymptotic condition of the Sturmian basis set. By means of different numerical schemes, general asymptotic boundary conditions can be selected, which are independent of the eigenvalues. The *auxiliary* potential can include the interaction between the light and heavy particles, in order to remove them from the three body Schrödinger equation.

Convergence of this Configuration Interaction method with Sturmians Functions (*CISF*) is tested with the expansion of the Helium and Hydrogen ion bound state eigenfunctions. Besides, we apply the method to two electron model systems with confinement, to show the versatility of the method. We also employed the *CISF* method to compute scattering wave functions for different break-up processes, using Sturmians functions with outgoing and incoming asymptotic fluxes conditions.

Introducción

El problema de tres cuerpos es de fundamental interés en física atómica, dado que consiste en el sistema cuántico de partículas interactuantes más básico, para el cual no se conoce una solución cerrada. El campo de aplicación del mismo abarca todos los procesos en los que se vean involucradas tres partículas, como por ejemplo, los sistemas ligados del átomo de helio, ion negativo de hidrógeno, y otros sistemas atómicos de dos electrones activos. Además, son de interés los problemas en los que al menos una de las partículas se encuentra en el continuo, como por ejemplo la ionización de átomos por impacto de partículas cargadas, o en la fotoionización simple y doble de átomos. Estos procesos pueden encontrarse en los fenómenos de fosforescencia y fluorescencia, en los plasmas estelares, en descargas sobre gases y en el pasaje de ondas de choques a través de los mismos. Dado que no existen soluciones analíticas a la ecuación de Schrödinger asociada al problema de tres cuerpos, debe recurrirse a métodos numéricos para el cálculo de las funciones de onda, las cuales constituyen el único medio de evaluación de los observables del problema.

Entre los métodos de resolución para tratar con estados ligados podemos mencionar al cálculo variacional, la evaluación numérica directa, la expansión en un espacio de configuraciones, o los métodos de funcional densidad. Estas técnicas no presentan mayores dificultades que las de un álgebra detallada, para tratar adecuadamente la correlación entre las partículas. Aunque la implementación de los métodos puede ser complicada, los estados se encuentran en una región acotada del espacio y la condición asintótica que deben satisfacer los mismos puede reproducirse fácilmente. La aproximación más adecuada para sistemas atómicos generales de N electrones corresponde al método de Configuración Interacción (*CI*). Este se basa en una expansión de la función de onda en términos de productos de configuraciones mono-electrónicas, que dependen solamente de las coordenadas del electrón a las que están asociadas.

Por otro lado, para la evaluación de los estados del continuo, de extensión espacial infinita, las técnicas numéricas se tornan mucho más complejas. Esto se debe principalmente a que los dominios espaciales que pueden considerarse computacionalmente son acotados, y las condiciones asintóticas deben aproximarse mediante condiciones de contorno. Dado que la mecánica ondulatoria es no local, la función de onda en las regiones de interacción será fuertemente dependiente de dichas condiciones de contorno.

Para el problema de ionización de hidrógeno por impacto electrónico existen diver-

sas metodologías mediante las cuales se han evaluado las secciones eficaces totales y diferenciales, como por ejemplo las numerosas implementaciones de métodos de *Clo**se Coupling* (*CC*) [1, 2], el método de *Exterior Complex Scaling* (*ECS*) [3, 4], o los modelos perturbativos de onda distorsionada (*CDW*) [5]. Aunque todas éstas teorías han sido empleadas para el cálculo de la cinemática completa de las tres partículas en el continuo, sólo el *ECS* ha demostrado ser *completo*, en el sentido en que converge adecuadamente a los resultados correctos, tanto para el cálculo de las secciones eficaces de ionización *totales* como *diferenciales*. Los métodos de *CC*, aunque convergentes, presentan oscilaciones no físicas en la sección eficaz diferencial de ionización, y aún hoy se encuentra en discusión si esto se debe al resultado del cálculo de la función de onda, o bien a la técnica empleada para evaluar las amplitudes. Otra metodología que es formalmente convergente la constituyen las diversas implementaciones de los métodos dependientes del tiempo [6, 7]. Los mismos se basan en la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, con funciones de onda de cuadrado integrable. Estos métodos no pueden representar una partícula incidente con momento definido, aunque pueden reproducir la resolución experimental.

Las técnicas experimentales han ido incluso más allá del problema de tres cuerpos, dado que se han medido procesos de ionización por impacto electrónico ($e, 2e$) en átomos de muchos electrones, moléculas, y hasta en superficies. Las áreas de interés involucran cada vez más electrones activos para el continuo y el blanco, como los procesos ($e, 3e$), excitación-ionización, excitación-autoionización [8], y doble ionización por impacto de iones [9], donde la correlación electrónica de los electrones del blanco es de crucial importancia. La variedad de mediciones experimentales presenta un desafío importante para la teoría. Por otro lado, las metodologías teóricas *ab-initio* no han seguido este progreso, lo cual constituye una importante falencia si se tiene en cuenta el continuo incremento en la capacidad computacional de los ordenadores actuales [10] (y esta tendencia parece perpetuarse en el tiempo para las tecnologías que se aproximan).

En esta tesis se propone una nueva metodología para evaluar estados de dos electrones en presencia de un potencial central, que permite incluir adecuadamente en las funciones de onda las condiciones asintóticas características del problema físico en consideración. La técnica presenta dos ventajas. Por un lado, para los estados ligados la convergencia será más veloz que con una base de configuraciones separables que no

incluya la información del comportamiento asintótico. Por otro, para los estados de dispersión se podrá garantizar la convergencia del método a los autoestados correctos. Si esto no se tuviese en cuenta, las expansiones podrían converger en autoestados del continuo estacionarios, que no contienen información sobre los procesos de colisión.

El método que se expone aquí para la evaluación de la función de dispersión se basa en su expansión en términos de configuraciones de dos cuerpos, similar al método de Configuración Interacción para estados ligados. La condición asintótica de la misma debe imponerse sobre las funciones de onda radiales que constituyen las configuraciones, en los contornos del dominio numérico. La misma consiste en un comportamiento de flujo de partículas saliente o entrante en esas coordenadas. De esta manera puede simularse el escape de las partículas a través de los límites del dominio. Luego, la función de dispersión puede escribirse como una superposición entre la función de onda representando a un canal inicial no perturbado de la colisión, y otra que contenga toda la información que concierne a los productos que se originan de ésta. El canal inicial se encuentra definido en forma externa, de acuerdo al problema a tratar, mientras que el término que contiene la información del scattering de partículas es el que debe expandirse para incluir la correlación, y es el cual debe contener la condición asintótica adecuada. Los coeficientes de la expansión se obtienen a partir de la resolución de un sistema lineal de ecuaciones que resulta de la aplicación del método de Galerkin.

La técnica también es apropiada para calcular estados ligados, donde la función de onda se compone solamente de la expansión en las configuraciones. En este caso las funciones de base deben decaer exponencialmente a grandes distancias, de modo que la función de onda total sea también acotada. Para lograr una convergencia óptima, dichas configuraciones deben incluir además la información acerca de la acción del potencial atómico sobre la dinámica de las partículas en las regiones asintóticas. Aplicando el método de Galerkin se llega a un problema de autovalores, del cual se obtienen las autoenergías del Hamiltoniano del problema. Dado que actualmente existen numerosas teorías que permiten evaluar los estados ligados de átomos de dos electrones, no será nuestro objetivo principal el obtener autofunciones y autovalores precisos para los mismos. Sin embargo, la evaluación de los estados ligados será empleada como prueba de la convergencia del método. Permitirá demostrar la completitud de la base y analizar su comportamiento cuando se imponen diferentes condiciones de borde y

potenciales de confinamiento.

La base de funciones que utilizaremos aquí corresponde a un conjunto de funciones Sturmianas (FS), provenientes de un problema de autovalores de un potencial central de corto alcance. Además, en la ecuación que satisface la base de FS también se encuentra presente un potencial de largo alcance, que incluye la información de la dinámica asintótica de las partículas en el campo del núcleo. El potencial que se emplea para generar la base es de menor extensión espacial que el auxiliar, de modo que el conjunto de funciones obtenidas de este problema satisface una única condición asintótica, independiente del autovalor. Para evaluar las funciones Sturmianas con parámetros, potenciales y condiciones asintóticas arbitrarios, deben emplearse métodos numéricos de alta precisión.

La tesis se divide en dos partes. En la primera parte estudiamos el problema de dos cuerpos, y obtenemos la base de configuraciones. Resolvemos el problema en términos de los autovalores de la energía y de la magnitud de los potenciales, con diferentes condiciones asintóticas. Mostramos las metodologías numéricas utilizadas para resolver las ecuaciones cuando hay potenciales y condiciones asintóticas arbitrarias.

En la segunda parte de la tesis estudiamos las expansiones de las soluciones de los sistemas atómicos, ya sea para el problema de obtención de autoestados ligados como la de estados de dispersión, en particular los correspondientes a la fragmentación de un sistema de dos partículas ligadas por el impacto de una tercera.

Para mostrar la precisión de las expansiones estudiamos la convergencia de la serie en ondas parciales correspondiente de los estados ligados de los sistemas de helio y H^- , y comparamos los resultados con otras teorías que utilizan otro tipo de bases. Luego estudiamos dos modelos de átomos confinados de interés actual: el átomo de helio confinado en una esfera de paredes infinita, o en una cáscara esférica de potencial atractivo. Estos modelos sirven para estudiar átomos bajo presión, o átomos confinados por moléculas de fullereno, respectivamente. El tratamiento del primer modelo se logra gracias a la libertad que tiene el método numérico de imponer una condición de borde homogénea, forzando a todos los elementos de base, y por lo tanto a la función de onda total, a anularse en el borde de la caja. El segundo modelo es de muy fácil implementación, puesto que es posible utilizar un potencial central arbitrario en el método que genera la base, que a su vez remueve dicho potencial de la ecuación de

Schrödinger del sistema total. Se estudia el comportamiento de los niveles de energía respecto al tamaño de la caja esférica y de la profundidad del pozo confinante del fullereno.

Por último aplicamos la teoría desarrollada en base a las FS para la expansión de la función de scattering de los estados de dispersión. Para demostrar la convergencia del método a las funciones de onda exactas comparamos los resultados con las soluciones analíticas de tres modelos de dispersión simples. El primero de ellos consiste en la representación de la dinámica de dos partículas emitidas por una fuente ubicada en el origen de coordenadas. El segundo corresponde a un modelo de fragmentación del estado ligado de dos partículas por el impacto de una tercera, que constituye una simplificación de un proceso de ionización atómica por impacto electrónico. En estos dos primeros ejemplos las funciones de base tienen condiciones de onda saliente. La función de scattering está conformada por una superposición de los canales finales de la colisión. El tercer modelo consiste en la colisión de partículas en el continuo. En este último caso la función de scattering corresponde al estado previo a la colisión, y se construye con una superposición de los canales iniciales, con condición de onda entrante. Como resultado de la colisión se obtiene un estado en el cual todas las partículas se encuentran en el continuo con momentos definidos. Estas funciones de onda son adecuadas para obtener amplitudes de dispersión de problemas de scattering de tres partículas.

El problema de dos cuerpos

Capítulo 1

Consideraciones generales

Existen dos razones fundamentales que han impulsado el desarrollo de métodos precisos de resolución numérica de la ecuación radial de dos cuerpos. Una de ellas es la obtención de funciones para potenciales para los que no existe solución analítica, o bien para los cuales éstas existen pero su expresión es de difícil evaluación. La otra, se relaciona con el hecho de que algunas de las técnicas numéricas resultan en una discretización del espectro de autovalores continuos. Además, los estados evaluados de esta manera consisten en general en una aproximación de cuadrado integrable para la función de onda exacta del continuo, encontrándose éstos confinados a una región espacial finita. Esto los hace adecuados para el tratamiento de problemas de tres o más partículas, los cuales, por medio de su representación en una base finita y de cuadrado integrable (L^2), pueden ser abordados en forma aproximada mediante el método de Galerkin y/o técnicas matriciales. A las aproximaciones a los estados del continuo por una solución de cuadrado integrable suele llamárselas *pseudoestados* [11, 12].

Uno de los métodos de discretización más empleados en teoría de colisiones atómicas consiste en una expansión de las soluciones en términos de una base L^2 , típicamente una familia de polinomios, multiplicados por un término exponencial que impide la divergencia. Empleando una base de tamaño finito N , el conjunto completo de autovalores del problema resulta discretizado en N valores. Los estados ligados del mismo tendrán una representación cada vez más adecuada a medida que el tamaño de base se incrementa, y los autovalores asociados serán cada vez más exactos. Por otro lado, los estados del continuo de extensión espacial infinita, tendrán una representación L^2 aproximada para la función de onda, mientras que los infinitos autovalores vendrán representados por un conjunto discreto, determinado por el método de discretización a partir de las

raíces de el polinomio característico del problema. Los autovalores obtenidos corresponden a las abscisas de la aproximación por cuadraturas, de cualquier representación espectral (de estados u operadores) en los autoestados del sistema [13, 14, 15, 16]. El método se aplicó extensamente a la ecuación radial del átomo de hidrógeno, por medio de una base de funciones L^2 del tipo *Laguerre* [14, 17, 18]. También se desarrolló una teoría de scattering basada en funciones L^2 [19], que pudo generalizarse para cualquier base que conduzca a una representación tridiagonal del Hamiltoniano [20]. En el límite de base completa, las expansiones coinciden con las soluciones exactas.

Otro método de discretización de las funciones de onda del continuo consiste en imponer sobre un punto del dominio radial (típicamente un punto que se considera alejado del origen de coordenadas) una condición de borde sobre la función y/o la derivada, de modo de seleccionar del conjunto de soluciones continuo sólo aquellas que la satisfacen. Este método se aplicó a sistemas de un electrón para calcular propiedades de átomos bajo confinamiento [21, 22, 23], y como método de discretización del espectro en implementaciones del *Convergent Close Coupling* [24]. La misma técnica puede ser empleada para un potencial arbitrario, por medio de métodos numéricos de resolución de la ecuación en un dominio radial finito. Para el problema Coulombiano, el esquema numérico de diferencias finitas conduce a una expresión analítica para el valor de la función radial en la grilla, para el caso $l = 0$ [25]. En otras situaciones el problema puede transformarse en un sistema de ecuaciones matricial, o iterativo. Los métodos de evaluación numéricos pueden implementarse con un alto grado de precisión, de modo de obtenerse funciones de onda radiales muy precisas.

Alternativamente al conjunto de funciones que derivan del problema de autovalores de la energía, se pueden utilizar autofunciones considerando como autovalor a algún otro parámetro lineal en la ecuación, mientras se mantiene la energía fija como parámetro en la ecuación. Un ejemplo lo constituye el conjunto de funciones que se obtiene considerando como autovalor a un factor que multiplica al potencial central. Dichas funciones fueron denominadas *Funciones Sturmianas (FS)* por M. Rotemberg [11], debido a su conexión con el problema de Sturm–Liouville. Las *FS* han sido ampliamente utilizadas en física atómica [26, 27], en particular aquellas que consideran como autovalor a la carga Z de un potencial Coulombiano. En rigor, las funciones Sturmianas están conectadas con un problema de Sturm–Liouville siempre que el potencial sea de corto

alcance, como por ejemplo el conjunto de autofunciones de la magnitud de un pozo esférico de potencial obtenidas por G. Rawitscher [28]¹. Cuando las mismas están asociadas a un potencial Coulombiano se denominan *Funciones Sturmianas Coulombianas (FSC)* [31].

Una de las principales ventajas de las *FS* es que para energías negativas el conjunto de autofunciones es discreto, infinito y completo, con lo que su implementación no tiene problemas formales de completitud. Por otro lado, para energías positivas, el espectro de las soluciones depende del tipo de condiciones asintóticas que satisfacen las funciones. Aquellas con condición de onda estacionaria son de espectro continuo, mientras que las de flujo puramente entrante o saliente son de espectro discreto [13, 28]. Estas últimas son las adecuadas para la simulación de partículas alejándose (o acercándose) del núcleo, convenientes para el tratamiento de los problemas de colisiones. Además, constituyen un conjunto de funciones de base con un único comportamiento asintótico, lo cual las hace indicadas para la expansión de todo tipo de estados ligados y de dispersión para el problema de dos cuerpos.

En las secciones siguientes expondremos el proceso de separación de variables de la ecuación. Veremos que las ecuaciones angulares son independientes de la forma del potencial, y encontraremos un conjunto completo de autofunciones del momento angular, que serán utilizadas a lo largo de la tesis. Luego haremos un extenso análisis de las posibles soluciones de la ecuación radial. Por un lado buscaremos autofunciones de la energía, y estudiaremos en particular los autoestados de átomos del tipo Hidrogenoide. Por otro lado, estudiaremos las autofunciones de la magnitud de un potencial arbitrario. En ambos casos podremos imponer tanto condiciones de onda estacionaria como condiciones sobre el operador de flujo radial de partículas. Estas últimas condiciones están conectadas con parámetros y/o autovalores complejos en la ecuación.

Estudiaremos las diferentes soluciones que admite la ecuación de Schrödinger, que dependen de las condiciones asintóticas o de contorno que se impongan sobre las mismas. Analizaremos los casos de dos potenciales que conducen a soluciones analíticas de la ecuación radial: el potencial de Hulthén y el potencial Coulombiano. Veremos con estos ejemplos que existe una diferencia fundamental en la condición asintótica que se

¹G. Rawitscher introdujo además la denominación “*estados Weimberg*”, haciendo referencia a los desarrollos de ese autor [29, 30]

relaciona con el largo alcance del potencial Coulombiano.

Una vez analizadas algunas de las posibles soluciones de la ecuación radial, veremos cómo se combinan dichas funciones con las soluciones de las ecuaciones angulares para construir un estado de dispersión, y mostraremos un ejemplo de aplicación para éstos y para estados ligados.

Por último estudiaremos una estrategia numérica para resolver la ecuación radial con potenciales arbitrarios y condiciones de borde generales. La misma está basada en un esquema de diferencias finitas y algoritmos de diagonalización QR para la obtención de los autovalores, seguida de un proceso de iteración inversa para la evaluación de las autofunciones. La precisión de las soluciones numéricas obtenidas puede incrementarse mediante estos algoritmos, con un esquema de diferencias finitas de orden superior. Compararemos los resultados numéricos con las soluciones analíticas correspondientes a los potenciales de Hulthén y Coulombiano. Mostraremos un ejemplo de aplicación de la expansión con funciones Sturmianas tanto de estados ligados como de estados de dispersión.

Capítulo 2

Solución de sistemas con simetría esférica

Llamemos \mathbf{r} al vector de posición relativa del par de partículas en el sistema del centro de masa. Como ya hemos mencionado en el capítulo anterior, el problema de dos cuerpos puede reducirse al de una partícula de masa reducida en presencia de un potencial central. La ecuación de Schrödinger de dos cuerpos más general que vamos a considerar para este sistema es de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + U(r) + \beta V(r) - E \right] \Psi(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.1)$$

En la ecuación anterior hemos empleado unidades atómicas (*u. a.*) que serán empleadas a lo largo de la tesis salvo indicación:

unidad de longitud	$a_B = 0,529 \times 10^{-10} \text{ m}$
unidad de velocidad	$v_B = 2,188 \times 10^6 \text{ m/s}$
unidad de tiempo	$2,42 \times 10^{-17} \text{ s}$
unidad de energía	$Ry = 13,605 \text{ eV}$.
constante de Plank	$\hbar = 1 \text{ u.a.}$

Tabla 2.1: Unidades Atómicas

El primer término de la ecuación (2.1) corresponde al operador de energía cinética, donde $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ es la masa reducida del sistema de partículas. El parámetro E corresponde a la energía del sistema. U es el potencial modelo de interacción entre las partículas, que puede ser puramente Coulombiano, de corto alcance o una combinación de ambos, que denominaremos *potencial auxiliar*. La expresión más general que consideraremos para el mismo puede escribirse como:

$$U(r) = U_{in}(r) + \frac{Z}{r}. \quad (2.2)$$

donde $U_{in}(r) = 0$ si $r > r_c$, siendo r_c el alcance del potencial U_{in} y Z la carga Coulombiana de U .

El potencial $V(r)$ se llamará *potencial generador*, y por el momento será un potencial de corto alcance (no tiene comportamiento Coulombiano a grandes distancias). El mismo debe ser tal que $V(r) \neq 0$ si $0 < r < r_c$, de modo que no haya divergencias en la inversa de su representación matricial, y $V(r) = 0$ si $r \geq r_c$, que se impone para regular adecuadamente el comportamiento asintótico de las soluciones de 2.1. Además, en la región cercana al origen los potenciales que consideraremos deben satisfacer:

$$\lim_{r \rightarrow 0} |r^p U(r)| < \infty \quad \text{y} \quad \lim_{r \rightarrow 0} |r^p V(r)| < \infty \quad p < 2, \quad (2.3)$$

y deben ser analíticos para todo $r > 0$. En las secciones siguientes veremos el rol que cumple el potencial $V(r)$ y su constante de proporcionalidad β . Veremos que la condición $U_{in}(r) = V(r) = 0$ para $r \geq r_c$, junto con las restricciones (2.3), no corresponden a una limitación importante en cuanto a los sistemas físicos a considerar, puesto que cualquier potencial modelo atómico tiene comportamiento puramente Coulombiano en la región asintótica, o bien decae rápidamente a cero ($Z = 0$). De todos modos, cuando presentemos ejemplos de potenciales que conduzcan a soluciones analíticas, la condición sobre βV se relajará para incluir un comportamiento Coulombiano y estudiar los efectos sobre las soluciones obtenidas.

2.1. Separación en coordenadas esféricas

El tipo de interacciones presentes en el problema permite la separación en coordenadas esféricas (ver figura 2.1):

$$x = r \sin \theta \cos \varphi, \quad y = r \sin \theta \sin \varphi, \quad z = r \cos \theta.$$

En este sistema el Laplaciano se escribe como:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (2.4)$$

donde el diferencial de volumen es $dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$. Reemplazando (2.4) en (2.1) puede verse que el Hamiltoniano es completamente separable, y que el comportamiento

en las variables angulares es independiente de la forma del potencial. La solución puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} F_l(r) Y_l^m(\theta, \varphi). \quad (2.5)$$

donde las funciones $Y_l^m(\theta, \varphi)$ son soluciones de la ecuación:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y_{l,m}(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \varphi) = 0, \quad (2.6)$$

mientras que las funciones $F_l(r)$ satisfacen:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r) + \beta V(r) - E \right] F_l(r) = 0. \quad (2.7)$$

En lo que sigue denotaremos la dependencia de Y_l^m en (θ, φ) como $Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$.

Para que las soluciones de la ecuación (2.1) tengan sentido físico, tanto $\Psi(\mathbf{r})$ como cada una de las componentes de su gradiente $\nabla \Psi(\mathbf{r})$ deben ser continuos en todo el espacio (y por lo tanto regulares) como función de \mathbf{r} , excepto quizás en el origen, donde los potenciales U y V pueden tener singularidades, y, por lo tanto, $\nabla \Psi(\mathbf{r})$ puede ser discontinuo. En el origen, la función de onda puede ser divergente (véase, por ejemplo [32], página 113), pero el elemento de probabilidad:

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 dv = |\Psi(\mathbf{r})|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

debe ser acotado para todo r .

Imponiendo continuidad en la función y en cada una de las componentes del gradiente se obtiene que las soluciones a la ecuación (2.6) son los armónicos esféricos, que pueden escribirse como:

$$Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos \theta) e^{im\varphi},$$

donde los $P_l^m(x)$ son los polinomios asociados de Legendre:

$$P_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \quad (2.8)$$

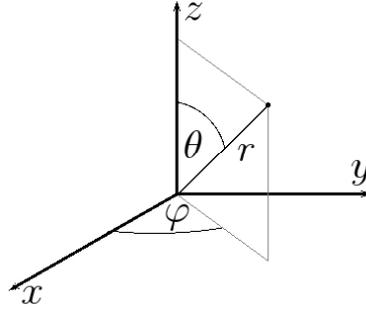


Figura 2.1: Sistema de coordenadas esféricas.

Los armónicos esféricos son acotados, analíticos, y forman un set ortonormal y completo. Estas satisfacen las siguientes propiedades de ortogonalidad:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'}^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) \sin\theta d\theta = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'},$$

y clausura:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}') = \delta(\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}').$$

Al realizar la separación de variables en coordenadas esféricas (2.5), estamos imponiendo que las soluciones sean autoestados de los operadores momento angular total y de su proyección a lo largo del eje z . Los estados con proyección del momento angular a lo largo del eje z no nula tienen un flujo de magnitud m en torno a dicho eje.

2.2. Condiciones de borde y asintóticas para la función de onda radial

Como vimos en las secciones anteriores, las soluciones a la ecuación (2.1) deben ser acotadas en todo el espacio, excepto quizás en el origen de coordenadas, donde los potenciales pueden tener una singularidad. Para que las funciones de onda radiales sean apropiadas para describir un sistema físico, basta que las soluciones de la ecuación radial (2.7) cumplan con las siguientes condiciones:

$$\lim_{r \rightarrow 0} F_l(r) = 0 \quad (2.9)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |F_l(r)| < \infty \quad (2.10)$$

La condición de borde (2.9) debe satisfacerse para evitar la divergencia de la función de onda en el origen, causada por el término r^{-1} en la ecuación (2.5). Nótese que a pesar de esta restricción, el producto $F_l(r) \times r^{-1}$ aún puede ser divergente en el origen si el primer orden de la expansión en serie de la función F_l es de la forma $F_l \simeq r^s$, con $0 < s < 1$. Estos casos están excluidos de nuestros análisis gracias a la condición sobre los potenciales (2.3). Para ver esto, supongamos que el potencial total central tenga un comportamiento en el origen de la forma $U_t(r) \simeq U_0 r^{-p}$, donde de acuerdo con (2.3), $p < 2$. En las proximidades del origen los términos predominantes en la ecuación (2.7) son:

$$-\frac{1}{2}s(s-1)r^{s-2} + \frac{l(l+1)}{2}r^{s-2} + U_0 r^{s-p} \simeq 0.$$

Dado que $s > 0$ y $p < 2$, la potencia predominante es $s - 2$. Existen dos raíces de s que anulan la constante de proporcionalidad de la mayor potencia, asociadas al comportamiento en el origen de dos soluciones independientes: $s = -l$ y $s = l + 1$. La segunda es la que se corresponde con (2.9), dado que $l \geq 0$, y esta asociada a la solución regular.

Si la constante U_0 es positiva, el potencial será repulsivo y la función tiende naturalmente a cero en el origen por acción repulsiva del potencial, aún para $p > 2$ (tomando el comportamiento $s > p$). En cambio, si es negativa pero de magnitud suficientemente pequeña, la condición sobre p asociada al potencial de la ecuación (2.3) podría extenderse al caso $p = 2$, obteniéndose como soluciones estados de cuadrado integrable, divergentes en el origen. Si U_0 es negativo y de magnitud lo suficientemente grande, se obtiene un fenómeno interesante llamado “caída al centro de fuerzas” (véase [32], página 132). No consideraremos esa clase de problemas, puesto que no existen potenciales atómicos de interés físico con divergencias tan pronunciadas. En general será suficiente con modelar una divergencia del tipo Coulombiana ($p = 1$).

Habiendo evitado la posible singularidad de la función de onda en el origen, disponemos de funciones acotadas en cualquier dominio finito. Sin embargo, aún pueden ser asintóticamente divergentes. Es por esto que debe imponerse la condición (2.10), que como veremos será fuertemente dependiente de los parámetros Z y E presentes en la ecuación radial (2.7).

2.2.1. Soluciones generales

Los operadores H , \mathbf{L}^2 y L_z forman un conjunto completo de observables que conmutan. Para un dado set de parámetros $\{l, m, E, Z, \beta\}$ la solución físicamente aceptable, si es que existe, debe ser única a menos de un factor multiplicativo complejo constante. Sin embargo, la ecuación radial (2.7) es lineal y de segundo grado, con lo cual tiene asociado un conjunto de dos soluciones linealmente independientes. Veámos cómo se conectan éstas con las soluciones asintóticas de la ecuación radial (2.7).

Como vimos en la sección anterior, el potencial $U_{in} + \beta V$ se anula en la región $r \geq r_c$, por lo tanto, la ecuación (2.7) puede escribirse como:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} + \frac{Z}{r} - E \right] F_l(r) = 0, \quad \text{para } r \geq r_c, \quad (2.11)$$

para donde Z es la carga del potencial Coulombiano incluido en U . La solución analítica de ésta ecuación se conoce en forma cerrada ([32], página 135), y la estudiaremos en los ejemplos de las secciones siguientes. Por ahora vamos a analizar sus formas asintóticas. Es fácil ver que dos soluciones linealmente independientes de (2.11) son:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_l^\pm(r) = e^{\pm i(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr)}, \quad (2.12)$$

donde $k = \sqrt{2E\mu}$.

El supraíndice \pm de las soluciones (2.12) está asociado al flujo cuántico de partículas en la región asintótica, que depende del valor del parámetro E y condiciona dicho comportamiento. Por ejemplo, teniendo en cuenta la definición de flujo, podemos ver que la componente radial correspondiente a los estados F_l^\pm es de la forma:

$$j_r^\Psi \propto \text{Im} \left\{ \frac{e^{\mp i\phi^*(r)}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{e^{\pm i(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr)}}{r} \right) \right\} = \pm \frac{e^{\mp 2\text{Im}\{(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr)\}}}{r^2} \text{Im} \left\{ i \left(k - \frac{Z\mu}{kr} \right) \right\}.$$

Si la energía es real y positiva, resulta:

$$j_r^\Psi \propto \pm \frac{1}{r^2} \left(k - \frac{Z\mu}{kr} \right).$$

A grandes distancias el término dominante es proporcional a r^{-2} , de modo tal que su integral sobre la superficie de una esfera centrada en el origen es proporcional a $\pm k$. Estos autoestados modelan un sistema que crea (+) o absorbe (-) partículas desde las regiones internas del potencial. Los llamaremos estados de flujo saliente o entrante

respectivamente. Es posible obtener diferentes pares de soluciones independientes a través de combinaciones lineales de los mismos. La solución general puede escribirse como:

$$\mathcal{F}_l^\pm(r) \propto C^+ e^{i(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr)} + C^- e^{-i(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr)}. \quad (2.13)$$

Mediante la elección $C^- = \mp C^{+*}$ en la ecuación (2.13) se obtiene

$$\mathcal{F}_l^-(r) \propto \sin(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr + \xi_l) \quad (2.14)$$

ó

$$\mathcal{F}_l^+(r) \propto \cos(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln 2kr + \xi_l) \quad (2.15)$$

respectivamente, donde ξ_l es la fase de C^+ . Estas funciones corresponden a otro par de soluciones linealmente independientes, con propiedades diferentes a las dadas por la ecuación (2.12): si la energía es real y positiva estos estados son puramente reales y de flujo nulo. A esta clase de funciones se las llama estados estacionarios.

Por otro lado, si consideramos la energía real y negativa en el límite (2.12), también se obtienen estados estacionarios. Uno de ellos es exponencialmente divergente, y por lo tanto también lo serán las combinaciones \mathcal{F}_l^\pm . La única solución de energía real y negativa que no es divergente a grandes distancias se obtiene mediante la elección $C^- = 0$ ($C^+ \neq 0$) en la ecuación (2.13):

$$\lim_{r \rightarrow \infty} F_l^+(r) \propto e^{-\kappa r - \frac{Z\mu}{\kappa} \ln(2\kappa r)}, \quad (2.16)$$

donde $\kappa = \sqrt{-2\mu E}$. Si $Z \in \mathbb{R}$, éste comportamiento asintótico es puramente real, con lo cual el flujo radial se anula y los autoestados de energía real negativa serán siempre estacionarios. Vemos que las funciones que para energías reales y positivas y cargas reales tienen flujo finito, se transforman en funciones de flujo nulo para energías negativas. Esto pone en evidencia el hecho de que la condición asintótica de un estado está determinada por los parámetros y autovalores de la ecuación. Si el valor de Z es complejo, los estados tendrán un flujo distinto de cero en las regiones intermedias, y a grandes distancias tendrán un decaimiento exponencial gobernado por la energía¹.

¹Aunque los estados ligados están asociados con potenciales atractivos, el valor de Z en la ecuación (2.16) puede ser mayor que cero. En este caso, el estado puede ser acotado debido a la estructura

2.2.2. Soluciones regulares

Para obtener la solución regular única correspondiente a un dado conjunto de parámetros $\{l, m, E, Z, \beta\}$, debemos combinar las soluciones generales de modo de imponer la condición de regularidad en el origen (2.9), junto con la condición asintótica (2.10). Un par de soluciones independientes está constituido por las funciones F_l^\pm de la ecuación (2.12). Para energías reales, positivas y potenciales reales, una función es la conjugada de la otra, y ambas son acotadas en la región asintótica. Matemáticamente, las funciones con condición de onda saliente o entrante no pueden ser regulares en el origen. La condición de regularidad puede imponerse por medio de una combinación lineal de la forma:

$$F_l(r) = \mathfrak{J}_l^-(E, Z, \beta)F_l^+(r) - \mathfrak{J}_l^+(E, Z, \beta)F_l^-(r), \quad (2.17)$$

donde \mathfrak{J} es la función de Jost ([33], página 341), que se define como:

$$\mathfrak{J}_l^\pm(E, Z, \beta) = \lim_{r \rightarrow 0} F_l^\pm(r).$$

Si β es real, la función (2.17) corresponde a una función con el comportamiento asintótico senoidal (ecuación (2.14)), mientras que si es complejo será una combinación lineal entre las funciones de comportamiento (2.14) y (2.15). La fase ξ_l corresponde al argumento de la función \mathfrak{J}_l^- , que puede escribirse como:

$$\xi_l = -\frac{l\pi}{2} + \eta_l + \delta_l,$$

donde $-l\pi/2$ es el corrimiento de fase constante generado por la barrera de repulsión centrífuga (segundo término de la ecuación radial (2.11)), y $\eta_l = \arg[\Gamma[l + 1 \pm i\frac{Z}{k}]]$ es el corrimiento de fase constante generado por el potencial Coulombiano. δ_l es el corrimiento de fase constante generado por la estructura de los potenciales de corto alcance. La función (2.17) se obtuvo en forma independiente del valor de los parámetros en la ecuación, y será válida siempre que la carga sea real y la energía, real y positiva. Decimos que estas soluciones son de *espectro continuo*.

En el caso en que la energía sea real y negativa, o compleja, o que la carga sea compleja, alguna de las soluciones $F_l^\pm(r)$ será asintóticamente divergente. En estos

interna del potencial. Incluso cualquiera de los parámetros de los potenciales puede adoptar valores complejos, siempre que la función satisfaga las condiciones (2.9) y (2.10).

casos, para que la solución sea acotada, los parámetros $\{E, Z, \beta\}$ deben estar sujetos a la condición:

$$\mathfrak{J}_l^\mp(E, Z, \beta) = 0, \quad (2.18)$$

de modo tal que el coeficiente del término divergente en la ecuación (2.17) se anule. En general, existe un conjunto discreto de soluciones a la ecuación (2.18), y se dice que las soluciones son de *espectro discreto*. Un ejemplo es el conjunto de energías reales negativas que se obtienen para los estados ligados atómicos, si es que el potencial central es lo suficientemente atractivo (en el sentido de las condiciones de suficiencia. Véase, por ejemplo [34, 35]). También es posible imponer a las soluciones el comportamiento de alguna de las funciones F_l^\pm aún cuando ambas sean acotadas en la región asintótica [28], buscando los valores de β , Z ó E compatibles con la ecuación (2.18) y la condición (2.10).

Alternativamente a la solución presentada en la ecuación (2.17), podemos escribir una combinación lineal arbitraria compuesta por las funciones (2.12):

$$F_l(r) = C^+ F_l^+(r) + C^- F_l^-(r), \quad (2.19)$$

donde los coeficientes C^\pm se imponen externamente. Esta solución será regular en el origen, siempre que el conjunto de parámetros $\{E, Z, \beta\}$ sean compatibles con la ecuación:

$$C^+ \mathfrak{J}_l^+(E, Z, \beta) + C^- \mathfrak{J}_l^-(E, Z, \beta) = 0, \quad (2.20)$$

que discretiza el espectro. Si se toma a la carga o energía como autovalor, se obtendrán en general autovalores complejos para las mismas. En ese caso, alguna de las funciones F_l^\pm será divergente, y por lo tanto la combinación de la forma (2.19) no tendrá un conjunto de autovalores asociados con soluciones físicamente aceptables. Por otro lado, si se considera a β como autovalor, tomando a V como potencial de corto alcance, y cuando la carga sea real y la energía real y positiva; las autofunciones serán regulares, sin importar el valor de β , puesto que el mismo no influye en la forma asintótica de las funciones (2.12). Los valores complejos de la magnitud β generan un potencial complejo en la ecuación radial. Puesto que gracias a ellos puede imponerse condiciones de regularidad sobre autofunciones de flujo no nulo, estos pueden interpretarse como

fuentes o sumideros de partículas.

Comúnmente se considera a la energía como parámetro a determinar, puesto que los autovalores y autofunciones asociados contienen información de relevancia física sobre los estados del sistema. Sin embargo, en esta sección hemos considerado la posibilidad de elegir los parámetros Z y β como autovalores, extendiendo incluso el dominio de búsqueda a todo el plano complejo. Este procedimiento permite obtener un set completo de autofunciones de energía fija, adecuado para representar estados de varias partículas, cuyas energías son aproximadamente conocidas, pero cuya forma funcional es desconocida por la complejidad del sistema.

2.3. El problema de autovalores de la energía

En esta sección estudiaremos el conjunto de funciones que se obtiene a partir de la ecuación de dos cuerpos radial, junto con las distintas condiciones asintóticas discutidas en las secciones anteriores, cuando se la resuelve como un problema de autovalores de la energía E . Denotaremos con $R_{\gamma,l}$ a las autofunciones asociadas al espectro de autovalores de la energía, donde γ es el índice asociado a la cuantización de la energía, que puede ser un índice discreto o continuo, mientras que l es el número cuántico angular.

De acuerdo a lo discutido en la sección anterior, cuando los parámetros de la ecuación son todos reales el espectro de autovalores es mixto. Por un lado tendremos un continuo de estados de energía positiva dados por la combinación (2.17), admisibles tanto por potenciales atractivos como repulsivos. Por otro lado, tendremos autoestados de energía negativa, que pueden estar presentes sólo para potenciales suficientemente atractivos [34]. El espectro de estos estados es discreto, y será finito para $Z \geq 0$ e infinito para $Z < 0$ ². Los autovalores de estos estados se encuentran a partir de las ecuaciones (2.18).

En el caso en que el parámetro β sea complejo y V sea de corto alcance, se obtendrá un conjunto continuo de autofunciones de la energía, pero su comportamiento

²Recuérdese que en el caso general que estamos considerando, la carga Z no tiene por qué ser negativa, puesto que el estado puede ser ligado gracias a la componente atractiva del potencial $U_{in} + \beta V$.

asintótico vendrá dado por una combinación lineal (2.13). Si, por otro lado, V es de largo alcance, un valor complejo de β provocará una divergencia potencial en la región asintótica en alguna de las funciones de la combinación (2.17), con lo cual las soluciones ya no serán físicamente aceptables.

Sin embargo puede buscarse, a través de las ecuaciones (2.18), el conjunto discreto de autovalores que correspondan a una solución regular en el origen y acotada en la región asintótica. La existencia de dichos autovalores dependerá en general de la fase de los parámetros complejos de la ecuación, y los autovalores de la energía correspondientes serán en general complejos, dando origen a funciones con un decaimiento exponencial a grandes distancias. El flujo de estos estados será finito en las regiones en las que la función de onda tenga una amplitud apreciable, e irá asintóticamente a cero, como producto del decaimiento exponencial de los mismos. Dichos estados corresponden a la continuación analítica de las soluciones de cuadrado integrable correspondientes a energías negativas.

2.3.1. Ortogonalidad y clausura

Las autofunciones de la energía conforman un conjunto ortogonal. Eligiendo la normalización apropiada puede obtenerse un set ortonormal:

$$\int_0^\infty R_{\gamma',l}^*(r)R_{\gamma,l}(r)dr = \tilde{\delta}(\gamma - \gamma')$$

donde $\tilde{\delta}$ corresponde a la delta de Dirac cuando ambos índices son continuos, a la delta de Kronecker cuando ambos son discretos y a cero cuando uno es continuo y el otro discreto.

La completitud del set ortonormal obtenido puede expresarse de la manera siguiente:

$$\sum_n R_{n,l}^*(r')R_{n,l}(r) + \int_0^\infty R_{\gamma,l}^*(r')R_{\gamma,l}(r)d\gamma = \delta(r - r') \quad (2.21)$$

de modo tal que el set completo de autofunciones de la energía de la ecuación (2.1) satisface:

$$\sum_\nu \Psi_\nu^*(\mathbf{r})\Psi_\nu(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

donde $\nu = \{l, m, \gamma\}$.

2.3.2. Ejemplos

A pesar de haber establecido las condiciones $U_{in} = V = 0$ si $r \geq r_c$, adecuadas al desarrollo de la teoría de *Configuración Interacción* que expondremos más adelante, en uno de los ejemplos que estudiaremos a continuación tomaremos a V como un potencial Coulombiano, de modo de contemplar dos casos analíticamente resolubles. Esto se hace por dos motivos. En primer lugar, veremos que se dispone de una expresión analítica simple y de fácil evaluación, ya sea para los autovalores como para las autofunciones, en términos de los demás parámetros de la ecuación. Los ejemplos donde los potenciales son cortados de modo tal de que su valor sea estrictamente cero en la región $r \geq r_c$ conducen a ecuaciones trascendentales para los autovalores, de difícil resolución analítica. Por otro lado, será útil estudiar las autofunciones asociadas al autovalor β cuando V sea un potencial de largo alcance, para comparar el comportamiento del espectro respecto del caso en que V es de corto alcance.

El problema de autovalores del potencial de Hulthén

Consideraremos a continuación el caso de un potencial de corto alcance cuya solución se conoce en forma cerrada; el potencial de Hulthén;

$$V(r) = \frac{e^{-r/a}}{1 - e^{-r/a}}, \quad (2.22)$$

donde a es un parámetro real relacionado con el rango de acción del potencial. Las soluciones analíticas y la cuantización de los autovalores pueden encontrarse en la literatura ([33], página 421). Es conveniente, sin embargo, disponer de las formas funcionales, en términos de todos los parámetros de la ecuación. Veremos más adelante cómo se conectan estas expresiones con las del problema en el que el parámetro β que acompaña al potencial de corto alcance es considerado como autovalor. Debemos agregar, además, que el potencial de Hulthén corresponde a uno de los pocos potenciales que conducen a ecuaciones de la forma (2.7) y (2.18) analíticamente resolubles. Esto, constituye una herramienta fundamental para poner a prueba las rutinas numéricas que utilizaremos para resolver la ecuación en el caso de un potencial general.

La ecuación radial para este problema puede obtenerse a partir de la expresión (2.7), eligiendo $U(r) = 0$. Su solución analítica se conoce sólo para el modelo de onda s , el cual consiste en tomar $l = 0$ en la ecuación radial. Realizando el cambio de variable $x = e^{-r/a}$, la ecuación puede escribirse como:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{x}{a^2} \frac{d}{dx} - \frac{1}{2\mu} \frac{x^2}{a^2} \frac{d^2}{dx^2} + \beta \frac{x}{1-x} - E \right] R_0(x) = 0. \quad (2.23)$$

El par de soluciones independientes de comportamiento asintótico dado por la ecuación (2.12) viene dado por:

$$R_{0\pm}(r) = e^{\pm ikr} {}_2F_1 \left[\mp ika - ia f, \mp ika + ia f, 1 \mp 2ika, e^{-\frac{r}{a}} \right], \quad (2.24)$$

donde $k = \sqrt{2\mu E}$, $f = \sqrt{k^2 + 2\mu\beta}$.

El símbolo ${}_2F_1 [a, b, c, z]$ representa a la función hipergeométrica de Gauss, definida por la serie:

$${}_2F_1 [a, b, c, z] = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k (b)_k}{(c)_k} \frac{z^k}{k!} \quad |z| < 1,$$

donde los $(a)_k$ son los símbolos de Pochhammer:

$$(a)_k = \frac{\Gamma(a+k)}{\Gamma(a)}.$$

Puede deducirse fácilmente que la función hipergeométrica satisface el límite:

$$\lim_{z \rightarrow 0} {}_2F_1 [a, b, c, z] = 1.$$

Por lo tanto, el comportamiento asintótico de las funciones $R_{k,0}^{\pm}$ está gobernado por la exponencial $\exp(\pm ikr)$, y el comportamiento asintótico de las funciones radiales coincide con la expresión (2.12) tomando $Z = 0$ y $l = 0$.

Como vimos en la sección 2.2.2, la solución para energías reales y positivas (ecuación (2.17)) puede escribirse como:

$$R_{k,0}(r) = \mathfrak{J}_0^{(H)-}(E, 0, \beta) R_{k,0}^+(r) - \mathfrak{J}_0^{(H)+}(E, 0, \beta) R_{k,0}^-(r), \quad (2.25)$$

donde la función de Jost para este problema se obtiene a partir del valor de las funciones (2.24) en el origen:

$$\mathfrak{J}_0^{(H)\pm}(E, 0, \beta) = \frac{\Gamma(1 \mp 2ika)}{\Gamma(1 \mp ia f - iak) \Gamma(1 \mp ia f + iak)}. \quad (2.26)$$

Si $\beta \in \mathbb{R}$, el comportamiento asintótico de la función (2.25) es:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} R_{k,0}(r) \propto \sin(kr + \delta_0),$$

donde $\delta_0 = \arg[\mathfrak{J}_0^{(H)-}(E, 0, \beta)]$, mientras que si β es complejo la función tendrá el comportamiento asintótico dado por la función (2.13). Independientemente del valor de β , el espectro de funciones es continuo, puesto que cualquier valor real y positivo de k tiene una solución regular en el origen y asintoticamente acotada.

Cuando la energía se aparta del eje real positivo, el momento k se vuelve complejo, y si $\text{Im}\{k\} > 0$ (< 0), sólo la función $R_{k,0}^+$ ($R_{k,0}^-$) es acotada a grandes distancias. Los valores de energía que regularizan en el origen a ambas funciones a través de los ceros de la función de Jost, tienen expresiones analíticas idénticas. Éstos se corresponden con los polos de las funciones Γ del denominador de (2.26). Los mismos pueden escribirse como:

$$E_n = -\frac{(n^2 + 2a^2\beta\mu)^2}{8n^2a^2\mu}, \quad n = 1, 2, \dots, n_{max}, \quad (2.27)$$

donde n_{max} es el número máximo de autovalores, que viene dado por:

$$n_{max} = \left\lceil \left\lfloor \sqrt{\text{Re}\{-2a^2\beta\mu\}} \right\rfloor \right\rceil,$$

donde los doble corchetes corresponden a la función *parte entera* de la magnitud encerrada. Vemos que para ambas funciones, el número de autovalores es distinto de cero siempre que $\text{Re}\{\beta\} < 0$. En cuanto a la parte imaginaria, debe ser positiva (negativa) para que la función $R_{k,0}^+$ ($R_{k,0}^-$) sea acotada a grandes distancias. Si $\text{Im}\{\beta\} = 0$, las energías son reales y negativas, y corresponden a los estados ligados del sistema.

El conjunto completo de autovalores de la energía viene dado por los valores continuos asociados a energías positivas, unido al conjunto de n_{max} autovalores discretos, dados por la ecuación (2.27). Si $n_{max} = 0$ el sistema no adopta estados ligados, (ni estados discretos de energía compleja), y el conjunto completo de autovalores viene dado sólo por los estados del continuo de energía positiva. Por otro lado, si $n_{max} \neq 0$, el conjunto completo viene dado por los valores continuos unido al conjunto de n_{max} autovalores discretos. En ese caso se dice que el espectro de autovalores es mixto.

Además de las funciones de la forma (2.25), existe otra familia de soluciones determinada por la ecuación (2.20). La misma nos permite encontrar los autovalores de

la energía correspondientes a las soluciones de la forma (2.19). En el caso general, las soluciones a la ecuación (2.20) tendrán autovalores complejos y discretos, los cuales provocarán la divergencia de alguna de las funciones F_l^\pm . Por lo tanto, no existen soluciones regulares de la forma (2.19).

El problema de autovalores del potencial Coulombiano

Ya hemos visto en las secciones anteriores la forma de ecuación radial correspondiente al potencial Coulombiano (2.11). La misma puede obtenerse mediante la elección $U(r) = Z/r$ y $\beta = 0$ en la ecuación (2.7), y sus soluciones de comportamiento asintótico (2.12), pueden escribirse como:

$$R_l^\pm(r) = e^{\pm ikr} (\mp i2kr)^{l+1} e^{\frac{\pi}{2} \frac{Z\mu}{k}} U \left[l + 1 \pm i \frac{Z\mu}{k}, 2l + 2, \mp i2kr \right], \quad (2.28)$$

De acuerdo a lo discutido en las secciones anteriores, si la carga es real, la energía real y positiva, las funciones con forma asintótica (2.12) deben ser irregulares en el origen. En el caso particular del potencial Coulombiano, no sólo las soluciones no satisfacen la condición (2.9) en el origen, sino que además son divergentes. Dicha divergencia proviene de la función hipergeométrica de Tricomi $U[a, b, z]$, que se define de la siguiente manera [36]:

$$\begin{aligned} U[a, b, z] &= \frac{\Gamma[1-b]}{\Gamma[a-b+1]} {}_1F_1[a, b, z] + \frac{\Gamma[b-1]}{\Gamma[a]} z^{1-b} {}_1F_1[a-b+1, 2-b, z] \quad ; \quad b \notin \mathbb{Z}, \\ U[a, b, z] &= \lim_{\beta \rightarrow b} U[a, \beta, z] \quad ; \quad b \in \mathbb{Z}. \end{aligned} \quad (2.29)$$

donde ${}_1F_1[a, b, z]$ es la función hipergeométrica confluyente:

$${}_1F_1[a, b, z] = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(a)_k z^k}{(b)_k k!}.$$

En nuestro caso el parámetro b es entero, con lo cual debemos considerar el límite de la definición de $U[a, b, z]$. Esto no es un problema mayor, dado que la cuantización de l proviene de imponer condiciones apropiadas a las funciones angulares. Una vez hecha la separación, podemos modificar este valor sin perturbar las propiedades de la ecuación y de sus soluciones radiales (un procedimiento similar puede verse, por ejemplo, en [33], página 380). Luego, podemos estudiar el comportamiento de $U[a, b, z]$ en la expresión (2.28) como si l no fuera un entero, para luego tomar el límite.

Dado que las funciones R_l^\pm no son regulares en el origen, la función de Jost para

este problema debe definirse de manera alternativa. Tomando el primer término de la serie de potencias de las funciones R_l^\pm en la región cercana al origen, obtenemos:

$$R_l^\pm(r) = e^{\frac{\pi}{2} \frac{Z\mu}{k}} e^{\pm ikr} \frac{\Gamma[2l+1]}{\Gamma[l+1 \pm i \frac{Z\mu}{k}]} (\mp 2ikr)^{-l} + O(r^{l+1}),$$

siendo éste el único término responsable de la divergencia en $r \rightarrow 0$. Nótese que a pesar de la divergencia, la función de onda puede regularizarse por medio del factor que la acompaña, que depende de todos los parámetros de la ecuación radial. El análogo más cercano a la función de Jost viene dado por el siguiente límite [33, 37]:

$$\mathfrak{J}_l^{(C)\pm}(E, Z, \beta) = \lim_{r \rightarrow 0} R_l^\pm(r) r^l (2l+1) = \frac{(\mp i2k)^{-l} e^{\frac{\pi}{2} \frac{Z\mu}{k}} \Gamma[2l+2]}{\Gamma[l+1 \pm i \frac{Z\mu}{k}]}. \quad (2.30)$$

La función de Jost Coulombiana es adecuada para construir una combinación lineal de la forma (2.17), regular en el origen. Para energías reales y positivas y cargas reales, dicha solución puede escribirse en forma compacta:

$$R_{k,l}(r) = \frac{|\Gamma[l+1 + i \frac{Z\mu}{k}]| e^{-\frac{\pi}{2} \frac{Z\mu}{k}}}{2\Gamma[2l+2]} (2kr)^{l+1} e^{ikr} {}_1F_1 \left[l+1 + i \frac{Z\mu}{k}, 2l+2, -2ikr \right], \quad (2.31)$$

y tiene el comportamiento senoidal de la forma $\sin(kr - (Z\mu/k) \ln 2kr + \xi_l)$ (ec. (2.14)), con $\xi_l = \arg[\mathfrak{J}_l^{(C)-}(E, Z, \beta)] = \eta_l - l\pi/2$. El conjunto de autofunciones es de espectro continuo.

En el caso en que la carga sea compleja, alguna de las funciones R_l^\pm (dependiendo el signo de $\text{Im}\{Z\}$) se vuelve potencialmente divergente, de modo tal que ya no son admisibles autofunciones de energía real y positiva y espectro continuo. En ese caso los autovalores pueden encontrarse regularizando dichas funciones en el origen, por medio de los ceros de la función de Jost. Los mismos consisten en los valores de energía que resultan de los polos del denominador de la expresión (2.30):

$$E_{n,l} = -\frac{Z^2\mu}{2(n_r + l + 1)^2}, \quad n_r \in \mathbb{N} \cup \{0\}.$$

siempre que $\text{Re}\{Z\} < 0$. n_r es el número de nodos radiales que tiene la función R_l . Al igual que en el caso de la magnitud β en el potencial de Hulthén, sólo la función $R_l^{(+)}$ ($R_l^{(-)}$) es regular si $\text{Im}\{Z\} > 0$ ($\text{Im}\{Z\} < 0$). Las autofunciones obtenidas son de cuadrado integrable, puesto que la energía compleja impone un decaimiento exponencial a grandes distancias. Además tienen flujo finito en las regiones donde la amplitud de la función es apreciable.

Cuando $\text{Im}\{Z\} = 0$ se obtienen energías reales y negativas, que corresponden a los estados ligados del sistema. Dado que no hay una cota máxima para el valor que pueda tomar n en la ecuación que da origen los autovalores, el conjunto de estados ligados para potenciales Coulombianos es infinito. Dichos autovalores convierten al primer argumento de la función de la hipergeométrica de las funciones radiales en un entero negativo $(-n)$, lo cual reduce a la función de Tricomi a un polinomio de grado n [36]:

$$U[-n, \alpha + 1, z] = (-1)^n n! L_n^\alpha(z), \quad (2.32)$$

donde las funciones $L_n^\alpha(z)$ son los polinomios asociados de Laguerre³ [39, 38]. Luego la solución normalizada para estados de energía negativa es:

$$R_{n,l}(r) = \left(\frac{(n+2l)!(2n+2l)!}{(n-1)!2\kappa_n} \right)^{-1/2} (2\kappa_n r)^{l+1} e^{-\kappa_n r} L_{n-1}^{2l+1}[2\kappa_n r] \quad (Z < 0) \quad (2.33)$$

donde $\kappa = ik = \sqrt{-2\mu E}$.

Al igual que en el caso del potencial de Hulthén, el espectro de autofunciones depende del valor de Z . En el caso en que la misma sea real y positiva, el conjunto completo de soluciones consiste en los autoestados estacionarios de la ecuación (2.31), de espectro continuo y forma asintótica senoidal. Si la carga es real y negativa el espectro es mixto, compuesto por funciones de la forma (2.31), junto con los estados ligados de la ecuación (2.33). Si la carga tiene componente imaginaria no nula y parte real negativa, el conjunto de soluciones es de espectro discreto y de cuadrado integrable, dado por la continuación analítica de las funciones (2.33). En el caso en que $\text{Im}\{Z\} \neq 0$ y $\text{Re}\{Z\} > 0$, el problema no tiene soluciones físicamente aceptables. Para el potencial Coulombiano tampoco existen autofunciones asociadas a la combinación lineal (2.19).

³Existe más de una notación para los polinomios de Laguerre, lo cual puede causar confusión al comparar las expresiones expuestas aquí con las que se encuentran en la literatura. En esta tesis utilizamos la definición de la referencia [38]

2.4. El problema de autovalores del potencial central

El caso más general que consideraremos para este problema es el correspondiente a la ecuación radial (2.7), donde el parámetro β que aparece multiplicando al potencial generador hace las veces de autovalor. La ecuación puede reescribirse como:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r^2} + U(r) - E \right] S_l(r) = -\beta V(r) S_l(r). \quad (2.34)$$

Las funciones derivadas del problema de autovalores de un potencial se denominan funciones Sturmianas. Estas se obtienen imponiendo condiciones de borde en dos puntos finitos: $r = 0$ y $r = r_c$. Fueron llamadas así por Rotemberg, debido a su conexión con el problema de Sturm–Liouville [11]. Para distinguir de las autofunciones de la energía, las asociadas al autovalor β serán denotadas con la letra S .

Comenzaremos el análisis considerando el caso en que los potenciales V y U satisfacen las propiedades discutidas al comienzo de la sección 2.1, cuando los parámetros y autovalores de la ecuación son todos reales. En este caso, dado que un estado de energía positiva será admitido por cualquier potencial, cualquier valor de β real será autovalor de la ecuación, y los autoestados tendrán la condición de onda estacionaria senoidal (2.14). Dichas funciones pueden expresarse como una combinación lineal de soluciones de la ecuación (2.34), irregulares en el origen, y con comportamiento asintótico dado por (2.12). Los comportamientos asintóticos de las funciones correspondientes a distintos autovalores difieren en el corrimiento de fase constante agregado por βV . Si, por otro lado, V tuviera una componente asintótica Coulombiana de carga Z_V , el comportamiento asintótico de dichas funciones sería:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} S_l^\pm(r) = e^{\pm i(kr - \frac{Z_\gamma \mu}{k} \ln 2kr)},$$

donde $Z_\gamma = Z + \beta Z_V$. En este caso, todas las funciones oscilan de acuerdo al mismo momento k , pero con un corrimiento de fase logarítmico diferente para cada autoestado.

Si la energía es real y negativa, el problema puede pensarse como el de obtener todas las magnitudes de un dado potencial V que sean capaces de soportar un estado ligado con esa energía E . Una magnitud lo adoptará como estado fundamental, otra como primer excitado, otra como segundo, y así siguiendo, sin importar el rango de

acción de V . El conjunto de autovalores de la magnitud del potencial para energías reales y negativas, es de espectro discreto e infinito. Su forma asintótica viene dada por:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} S_{n,l}(r) \propto N e^{-\kappa r - \frac{Z_V \mu}{\kappa} \ln(2\kappa r)}.$$

Vemos que, para una energía fija dada, el conjunto de autofunciones del potencial tienen el mismo comportamiento asintótico, a menos que $Z_V \neq 0$, en cuyo caso en cada autoestado interviene un factor logarítmico diferente.

También pueden obtenerse autofunciones regulares en el origen y con condiciones de flujo no nulo, correspondientes al comportamiento (2.12). En efecto, veremos que a diferencia del problema de autovalores de la energía, aquí puede obtenerse un conjunto completo de funciones con dicho comportamiento para energías reales, siempre que el potencial V no tenga componentes Coulombianas ($Z_V = 0$). En el caso en que $Z_V \neq 0$, el autovalor complejo generará un crecimiento potencial en los comportamientos de la forma (2.12), provocado por el factor logarítmico. En ese caso pueden obtenerse soluciones regulares sólo si se toma a la energía compleja, de modo tal que las soluciones presenten un decaimiento exponencial a grandes distancias.

Los autoestados de la magnitud de un potencial tienen ciertas ventajas respecto de las autofunciones de la energía, al momento de ser usadas como funciones de base. Por un lado, los espectros no son mixtos. Como veremos, para energías negativas el espectro es discreto y completo, lo cual hace posible representar una función radial atómica como una serie en términos de estos autoestados. Por otro lado, al tener todas las funciones el mismo comportamiento asintótico, este se puede ajustar con el correspondiente al estado a representar, haciendo coincidir la energía de la base con la de dicho autoestado. Esto incrementa notablemente la eficiencia de la representación respecto a otras bases. Además, si el potencial generador es de corto alcance, cada función del conjunto de soluciones tiene exactamente el mismo comportamiento en la región $r > r_c$, incluyendo entre las posibilidades el factor logarítmico de tipo Coulombiano.

2.4.1. Ortogonalidad y clausura

Las autofunciones de la ecuación radial (2.34) constituyen un conjunto ortonormal y completo. A diferencia del caso de autofunciones de la energía, en este caso el producto

escalar debe definirse teniendo en cuenta la función de peso, constituida por el potencial V :

$$\int_0^{r_c} S_{\gamma',l}(r)V(r)S_{\gamma,l}(r)dr = \tilde{\delta}(\gamma - \gamma') \quad (2.35)$$

donde $\tilde{\delta}$ corresponde a la delta de Dirac cuando la energía es positiva y se imponen condiciones de onda estacionarias, o la delta de Kronecker cuando la energía es negativa o compleja. En la ecuación (2.35) hemos tenido en cuenta que $V(r) = 0$ para $r_c < r$ (sección 2.1). Además el producto escalar se define sin tomar el conjugado de las funciones. Esto es indispensable cuando se desea que el producto escalar pueda continuarse analíticamente fuera del eje real de los parámetros de la solución [40].

La completitud del set ortonormal obtenido puede expresarse de la manera siguiente:

$$\sum_n S_{n,l}(r')V(r)S_{n,l}(r) = \delta(r - r'), \quad (2.36)$$

que es válida para energías negativas y complejas, y además para energías positivas con condiciones de flujo no nulo. Para estados estacionarios de energía positiva tenemos

$$\int_0^\infty S_{\gamma,l}(r')V(r)S_{\gamma,l}(r)dE_\gamma = \delta(r - r').$$

Teniendo en cuenta las igualdades anteriores, puede verse que el set completo de autofunciones del potencial V de la ecuación (2.1) satisface:

$$\sum_{\nu} \hat{\Psi}_{\nu}(\mathbf{r})V(r)\Psi_{\nu}(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

donde el símbolo $\hat{\Psi}$ denomina que sólo las funciones angulares deben tomarse conjugadas.

2.4.2. Ejemplos

Consideraremos aquí los casos en los que el potencial auxiliar es nulo y el potencial generador es el potencial de Hulthén (en el modelo de onda s) o el potencial Coulombiano. Las expresiones analíticas utilizadas para las funciones de onda son las mismas que en el problema de autovalores de la energía, pero cambiaremos el modo en que se consideran los parámetros y los números cuánticos en dichas soluciones.

El problema de autovalores del potencial de Hulthén

La ecuación radial para el problema de autovalores del potencial de Hulthén es idéntica a la ecuación (2.23). En este caso nos conviene reescribirla como:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{x}{a^2} \frac{d}{dx} - \frac{1}{2\mu} \frac{x^2}{a^2} \frac{d^2}{dx^2} - E \right] S_{\beta,0}(x) = -\beta \frac{x}{1-x} S_{\beta,0}(x).$$

donde $x = e^{-r/a}$. Las soluciones $S_{\beta,0}^{\pm}$ de comportamiento asintótico (2.12) vienen dadas por:

$$S_{\beta,0}^{\pm}(r) = e^{\pm ikr} {}_2F_1 \left[\mp ika - ia f, \mp ika + ia f, 1 \mp 2ika, e^{-\frac{r}{a}} \right], \quad (2.37)$$

donde $k = \sqrt{2\mu E}$ y $f = \sqrt{k^2 + 2\mu\beta}$. La solución regular en el origen, análoga a la expresión (2.25) puede escribirse como:

$$S_{\beta,0}(r) = \mathfrak{J}_0^{(H)-}(E, \beta) S_{\beta,0}^+(r) - \mathfrak{J}_0^{(H)+}(E, \beta) S_{\beta,0}^-(r). \quad (2.38)$$

Para energías reales y positivas la función regular (2.38) es acotada asintóticamente, independientemente del valor de β . Por lo tanto, el espectro de autovalores de β es continuo y puede tomar cualquier valor del plano complejo. Para el caso de autovalores β reales, las funciones tienen el comportamiento asintótico dado por la ecuación (2.14), tomando $Z = 0$, donde el corrimiento de fase constante depende del valor de β , y viene dado por $\delta_0 = \arg[\mathfrak{J}_0^{(H)-}(E, \beta)]$. Por otro lado, si β es complejo, la función se comportará en la región asintótica como una combinación lineal de funciones (2.14) y (2.15), igual que para el caso de autovalores de la energía.

Para ciertos valores del espectro continuo de β , las soluciones adquieren el comportamiento de las funciones $S_{\beta,0}^{\pm}$, donde la energía es real. Dichos autovalores son las soluciones de la ecuación $\mathfrak{J}_0^{(H)\pm}(E, \beta) = 0$, y se obtienen de modo análogo al de la relación (2.27):

$$\beta_n^{\pm} = -\frac{n(n \mp 2aik)}{2a^2\mu}, \quad n \in \mathbb{N}. \quad (2.39)$$

Estas funciones tienen flujo finito que tiende a k a grandes distancias, y la amplitud de la función no decae exponencialmente. Los autovalores β_n^{\pm} reducen el primer o segundo parámetro de la función hipergeométrica de las soluciones (2.37) a un entero negativo:

$$S_{n,0}^+(r) = e^{ikr} {}_2F_1 \left[-ika - ia f_n^+, -n, 1 - 2ika, e^{-\frac{r}{a}} \right], \quad (2.40)$$

y

$$S_{n,0}^-(r) = e^{-ikr} {}_2F_1 \left[-n, ika + ia f_n^-, 1 + 2ika, e^{-\frac{r}{a}} \right], \quad (2.41)$$

donde $f_n^- = \sqrt{k^2 + 2\mu\beta_n^\pm}$. Las funciones ${}_2F_1$ corresponden ahora a polinomios de grado n en x . Las expresiones precedentes constituyen las únicas soluciones de cuadrado integrable para energías complejas, siempre que $Re\{\pm ik\} < 0$. Para energías negativas la solución viene dada por la continuación analítica de las funciones (2.40), que podemos reescribir como

$$S_{n,0}(r) = e^{-\kappa r} {}_2F_1 \left[\kappa a - ia f_n^+, -n, 1 + 2\kappa a, e^{-\frac{r}{a}} \right],$$

donde $\kappa = \sqrt{-2\mu E}$, mientras que los autovalores vienen dados por:

$$\beta_n = -\frac{n(n + 2a\kappa)}{2a^2\mu}, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Esta vez, el número de autovalores no es acotado, puesto que n puede ser cualquier número natural. Las funciones son de cuadrado integrable, con flujo finito en las regiones en las cuales la amplitud de la función de onda es apreciable.

Además del conjunto discreto de funciones (2.40) y (2.41), podemos obtener soluciones de la forma (2.19), que asintóticamente son una combinación lineal de las anteriores, y por lo tanto válidas sólo para energías reales y positivas. El espectro de autovalores será también discreto, y vendrá dado por la ecuación (2.20), que en este caso podemos reescribir como:

$$\frac{\Gamma(1 + 2ika)\Gamma(1 - ia f - iak)\Gamma(1 - ia f + iak)}{\Gamma(1 + ia f - iak)\Gamma(1 + ia f + iak)\Gamma(1 - 2ika)} = -\frac{C^+}{C^-}.$$

No se dispone de una solución analítica para los autovalores.

Cuando todos los parámetros de la ecuación son reales, las funciones con condiciones de flujo no nulo se componen de dos soluciones independientes de condición de onda estacionaria. Como la solución regular es única, la función con condición de flujo no nulo es irregular. Por otro lado, cuando los autovalores de la ecuación (2.39) son complejos, este término acopla las partes reales e imaginarias de la solución. Dado que las funciones tienen flujo no nulo a grandes distancias y son regulares en el origen, podemos pensar al término complejo βV como un potencial que *emite* o *absorbe* partículas, de acuerdo al signo de su parte imaginaria.

Esta interpretación nos permite entender la divergencia y el decaimiento exponencial de las funciones (2.12) cuando la energía es compleja, puesto que la misma puede considerarse como una fuente activa que emite u absorbe partículas en todo el espacio. El caso en que la energía tenga un valor complejo tal que las funciones (2.37) tengan un decaimiento exponencial es de interés, puesto que las funciones obtenidas son de cuadrado integrable.

El problema de autovalores del potencial Coulombiano

Estudiaremos ahora las soluciones de la ecuación radial (2.34) cuando $U = 0$ y $V = r^{-1}$. Al igual que en el caso del potencial de Hulthén, las expresiones analíticas de las soluciones son conocidas, pero el espectro difiere en la manera en que consideremos el conjunto. Buscaremos todas las cargas β que sean compatibles con un estado de energía E . La carga del potencial Coulombiano de este ejemplo es $Z = \beta$, y por lo tanto las soluciones vienen dadas por la expresión (2.28):

$$S_l^\pm(r) = e^{\pm i\eta_l} e^{\frac{\pi}{2} \frac{\beta\mu}{k}} e^{\pm i(kr - \frac{l\pi}{2})} (\mp i2kr)^{l+1} U \left[l + 1 \pm i \frac{\beta\mu}{k}, 2l + 2, \mp 2ikr \right] \quad (2.42)$$

Cuando la energía es positiva los autoestados estacionarios son [41]:

$$S_{\beta,l}(r) = \frac{\Gamma[2l + 2] e^{-\frac{\pi}{2} \frac{\beta\mu}{k}}}{2\Gamma[l + 1 + i \frac{\beta\mu}{k}]} (2kr)^{l+1} e^{ikr} {}_1F_1 \left[l + 1 + i \frac{\beta\mu}{k}, 2l + 2, -2ikr \right],$$

que tiene exactamente la forma funcional de los estados (2.31), y son válidas sólo si la energía es real y positiva. El espectro de estas funciones es continuo, y todas las funciones tienen la misma energía, y por lo tanto, un comportamiento asintótico similar. Sin embargo, el valor de β interviene en la región asintótica a través de la fase logarítmica. Esto implica que, a diferencia del caso del potencial de Hulthén, en el que β podía tomar autovalores complejos, en este caso su parte imaginaria debe ser nula, puesto que, de otra manera la función se vuelve potencialmente divergente.

Los autovalores que regularizan las funciones (2.42) vienen dados por

$$\beta_{n,l}^\pm = \pm(n + l)ik, \quad (n \in \mathbb{N}).$$

A diferencia del caso de potenciales de corto alcance, el comportamiento asintótico de las funciones (2.42) depende en forma funcional del autovalor β_n^\pm , que en este caso es puramente imaginario. Por inspección de la fase del comportamiento asintótico (2.12)

puede verse que, cuando la energía es real y positiva, las funciones (2.42) son potencialmente divergentes. Por otro lado, eligiendo una energía compleja (con la fase adecuada), será posible obtener funciones regulares en el origen y con un decaimiento exponencial asintótico a partir de las formas funcionales S_l^\pm . En las regiones intermedias, donde la función tiene una amplitud apreciable, el flujo de la función será no nulo.

Si la energía es real y negativa el autovalor asociado a la función regular en la región asintótica puede escribirse como:

$$\beta_{n,l} = -(n+l)\sqrt{-2\mu E} < 0, \quad (n \in \mathbb{N}). \quad (2.43)$$

Vemos que los autovalores son negativos y discretos, dado que una energía negativa no es admisible con un potencial Coulombiano repulsivo. Los autovalores (2.43) convierten al primer parámetro de la función hipergeométrica de Tricomi (2.29) en el entero negativo $-n$, que la transforma en un polinomio de Laguerre (ecuación (2.32)). Las soluciones ortonormalizadas de acuerdo a (2.35) pueden escribirse como:

$$S_{n,l}(r) = \left(\frac{(n+2l)!}{(n-1)!} \right)^{-1/2} (2\kappa r)^{l+1} e^{-\kappa r} L_{n-1}^{2l+1} [2\kappa r] \quad (E < 0) \quad (2.44)$$

donde $\kappa = \sqrt{-2\mu E}$ es ahora un parámetro constante que no cambia con n . Estas soluciones son las comúnmente denominadas *Funciones Sturmianas Coulombianas*, u orbitales *tipo Laguerre*.

Por último, debemos considerar las soluciones de la forma (2.19). En este caso, la energía debe ser real, puesto que de otro modo alguna de las funciones S_l^\pm sería divergente. Los autovalores deben encontrarse a partir de una ecuación (2.20), y serán en general complejos. Dado que los mismos producen la divergencia de alguna de las funciones S_l^\pm , no es posible obtener la combinación (2.19) para el problema de autovalores del potencial Coulombiano.

La diferencia fundamental entre el conjunto de funciones S_l con las R_l , es que el primero constituye un conjunto completo de soluciones de espectro discreto, mientras que el último debe ser completado con autoestados del continuo. A pesar de que las formas funcionales S_l y R_l son similares, el valor de los parámetros en cada una es diferente. Para R_l el argumento del polinomio de Laguerre y de la exponencial varía de un autovalor a otro, mientras que en S_l se mantiene fijo, variando solo el orden del polinomio. Este simple hecho puede ser fundamental en cuanto a cuestiones de

completitud, como lo demuestran las relaciones de clausura (2.21) y (2.36).

Además, las autofunciones de la magnitud β tienen todas el mismo decaimiento exponencial, asociado a un estado ligado de energía E de cualquier potencial central que decaiga a grandes distancias. Ésta es una propiedad buscada ya que un set con dichas características nos permitirá imponer su comportamiento a cualquier función que expandamos con él. Sin embargo, puede verse para las funciones S_l que además del decaimiento exponencial aparece un factor logarítmico característico de los potenciales Coulombianos, en este caso de magnitud β_n .

2.5. Expansión de estados ligados y de dispersión estacionarios

En esta sección veremos los primeros ejemplos de aplicación práctica para el conjunto de funciones Sturmianas estudiado en la sección anterior. Por un lado mostraremos el procedimiento de obtención de estados ligados de un sistema atómico por diagonalización con dichas funciones. Por otro lado, presentaremos el procedimiento de construcción de estados de dispersión, correspondiente al de una partícula que incide con un momento definido sobre un potencial central.

Trataremos el caso analíticamente resoluble asociado al potencial Coulombiano, para luego mostrar el procedimiento de obtención de la función de scattering para un potencial arbitrario U . La teoría de estos problemas de dispersión puede encontrarse en la literatura (véase, por ejemplo [32], página 542 o [33], página 260) y en general está dedicada al caso de dispersión por potenciales de corto alcance o Coulombianos puros. Mostraremos aquí una metodología de resolución para potenciales generales.

2.5.1. Estados ligados

Se desean obtener los estados ligados de un potencial atractivo $U(r)$ (que supondremos por ahora esféricamente simétrico). La ecuación de Schrödinger del sistema es de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + U(r) - E \right] \Psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.45)$$

donde tanto la energía E como las funciones Ψ son incógnitas del problema.

Utilizaremos para la solución una expansión de la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n,l,m} a_{n,l,m} S_{n,l}(r) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) \quad (2.46)$$

donde $S_{n,l}(r) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$ satisface:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla^2 + U(r) + \beta_n V(r) - E_0 \right] S_{n,l}(r) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) = 0,$$

y donde la energía es fija y menor que cero, de modo tal que el espectro de autovalores β_n es discreto, y el conjunto de autofunciones asociadas a ellos, completo.

Reemplazando la expansión (2.46) en la ecuación (2.45), utilizando la ecuación que satisfacen las funciones $S_{n,l}(r) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}})$ y proyectando por la izquierda con dichas funciones, obtenemos:

$$[\mathbf{S}^{-1} \mathbf{V} + E_0 \mathbf{I}] \mathbf{a}_{l',m'} = E \mathbf{a}_{l',m'}, \quad (2.47)$$

donde $\mathbf{a}_{l',m'} = (a_{1,l,m}, a_{2,l,m}, \dots, a_{N,l,m})^T$. \mathbf{I} es la matriz identidad y \mathbf{S} es la matriz de solapamientos, cuyos elementos se definen como:

$$[\mathbf{S}]_{n',n} = \int_0^\infty S_{n',l'}(r) S_{n,l}(r) dr.$$

Eligiendo la normalización apropiada para las funciones Sturmianas se tiene que $\mathbf{V} = \mathbf{I}$, puesto que:

$$[\mathbf{V}]_{n',n} = \int_0^\infty S_{n',l'}(r) V(r) S_{n,l}(r) dr \propto \delta_{n',n}, \quad (2.48)$$

de acuerdo las propiedades de ortogonalidad de las funciones Sturmianas.

El conjunto de autovalores de la ecuación (2.47) puede resolverse mediante el empleo de la subrutina **ZGEEV** de LAPACK [42]. En el capítulo 3 discutiremos los resultados de la esta metodología.

2.5.2. Estados de dispersión estacionarios

Un estado de dispersión consiste en la superposición de dos términos: uno correspondiente al estado inicial no perturbado (estado preparado), y el otro correspondiente al término que representa el efecto de la colisión con el centro de fuerzas:

$$\psi^+(\mathbf{r}) = \phi_0^+(\mathbf{r}) + \psi_{sc}^+(\mathbf{r}).$$

El mismo es solución a la ecuación de Schrödinger de energía E para el potencial:

$$U(r) = U_{in}(r) + \frac{Z}{r},$$

donde U_{in} es de corto alcance, y donde ϕ_0^+ es la función de scattering asociada al potencial Coulombiano de carga Z o bien una onda plana en el caso en que $Z = 0$.

El comportamiento asintótico de esta función resulta (véase [33], capítulos 11, 12 y 14):

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi^+(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i \frac{Z\mu}{k} \ln(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}))} + f^+(\theta) \frac{e^{i(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln(2kr))}}{r}, \quad (2.49)$$

donde $f(\theta)$ se define en términos de ψ como sigue:

$$f^+(\theta) = -\frac{1}{4\pi} \langle \mathbf{k} | V | \psi^+ \rangle,$$

donde $|\mathbf{k}\rangle$ es la onda plana de momento \mathbf{k} .

Tanto el estado inicial no perturbado (primer término de la ecuación (2.49)) como la componente de onda esférica saliente (segundo término) son comunes a cualquier potencial, excepto por los factores que incluyen la magnitud Z del campo Coulombiano. La diferencia reside en la amplitud de dispersión f^+ , relacionada con la estructura del potencial. Además, esta cantidad está relacionada con la sección eficaz de dispersión elástica:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f_c^+(\theta)|^2.$$

La solución en ondas parciales para el caso general de una partícula moviéndose en un potencial U puede escribirse como:

$$\psi^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{4\pi}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l e^{i\eta_l} R_{l,k}(r) \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{k}}) \quad (2.50)$$

donde $R_{k,l}$ corresponde a una autofunción de la energía de la ecuación radial (2.7), tomando $\beta = 0$ y con comportamiento asintótico dado por (2.14). Por ejemplo, para el caso Coulombiano la función $R_{k,l}$ viene dada por la ecuación (2.31). Para el caso de potenciales generales la solución puede obtenerse para cada valor del momento angular l , por medio de una expansión en términos de las funciones Sturmianas discutidas en la sección anterior, para luego realizar la suma de la ecuación (2.50). La expansión de

la función radial puede escribirse como:

$$R_{l,k}(r) = R_{l,k}^c(r) + \sum_{n=1}^N a_{l,n} S_{l,n}^+(r) \quad (2.51)$$

donde $R_{l,k}^c$ es la solución estacionaria asociada al potencial Coulombiano puro (ec. (2.31)), de igual carga que la componente Coulombiana de U , y las funciones $S_{l,n}^+$ corresponden a soluciones de la ecuación (2.34), con comportamiento asintótico de onda saliente dado por la ecuación (2.12) tomando el signo positivo.

Los coeficientes de la expansión de la función de scattering se calculan de la ecuación lineal que se obtiene al proyectar por la base la acción del operador $[H - E]$ sobre el estado ψ^+ por cada uno de los elementos de la base. El sistema puede escribirse como:

$$\mathbf{a}_{l',m'} = \mathbf{V}^{-1} \boldsymbol{\psi}_{l',m'}, \quad (2.52)$$

donde \mathbf{V} viene dado por (2.48) y

$$\boldsymbol{\psi}_{l',m'} = \int S_{n',l'}(r) Y_{l'}^{m'}(\hat{\mathbf{r}}) U_{in}(r) \psi^+(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

La inversión de la matriz \mathbf{V} puede realizarse por medio de la rutina **ZGETRI** la cual demanda previamente una factorización LU con **ZGETRF** de LAPACK [42].

En este caso, la forma asintótica de la ecuación (2.51) puede escribirse como:

$$\sin\left(kr - \frac{Z}{k} \ln 2kr + \xi_{l,p}\right) = \sin\left(kr - \frac{Z}{k} \ln 2kr + \xi_{l,c}\right) + e^{i\left(kr - \frac{Z}{k} \ln 2kr\right)} d_l, \quad (2.53)$$

donde $d_l = \sum_n a_{l,n}$. Puede verse que, debido a que el potencial generador es de corto alcance, y a la naturaleza de la condición asintótica, la influencia del potencial generador sobre el comportamiento de las funciones de base a grandes distancias puede factorizarse. El corrimiento de fase $\xi_{l,p}$ puede obtenerse de la ecuación (2.53):

$$\tan(\xi_{l,p}) = \frac{\sin(\xi_{l,c}) + d_l}{\cos(\xi_{l,c}) + id_l}.$$

El comportamiento asintótico de la función de scattering puede escribirse como:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi^+(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i \frac{Z\mu}{k} \ln(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} + f^+(\theta) \frac{e^{ikr - i \frac{Z\mu}{k} \ln(kr^2)}}{r},$$

donde

$$f^+(\theta) = f_c^+(\theta) + \frac{4\pi}{k} \sum_{l=0}^{\infty} d_l e^{i(m - \frac{l\pi}{2})} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{k}}).$$

En el límite $Z \rightarrow 0$ la expresión para ψ_c^+ se reduce a:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (rk j_l(kr)) \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{k}}).$$

donde las funciones $j_l(kr)$ son las funciones de Bessel esféricas, relacionadas con la función de Bessel de primer tipo $J_n(z)$ mediante:

$$j_l(kr) = \left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(kr).$$

El producto $rj_l(kr)$ corresponde a la solución libre de la ecuación (2.7), y cuyo comportamiento asintótico viene dado por (2.14), donde $\phi(r) = kr - l\frac{\pi}{2}$.

Además de la fase constante η_l , el potencial Coulombiano genera un corrimiento con dependencia logarítmica en la coordenada, divergente para $r \rightarrow \infty$. Dicha fase refleja el hecho de que las partículas que interactúan a través de potenciales Coulombianos nunca estarán completamente libres, aún cuando la distancia entre ellas sea muy grande. Esto introduce diferencias en el tratamiento de las colisiones entre las partículas que interactúan a través de potenciales Coulombianos, respecto del problema de interacción con potenciales de corto alcance (véase por ejemplo [43, 44]).

2.6. Metodologías numéricas para potenciales arbitrarios

Para evaluar las funciones Sturmianas correspondientes a potenciales y condiciones asintóticas generales, y para cualquier valor del momento angular, debemos diseñar una metodología numérica de resolución de la ecuación radial. A continuación discutiremos cómo resolver la ecuación (2.34) con un esquema de diferencias finitas.

Primero vamos a proponer una discretización de la función de onda radial $S_{n,l}(r)$:

$$S_{n,l}(r_i) \cong S_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.54)$$

donde hemos suprimido momentáneamente los números cuánticos l y n para simplificar

la notación. Los valores r_i corresponden a los puntos de una grilla de abscisas radial uniforme; $r_i = i\Delta r$, donde $\Delta r = r_c/N$ de modo tal que $r_N = r_c$. En la región $0 < r < r_c$ el potencial generador satisface $V(r) \neq 0$, mientras que $V(r) = U_{in}(r) = 0$ para $r > r_c$. La región $r > r_c$ será denominada región asintótica. En dicha región el potencial auxiliar es puramente Coulombiano, y las funciones $S_{n,l}$ pueden escribirse como una combinación lineal de soluciones independientes de la ecuación (2.11), que tienen expresiones analíticas conocidas.

Dentro del esquema de diferencias finitas aproximaremos la derivada segunda de la ecuación radial Sturmiana a orden $O(\Delta r^2)$, mediante la fórmula:

$$\frac{d^2 S_{n,l}(r_i)}{dr^2} = \frac{S_{i+1} - 2S_i + S_{i-1}}{\Delta r^2} + O(\Delta r^2). \quad (2.55)$$

Luego, la ecuación (2.34) puede escribirse aproximadamente como:

$$-\frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} S_{i+1} + h_i S_i - \frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} S_{i-1} = -\beta_\nu V(r_i) S_i + O(\Delta r^2), \quad (2.56)$$

donde:

$$h_i = \left[\frac{1}{\mu} \frac{1}{\Delta r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r_i^2} + U(r_i) - E \right]. \quad (2.57)$$

Esta ecuación puede escribirse en forma matricial:

$$\mathbf{H}\mathbf{s} = -\beta\mathbf{V}\mathbf{s} \quad (2.58)$$

donde \mathbf{s} es el autovector de elementos S_i , \mathbf{V} es la matriz diagonal de elementos $V(r_i)$, β es el autovalor, y H es la matriz tridiagonal de la forma:

$$\begin{pmatrix} h_1 & -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} & 0 & \cdots & 0 \\ -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} & h_2 & -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} & 0 & \cdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \cdots & -\frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} & h_N \end{pmatrix} \quad (2.59)$$

2.6.1. Condiciones de borde naturales en $r = 0$ y $r = r_c$

Al sistema matricial de la ecuación (2.59) debemos imponerle las condiciones de borde apropiadas en los extremos del dominio radial. La condición de regularidad en el origen (2.9) debe imponerse fijando el valor $S_0 = 0$, y en nuestro caso la abscisa r_0

entra fuera del sistema matricial de ecuaciones (véase 2.54). Sin embargo, la condición se impone de manera natural en la ecuación (2.57) al haber truncado la relación tri-diagonal (2.56) en el origen, puesto que no hay columna en la matriz (2.59) destinada a actuar sobre el elemento S_0 . Por lo tanto, no hay contribución en S_1 proveniente de esa componente.

Análogamente, en $r_{N+1} = r_N + \Delta r$ la condición de borde que se impone naturalmente es $S_{N+1} = 0$, condición que en inglés suele denominarse “box boundary condition” (condición de borde de caja). El nombre hace referencia a las condiciones que deberían imponerse si el sistema estuviera confinado dentro de una caja esférica de paredes impenetrables. Además de ser útiles en el estudio de átomos confinados, estas condiciones resultan apropiadas para estudiar estados ligados atómicos cuya extensión espacial es menor a r_N . Esto se debe a que los estados ligados decaen exponencialmente, y si la caja es lo suficientemente grande el decaimiento exponencial correcto tomaría un valor muy cercano a cero en el borde.

2.6.2. Condiciones de borde generales en $r = r_c$

La condición de borde natural sobre r_{N+1} es $S_{N+1} = 0$, y no se impone restricción alguna sobre la derivada. Intentar imponer a S_{N+1} un valor finito particular no tendría sentido, puesto que las autofunciones están definidas a menos de un factor multiplicativo de normalización. Sin embargo, será útil imponer un valor a la derivada logarítmica en el borde. Es posible fijar además el valor de las funciones, siempre que este sea finito, mediante una elección apropiada del factor de normalización. De esta manera quedarían fijos el valor de la función y de la derivada en r_N , tomando éstos el valor que se desee.

Supóngase que deseamos imponer sobre la función radial y su derivada una condición dada por una función arbitraria f_{as} . Si suponemos que la derivada logarítmica de S coincide la de derivada de f_{as} en el punto r_N , tendremos aproximadamente:

$$S_N^{-1} \frac{S_{N+1} - S_N}{\Delta r} = f_{as}(r_N)^{-1} \frac{f_{as}(r_N + \Delta r) - f_{as}(r_N)}{\Delta r}. \quad (2.60)$$

Esta condición puede escribirse como una relación lineal entre los valores de la función

en S_{N+1} y S_N :

$$S_{N+1} = S_N \frac{f_{as}(r_N + \Delta r)}{f_{as}(r_N)}.$$

Luego, puede utilizarse para fijar la condición en el borde de (2.58), sustituyendo:

$$h_N \longrightarrow h_N - \frac{1}{2\mu} \frac{1}{\Delta r^2} \frac{f_{as}(r_N + \Delta r)}{f_{as}(r_N)}. \quad (2.61)$$

Más adelante veremos que ésto genera la condición apropiada sobre la derivada logarítmica en las soluciones numéricas. El siguiente paso consiste en renormalizar las funciones S , de acuerdo a:

$$S(r) \rightarrow S(r) \left(\frac{f_{as}(r_N + \Delta r)}{S(r_N + \Delta r)} \right).$$

Antes de proceder con la resolución de las ecuaciones es conveniente transformar el sistema de autovalores generalizado (2.58) con las condiciones (2.61) a un problema de autovalores estándar. Para lograr esto, multiplicamos ambos miembros de la ecuación (2.58) por izquierda y derecha por $\mathbf{V}^{-1/2}$ (la matriz diagonal de elementos $V(r_i)^{-1/2}$), utilizando para el vector \mathbf{s} la expresión $\mathbf{V}^{-1/2}\mathbf{V}^{1/2}\mathbf{s}$ tenemos:

$$\mathbf{H}'\mathbf{s}' = \beta\mathbf{s}' \quad (2.62)$$

donde \mathbf{H}' queda definida como:

$$\mathbf{H}' = -\mathbf{V}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{V}^{-1/2},$$

y $\mathbf{s}' = \mathbf{V}^{1/2}\mathbf{s}\mathbf{V}^{-1/2}$. Dado que en la representación matricial el potencial \mathbf{V} es diagonal, se tiene que tanto $\mathbf{V}^{1/2}$ como $\mathbf{V}^{-1/2}$ son diagonales.

La matriz \mathbf{H}' es tridiagonal y simétrica, y si la función f_{as} es tal que h_N es real, el problema es además hermítico. La misma puede guardarse numéricamente en la memoria reservada para dos vectores, uno de dimensión N que contiene a los elementos diagonales, y otro de dimensión $N-1$, que contiene los elementos sub diagonales (idéntico este último al vector correspondiente a los elementos supra diagonales). Debido al bajo consumo de memoria, la discretización numérica de una dada región $0 < r_i \leq r_N$ puede hacerse muy fina, de modo que Δr sea muy pequeño y la expresión (2.56) muy precisa.

Para matrices hermíticas existen bibliotecas que resuelven este tipo de problemas de autovalores (véase por ejemplo la biblioteca [LAPACK](#) [42]). Sin embargo, en el caso

de contar con una condición asintótica dada por una función compleja f_{as} , se tiene que h_N será complejo, debido a la modificación de la ecuación (2.61). Luego la matriz del sistema de ecuaciones se torna *no hermítica*, y no existen en las librerías de acceso público una subrutina para resolver el problema en forma eficiente. Pueden utilizarse rutinas para matrices generales no tridiagonales, que demandan un consumo de memoria mucho mayor, puesto que deben guardarse innecesariamente todos los valores nulos de los elementos de la matriz fuera de la diagonal y sub-diagonales. Sin embargo, existe un algoritmo que puede ser aplicado para resolver este inconveniente, y obtener una diagonalización de una matriz compleja tridiagonal simétrica [45]. El mismo se encuentra descrito en el apéndice A. Así mismo, se muestran en el apéndice los algoritmos de iteración inversa utilizados para generar los autovectores a partir de los autovalores, y un esquema de diferencias finitas que, junto con los algoritmos de interacción inversa, permite incrementar la precisión de los autovalores y autofunciones en varios órdenes de magnitud.

Capítulo 3

Resultados

Este capítulo tiene como objeto demostrar la convergencia de los métodos teóricos y numéricos expuestos en la sección anterior, para resolver el problema de autovalores (2.34), en el caso en que V sea un potencial de corto o largo alcance, en el último caso sólo para energías negativas. Mostraremos los resultados de la evaluación de autofunciones y autovalores correspondientes a las distintas condiciones de borde y asintóticas discutidas en la sección 2.4, que serán comparados con las soluciones analíticas correspondientes al caso de los potenciales de Hulthén y Coulombiano.

También mostraremos ejemplos de aplicación de las bases a la resolución de problemas de dos cuerpos radiales, tanto para la búsqueda de estados ligados de un potencial, como para el cálculo de las componentes radiales del desarrollo en ondas parciales de los estados de dispersión.

3.1. Evaluación numérica de las funciones Sturmianas radiales

Consideraremos la masa reducida igual a 1 *u. a.*, para modelar funciones de onda asociadas a partículas livianas, típicamente electrones, con el núcleo, cuya masa se considera infinita. Los demás parámetros serán variados de acuerdo al problema que estemos considerando. Además, en esta sección la presencia del potencial U no es necesaria, con lo cual consideraremos $U = 0$.

3.1.1. Energías negativas

Comenzaremos estudiando el problema de autovalores del potencial V cuando la energía del sistema es negativa. Tomaremos para la misma el valor de $-0,5 u. a.$, dado que conduce a números racionales para los autovalores exactos de los potenciales de Hulthén y Coulombianos, lo que permite apreciar claramente las diferencias con los valores numéricos.

Consideraremos primero el potencial de Hulthén de la ecuación (2.22), tomando $a = 1$, $V(r) = \exp(-r)/(1 - \exp(-r))$. La figura 3.1 muestra el comportamiento de las primeras 4 autofunciones. En el gráfico de la izquierda se muestran las funciones evaluadas mediante su expresión analítica, comparadas con las que resultan de la evaluación numérica, empleando una grilla radial de $r_c = 30 u. a.$, dividida en 30000 puntos (1000 puntos por unidad atómica), con condiciones de borde de caja en r_c .

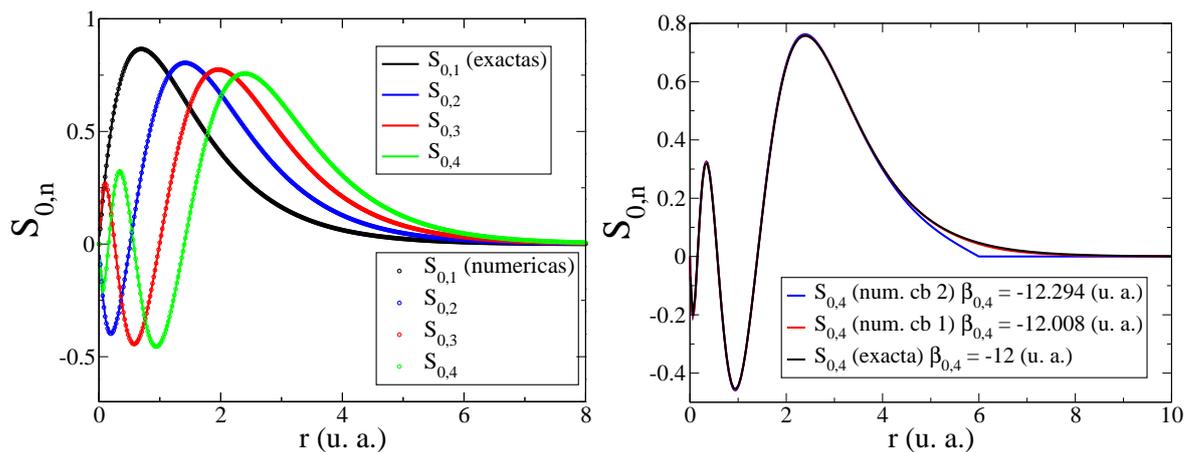


Figura 3.1: Autofunciones de la magnitud del potencial de Hulthén para energías negativas.

Dado que las funciones que hemos graficado tienen un valor despreciable en r_c , y que la densidad de puntos de la grilla radial es muy grande, las soluciones numéricas no presentan diferencias con el resultado analítico. Para los gráficos de la figura 3.1 el tiempo de cálculo de una base de 10 funciones es del orden del minuto. En un ordenador de escritorio el número de puntos de la grilla radial puede incrementarse hasta $1,5 \times 10^6$ aproximadamente.

En el gráfico de la derecha se muestra el resultado del cálculo del cuarto estado excitado evaluado en una grilla menor, de $r_c = 12 u. a.$ con otros dos cálculos evaluados utilizando un tamaño correspondiente a $r_c = 6 u. a.$ (donde el potencial de Hulthén

tiene un valor del orden de $\sim 0,0025$), imponiendo distintas condiciones de borde. La curva en rojo fue obtenida imponiendo en r_c el comportamiento dado por la ecuación (2.16) (*cb1*), tomando $Z = 0$, mientras que la curva en azul corresponde al caso de condiciones de borde de caja (*cb2*), que serán utilizadas más adelante para simular átomos confinados. Puede verse que imponiendo el comportamiento correspondiente al decaimiento exponencial asintótico, se obtiene una mejor aproximación al autoestado exacto.

Dado que el potencial de Hulthén tiene un decaimiento exponencial, nunca será estrictamente cero en el extremo de la grilla radial. Para los autoestados que tienen amplitud apreciable en esa región, el valor de los autovalores será dependiente de r_c . La figura 3.2 muestra los valores de β como función del número cuántico radial, para distintos valores de r_c y la condición de borde *cb 1*.

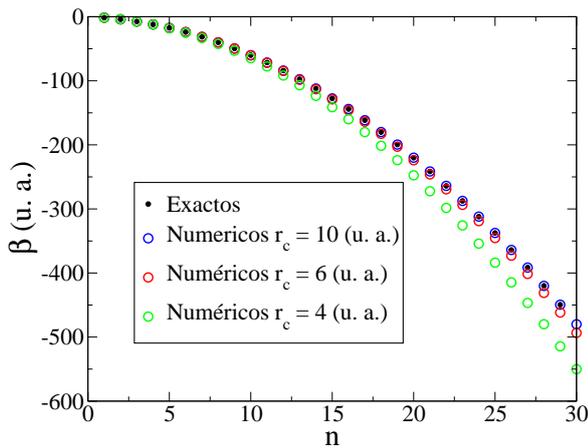


Figura 3.2: Magnitud de los autovalores del potencial de Hulthén.

n	β_n (u. a.)	$\beta_n + O(\Delta r^2)$ (u. a.)	$\beta_n + O(\Delta r^4)$ (u. a.)
1	-1,5	-1,5000006	-1,500000000
2	-4.	-4,0000032	-4,000000002
3	-7,5	-7,5000104	-7,500000041
4	-12.	-12,000025	-12,000000031
5	-17,5	-17,500053	-17,500000158
6	-24.	-24,000099	-24,000000627
7	-31,5	-31,500170	-31,500002062
8	-40.	-40,000272	-40,000005884
9	-49,5	-49,500416	-49,500014982
10	-60.	-60,000609	-60,000034798

Tabla 3.1: Autovalores discretos de la magnitud del potencial de Hulthén para energías negativas para $r_c = 10$ u. a.

En la tabla 3.1 se comparan los resultados analíticos de los mismos, con los obtenidos numéricamente con los esquemas de discretización tridiagonal, de orden $O(\Delta r^2)$ correspondiente a la ecuación (2.56), y pentadiagonal de orden $O(\Delta r^4)$ detallado en la sección III del apéndice A. Puede verse de la tabla y las figuras que la convergencia del cálculo se encuentra en excelente acuerdo con los resultados analíticos.

Nótese que a diferencia de la mayoría de métodos utilizados para evaluar autovalores de la energía en la mecánica cuántica, aquí los autovalores del potencial convergen por debajo del valor exacto. Este fenómeno está relacionado con el rol que cumple cada

uno de los parámetros en la ecuación. Para cada valor numérico de la magnitud del potencial, la energía (que se fija externamente) tendrá un valor mayor a la que el potencial puede soportar.

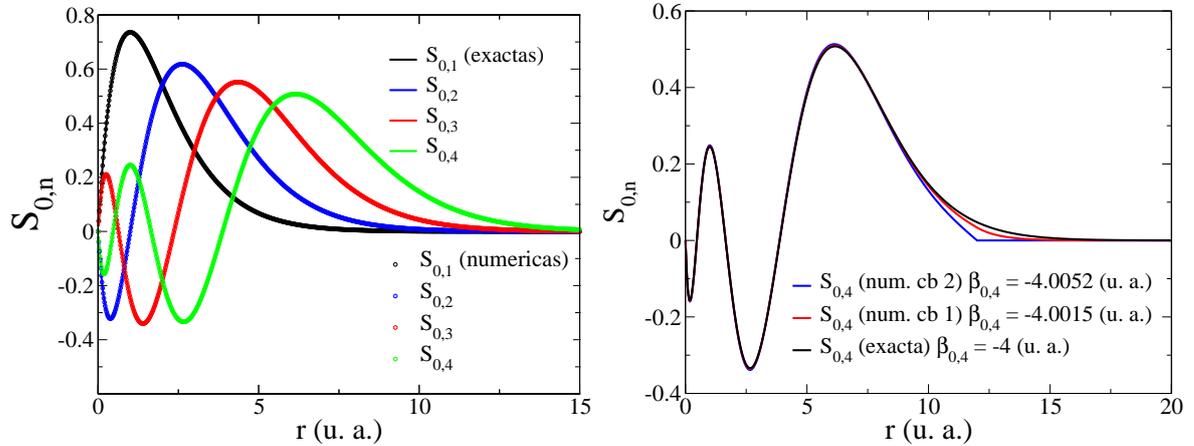


Figura 3.3: Autofunciones de la magnitud del potencial Coulombiano para energías negativas.

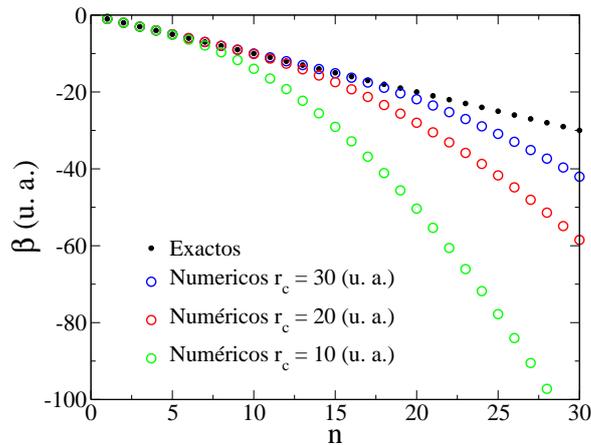


Figura 3.4: Magnitud de los autovalores del potencial Coulombiano como función del orden.

n	β_n (u. a.)	$\beta_n + O(\Delta r^2)$ (u. a.)	$\beta_n + O(\Delta r^4)$ (u. a.)
1	-1	-1,000000028	-1,00000000006
2	-2	-2,000000056	-2,00000000015
3	-3	-3,000000084	-3,00000000035
4	-4	-4,000000112	-4,00000000074
5	-5	-5,000000141	-5,00000000123
6	-6	-6,000000169	-6,00000000218
7	-7	-7,000000197	-7,00000000414
8	-8	-8,000000227	-8,000000002570
9	-9	-9,000000307	-9,00000055121
10	10	-10,0000133	-10,00001049430

Tabla 3.2: Autovalores discretos de la magnitud del potencial Coulombiano para energías negativas y $r_c = 30 u. a.$

Para el potencial Coulombiano realizaremos exactamente el mismo análisis que para el caso del potencial de Hulthén. Los resultados de los cálculos pueden verse en las figuras 3.3, 3.4 y la tabla 3.2. Como puede verse de los resultados, la convergencia, tanto de las autofunciones como de los autovalores es excelente.

La precisión con que las funciones son evaluadas puede incrementarse aún más empleando grillas más densas. Empleando una grilla de $1,5 \times 10^6$ puntos en un dominio de tamaño $r_c = 20 u. a.$, la precisión teórica de los esquemas de diferencias finitas indica

que los autovalores serán evaluados con un error relativo de $\sim 1,6 \times 10^{-10}$, si empleamos el esquema tridiagonal. En teoría, este error disminuiría a un orden de magnitud aproximado de $\sim 4 \times 10^{-20}$ mediante la corrección con el esquema pentadiagonal. Sin embargo, de acuerdo a lo que vimos en la sección anterior, la condición de regularidad en el origen que empleamos con este esquema es aproximada. Además, los métodos de iteración inversa y directa empleados para buscar las autofunciones incrementan este error, y la precisión total alcanzada no llega a ser del orden de $O(\Delta r^4)$. Aunque la precisión de los algoritmos numéricos sea elevada, en las aplicaciones computacionales nunca superaremos la precisión con la que los números son almacenados en el ordenador, que es del orden de 10^{-13} .

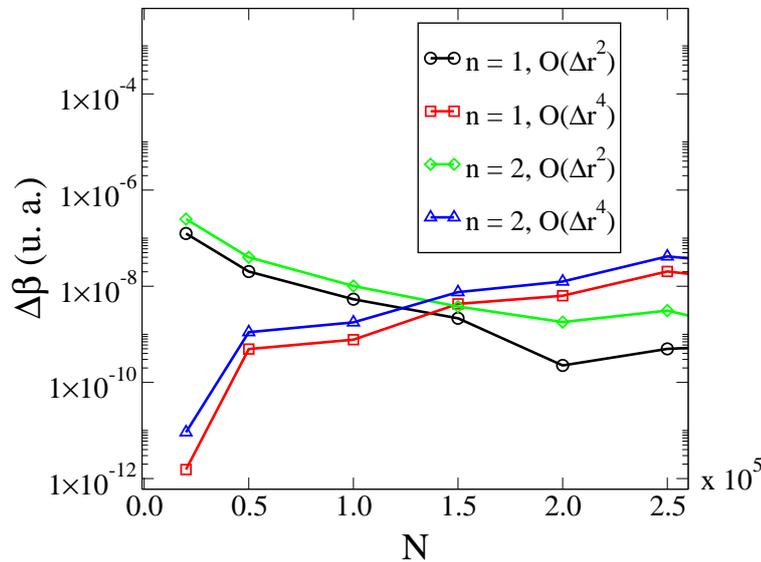


Figura 3.5: Precisión del cálculo de los distintos esquemas numéricos como función del número de puntos.

Esta pérdida de precisión obtenida con el esquema pentadiagonal (ver apéndice A-III) puede llegar a ser tan grande como para no producir ninguna mejora, e incluso empeorar los resultados obtenidos con el esquema tridiagonal. Esto puede verse en la figura (3.5), donde se muestra el valor absoluto de la imprecisión de los primeros dos autovalores de la carga para el potencial Coulombiano, para distintas densidades de una grilla de 20 *u. a.*. Vemos que para un número de puntos mayor a 125000 el esquema pentadiagonal no produce mejoras respecto del tridiagonal.

A pesar de haber empleado una metodología numérica desarrollada para potenciales generadores de corto alcance, en el caso de energías negativas puede emplearse un

potencial Coulombiano como potencial generador, puesto que los autoestados tienen una amplitud despreciable en r_c , y no se notan los efectos de borde. Es importante destacar la convergencia de las funciones obtenidas numéricamente para potenciales generadores de corto y largo alcance, puesto que el resultado de su empleo en el problema de tres cuerpos será comparado con cálculos realizados con funciones analíticas de métodos *ab-initio* existentes, basados en *Funciones Sturmianas Coulombianas (FSC)*.

3.1.2. Energías positivas: discretización del espectro

El cálculo realizado en la sección anterior puede repetirse sin dificultad para energías positivas y condiciones de borde correspondientes a ondas estacionarias. En este caso, el conjunto completo de soluciones es de espectro continuo, y las autofunciones tienen una extensión espacial infinita. Los autovalores obtenidos mediante el método numérico corresponden sólo al subconjunto discreto del conjunto total de autovalores, y las autofunciones a aquellas que satisfacen la condición implícita en la matriz del Hamiltoniano discretizado, en r_c . Para obtener la totalidad del conjunto asociado a éste tipo de condición asintótica, debe realizarse un cálculo para cada valor *real* de la derivada logarítmica impuesta en el borde.

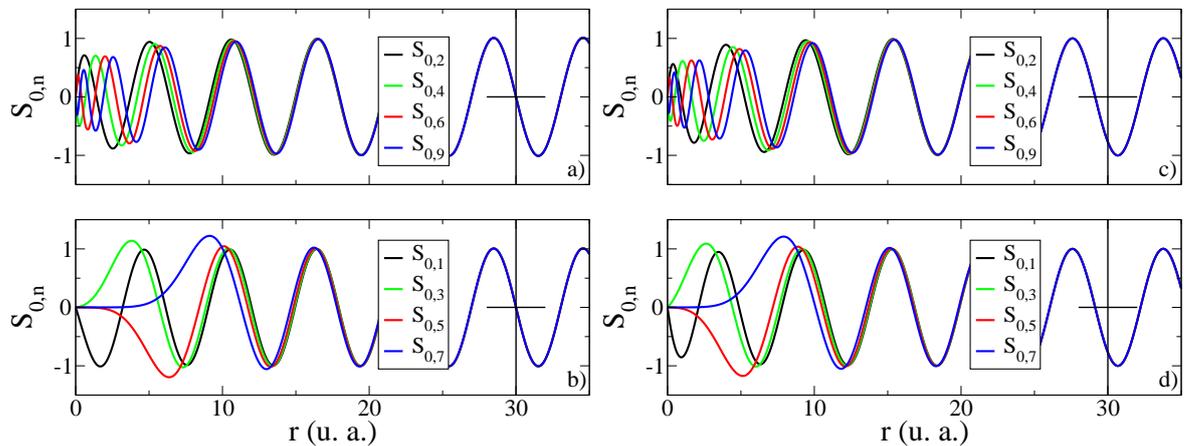


Figura 3.6: Autofunciones de la magnitud del potencial Coulombiano para energías positivas.

En cuanto a la convergencia de las soluciones, la misma es comparable a la obtenida para autoestados de energías negativas. El resultado de las funciones de onda se muestra en la figura 3.6, para $E = 0,5$ u. a. y $r_c = 30$ u. a. Sólo mostramos aquí el resultado de dos diagonalizaciones: una con condición de borde homogéneas (figuras 3.6 a y b),

y otra en la que tanto la función como la derivada tiene un valor negativo (figuras 3.6 *c* y *d*).

Las figuras 3.6 *a* y *c* muestran autofunciones correspondientes a valores de β negativos (potenciales atractivos), mientras que las figuras 3.6 *b* y *d* corresponden a valores de β positivos. Corresponden a autofunciones con comportamiento notablemente diferente en las regiones internas.

3.1.3. Energías positivas y condiciones de flujo

En esta sección mostraremos la convergencia de las autofunciones con condición de borde de flujo no nulo y energías reales (consideraremos solamente el caso de flujo saliente). Como hemos visto, el potencial generador no puede tener componentes Coulombianas, puesto que las soluciones correspondientes tendrían un comportamiento potencialmente divergente. Consideraremos entonces el caso de dos potenciales de corto alcance.

Comencemos con el potencial de Hulthén, para $a = 4$ u. a., $r_c = 20$ u. a. y $E = 0,5$ u. a.. El resultado de las primeras 4 autofunciones y de los autovalores para distintos valores de r_c se muestran en la figura (3.7), junto con los autovalores.

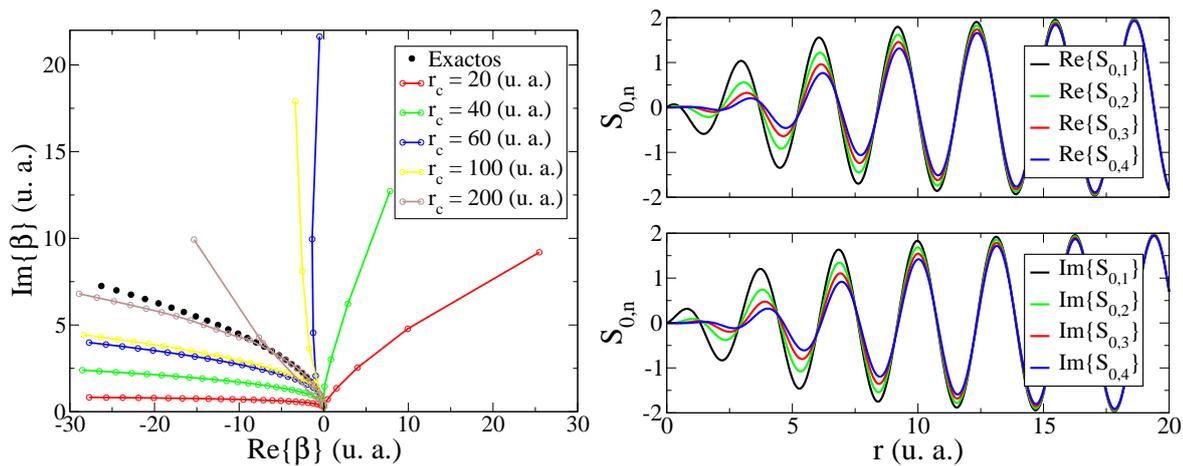


Figura 3.7: Autovalores y autofunciones de la magnitud del potencial de Hulthén para energías positivas y condición de onda saliente.

En cuanto a las primeras autofunciones, éstas no presentan diferencias con el resultado analítico que puedan apreciarse en un gráfico, por lo que sólo hemos graficado las analíticas. Observando los autovalores notamos que se necesita incrementar bastante

el dominio de evaluación r_c para que las curvas correspondientes al resultado numérico se acerquen a la analítica.

Tomando valores de r_c muy pequeños (por ejemplo $r_c = 10$ u. a.) los efectos del borde se manifiestan en dos aspectos. Por un lado, la curva g que define el comportamiento $\text{Im}\{\beta\} = g(\text{Re}\{\beta\})$ está por debajo de la correspondiente a los autovalores exactos. Por otro lado, aparecen autovalores con parte real positiva, que no existen para el problema de autovalores exactos. Los mismos describen una curva aproximadamente recta que pasa por el origen, y rota en sentido antihorario a medida que r_c es incrementado. Estos autovalores persisten aún para valores r_c para los que el potencial de Hulthén tiene una magnitud muy pequeña. Para r_c mayores a 60 u. a., la inversa de la representación matricial del potencial contiene elementos muy grandes y presenta inestabilidades en el algoritmo. Para $r_c = 60$ u. a. el valor del potencial es del orden de $3,210^{-6}$ u. a., y es considerado nulo para r mayores. Esta pequeña diferencia en la condición asintótica respecto del valor exacto tiene consecuencias notorias sobre el resultado del autovalor.

Para poder calcular los autovalores para r_c mayores debió agregarse un valor constante al potencial del orden de magnitud de 10^{-7} u. a., entre $0 < r < r_c$. Sin embargo, se encontró que la convergencia a los autovalores exactos no es alcanzada, como producto de la presencia de dicho factor. La rama de autovalores que originariamente (para r_c pequeños) se encontraba a la derecha se acerca a la rama correcta de la izquierda a medida que r_c aumenta, pero la magnitud no se corrige completamente.

Sin embargo, esto no debe considerarse como un problema del método, ni que el resultado de las diagonalizaciones sea erróneo. Lo que sucede es que las autofunciones tienen una magnitud apreciable en todo el espacio, y el efecto de cortar al potencial en la región externa produce diferencias en los autovalores. Las curvas correspondientes a los autovalores numéricos de la figura 3.7 corresponden a las soluciones del potencial de Hulthén cortado en r_c .

Para demostrar que, dentro del dominio radial numérico las soluciones son adecuadas, vamos a resolver el problema de autovalores de un pozo esférico de potencial de la forma:

$$V(r) = - \begin{cases} -1 & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_c < r \end{cases} \quad (3.1)$$

con condiciones de onda saliente. En este problema, el potencial es estrictamente cero cuando $r > r_c$. Los resultados numéricos son comparados con la solución numérica a la ecuación trascendental analítica, que puede calcularse con un programa comercial. Los resultados de nuestro cálculo se muestran en la figura 3.8, para $r_c = 50 u. a.$ y una energía de $0,5 u. a.$, y se encuentran en excelente acuerdo con los resultados exactos.

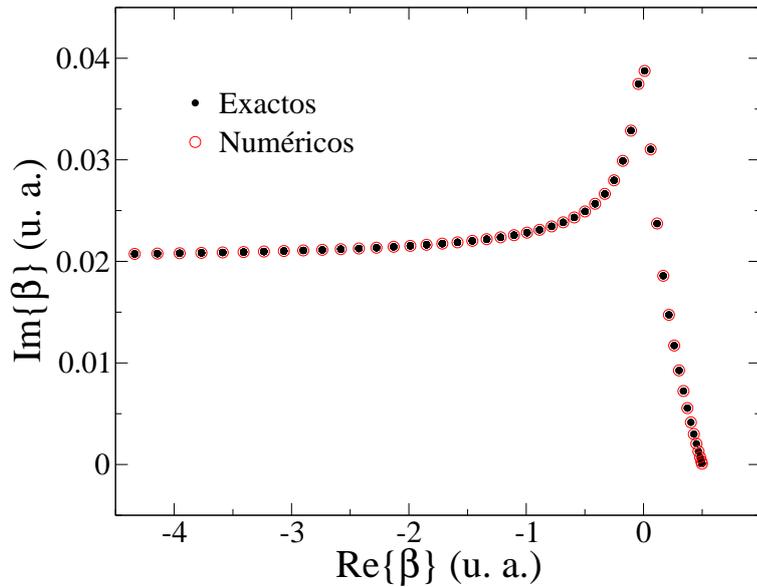


Figura 3.8: Autovalores y autofunciones de la magnitud de un pozo de potencial esférico, para energías positivas y condición de onda saliente.

3.2. Evaluación de estados ligados

A continuación mostraremos un ejemplo de aplicación al cálculo de estados ligados del átomo de hidrógeno, evaluado de acuerdo a la teoría expuesta en la sección 2.5. Para esto hemos impuesto a la base una condición de borde de caja en un dominio radial de $r_c = 100 u. a.$ dividida en 50000 puntos, de modo de poder representar correctamente hasta el quinto estado excitado. El tamaño de la base se denota con la letra N_b . La energía de la base se eligió igual a la de éste último: $-0,02 u. a.$, y como potencial generador un potencial de Yukawa de la forma $rV(r) = \exp(-0,1r)$. Tomando estos parámetros son necesarias sólo 10 funciones de base para obtener entre 4 y 7 cifras significativas correctas en las energías obtenidas por diagonalización (ver tabla 3.3).

n	exacto	$N_b = 5$	$N_b = 10$
1	-0,5	-0,490572891055593	-0,499999987179610
2	-0,125	-0,08297288207926015	-0,124999985253508
3	-0,05	-0,01999997122591904	-0,05555465994822262
4	-0,03125	0,03806937539784576	-0,03120415179494549
5	-0,02	0,752235026130298	-0,0199999712258519

Tabla 3.3: Energía de las expansiones para el átomo de hidrógeno.

Como puede verse en la tabla 3.3 el mejor resultado para la energía corresponde a la del quinto estado. Esto se debe a que, además de hacer coincidir la energía de la base con la del estado, hemos elegido el valor adecuado para el decaimiento exponencial del potencial de Yukawa, de modo tal que toda la base tenga el comportamiento asintótico correspondiente a dicho estado (ver figura 3.9).

En la figura 3.9 se muestra el resultado de la expansión con 10 funciones de base, junto con las soluciones exactas, donde puede verse que no existen diferencias apreciables entre ambas.

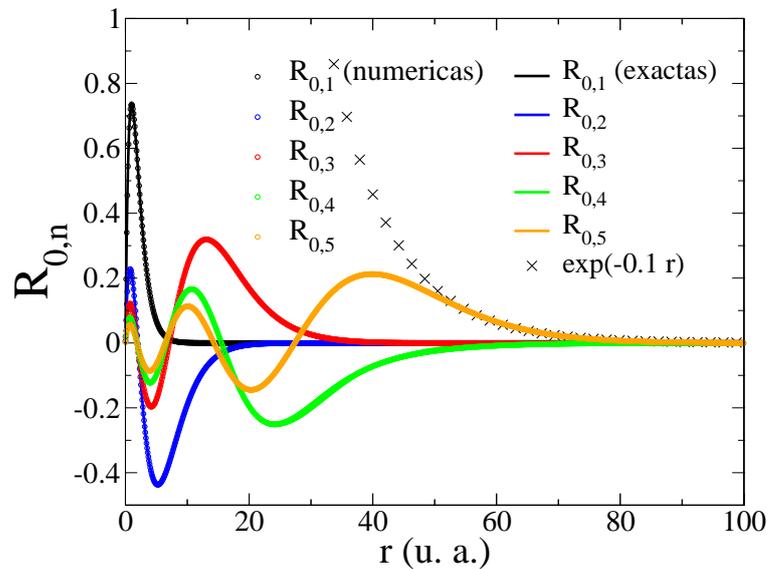


Figura 3.9: Resultado de la expansión de los estados ligados para el potencial Coulombiano.

Debemos destacar que el método empleado para evaluar las funciones Sturmianas es mucho más sofisticado y preciso que la expansión que acabamos de evaluar. El resultado de las autoenergías del átomo de hidrógeno puede obtenerse empleando una base de energía nula con condiciones de borde de caja, y empleando un potencial auxiliar de la forma (3.1). En tal situación, el parámetro β juega exactamente el mismo

rol que una energía, puesto que su acción es constante en el espacio. Las funciones Sturmianas obtenidas son equivalentes a las autofunciones de la energía del átomo de hidrógeno. Empleando una grilla radial similar a la empleada para la base con que se realizó el cálculo de la figura 3.9 se obtienen los autovalores de energía que se muestran a continuación:

n	exacto	$\beta_n + O(\Delta r^2)$ (u. a.)	$\beta_n + O(\Delta r^4)$ (u. a.)
1	-0,5	-0,4999995000	-0,499999999980
2	-0,125	-0,1249999687	-0,124999999991
3	-0,05	-0,0555555493	-0,055555555547
4	-0,03125	-0,0312499980	-0,031249999991
5	-0,02	-0,0199999706	-0,019999971494

Tabla 3.4: Niveles de energía del átomo de hidrógeno obtenidas con el método de la función Sturmiana equivalente.

Puede verse de la tabla que la precisión en los autovalores es excelente.

Por último debemos hacer un testeo sobre la convergencia de los autoestados al expandirlos con una base cuyo comportamiento asintótico no está relacionado con el de los estados buscados.

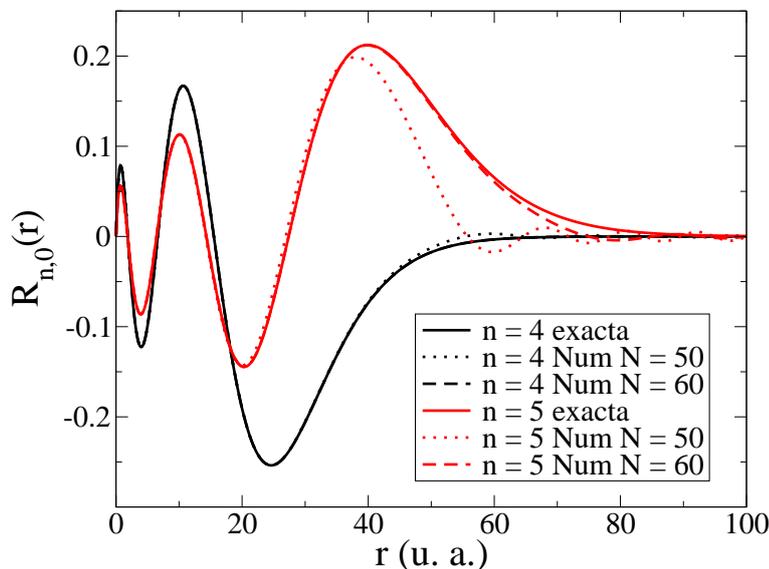


Figura 3.10: Resultado de la expansión de los estados ligados para el potencial Coulombiano con autoestados con condiciones de flujo no nulo.

Tal es el caso de la obtención de los autoestados de la figura 3.10, pero con una base de energías positivas y condiciones de borde de flujo. El resultado de las autofunciones

correspondientes al cuarto y quinto estados excitados se muestran en la figura 3.10, y los autovalores de energía en la tabla 3.5.

n	exacto	$N = 50$	$N = 60$
1	-0,5	-0,49999981905 - $i1,4 \cdot 10^{-11}$	-0,49999981935 - $i6,1 \cdot 10^{-12}$
2	-0,125	-0,12499998647 + $i4,6 \cdot 10^{-13}$	-0,12499998650 + $i1,1 \cdot 10^{-12}$
3	-0,05	-0,05555555054 - $i9,09 \cdot 10^{-10}$	-0,05555555205 + $i1,6 \cdot 10^{-12}$
4	-0,03125	-0,03123591985 - $i4,7 \cdot 10^{-6}$	-0,03124997918 - $i7,8 \cdot 10^{-9}$
5	-0,02	-0,01890781099 - $i1,8 \cdot 10^{-4}$	-0,01997242560 - $i6,5 \cdot 10^{-6}$

Tabla 3.5: Energía de las expansiones para el átomo de hidrógeno.

Como puede verse de los resultados, la convergencia es más lenta, pero puede ser alcanzada porque la base es completa.

3.3. Evaluación de estados de dispersión radiales

Como último ejemplo de aplicación de las funciones sturmianas a sistemas de dos cuerpos vamos a tratar brevemente un problema de dispersión, en el cual una partícula que incide con momento definido k_i se dispersa por un potencial de la forma $rU(r) = Z + rU_{in}(r)$, donde $Z = 1$ u. a., y U_{in} es un potencial Coulombiano cortado:

$$U_{in}(r) = \begin{cases} -\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_c}\right) & \text{si } r \leq r_c \\ 0 & \text{si } r_c < r \end{cases} \quad (3.2)$$

donde $r_c = 10$ u. a. y $E = 0,5$ u. a.. Para resolver el sistema de ecuaciones se utilizó una base de Sturmianas con potencial auxiliar U , y un potencial generador de la forma (3.1). El estado inicial no perturbado viene dado por las funciones radiales Coulombianas (2.31).

l	δ_l ($\Delta r = 10^{-4}$ u. a.)			
	0	1	2	3
$N = 10$	0,92613	1,41370	0,93379	0,61675
$N = 20$	0,92546	1,41330	0,93567	0,61676
$N = 30$	0,92545	1,41327	0,93589	0,61677
exacto	0,92557	1,41325	0,93590	0,61727

Tabla 3.6: Corrimientos de fase para la dispersión por el potencial Coulombiano superpuesto a un potencial Coulombiano cortado.

En el la tabla 3.6 se muestra la convergencia de los corrimientos de fase para distintos tamaños de base. Nótese que se obtienen las primeras dos cifras significativas con sólo diez funciones de base. Dado que las funciones Sturmianas tienen el comportamiento asintótico adecuado, la convergencia se da en todo el espacio, mientras que el cálculo se realiza sólo en la región $r < r_c$.

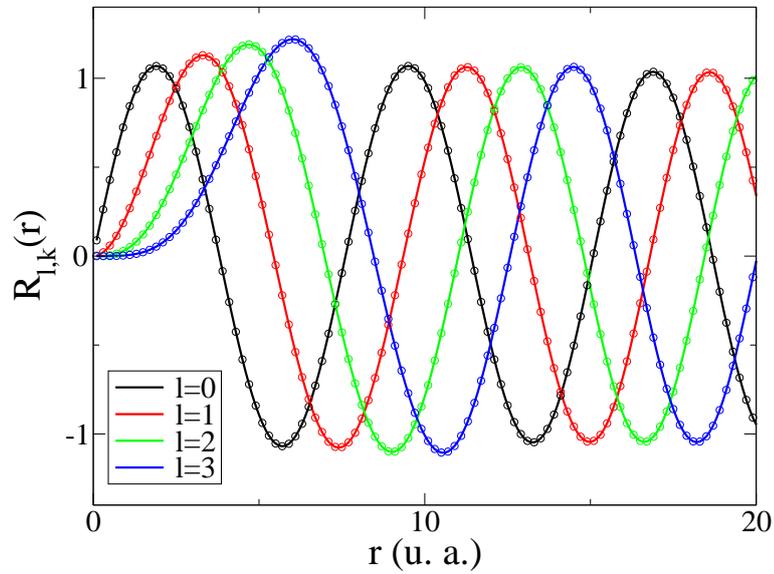


Figura 3.11: Componentes radiales del estado de dispersión de un electrón por un potencial esférico.

Los resultados del cálculo de las funciones de onda para las primeras 4 ondas parciales puede verse en la figura (3.11), y es comparado con la solución analítica.

Capítulo 4

Síntesis del problema de dos cuerpos

En los capítulos precedentes se realizó el estudio de la ecuación de Schrödinger para sistemas de dos partículas que interactúan mediante fuerzas que dependen de la distancia entre ellas, y que actúa sobre la línea que las une. Se escribió la ecuación en coordenadas esféricas y se emplearon armónicos esféricos para representar la dinámica angular. De ese modo, el problema se redujo al estudio de la ecuación radial.

El análisis de la ecuación radial fue intensivo. Se investigaron las soluciones regulares e irregulares. Se estudiaron los casos en que los parámetros involucrados en la ecuación son reales o complejos, y para potenciales de interacción de corto y largo alcance. Se realizó también un estudio de las condiciones de existencia de las soluciones físicamente aceptables (es decir regulares), para las diferentes condiciones asintóticas y dominios de los parámetros en el plano complejo.

Se analizaron las propiedades de los espectros de autovalores, tanto de la energía como de la magnitud del potencial central, para distintas condiciones asintóticas. Para el problema de autovalores de la energía se encontró el resultado conocido: un espectro discreto para energías negativas y uno continuo para energías positivas, suponiendo que se trata de un potencial real. Si el parámetro β es complejo, los autovalores discretos se vuelven complejos, mientras que los continuos permanecen en el eje real si el potencial es de corto alcance. Para β complejos multiplicando un potencial de comportamiento Coulombiano, el espectro de autovalores continuo no corresponde a soluciones físicamente aceptables.

Para el problema de autovalores del potencial los resultados también son fuertemente dependientes tanto de las condiciones asintóticas, como del valor de los parámetros

de la ecuación. Para energías reales y negativas, el espectro completo de autofunciones es discreto y negativo. Para energías reales y positivas el mismo es continuo y abarca todo el eje real si el potencial es de largo alcance, y continuo y perteneciente a cualquier punto del plano complejo si el potencial es de corto alcance. Para energías complejas sólo existen autovalores complejos.

En todos los casos, los parámetros reales en la ecuación condujeron a soluciones con condiciones de onda estacionarias, mientras que los parámetros complejos a autofunciones con condiciones de flujo no nulo, tanto entrante o saliente como mixto. Se mostraron ejemplos de las soluciones encontradas para el potencial de Hulthén y para el potencial Coulombiano, para el problema de autovalores de la energía y para el problema de autovalores de β . De todas las soluciones encontradas nos interesan fundamentalmente dos conjuntos: los autoestados de potenciales centrales correspondientes a energías reales y negativas fijadas externamente, y los correspondientes a energías reales y positivas, con condiciones de flujo no nulo.

Para imponer las condiciones asintóticas apropiadas a las funciones Sturmianas, debemos utilizar dos potenciales. Un potencial *generador*, el cual se encuentra multiplicado por el autovalor β , y un potencial *auxiliar* que permite, entre otras cosas, modelar la forma asintótica de las funciones de onda. Eligiendo un potencial generador de corto alcance, y un potencial auxiliar con componente Coulombiana, puede obtenerse una base en la cual todos sus elementos tienen el mismo comportamiento asintótico, correspondiente al de una partícula con energía definida, moviéndose en un potencial de largo alcance con condiciones de onda estacionaria o de flujo no nulo.

En la sección 2.6 desarrollamos esquemas numéricos de discretización para resolver la ecuación radial con potenciales y condiciones asintóticas generales. Estos procedimientos dependen de la diagonalización de una matriz tridiagonal simétrica. Para condiciones de flujo no nulo dicha matriz no es hermítica, y no se dispone en las bibliotecas de acceso público de una subrutina para diagonalizarla. Por medio de los algoritmos publicados por F. T. Luk and Q. Sanzheng [45] se desarrolló el software para resolver dicho problema, el cual es adecuado también para matrices tridiagonales hermíticas no simétricas.

En el capítulo 3 se demostró la convergencia del método numérico propuesto para la evaluación de las autofunciones y autovalores de la magnitud del potencial, para distin-

tas condiciones asintóticas y valores reales de la energía. También, mediante distintos ejemplos, se demostró la utilidad de las mismas para resolver problemas de estados ligados y distintos procesos de colisiones.

Hasta el momento, no existían en la literatura estrategias sofisticadas para generar funciones Sturmianas con condiciones de borde arbitrarias y para cualquier valor de la energía. El trabajo presentado en esta parte de la tesis apunta en esa dirección, y en ese sentido es uno de los resultados mas importantes de la misma.

El problema de tres cuerpos

Capítulo 5

Introducción

El problema de tres cuerpos cuántico constituye uno de los desafíos teóricos más importantes de las últimas décadas en el área de la física atómica, debido a que el mismo corresponde al problema de varios cuerpos más simple para el cual no se conoce una solución analítica. La evaluación de la función de onda de estos sistemas es fundamental en el estudio de las configuraciones electrónicas de los estados ligados atómicos y moleculares, así como también en el de procesos que involucran la dinámica de las partículas en el continuo, como por ejemplo los problemas de ionización por impacto de proyectiles o de fotoionización, entre otros. Es por este motivo que distintas estrategias numéricas de solución de la ecuación de Schrödinger de tres cuerpos se han desarrollado continuamente y probado durante los últimos años.

Las aplicaciones de dichos métodos abarcan un amplio rango de procesos físicos, tales como la ionización de hidrógeno por impacto electrónico ($e, 2e$) [46], la fotoionización de átomos de dos electrones [47, 48], etc. Las técnicas experimentales, por otro lado, han avanzado significativamente [49, 50], dado que han medido procesos ($e, 2e$) en átomos de muchos electrones, moléculas y hasta superficies, junto con procesos de fotoionización múltiple. También procesos ($e, 3e$) que están lejos de ser representados adecuadamente por una técnica *ab-initio*.

Para problemas de estados ligados de sistemas de tres partículas, la obtención de la solución no presenta mayores dificultades, y existen diversas metodologías de aproximación de las mismas [51, 52, 53]. Uno de los métodos más empleados en el cálculo de estados ligados de átomos de dos electrones es el de Configuración Interacción (*CI*). El mismo, aunque de convergencia lenta, es de fácil implementación respecto de otros métodos [54, 55], y su extensión a sistemas atómicos de más electrones es natural.

El método *CI* ha sido empleado además para el cálculo de la evolución temporal de los estados ligados atómicos en problemas de fotoionización [56], y para el estudio de átomos en presencia de campos eléctricos estáticos [57].

Por otro lado, los estados de dispersión correspondientes al proceso de fragmentación atómica por impacto de proyectiles son de extensión espacial infinita, por lo cual gran parte de las metodologías han resultado ser de menor eficacia, o bien, si convergentes, de consumos computacionales muy grandes [58, 2]. El problema de los estados del continuo de tres cuerpos tiene dos dificultades principales. Por un lado, el empleo de dominios numéricos para la evaluación de un estado de extensión espacial infinita implica algún tipo de aproximación en la forma asintótica de la función, lo cual influye en el resultado de cálculo en todo el dominio numérico. Por otro lado, una vez evaluada la función de onda, debe extraerse la información relacionada con la probabilidad de ocurrencia de los distintos procesos (o *canales*) finales de la colisión [59, 60]. Para ambos problemas se han desarrollado metodologías numéricas que llevan eficientemente a los resultados correctos para los problemas tratados [46, 1, 6].

En los capítulos que siguen presentaremos una metodología completa para tratar sistemas atómicos, ya sea para el cálculo de estados ligados, como para el estudio de los estados de dispersión, basado en las funciones Sturmianas estudiadas en los capítulos anteriores. Una de las propiedades importantes que estas funciones tienen para el tratamiento de estados ligados se encuentra en el tratamiento de la condición asintótica de la base. Debido al amplio rango de potenciales auxiliares y generadores y diversas condiciones asintóticas que puede imponerse en las coordenadas radiales electrónicas, este nuevo enfoque constituye una generalización de los cálculos de configuración interacción desarrollados hasta el momento [61].

Por otro lado, para el cálculo de estados de dispersión, mostraremos que la parte de scattering de la función de onda puede expandirse adecuadamente por medio de las funciones Sturmianas de energías positivas y condición de onda entrante o saliente, apropiadas al problema en consideración. Mostraremos que la convergencia de la función de onda es acorde a la del método de Exterior Complex Scaling (*ECS*) (en contraste a la convergencia de los métodos de Close Coupling). Además mostraremos la aplicación del cálculo para dos funciones de scattering distintas, asociadas a los canales iniciales y finales de una colisión. La función de scattering correspondiente el canal final

de la colisión sólo ha sido tratada en forma *ab initio* por el método de *Close Coupling*, para problemas de doble fotoionización [62, 63]. Se empleará una técnica desarrollada para el método *ECS* que nos permitirá extraer la amplitud de dispersión, tanto para la función de scattering inicial como final.

En el capítulo siguiente haremos una descripción de las distintas metodologías existentes basadas en funciones Sturmianas Coulombianas, y expondremos el método de *CI* con funciones Sturmianas (*CIFS*), donde emplearemos las funciones numéricas estudiadas en los capítulos 2 y 3. Mostraremos un ejemplo de la elección adecuada de parámetros de base y de potenciales centrales, cuantificaremos la precisión numérica de cálculo, y mostraremos la convergencia para la expansión en ondas parciales de los estados ligados de helio e ion hidrógeno. Mostraremos además el resultado del cálculo para algunos estados excitados.

En los últimos capítulos desarrollaremos la teoría para la expansión de las funciones de onda iniciales y finales para el problema de fragmentación. Presentaremos tres ejemplos analíticamente resolubles, muy sencillos, pero que contienen todas las dificultades en cuanto a la imposición correcta de la condición de dispersión.

Capítulo 6

Átomos de dos electrones

El método de Configuración Interacción *CI* ha sido extensamente utilizado en el cálculo *ab-initio* para sistemas atómicos de N electrones [26, 64, 65, 66, 67, 52]. Su aplicación consiste en la expansión de la solución de la ecuación de Schrödinger en términos de una base de funciones antisimetrizada, construida a partir de productos de orbitales atómicos, expresados en las coordenadas esféricas electrónicas [67]. En la mayoría de las aplicaciones de *CI*, el núcleo se considera en reposo en el origen de coordenadas, y sólo se toma en cuenta la dinámica de los electrones en el potencial central asociado a la interacción entre éstos y el núcleo. De esta manera, y por medio de una expansión multipolar del término de repulsión interelectrónica, la ecuación $3N$ dimensional (una variable para cada coordenada electrónica) puede convertirse en un set de ecuaciones N -dimensionales acopladas, que dependen únicamente de las coordenadas radiales electrónicas.

Las principales ventajas de un método de *CI* respecto de otras aproximaciones es su simplicidad y flexibilidad, dado que el cálculo *ab-initio* para sistemas de dos o más electrones es relativamente fácil. Su desventaja, por otro lado, es la baja tasa de convergencia de los autovalores de energía y otros observables, como función del número de funciones de base. Otro tipo de expansiones han sido implementadas para sistemas de dos electrones (véase, por ejemplo [55, 68, 69]), cuya convergencia como función del número de funciones de base es sustancialmente mejor. Tal mejora se debe a que las funciones de base de estas expansiones incluyen la dependencia en las coordenadas relativas o perimétricas, de la que también depende el potencial de repulsión electrónico. Diferentes bases de este tipo han sido discutidas por R. C. Forrey [54]. Otras combinaciones de funciones construidas en términos de series de potencias, del estilo de las

originalmente propuestas por E. A. Hylleraas [70], han sido implementadas recientemente por K. Rodriguez y colaboradores [51, 71], obteniéndose excelente convergencia con un número pequeño de funciones de base. Sin embargo, el algebra involucrada detrás de este tipo de expansiones es sumamente complicada [69], y la diagonalización del Hamiltoniano requiere un importante consumo de recursos computacionales. Además, las coordenadas perimétricas no están definidas para sistemas atómicos generales de N -electrones, y sólo recientemente pudo extenderse el método al caso de tres electrones [72]. En este sentido, la extensión del álgebra de los métodos *CI* para sistemas de varios electrones es inmediata, y esa es la razón por la cual la teoría es mejorada y testada continuamente en sistemas de dos electrones.

Entre las metodologías de *CI* que han sido aplicadas a sistemas atómicos, las más eficientes han sido aquellas que usan una base de *FSC* (también llamadas *del tipo Laguerre*), estudiada en la sección 2.4.2. Para estados de un solo electrón, la misma remueve el término de energía cinética de la ecuación, y provee un comportamiento asintótico similar al del autoestado que se está expandiendo, si se elige adecuadamente la energía (paramétrica) de la base. En expansiones de sistemas de dos o más electrones, los parámetros asociados a la base de funciones *FSC* pueden ser optimizados, de modo de obtener los mejores valores de energía para un dado nivel [52]. Estos también pueden elegirse complejos, de modo de imponer condiciones adecuadas en la expansión de estados autoionizantes o de dispersión [56]. Aunque los mismos se eligen de acuerdo a consideraciones físicas, rara vez se hacen coincidir con la energía del sistema, y esta cantidad no resulta removida de la ecuación de tres cuerpos. Una excepción es el caso de las funciones Sturmianas Generalizadas *GS*, propuestas por Avery y colaboradores [73, 26, 64, 65]. La base *GS* se construye como producto de funciones *FSC* de dos cuerpos, donde las energías paramétricas asociadas a la base se combinan de modo tal de remover la energía del sistema. El método *GS* resultó ser eficiente en la expansión de estados ligados de átomos de dos y tres electrones, así también como en sistemas moleculares. Sin embargo, recientemente se ha comprobado que la base de funciones *GS* no es completa, y que los elementos de base no incluidos están asociados con funciones *FSC* de dos cuerpos de espectro continuo [74, 75], con energías de base positivas.

Habiendo demostrado su eficiencia las funciones *FSC* [67, 52, 68, 56], se ha mencionado (véase [26], capítulo 3) que la misma está relacionada con el correcto com-

portamiento asintótico de la base, el cual coincide con el del estado a expandir. Sin embargo, hemos visto en los capítulos anteriores que esto no es así, puesto que las *FSC* incluyen un factor logarítmico que depende del autovalor, y por lo tanto varía de un elemento de base a otro. Esto implica que para obtener estados atómicos con el comportamiento asintótico exacto, las *FSC* también deben expandir la región asintótica. Sin embargo, existen otros conjuntos de *FS* que pueden utilizarse, más adecuadas para el problema en estudio (e incluso al estado particular que desea expandirse), que permiten incrementar la eficiencia de las expansiones [61].

Un set adecuado de *FS* consiste en el conjunto que se origina a partir de un potencial generador de corto alcance. Éste potencial, no incluye el factor logarítmico característico del potencial Coulombiano. Además, puede incluirse un potencial auxiliar, que modele la dinámica del electrón con el núcleo. Este potencial puede ser de largo alcance, y proveer a la base de un único factor logarítmico Coulombiano, independiente del autovalor, e igual al del estado en expansión. Luego, el comportamiento asintótico adecuado se obtiene fijando las energías de la base de acuerdo a consideraciones físicas respecto al estado que desea representarse.

La construcción y testeo de la metodología que acabamos de describir es uno de los propósitos del presente capítulo. Para obtener las funciones Sturmianas se emplearán los métodos numéricos que hemos desarrollado y testeado en los capítulos 2 y 3, los cuales nos permitirán tratar con diferentes tipos de potenciales centrales atómicos y condiciones de asintóticas de la base. El testeo de la convergencia se realizará estudiando la energía del estado fundamental del átomo de He y H^- , para distintos números de ondas parciales (configuraciones angulares electrónicas) incluidas, y serán comparadas con dos cálculos de otros autores, realizados con el método *CI* y con la base de *FSC*.

Una vez expuesta la metodología para estados ligados de átomos libres, realizaremos un estudio de dos modelos de átomo de He confinado, que además de ser sistemas físicos de interés actual nos permitirán testear el cálculo con distintas condiciones de contorno y potenciales centrales. Dicho estudio es necesario e interesante, puesto que las propiedades de los átomos confinados son notoriamente diferentes a las de su contraparte libre [76, 77].

El primer cálculo de un átomo confinado fue realizado con el átomo de hidrógeno, y se debió a A. Michels y colaboradores [21]. El sistema sigue despertando el interés en la

comunidad [22, 23]. Para átomos de dos electrones el primer estudio fue realizado por C.A. Ten Seldam y S.R. De Groot [78], mediante métodos variacionales con funciones de Hylleraas. Posteriormente, cálculos *CI* fueron realizados por E. Ludeña y M. Gregori [79], y evaluaciones con métodos de Monte Carlo por S. Goldman y C. Joslin [80]. Estos modelos son adecuados para el estudio de átomos bajo presión, confinamiento de hidrógeno, y el efecto de átomos de hidrógeno y helio intersticiales en redes cristalinas, como principales causantes de fracturas en metales.

Otro problema de interés actual consiste en el confinamiento de todo tipo de especies atómicas y moleculares en moléculas de fullereno C_{xx} . El confinamiento de átomos y moléculas por fullerenos es un área en continuo desarrollo experimental y prometedora en el área de desarrollo de materiales y entendimiento de síntesis y dinámica de macromoléculas [81, 82, 83, 84].

Mostraremos que la resolución de estos sistemas con bases de funciones Sturmianas es muy simple, dado que la información sobre el confinamiento puede ser incluida en la misma. Mostraremos resultados de relevancia física y computacional actual.

El orden de los próximos capítulos es el siguiente. En primer lugar daremos una expresión para el Hamiltoniano en las coordenadas esféricas que posicionan a los electrones, de modo que nos sirvan las separaciones presentadas en la sección 2.1. Este sistema es adecuado para emplear expansiones de las soluciones en una base de funciones que sean autoestados del momento angular total y de su proyección a lo largo del eje z . Veremos que la dependencia angular puede ser resuelta analíticamente, y que el problema se reduce a resolver un sistema de ecuaciones radiales bidimensionales acopladas por el término de interacción electrónica.

Luego mostraremos un conjunto de funciones radiales de dos electrones generado a partir de las funciones de dos cuerpos estudiadas en el capítulo anterior. Compararemos dicha base con otras construcciones de Sturmianas actualmente utilizadas en el cálculo de estados ligados atómicos. Por último discutiremos la metodología numérica utilizada en la obtención de los autoestados de la energía que resultan de la solución del conjunto de ecuaciones radiales acopladas.

Estudiaremos la convergencia de la expansión en FS para el sistema del átomo de helio y del ion hidrógeno. Luego presentaremos ejemplos de aplicación de la base en sistemas modelos de átomos confinados, de modo tal de poner en evidencia la versatilidad

de la base numérica en el tratamiento de diversas condiciones de borde.

6.1. El método de Configuración Interacción para estados ligados

Si utilizamos coordenadas esféricas ($\{r_i, \theta_i, \varphi_i\}$, $i = 1, 2$) para describir la posición de los electrones respecto del origen de coordenadas (donde se supone el núcleo del átomo en reposo), el potencial central en el que se mueven los electrones dependerá solamente de las respectivas coordenadas radiales r_i , mientras que la interacción entre ellos dependerá de su distancia relativa $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. Con este tipo de interacciones los autoestados del sistema pueden expandirse en términos de autofunciones del cuadrado del momento angular total y de su proyección a lo largo de un eje.

6.1.1. Expansión del Hamiltoniano en ondas parciales

La ecuación de Schrödinger más general que consideraremos en esta tesis, para el problema de tres cuerpos, es:

$$[H - E] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (6.1)$$

donde el Hamiltoniano es de la forma:

$$H = \left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + U_a(r_1) + U_b(r_2) + \frac{1}{r_{12}} \right]. \quad (6.2)$$

U_j ($j = a, b$) es el potencial que modela la interacción entre cada electrón y el núcleo. E es la energía del sistema y $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ es la distancia entre los electrones. Para el término de interacción electrónica emplearemos la siguiente expansión en ondas parciales:

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}_2), \quad (6.3)$$

donde $r_{<}$ ($r_{>}$) es el menor (mayor) entre r_1 y r_2 .

Por simetría es fácil demostrar que el Hamiltoniano de la ecuación (6.1) conmuta con el operador momento angular total \mathbf{L} , y con su proyección a lo largo del eje z , \mathbf{L}_z

(véase [85], página 1000). Las componentes de \mathbf{L} no conmutan entre sí, pero cada una de ellas conmuta con \mathbf{L}^2 . Por lo tanto, es posible exigir a los autoestados de energía que también sean autofunciones de \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z . En coordenadas esféricas electrónicas, el operador momento angular total actúa sólo sobre las variables angulares, y se conoce la combinación lineal de productos de armónicos esféricos en cada coordenada electrónica angular que forman un conjunto de autoestados de \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z , con respectivos autovalores $L(L+1)$ y M . Dado un par de números cuánticos l_a y l_b , correspondientes a \mathbf{L}_1^2 y \mathbf{L}_2^2 , será un autoestado de los operadores \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z del sistema de dos electrones cualquier función de la forma:

$$\Psi_{l_a, l_b}^{L, M}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = R(r_1, r_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2),$$

siempre que los números cuánticos satisfagan la regla de selección del triángulo ([85], página 1023)

$$|l_a - l_b| \leq L \leq |l_a + l_b|,$$

donde a denota la configuración asociada al electrón 1 y b la asociada al electrón 2. Las funciones \mathcal{Y} se conocen como *armónicos biesféricos*, y se definen como:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) &= \sum_{m_a = -l_a}^{l_a} \sum_{m_b = -l_b}^{l_b} \langle l_a, l_b; m_a, m_b | L, M \rangle Y_{l_a}^{m_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_b}^{m_b}(\hat{\mathbf{r}}_2) = \\ & \sum_{m_a = \text{Max}[-l_a, M-l_b]}^{\text{Min}[l_a, M+l_b]} \langle l_a, l_b; m_a, M - m_a | L, M \rangle Y_{l_a}^{m_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_b}^{M-m_a}(\hat{\mathbf{r}}_2), \end{aligned} \quad (6.4)$$

donde los elementos de matriz $\langle l_a, l_b; m_a, m_b | L, M \rangle$ son los coeficientes de Clebsch-Gordan [86]. También es posible expresar los productos de armónicos esféricos en términos de los armónicos biesféricos:

$$\begin{aligned} Y_{l_a}^{m_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_b}^{m_b}(\hat{\mathbf{r}}_2) &= \sum_{L=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \sum_{M=-L}^L \langle l_a, l_b; m_a, m_b | L, M \rangle \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \\ & \sum_{L=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \langle l_a, l_b; m_a, m_b | L, m_a + m_b \rangle \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, m_a+m_b}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \end{aligned} \quad (6.5)$$

Los armónicos biesféricos satisfacen las siguientes propiedades de ortogonalidad:

$$\int_0^\pi d\theta_1 \sin \theta_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin \theta_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L', M'}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \delta_{L, L'} \delta_{M, M'} \quad (6.6)$$

y clausura:

$$\sum_{L=|l_a-l_b|}^{l_a+l_b} \sum_{M=-L}^L \mathcal{Y}_{l_a,l_b}^{L,M*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a,l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}'_1, \hat{\mathbf{r}}'_2) = \delta(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}'_1) \delta(\hat{\mathbf{r}}_2 - \hat{\mathbf{r}}'_2) \quad (6.7)$$

Nótese que los armónicos biesféricos constituyen sólo una reexpansión del producto de funciones de base angulares Y_l^m , y que la suma en los números cuánticos m_1 y m_2 en la clausura ha sido reemplazada por la suma en L y M (ecuación (6.7)).

En general, los estados autofunciones del Hamiltoniano (6.2) y de los operadores de momento angular, se escribirán como una combinación lineal de funciones con diferentes valores de l_a y l_b , que satisfagan la regla del triángulo con L . La expresión más general para un autoestado de los operadores de momento angular puede escribirse como:

$$\Psi_{\alpha}^{L,M}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l_a=0}^{L_a} \sum_{l_b=|L-l_a|}^{\text{Min}[L+l_a, L_b]} R_{\alpha, l_a, l_b}^{L,M}(r_1, r_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \quad (6.8)$$

donde las funciones radiales $R_{\alpha, l_a, l_b}^{L,M}$ correspondientes al nivel de energía α , dependen de la forma funcional de los potenciales U y r_{12}^{-1} .

Puede verse que hemos impuesto las cotas superiores L_a y L_b a los valores que pueden tomar las ondas parciales configuracionales l_a y l_b respectivamente. En general el término V_e acopla todas las ondas parciales, de modo tal que el autoestado exacto se alcanza sólo en el límite $L_a \rightarrow \infty$ y $L_b \rightarrow \infty$. Sin embargo, en el momento de aplicar numéricamente la metodología a sistemas atómicos mediante un álgebra matricial, tanto los valores L_a y L_b como los límites en los índices de las sumas radiales (véase más adelante, ecuación (6.10)) deben ser finitos, de modo que siempre tendremos estados aproximados.

Otro operador que conmuta tanto con el Hamiltoniano como con el operador de momento angular es el operador de paridad. Teniendo en cuenta la forma del estado $\Psi_{\alpha}^{L,M}$, y utilizando la propiedad:

$$Y_l^m(-\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^l Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}),$$

tenemos:

$$\Psi_{\alpha}^{L,M}(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2) = \sum_{l_a=0}^{L_a} \sum_{l_b=|L-l_a|}^{\text{Min}[L+l_a, L_b]} (-1)^{l_a+l_b} R_{\alpha, l_a, l_b}^{L,M}(r_1, r_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2).$$

Vemos que si queremos pedir al autoestado que conserve la paridad debemos restringir la suma en l_b a aquellos términos tales que $(-1)^{l_a+l_b} = (-1)^\Pi$, donde Π es un entero par o impar. Cuando sea necesario utilizaremos el valor $\Pi = 0$ y $\Pi = 1$ para denotar funciones pares e impares respectivamente.

Por último, para que la función de onda cumpla con el principio de exclusión de Pauli debemos exigirle que sea totalmente antisimétrica respecto al intercambio de coordenadas, tanto espaciales como de espín, es decir, que al realizar el intercambio en las coordenadas $1 \leftrightarrow 2$ la función de onda total cambie de signo. Considerando los estados de espín electrónicos $|\pm\rangle$ combinados para formar autoestados de \mathbf{S}_z y \mathbf{S}^2 , se obtienen autoestados singletes:

$$\Psi_{\alpha,\Pi,0}^{L,M}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \frac{1}{\sqrt{2}} \times (|+-\rangle - |-+\rangle)$$

y tripletes:

$$\Psi_{\alpha,\Pi,1}^{L,M}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \times \begin{cases} |++\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|+-\rangle + |-+\rangle) \\ |--\rangle \end{cases}$$

donde las funciones espaciales $\Psi_{\alpha,\Pi,S}^{L,M}$ son simétricas ($S = 0$) o antisimétricas ($S = 1$):

$$\Psi_{\alpha,\Pi,S}^{L,M}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{\alpha}^{L,M}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + (-1)^S \Psi_{\alpha}^{L,M}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)), \quad (6.9)$$

y las funciones $|+\rangle$ y $|-\rangle$ son estados de espín ortonormales:

$$\langle +|+\rangle = \langle -|-\rangle = 1, \quad \langle +|-\rangle = \langle -|+\rangle = 0.$$

Para compactar la notación utilizaremos en lo que sigue el índice I en lugar de los números cuánticos de paridad momento angular y espín: $I = \{L, M, S, \Pi\}$, de modo tal que la función de onda de la ecuación (6.9) puede escribirse como Ψ_{α}^I .

Si se aspira a conseguir autoestados de mucha precisión con recursos computacionales moderados, será muy importante tener en cuenta la simetría y paridad al momento de realizar el cálculo. Esto se debe a que las mismas definen subespacios mutuamente ortogonales. Por lo tanto, las configuraciones angulares correspondientes a las funciones pares no contribuirán a la convergencia de las funciones impares, y viceversa. Un argumento análogo se aplica a las configuraciones espacialmente simétricas y antisimétricas.

Como veremos en la secciones siguientes, estas simetrías pueden transferirse a la base de funciones con las cuales se expande el estado, para obtener autoestados con una simetría específica.

Para definir completamente el método de Configuración Interacción para sistemas atómicos de dos electrones, sólo queda definir la función radial $R_{\alpha,l_a,l_b}^{L,M}$ de la ecuación (6.8). La misma se expande en términos de funciones radiales, soluciones a la ecuación (2.7):

$$R_{\alpha,l_a,l_b}^{L,M}(r_1, r_2) = \sum_{n_a=1}^{N_a} \sum_{n_b=n_{b,0}}^{N_b} \varphi_{\alpha,\nu}^{L,M} \frac{F_{l_a,n_a}^{(1)}(r_1)}{r_1} \frac{F_{l_b,n_b}^{(2)}(r_2)}{r_2}, \quad (6.10)$$

donde $\nu = \{n_a, n_b, l_a, l_b\}$. Los parámetros φ son los coeficientes de la expansión, donde los índices n_a y n_b son discretos, puesto que se asume que se utilizarán soluciones de la ecuación radial para dos cuerpos de espectro discreto, o bien soluciones de un espectro continuo discretizado mediante alguna metodología numérica. Los enteros N_a y N_b representan el máximo de configuraciones radiales incluidas para cada electrón, y la metodología debe ser completa en el límite $N_a \rightarrow \infty$, $N_b \rightarrow \infty$, $L_a \rightarrow \infty$ y $L_b \rightarrow \infty$. El supraíndice (i) ($i = 1, 2$) en las funciones radiales F se agrega para tener en cuenta las posibles diferencias en el valor de los parámetros de la ecuación o en condiciones asintóticas que determinan las funciones $F^{(1)}$ y $F^{(2)}$, de modo tal que para valores $n_a = n_b$ y $l_a = l_b$ la forma funcional de las funciones pueda ser diferente.

Cuando se fija la simetrización (6.9) es posible que aparezca una dependencia (o quasi dependencia) lineal entre los elementos de base radiales, que puede provocar inestabilidades numéricas entre los estados de base tales que $l_a = l_b$. Para evitar redundancias en la expansión, la suma en n_b se toma desde un índice $n_{b,0}$, que puede definirse como:

$$n_{b,0} = (n_a + f_{S+1} - 1) \delta_{l_a,l_b} + 1. \quad (6.11)$$

donde hemos introducido el factor f_n , que puede definirse como:

$$f_n = \left(\frac{1 + (-1)^n}{2} \right). \quad (6.12)$$

Esto implica que la suma en n_b para $R_{\alpha,l_a,l_b}^{L,M}$ comienza desde 1, excepto cuando $l_a = l_b$, en cuyo caso comienza desde n_a para los estados espacialmente simétricos y desde $n_a + 1$

para los antisimétricos.

Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, podemos escribir para la expansión de la función de onda total:

$$\Psi_{\alpha}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l_a=0}^{L_a} \sum_{l_b=Min[L_a, L_b]}^{Min[L+l_a, L_b]} f_{P+l_a+l_b} \sum_{n_a=1}^{N_1} \sum_{n_b=n_{b,0}}^{N_2} \varphi_{\alpha, \nu}^I \Phi_{\nu}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (6.13)$$

donde,

$$\Phi_{\nu}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}_S \frac{F_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1)}{r_1} \frac{F_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \quad (6.14)$$

El operador \mathcal{A}_S se introduce para cumplir con el principio de exclusión de Pauli, y se define como:

$$\mathcal{A}_S \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + (-1)^S \Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)].$$

Llamaremos N_s al número total de elementos de base que satisfacen una dada paridad y simetría incluidos en la expansión (6.13), de modo tal que ésta puede escribirse en forma compacta:

$$\Psi_{\alpha}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\nu=1}^{N_s} \varphi_{\alpha, \nu}^I \Phi_{\nu}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

donde $\nu = \{l_a, l_b, n_a, n_b\}$. Hasta este punto no hemos hecho más que definir el método de Configuración Interacción para sistemas atómicos de dos electrones. La eficacia del método estará íntimamente relacionada con la elección de las funciones F . En la sección siguiente mostraremos las posibles elecciones en términos de funciones Sturmianas de la clase estudiadas en la sección 2.4.

6.1.2. Bases de funciones Sturmianas

En esta sección nos focalizaremos en la elección de las funciones F que conforman la base del método *CI*. En particular, utilizaremos las autofunciones estudiadas en la sección 2.4, que consideran a β como autovalor y a E como un parámetro fijo. El parámetro μ presente en las ecuaciones (2.1) y (6.1) corresponde a la masa reducida del par electrón núcleo, y su valor es 1 en unidades atómicas. Por lo tanto, el producto de funciones que conforman la base (6.13) remueve los operadores de energía cinética de la ecuación (6.1).

Algunas de las teorías de *CI* desarrolladas hasta el momento utilizan *FSC*, que se obtienen tomando $U = 0$ y $V = 1/r$. Existen dos estrategias para la elección de las funciones. La primera de ellas corresponde al método *CI* utilizado por H. Shull y P. O. Löwdin [67]. El mismo consiste en fijar el valor de los parámetros E_a y E_b y realizar una diagonalización con el producto de *FSC* obtenido, que tienen la expresión analítica dada por la ecuación (2.44). El segundo corresponde al método *GS* desarrollado por J. Avery [87], en el cual las energías de los electrones son variadas de un término a otro, manteniendo constante la suma de las energías de las configuraciones electrónicas, de modo tal que dicha suma coincida con el autovalor del Hamiltoniano total, y que el autovalor β sea el mismo para cada configuración.

A continuación expondremos brevemente estas teorías y veremos sus ventajas y desventajas en cuanto a la resolución de sistemas atómicos ligados. Luego expondremos la teoría en términos de las funciones *S* desarrolladas en esta tesis, donde U coincide con el potencial central de la ecuación (6.1), y V es un potencial de corto alcance.

Funciones Sturmianas Coulombianas (*FSC*)

El método con *FSC* está basado en la implementación de las funciones *FSC* en la base *CI*:

$$\Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}_S r_1^{l_a} r_2^{l_b} e^{-\kappa_a r_1 - \kappa_b r_2} L_{n_a-1}^{2l_a+1} [2\kappa_a r_1] L_{n_b-1}^{2l_b+1} [2\kappa_b r_2] \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2).$$

donde hemos omitido el factor de normalización y factores multiplicativos presentes en la ecuación (2.44). Teniendo en cuenta la definición: $\kappa = \sqrt{-2\mu E}$, podemos ver que al reemplazar la expansión (6.13) en la ecuación (6.1) se obtiene:

$$\sum_{l_a=0}^{L_a} \sum_{l_b=\text{Min}[L_b, |L-l_a|]}^{\text{Min}[L+l_a, L_b]} \sum_{n_a=1}^{N_1} \sum_{n_b=n_b, 0}^{N_2} f_{P+l_a+l_b} \varphi_{\alpha, \nu}^I \times \left[\tilde{V}^{FSC}(r_1, r_2) + V_e(r_{12}) - (E - E_a - E_b) \right] \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (6.15)$$

donde el operador \tilde{V}^{FSC} se define por su acción de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{FSC}(r_1, r_2) \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -\mathcal{A}_S \left(U(r_1) - \frac{(n_a + l_a)\kappa_{n_a}}{r_1} + U(r_2) - \frac{(n_b + l_b)\kappa_{n_b}}{r_2} \right) \\ &\times \frac{S_{l_a, n_a}(r_1)}{r_1} \frac{S_{l_b, n_b}(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \end{aligned}$$

y hemos utilizado la expresión (2.43) para los autovalores de las funciones Sturmianas Coulombianas.

En la base de funciones *FSC* solo se varían los índices discretos radiales y angulares, mientras que las energías se consideran fijas. Para un dado autovalor E_α , éstas pueden elegirse de modo tal que $E_\alpha \simeq E_a + E_b$, lo cual optimiza la convergencia de dicho estado [56]. Debe notarse que las funciones de base utilizadas incluyen un factor logarítmico que no coincide con la del autoestado buscado, puesto que es dependiente del autovalor, y en general diferente al que provoca la carga Z del potencial U . Como veremos, este comportamiento puede corregirse eligiendo Sturmianas generadas con un potencial de corto alcance. Sin embargo, para cada par de energías negativas E_a y E_b la base generada es completa en todo el espacio, y la precisión con la que se obtienen los autoestados pueden siempre ser incrementada aumentando el tamaño de la base.

El método *GS* incompleto

El método de las Sturmianas Generalizadas formulado por J. Avery [26] consiste en una expansión a partir de las soluciones del siguiente problema de autovalores separable:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - E \right] \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\beta_\nu \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (6.16)$$

junto con las siguientes condiciones de regularidad:

$$\lim_{r_i \rightarrow 0} r_i \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 0 \quad \text{y} \quad \left| \lim_{r_i \rightarrow \infty, r_j \text{ finito}} r_i \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right| < \infty \quad (i, j = 1, 2) \quad (6.17)$$

donde $\nu = \{n_a, l_a, n_b, l_b\}$, E es un parámetro (por el momento) fijo, y β_ν es el autovalor, que corresponde a un factor multiplicativo *común* a ambos potenciales.

La estrategia *GS* para encontrar las autofunciones de este problema consiste en proponer un producto de funciones *FSC*, cada una dependiente de las coordenadas de uno de los electrones. Como el autovalor cambia con los índices n_a y n_b y es paramétricamente dependiente de la energía, se varían las mismas para que para cada par (n_a, n_b) origine el mismo β_ν , exigiéndose además que $E = E_a + E_b$. Utilizando la expresión en términos de los números cuánticos y demás parámetros de la ecuación (ecuación (2.43)) para los autovalores, la coincidencia de los mismos implica:

$$\beta_{n_a, l_a, n_b, l_b} = -(n_a + l_a) \sqrt{-2\mu E_a} = -(n_b + l_b) \sqrt{-2\mu E_b} \quad n_a, n_b \in \mathbb{N}. \quad (6.18)$$

Y la condición sobre la suma de las energías es:

$$E = E_a + E_b = -\frac{\beta_{n_a, l_a, n_b, l_b}^2}{2\mu} \left(\frac{1}{(n_a + l_a)^2} + \frac{1}{(n_b + l_b)^2} \right).$$

Trabajando con las dos ecuaciones anteriores se llega a una expresión para el autovalor en función del parámetro energía en la ecuación (6.16):

$$\beta_{n_a, l_a, n_b, l_b} = -\frac{\sqrt{-2\mu E}(n_a + l_a)(n_b + l_b)}{\sqrt{(n_a + l_a)^2 + (n_b + l_b)^2}} \quad (6.19)$$

y a una expresión para las energías de las configuraciones a y b :

$$E_a = -\frac{\beta_{n_a, l_a, n_b, l_b}^2}{2\mu(n_a + l_a)^2} \quad E_b = -\frac{\beta_{n_a, l_a, n_b, l_b}^2}{2\mu(n_b + l_b)^2},$$

siendo ambas negativas y dependientes de los números cuánticos n_a , n_b , l_a y l_b , asociados a las dos configuraciones. Las autofunciones obtenidas satisfacen relaciones de ortogonalidad respecto de la suma de potenciales centrales Coulombianos, que no detallaremos aquí (Véase [87], página 11).

Al reemplazar una expansión con los autoestados obtenidos de la ecuación (6.16) y condiciones de borde (6.17) en la ecuación (6.1) se obtiene:

$$\sum_{l_a=0}^{L_a} \sum_{l_b=Min[L_b, |L-l_a|]}^{Min[L+l_a, L_b]} \sum_{n_a=1}^{N_1} \sum_{n_b=n_{b,0}}^{N_2} f_{P+l_a+l_b} \varphi_{\alpha, \nu}^I \times \left[U(r_1) + U(r_2) + \beta_\nu \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) + V_e(r_{12}) \right] \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0. \quad (6.20)$$

La diferencia fundamental entre el método con FSC y las GS es que en el último, la energía E es removida, y la matriz de los solapamientos no necesita ser evaluada. Además, dado que el autovalor es común a ambas configuraciones electrónicas, en este caso no aparece el potencial que involucra al operador de intercambio (potencial \tilde{V} en la ecuación (6.15)). Sin embargo, el espectro de soluciones asociadas a los autovalores (6.19) no es completo [74]. Para entender esto consideraremos el caso en que una de las energías correspondientes a las configuraciones a o b sea positiva, con lo cual cualquier valor real de β será autovalor de dicha configuración. Podemos considerar una relación continua entre la energía y el autovalor, similar a la que existe para energías negativas, que podemos escribir como:

$$\beta_{\gamma_a} = -\gamma_a \sqrt{2\mu E_a} \quad \gamma_a \in \mathbb{R}^+$$

y una expresión similar para el caso $E_b > 0$. Realizando cálculos análogos a los que condujeron a la ecuación (6.19) se llega a que:

$$\beta_{\gamma_a, n_b, l_b} = -\frac{\sqrt{-2\mu E}(n_b + l_b)\gamma_a}{\sqrt{\gamma_a^2 - (n_b + l_b)^2}} \quad n_b \in \mathbb{N}, \quad \gamma_a \in (n_b + l_b, \infty) \quad (6.21)$$

para el caso $E_a > 0$ y $E_b < 0$, y

$$\beta_{\gamma_b, n_a, l_a} = -\frac{\sqrt{-2\mu E}(n_a + l_a)\gamma_b}{\sqrt{\gamma_b^2 - (n_a + l_a)^2}} \quad n_a \in \mathbb{N}, \quad \gamma_b \in (n_a + l_a, \infty). \quad (6.22)$$

para el caso $E_b > 0$ y $E_a < 0$, donde hemos impuesto en ambos casos la condición $E = E_a + E_b$. El conjunto completo de autofunciones de la ecuación (6.16) para $E > 0$ consiste de un espectro doblemente discreto, dado por la ecuación (6.19), y un espectro discreto embebido en el continuo, dado por las ecuaciones (6.21) y (6.22). De un modo similar, ecuaciones de la forma (6.21) y (6.22) son válidas para $E > 0$. En ese caso también resulta un espectro doblemente continuo, pero no el conjunto doblemente discreto de la forma (6.19) [75]. El conjunto de autovalores continuos no es tenido en cuenta en las aplicaciones del método *GS*, con lo cual la convergencia a los autoestados exactos no puede obtenerse. Por otro lado, si se incluyeran los autoestados de energía positiva, la expansión en índices discretos debería estar acompañada por integrales en los coeficientes continuos de expansión, y entonces no es posible aplicar un álgebra matricial para diagonalizar el Hamiltoniano. Se necesita de un procedimiento de discretización del espectro, que conduzca a una metodología completa.

El método *GS* completo

Para completar el método *GS* vamos a proponer una aproximación con funciones Sturmianas evaluadas numéricamente. Hemos visto que la aproximación de diferencias finitas, aplicadas a funciones de onda de energía positiva y condiciones estacionarias a un dado radio fijo r_0 , resulta en una discretización del espectro continuo de β . Estos autovalores numéricos, resultan paramétricamente dependientes de la energía. Análogamente al razonamiento que condujo a la ecuación (6.18), podemos escribir:

$$\beta_\nu^{N_a}(E_a) = \beta_\nu^{N_b}(E - E_a) \quad (6.23)$$

Donde el supraíndice N indica que los valores fueron obtenidos mediante un método numérico que otorga N autovalores, y que para energías negativas convergen a los

exactos, mientras que se vuelven densos en el continuo para energías positivas en el límite $N \rightarrow \infty$. Como método de discretización puede utilizarse cualquier estrategia numérica que permita evaluar los autoestados exactos con alto grado de precisión (como por ejemplo los métodos mencionados en los capítulos 1, 2 y 3).

Teniendo en cuenta que este método implica una evaluación numérica de las funciones de dos cuerpos, el Hamiltoniano para este método puede incluir tanto potenciales auxiliares como generatrices. El problema de autovalores (6.16) puede extenderse a uno de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + U(r_1) + U(r_2) + \beta_\nu (V(r_1) + V(r_2)) - E \right] \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$$

donde los potenciales U y V satisfacen las condiciones discutidas en la sección (2.1), de modo tal que el factor logarítmico que depende del autovalor es removido de la base, si se lo desea.

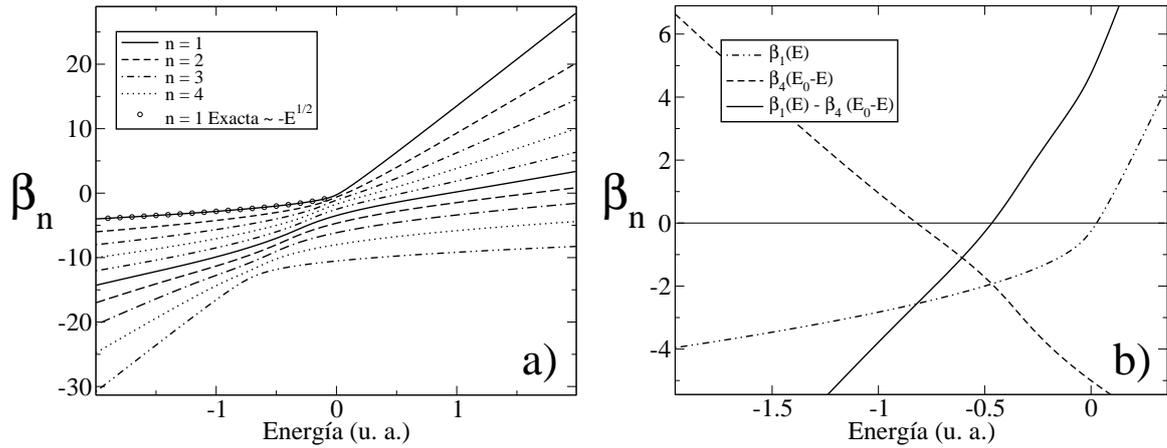


Figura 6.1: Coincidencia de los autovalores para el método *GS completo*.

Así como la energía de los estados ligados de un dado potencial decrece (crece) cuando el potencial disminuye (aumenta) su magnitud, las energías obtenidas por métodos de discretización estándar son funciones monótonas de la magnitud del potencial, crecientes o decrecientes, según el potencial sea repulsivo o atractivo, respectivamente. Por ejemplo, si el potencial generador de la base V es repulsivo, podemos decir que cada una de las auto-magnitudes obtenidas por un método de discretización para el caso de energías positivas es una función monótona creciente de la energía. Luego el término de la derecha en la ecuación (6.23) es monótonamente decreciente como función de E_a , y tendrá una coincidencia con el término de la izquierda para algún valor de particular

de E_a .

El comportamiento monótono creciente de los autovalores como función de la energía puede verse en la figura 6.1 a, donde se ve también el comportamiento de uno de los autovalores exactos (sólo en la región $E < 0$). En la figura 6.1 b vemos la coincidencia de los dos autovalores de los subsistemas de dos cuerpos, que se da para una energía (parámetro de separación) aproximadamente igual a $-0,5 u. a.$.

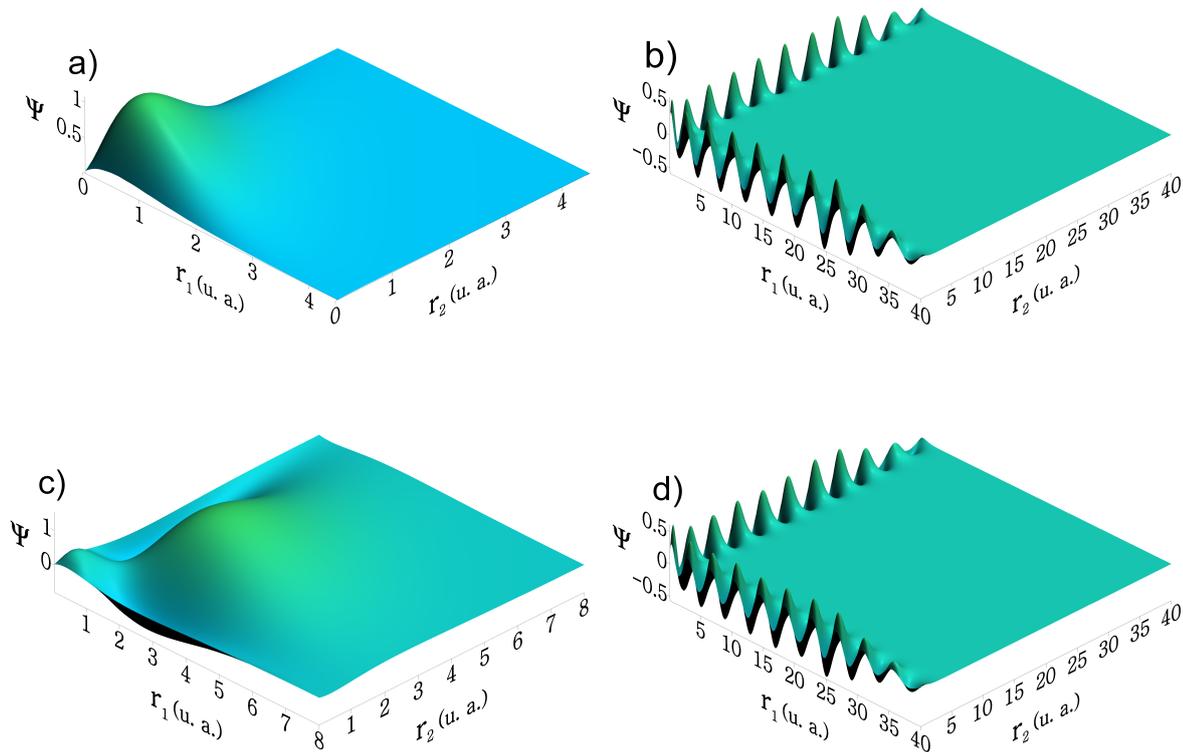


Figura 6.2: Cuadraturas de las Sturmianas Generalizadas de espectro continuo.

En las figuras 6.2 a y 6.2 b mostramos dos estados de base para una energía de $-2,903 u. a.$ (cerca a la energía del estado fundamental del átomo de helio), y en las figuras 6.2 c y 6.2 d aquellas con una energía de $-1 u. a.$ (la energía del estado doblemente excitado del helio en la aproximación de electrones independientes), como función de las coordenadas radiales electrónicas. Los casos a y c representan estados discretos puros obtenidos de la ecuación de autovalores (6.16), y corresponden a la elección $n_a = n_b = 1$ y $n_a = n_b = 2$ en la ecuación (6.23) respectivamente.

El estado de la figura 6.2 a es equivalente al estado fundamental de un sistema de electrones independientes, con carga efectiva (autovalor β) igual a $-1,7 u. a.$ La figura

6.2 *b* representa el mismo sistema, con un electrón ligado y una aproximación L^2 de la función de onda del continuo para el otro electrón, donde la carga central (autovalor β) es $-2,78 u. a.$. La figura 6.2 *c* muestra un estado representando un estado doblemente excitado en el modelo de electrones independientes, para una carga central de $-2 u. a.$, y la figura 6.2 *d* un estado ligado–continuo, pero donde el valor de la carga autovalor es ahora $-2,03 u. a.$. Los estados de base tienen condiciones asintóticas que pueden estar presentes en estados atómicos reales. Por ejemplo, los estados *c* y *d* se corresponden con aproximaciones de electrones independientes para el estado doblemente excitado (autoionizante) del átomo de helio, que es un estado con un electrón en el continuo y el otro ligado superpuesto a una distribución de probabilidad de la forma 6.2 *c*.

La base remueve la energía total y cinética de la ecuación (6.1), tanto en el método *GS* completo como en el incompleto. El factor logarítmico dependiente del autovalor no está presente en el método *GS* completo, lo cual constituye una ventaja adicional respecto de las expansiones con *FSC*. Sin embargo, la base que se obtiene en el límite $N_j \rightarrow \infty$ ($j = a, b$) involucra autofunciones de extensión espacial infinita, correspondientes a los autovalores del continuo asociados a funciones Sturmians de energías positivas. Estos estados de base no tienen similitud con los estados ligados atómicos. Para obtener convergencia deben agregarse muchos estados del continuo, que por un lado completen la base en la región atómica interna donde los autoestados tienen una amplitud apreciable, mientras que por otro deben cancelarse en la región externa, donde la probabilidad de encontrar electrones es nula. Esto nos da la pauta de que metodología *CI* con la base *GS* completa no constituye la opción más adecuada para el cálculo de autoestados ligados atómicos.

El método *CI* con Funciones Sturmianas (*CIFS*)

La propuesta de esta tesis es utilizar como funciones radiales un producto de Funciones Sturmianas (*FS*) con energías fijas, elegidas externamente de acuerdo a algún modelo físico, o mediante una búsqueda variacional. De esta manera se tendrá una metodología de configuración interacción al estilo de las aplicadas por M. W. J. Bromley [52] o E. Foumouo [56], donde los autovalores se toman respecto del potencial de corto alcance V . La ventaja del conjunto de *FS* respecto del set de *FSC* consiste en el comportamiento asintótico, cuya factor logarítmico no depende del autovalor.

Al aplicar la expansión (6.13) en la ecuación (6.1) se obtiene:

$$\sum_{l_a=0}^{L_a} \sum_{l_b=Min[L_b, |L-l_a|]}^{Min[L+l_a, L_b]} \sum_{n_a=1}^{N_1} \sum_{n_b=n_{b,0}}^{N_2} f_{P+l_a+l_b} \varphi_{\alpha, \nu}^I \times \left[\tilde{V}^{FS}(r_1, r_2) + V_e(r_{12}) - (E - E_a - E_b) \right] \Phi_{\nu}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (6.24)$$

donde el operador \tilde{V}^{FS} se define de modo similar al operador \tilde{V}^{FSC} :

$$\begin{aligned} \tilde{V}^{FS}(r_1, r_2) \Phi_{\nu}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= -\mathcal{A}_S (\beta_{l_a, n_a} V(r_1) + \beta_{l_b, n_b} V(r_2)) \\ &\times \frac{S_{l_a, n_a}(r_1)}{r_1} \frac{S_{l_b, n_b}(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \end{aligned} \quad (6.25)$$

Por último debemos recalcar que el método *CIFS* contiene, como caso particular, al método *CI* con *FSC*. Como hemos considerado a V como potencial de corto alcance, mientras que el método *GS* usa un potencial Coulombiano, debemos tomar un proceso al límite. Por ejemplo, el potencial V puede definirse del modo siguiente:

$$V(r) = \begin{cases} r^{-1} - R^{-1} & \text{si } r < R \\ 0 & \text{si } r > R \end{cases}, \quad \text{o bien} \quad V(r) = r^{-1} e^{-r/R}, \quad R \rightarrow \infty.,$$

de manera tal que las funciones *FS* tiendan a las *FSC* en el límite $R \rightarrow \infty$.

En las secciones siguientes expondremos las técnicas de representación matricial que nos permitirán obtener los coeficientes de la expansión, y compararemos los resultados que se obtienen con la base de *FS* con los que se obtienen con distintos sets de *FSC*.

6.1.3. Representación matricial de la ecuación de Schrödinger en la base de *FS*

En esta sección estudiaremos el procedimiento de obtención de los coeficientes de la expansión de autoestados del Hamiltoniano (6.2), en una base de funciones Sturmianas.

Como es usual en los métodos *CI*, debemos reemplazar la expresión (6.13) en la ecuación (6.1), multiplicar por la izquierda por cada uno de los elementos de base $\hat{\Phi}_{\nu}^I$, e integrar en todo el espacio. En nuestro caso, para el cálculo de estados ligados el símbolo “ $\hat{}$ ” se define de modo tal que $\hat{\Phi} = \Phi^*$, puesto que el producto escalar de las funciones angulares se define de acuerdo a la ecuación (6.6), mientras que las funciones radiales son puramente reales. Cuando la base es finita el sistema de ecuaciones se

transforma en un problema matricial de tamaño $N_s \times N_s$, y puede escribirse como:

$$[\mathbf{H} - (E - E_a - E_b)\mathbf{S}]\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{0}, \quad (6.26)$$

donde $\boldsymbol{\varphi}$ es el vector que contiene los coeficientes de la expansión $\varphi_{\alpha,\nu}^I$, $\mathbf{0}$ es el vector de elementos nulos, \mathbf{H} es la representación matricial del Hamiltoniano en la base Φ_ν^I : $[\mathbf{H}]_{\nu',\nu} = \langle \hat{\Phi}_{\nu'}^I | H | \Phi_\nu^I \rangle$, y \mathbf{S} es la matriz de solapamientos: $[\mathbf{S}]_{\nu',\nu} = \langle \hat{\Phi}_{\nu'}^I | \Phi_\nu^I \rangle$. El detalle del cálculo de estos elementos de matriz se encuentra en el apéndice B.

La ecuación matricial (6.26) puede reescribirse como:

$$\mathbf{H}\boldsymbol{\varphi} = \tilde{E}\mathbf{S}\boldsymbol{\varphi}, \quad (6.27)$$

donde $\tilde{E} = E - E_a - E_b$. Considerando a \tilde{E} como autovalor, y luego de resolver el sistema (6.27), los valores de energía del Hamiltoniano atómico pueden obtenerse a partir de: $E = \tilde{E} + E_a + E_b$. El sistema de ecuaciones (6.27) constituye un problema de autovalores generalizado que puede resolverse numéricamente con subrutinas desarrolladas para tal fin. El método empleado aquí consiste en calcular la inversa de \mathbf{S} y encontrar los autovalores de la matriz $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}$. La inversa de \mathbf{S} se obtiene por medio de la subrutina **ZGETRI** de LAPACK [42], luego de una descomposición *LU* con la rutina **ZGETRF**. Luego se encuentra el conjunto de autovalores del producto de matrices $\mathbf{S}^{-1}\mathbf{H}$, mediante la rutina **ZGEEV**.

Debe tenerse en cuenta que la existencia de la inversa de la matriz \mathbf{S} esta supeditada al cumplimiento de la condición (6.11) en las sumas radiales. Sin embargo, esto no siempre es suficiente. Al incluir en la base de funciones Sturmianas parámetros no lineales distintos para cada una de las configuraciones a y b , el sistema de ecuaciones puede volverse *sobrecompleto*, y da lugar a inestabilidades numéricas. Una medida del grado de dependencia lineal originada puede estimarse calculando los autovalores de \mathbf{S} , puesto que, aún debiendo ser estos positivos por ser \mathbf{S} definida positiva, pueden llegar a ser nulos e incluso negativos.

En caso que sea necesario estabilizar el calculo, se utilizará una técnica propuesta por Fomouo [56], aplicada a un cálculo *CI* de estados altamente excitados con una base de *FSC* asimétrica. El procedimiento consiste en realizar un cambio de base matricial al sistema de autovectores de \mathbf{S} . En este sistema, \mathbf{S} es diagonal y puede escribirse como: $\mathbf{s} = \mathbf{T}^t\mathbf{S}\mathbf{T}$, donde \mathbf{T} contiene como columnas a los autovectores de \mathbf{S} .

En el método se elige un factor de corte adecuado ϵ del orden de magnitud igual a la precisión numérica (10^{-12}), se descartan los N_d ($\leq N_s$) autovalores asociados a los autovalores de \mathbf{S} menores que ϵ , y se conservan los $N_p = N_s - N_d$ mayores. Luego, se realiza una proyección del sistema de ecuaciones (6.27) a un subespacio de menor dimensión $N_p \times N_p$, y se arriba al siguiente sistema:

$$\tilde{\mathbf{H}}\tilde{\varphi} = \tilde{E}\tilde{\varphi}, \quad (6.28)$$

donde

$$\tilde{\mathbf{H}} = (\mathbf{T}\mathbf{s}^{-1/2})^t \mathbf{H} (\mathbf{T}\mathbf{s}^{-1/2})$$

y

$$\tilde{\varphi} = (\mathbf{T}\mathbf{s}^{-1/2})^{-1} \varphi$$

En el sistema de ecuaciones (6.28), $\tilde{\mathbf{H}}$ es una matriz de dimensiones $N_p \times N_p$, $\tilde{\varphi}$ es un vector de dimensión $N_p \times 1$, mientras que $(\mathbf{T}\mathbf{s}^{-1/2})$ tiene dimensión $N_s \times N_p$. El problema de autovalores obtenido puede resolverse utilizando la subrutina **ZGEEV**.

6.2. Aplicaciones

En esta sección aplicaremos la técnica de Configuración de Interacción con Funciones Sturmianas *CIFS* a sistemas atómicos, con el fin de demostrar su convergencia y grado de precisión en el cálculo de estados ligados atómicos. Para tal fin se utilizarán las teorías desarrolladas en las secciones anteriores, combinadas con una base de funciones Sturmianas numérica, evaluada mediante las metodologías estudiadas en la sección 2.6.

Resolveremos el problema de autovalores de la energía, cuando $U(r_i) = -Zr_i^{-1}$ (sección 6.2.2), para $Z = 1$ ó $Z = 2$ u. a. Con estos dos sistemas se expondrán los principales factores a tener en cuenta al momento de elegir los parámetros y potenciales que generan la base de *FS*, y se demostrará la convergencia del método como función del número de elementos de base radiales y angulares. Luego se probará la versatilidad de la base mediante su aplicación al estudio de sistemas atómicos confinados. Uno de ellos es el del átomo de helio dentro de un pozo de potencial esférico, que puede ser de paredes infinitas. Las soluciones para este modelo se obtienen mediante manipulación de la condición asintótica de las funciones de base. También se estudiarán los estados

y energías del helio dentro de una cáscara esférica de potencial atractiva, modelada a través del potencial U . Este potencial sirve para estudiar el comportamiento de las funciones de onda de átomos de dos electrones inmersos en moléculas de Fullerenos C_{XX} ($\text{He}@C_{60}$).

6.2.1. Optimización de la base y errores numéricos

Esta sección está destinada al estudio y elección de los parámetros de la base de funciones Sturmianas. Para tal fin se resolverá el modelo de Temkin-Poet (TP) [88, 89, 90] correspondiente al átomo de helio, en el cual la interacción interelectrónica es aproximada por el primer término de la serie (6.3) (modelo de onda s). Este modelo se utiliza en general como punto de partida para el estudio de la convergencia de las teorías *ab-initio* de resolución de sistemas atómicos. A pesar de ser un modelo tan simple, la interacción interelectrónica que acopla las variables radiales tiene componente Coulombiana, de modo que influye en el comportamiento a grandes distancias de las soluciones del modelo. Dado que este único término no acopla los momentos angulares, los autoestados de \mathbf{L}^2 y de \mathbf{L}_z son también autofunciones de \mathbf{L}_1^2 , \mathbf{L}_2^2 , $\mathbf{L}_{1,z}$ y $\mathbf{L}_{2,z}$.

Analizaremos las soluciones correspondientes al estado fundamental, cuyos números cuánticos vienen dados por $L = l_a = l_b = 0$ ($I = \{0, 0, S, \Pi\}$). La ecuación a resolver es:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} - \frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{>}} - E \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (6.29)$$

donde, al igual que en la expresión (6.3) utilizaremos $r_{>} = \text{Max}[r_1, r_2]$.

En este caso, la base consiste en un producto de FS de la forma (6.14), con momentos angulares nulos:

$$\Phi_{\nu}^I(r_1, r_2) = \frac{1}{4\pi} \mathcal{A}_S \frac{S_{0,n_a}^{(1)}(r_1)}{r_1} \frac{S_{0,n_b}^{(2)}(r_2)}{r_2}.$$

donde el término $(4\pi)^{-1}$ proviene de la función de onda angular $\mathcal{Y}_{0,0}^{0,0}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$. Las funciones radiales $S_{0,n_j}^{(i)}(r_i)$ ($i = 1, 2, j = a, b$) son soluciones de una ecuación radial de la forma (2.7), donde β es considerado como autovalor, mientras que E y Z (la carga asintótica de U) son parámetros libres que pueden ajustarse para optimizar la convergencia. También es posible variar las formas funcionales de los potenciales centrales U

y V y hacer un cálculo de variaciones en la energía $E = E[U, V]$. Tal cálculo resultaría tedioso, y además es innecesario, puesto que un método *ab-initio* debe ser siempre convergente para cualquier forma funcional de U y V a medida que se incrementa el número de funciones de base. Sin embargo resulta útil conocer el efecto que puede tener el rango de acción del potencial V , o de la carga asintótica de U . En el estudio a realizarse de esta sección este proceso de variaciones será simplificado considerando a U como a un potencial Coulombiano y a V a un potencial de Yukawa de parámetro variable:

$$V(r) = \frac{e^{-\alpha r}}{r}.$$

La ecuación para las funciones radiales S puede entonces escribirse como:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr_i^2} - \frac{Z_j}{r_i} + \beta_{n_j} \frac{e^{-\alpha r}}{r} - E_j \right] S_n(r_i) = 0, \quad i = 1, 2, \quad j = a, b.$$

La carga, la energía y el coeficiente α del potencial hacen las veces de parámetros variacionales, y pueden ser ajustados de acuerdo al estado se desee expandir. El parámetro α permite variar el rango de acción del potencial generador, e incluso contempla al potencial Coulombiano en el límite $\alpha \rightarrow 0$, lo que convierte a las funciones S_n en *FSC*.

Los parámetros Z_j y E_j pueden ser tomados de algún modelo sencillo del sistema que se esté considerando. Por ejemplo, para estados simétricos tales como el estado fundamental del átomo de helio, será adecuado una elección $E_1 = E_2 = E_{ap}/2$ y $Z_1 = Z_2 = -2$, donde E_{ap} es una aproximación de la energía de dicho estado. El mismo puede ser redefinido luego utilizando el resultado obtenido en la primer diagonalización del sistema. Puede implementarse un procedimiento iterativo y continuarse hasta obtener un valor aceptable para la energía. Aunque no es posible afirmar a priori si este procedimiento es convergente, ni mucho menos afirmar que este procedimiento dará energías de la base E_j coincidentes con el valor óptimo que brinda un cálculo variacional, es cierto que siempre se obtendrán valores aceptables si el número de funciones radiales incluidas en la expansión es lo suficientemente grande, puesto que la base es completa.

Para estados asimétricos, la elección $E_1 \neq E_2$ y/o $Z_1 \neq Z_2$ puede ser más adecuada. Estos valores deben obtenerse mediante un modelo físico apropiado. Por ejemplo, un modelo de electrones independientes podría ser adecuado, dado que los electrones se

encuentran en regiones espaciales diferentes, y nos podría proveer de energías adecuadas para cada una de las configuraciones asintóticas. Por otro lado la carga central que siente el electrón “externo” puede considerarse una unidad (o alguna fracción de ella) menor a la que siente el electrón interno, por un efecto de apantallamiento. Como vimos en las secciones anteriores, cuando el potencial auxiliar utilizado para generar la base no coincide con el potencial central atómico, entonces éste último no es removido de la ecuación por la base, y la diferencia entre ambos potenciales debe ser diagonalizada. Aún cuando la base represente de forma más adecuada la condición asintótica por medio de una carga efectiva, la convergencia puede verse afectada negativamente. Ambos fenómenos compiten, y debe realizarse un estudio adecuado para cada sistema.

El método *CIFS* presentado aquí es lo suficientemente versátil y robusto como para permitirnos obtener valores de energía y autoestados precisos sin necesidad de realizar un proceso de optimización de los parámetros de la base cada vez que se desee realizar un cálculo preciso. Esto se debe a que incluso con las capacidades computacionales de los ordenadores de escritorio actuales es posible incluir un número muy grande de estados de base. Sin embargo, resulta útil conocer el comportamiento de las expansiones como función de dichos parámetros, especialmente de los que regulan la condición asintótica de la expansión. Una elección apropiada incrementará notablemente la convergencia, reduciendo los tiempos de cálculo en las aplicaciones prácticas. En lo que resta del capítulo nos concentraremos en la optimización y ajuste de dichos parámetros con el objeto de mostrar las capacidades del método.

El modelo que hemos elegido como punto de partida es la aplicación del método *GS* de J. Avery empleando sólo el primer elemento de la base (Véase [87], página 14). Dicho modelo asume $E_a = E_b$, y tiene la ventaja de dar como resultado expresiones analíticas tanto para la energía como para la función de onda. La función espacial simétrica del estado fundamental de átomos de dos electrones se aproxima como:

$$\phi_\nu(\mathbf{x}) = \frac{k_\mu^3}{\pi} e^{-k_\mu(r_1+r_2)}$$

donde k_μ es un parámetro dependiente de la energía, que se auto determina con la diagonalización:

$$p_0 = \sqrt{-2E_{ap}} = \sqrt{2} \left(Z - \frac{5}{16} \right) = \sqrt{2} k_\mu.$$

Para el átomo de helio tenemos $Z = 2$, con lo cual $E_{ap}^{(He)} \simeq -2,8477$ y $k_\mu^{(He)} = 1,6875$.

Para el ion H^- tenemos $Z = -1$, con lo cual $E_{ap}^{(H^-)} = -0,4726$ y $k_\mu = 0,6875$. Utilizaremos la energía en $E_a = E_b = E_{ap}/2$ como punto de partida en el cálculo de nuestros estados de base. Tomaremos $Z_j = 2$ y $Z_j = 1$ ($j = a, b$) en la base para los sistemas de helio y ion hidrógeno respectivamente, ya que el estado considera electrones equivalentes en cuanto a su localización espacial, y estos valores remueven el potencial central de la ecuación (6.29).

El potencial generador debe ir a cero lo suficientemente rápido como para que, en la región asintótica del estado, cada una de las funciones de base represente a un electrón de energía fija moviéndose en un campo exclusivamente Coulombiano de carga Z o Z_{eff} . Para que esto sea posible, el rango de acción del potencial generador debe ser del orden de magnitud del “tamaño” del estado a representar. Por otro lado, en la región interna el comportamiento de la base será similar al de las *FSC*, puesto que el potencial de Yukawa se comporta como un potencial Coulombiano.

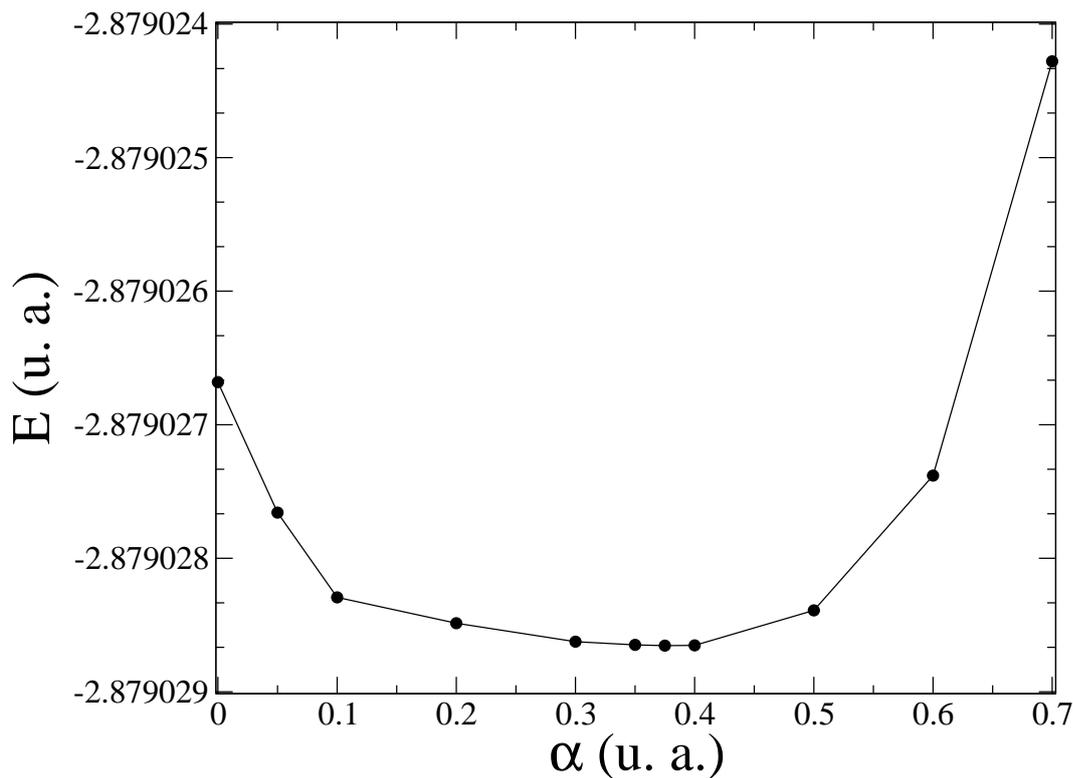


Figura 6.3: Energía del estado fundamental del átomo de helio en el modelo Temkin–Poet como función del parámetro α del potencial de Yukawa.

En la figura 6.3 mostramos el resultado de un cálculo simple de la energía del estado fundamental correspondiente a la ecuación (6.29) con el método *CISF*, para distintos valores del parámetro α del potencial de Yukawa (el mismo para ambos electrones),

donde las energías individuales de los electrones es $E_{ap}/2$, y donde se han utilizado 20 FS por coordenada radial (210 $CISF$) en total. El mínimo de la curva se encuentra en $\alpha \simeq 0,375 u. a.$.

Las primeras 20 FS alcanzan su valor asintótico entre 8 y 10 $u. a.$ aproximadamente. En esa región la función de onda del estado fundamental del modelo TP tiene también el comportamiento asociado a un decaimiento exponencial (ver figura 6.4). Para un número fijo de funciones de base, el decaimiento exponencial del potencial de Yukawa ajustado variacionalmente. Aunque un valor de α pequeño puede reducir la tasa de convergencia, la base generada siempre es completa en todo el espacio, y los autovalores exactos siempre podrán ser alcanzados incrementando el número de funciones. Por otro lado, a medida que α aumenta, la magnitud de las funciones de onda en la región asintótica se hace cada vez más parecido, con lo cual hacen falta un número de funciones muy grande para representar correctamente los autoestados.

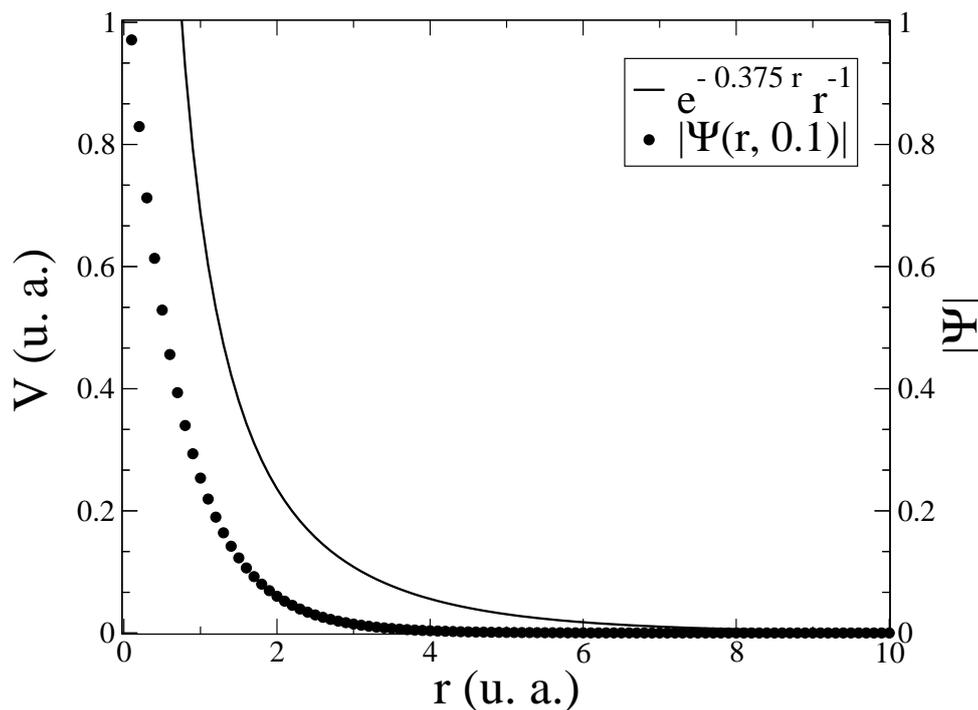


Figura 6.4: Comparación del decaimiento del potencial generador óptimo con el perfil del estado fundamental.

En la figura 6.4 se compara el decaimiento del potencial generador óptimo con el perfil del estado fundamental como función de una de las coordenadas, cuando la otra vale 0,1 $u. a.$. Puede verse de la figura que el potencial decae a cero a una distancia

que coincide aproximadamente con el *tamaño* del estado. El cálculo se ha realizado de manera similar al de la figura 6.3, con $\alpha = 0,375$ u. a. (el mínimo de la curva de la figura 6.3).

En la figura 6.5 se muestra una comparación entre las funciones de onda $S_{n,0}$ ($n = 1, 3, 5, \dots, 19$) para $\alpha = 0$ u. a. y $E = -1,4238$ u. a. (figura 6.5 a), $\alpha = 0$ u. a. y $E = -11,52$ u. a. (figura 6.5 b) y $\alpha = 0,375$ u. a. y $E = -1,4238$ u. a. (figura 6.5 c). El valor $E = -11,52$ u. a. corresponde al mejor valor variacional obtenido por M. W. J. Bromley [52]. De la figura puede verse que el efecto de poner un potencial central de corto alcance resulta en una concentración de las oscilaciones en la región atómica interna.

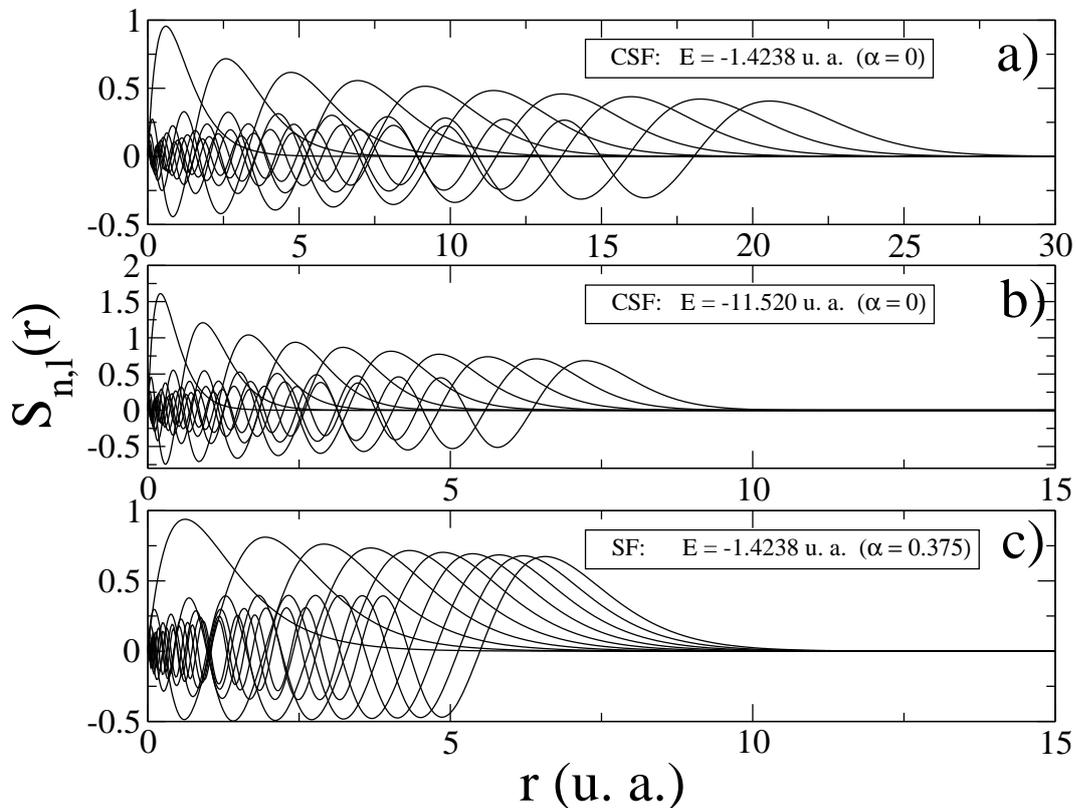


Figura 6.5: Funciones Sturmianas y *FSC*

Como puede verse de la figura 6.5, el efecto de incluir un potencial de corto alcance es el de concentrar las oscilaciones en la región interna respecto de las funciones *FSC*. Es posible hacer lo mismo con la base *FSC* estándar, pero al precio de utilizar una energía que no se corresponde con la condición asintótica de decaimiento y factor logarítmico.

Error del método numérico

Dado que la base de funciones radiales se obtiene por medio de un método numérico, que tiene un error implícito asociado, los valores de energías y autoestados deben tener también una imprecisión debida a dicho error, cuya magnitud debemos estimar. Llamaremos ε_r el grado de imprecisión numérica de los métodos de diferencias finitas que implementamos para las ecuaciones radiales unidimensionales (un error dependiente de Δr). Los elementos de matriz de la ecuación (6.26) involucran la integración de las funciones de onda y de su error implícito. Para la cuadratura de Gauss-Laguerre de las integrales hemos utilizado un número de puntos lo suficientemente grande como para que el error en las integrales radiales sea mucho menor que ε_r . Esto se logra incrementando el número de puntos de la cuadratura y resolviendo cada vez el problema de autovalores, hasta encontrar el tamaño en que no se obtienen variaciones en los valores de energía. Una cuadratura de 500 puntos resulta apropiada para que todas las integrales excedan la precisión de las funciones de base.

Dado que las funciones tienen un error asociado ε_r , se deduce inmediatamente que el error en los elementos de matriz de la ecuación (6.26) es también del orden de ε_r , con lo cual nuestro problema de autovalores puede escribirse como:

$$[\mathbf{H}' + \mathbf{R}] \varphi = E\varphi$$

donde $\mathbf{H}' = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{H} + (E_a + E_b)\mathbf{I}$, $[\mathbf{I}]_{\nu,\nu'} = \delta_{\nu,\nu'}$ es la matriz unidad y \mathbf{R} es una matriz de error cuyos elementos son del orden de magnitud de ε_r . Si llamamos φ' a los autovectores exactos (obtenidos en el caso hipotético en que $\varepsilon_r = 0$), puede mostrarse [56, 68] que los mismos satisfacen la desigualdad:

$$\left| \varphi^t \mathbf{H}' \varphi - \varphi'^t \mathbf{H}' \varphi' \right| \leq \sqrt{\sum_{j=1}^N R_{jj}^2 + \max(|R_{jj}|)} \leq \max(|R_{jj}|) \left(\sqrt{N_s} + 1 \right),$$

con lo cual

$$\left| \varphi^t \mathbf{H}' \varphi - \varphi'^t \mathbf{H}' \varphi' \right| \leq \varepsilon_r \left(\sqrt{N_s} + 1 \right). \quad (6.30)$$

Las figuras 6.6 y 6.7 muestran las diferencias entre las energías calculadas con el método *CISF* y el valor de 21 dígitos de precisión calculado por P. Goldman [91] como función de N_s , donde las discretizaciones de la ecuación radial fueron realizadas con

los esquemas (2.56) y (A.5) respectivamente.

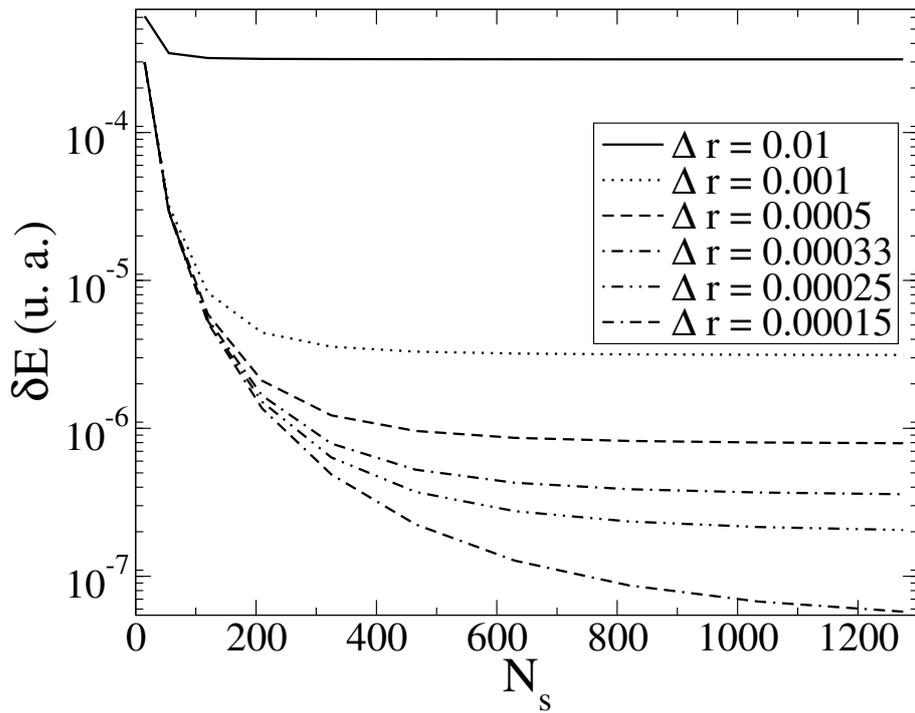


Figura 6.6: Convergencia del cálculo con una base obtenida mediante el método de discretización tridiagonal.

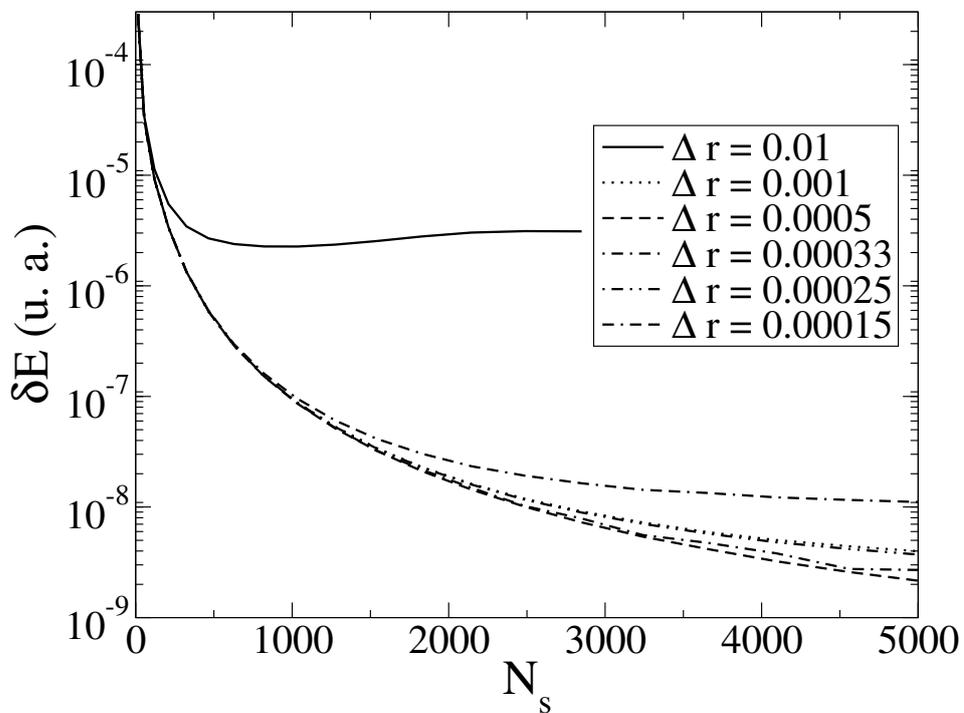


Figura 6.7: Convergencia del cálculo con una base obtenida mediante el método de discretización pentadiagonal.

Debe tenerse en cuenta que estos gráficos no se corresponden con el cálculo del lado izquierdo de la ecuación (6.30), puesto que en ese caso el vector es el exacto a un dado orden N_s , mientras que el valor de Goldman, el cual consideraremos exacto debido a su alto grado de precisión, aproxima el resultado para $N_s \rightarrow \infty$. La base utilizada para realizar estos cálculos fue simétrica, donde el dominio de cada coordenada fue $0 \leq r_i \leq 15 \text{ u. a.}$ ($i = 1, 2$), el valor de las energías: $E_a = E_b = -1,48385 \text{ u. a.}$ y el valor del parámetro del potencial de Yukawa $\alpha = 0,375 \text{ u. a.}$

Puede verse en la figura 6.6 que todas las curvas tienden a un valor estacionario, y que ese valor decrece con Δr . Todos los autovalores presentados en la figura 6.6 están por debajo del límite ascendente en N_s que impone la ecuación (6.30). En la curva correspondiente a $\Delta r = 0,01$ en la figura 6.7 el valor decreciente es interrumpido en $N_s \geq 1000$ y luego incrementa. Curvas para Δr pequeños no presentan tal comportamiento, y las discrepancias con los valores de Goldman son más pequeños que los de la figura 6.6.

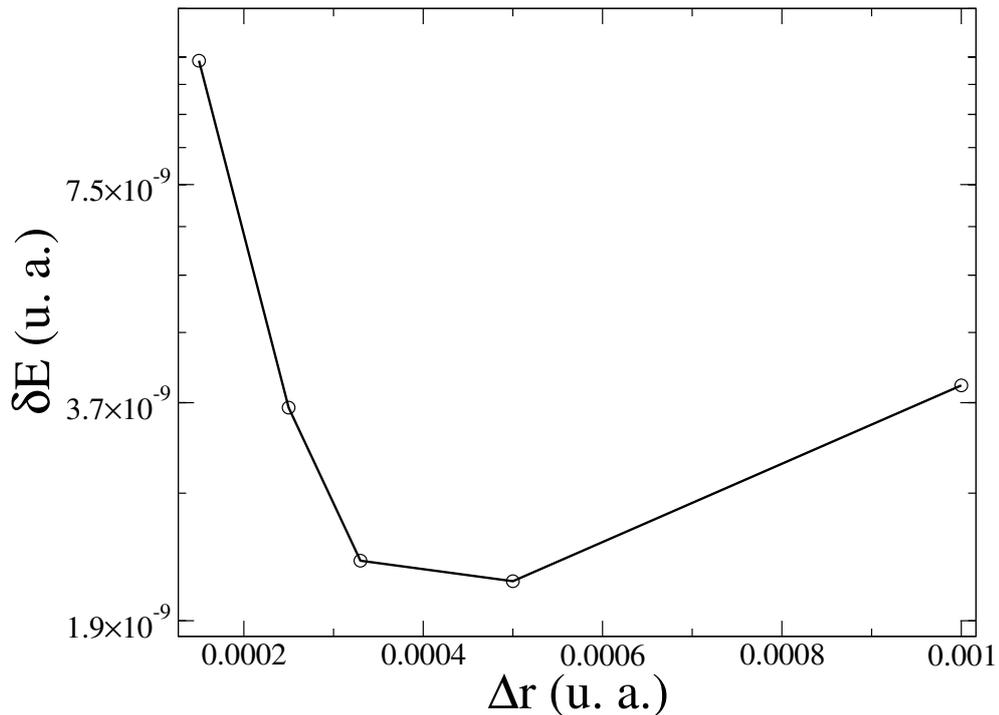


Figura 6.8: Comportamiento límite de la impresión numérica del cálculo correspondiente a $N_s = 5050$, para Δr pequeños.

Las curvas que son puramente decrecientes indican que los errores numéricos no están influyendo en el cálculo de autovectores a un orden de magnitud apreciable para los valores de N_s considerados. Sin embargo la figura 6.7 muestra un comportamiento

no esperado, puesto que el menor valor de la energía es alcanzado por la curva correspondiente a $\Delta r = 0,0005$ en $N_b = 5050$, y luego la imprecisión aumenta al disminuir Δr . Este comportamiento anómalo (mostrado en la figura 6.8) se debe principalmente a la pérdida de precisión en los algoritmos de iteración inversa utilizados para evaluar los autovectores, cuya efectividad decrece cuando Δr es muy pequeño. Además, el esquema de discretización pentadeagonal debe ser combinado con uno tridiagonal en el origen para poder imponer adecuadamente la condición de regularidad. Esto influye negativamente en la precisión de las autofunciones y autovalores a medida que Δr decrece, como puede verse en la figura 3.5.

El límite teórico impuesto para el error de nuestro método numérico es $\Delta r^4 \times (\sqrt{N_s} + 1)$, que para $\Delta r = 0,0005$ y $N_s = 5050$ corresponde a el valor $4,5 \times 10^{-12}$. Sin embargo los métodos iterativos tienen un error asociado, y la imprecisión aumenta a un orden de 1×10^{-9} .

6.2.2. Estados ligados de helio y ion hidrógeno

En la sección anterior se aplicó el método de *CIFS* al modelo de onda *s* para el átomo de helio. Se utilizó una metodología particular para la elección de los parámetros de la base y se demostró la convergencia del método como función del número de configuraciones radiales. Además, se estimó el error de los resultados obtenidos.

En esta sección se mostrarán los resultados del cálculo de los sistemas de helio e ion hidrógeno completos, es decir incluyendo un número de ondas parciales lo suficientemente grande en forma progresiva, hasta que la energía de correlación electrónica esté bien representada, de modo tal de probar la convergencia del método como función del número de números cuánticos angulares incluidos. El sistema de ecuaciones y el método de cálculo son los que hemos visto en las secciones 6.1.1 y 7.1.3, donde la ecuación puede ahora escribirse como:

$$H = \left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0.$$

En la tabla (6.1) se muestra la energía del estado fundamental del átomo de helio como función del máximo valor del momento angular L_j ($0 \leq l_j \leq L_j$, $j = a, b$) que puede tomar cada orbital radial. Estos resultados fueron evaluados con 20 funciones radiales por momento angular incluido l_j , y fueron generados con un potencial de Yukawa de

parámetro $\alpha = 0,375 u. a.$ (el mínimo de la curva 6.3) y energías $E_j = E_{ap}/2 = -1,48385 u. a.$, extraídas del modelo de Avery. La tabla (6.1) presenta resultados para los valores $0 \leq L_j \leq 12$. Para el caso $L_j = 12$ el tamaño de la base fue $N_s = 2520$ (menor que el valor máximo en las figuras 6.6 y 6.7), y la grilla radial $\Delta r = 0,0005$, que conduce a los resultados más precisos para la onda s , utilizando el esquema de orden $O(\Delta r^4)$.

De acuerdo a la discusión de la sección anterior, podemos asegurar una precisión del orden de 1×10^{-9} para las energías. Comparamos los valores con los resultados de E. Fomouo y colaboradores [56], que fueron obtenidos con 40 funciones radiales por l_j ($j = a, b$) para cada electrón; y también con los de Bromley y Mitroy [52], que utilizaron 20 funciones radiales por l_j para cada electrón. En estos trabajos se emplearon bases simétricas compuestas por productos de FSC , con valores de energía obtenidos variacionalmente, o de una aproximación a la energía de un modelo de electrones independientes.

En el trabajo de Fomouo, el parámetro de la base es fijado a un valor particular para todos los momentos angulares, mientras que en el de Bromley se varía separadamente para cada l_j (12 parámetros variacionales para el mejor valor obtenido con 20 FSC por l_j). En ambos casos el uso de FSC implica que el comportamiento asintótico no es el adecuado para el estado que se desea expandir, puesto que el factor logarítmico Coulombiano de las FSC cambia de un elemento de base a otro. Este no es el caso en la base de FS , que impone el mismo comportamiento para todas, con el mismo factor exponencial y factor logarítmico. La región asintótica no es expandida por nuestra base, dado que se encuentra optimizada en cada función, y el trabajo de expansión es realizado sólo en la región interna.

L_j ($j = a, b$)	Energía fundamental del átomo de He		
	<i>CISF</i>	Bromley [52]	Foumouo [56]
0	-2.879 028 654	-2.879 028 507 ($\lambda = 4,8$)	-2.879 027 97
1	-2.900 515 957	-2.900 515 873 ($\lambda = 7,8$)	-2.900 513 86
2	-2.902 766 371	-2.902 766 378 ($\lambda = 10,1$)	-2.902 762 09
3	-2.903 320 378	-2.903 320 527 ($\lambda = 12,1$)	-2.903 313 21
4	-2.903 517 659	-2.903 517 973 ($\lambda = 14,0$)	-2.903 506 82
5	-2.903 604 533	-2.903 605 022 ($\lambda = 15,5$)	-2.903 589 25
6	-2.903 648 475	-2.903 649 142 ($\lambda = 17,1$)	-2.903 628 16
7	-2.903 672 975	-2.903 673 821 ($\lambda = 18,7$)	-2.903 661 00
8	-2.903 687 656	-2.903 688 677 ($\lambda = 20,1$)	–
9	-2.903 696 951	-2.903 698 142 ($\lambda = 21,5$)	–
10	-2.903 703 098	-2.903 704 451 ($\lambda = 22,9$)	–
11	-2.903 707 307	-2.903 708 815 ($\lambda = 24,2$)	–
12	-2.903 710 272	-2.903 711 927 ($\lambda = 25,5$)	–
M. V. V. ($L_j = 12$)	-2.903 712 009		
Exacto [92]	-2.903 724 377		
Exacto, $L_j = 0$ [91]	-2.879 028 767		

Tabla 6.1: Estudio de la convergencia en ondas parciales para la energía del estado fundamental del átomo de helio.

Puede verse que optimizando sólo un parámetro para el caso $L_i = 0$ se obtienen mejores resultados que los de Bromley y Mitroy para los casos $L_i = 0$ y 1, y que los cálculos de Foumouo para $L_i = 1, \dots, 7$. Para poder obtener mejores valores de energía que los de Bromley para $L_i = 12$ deben optimizarse nuevamente el valor de α , puesto que se ha utilizado el más apropiado para el modelo de interacción TP . Sin embargo, se encontró que el modificar solamente α no fue suficiente, sino que además hubo que optimizar el valor de la energía. Los valores óptimos para $L_i = 12$ fueron $\alpha = 0,795 u. a.$ y $E = 1,05 u. a.$, lo que condujo a una energía de $-2,903712009 u. a.$, correspondiente al mejor valor variacional ($M.V.V.$) presentado en esta tesis. En este último cálculo ajustamos el comportamiento asintótico y la región donde el estado fundamental está definido (2 parámetros variacionales). El procedimiento fue suficiente para superar la optimización de cada onda parcial realizada por Bromley. El valor puede ser mejorado aún más realizando un cálculo variacional en Z . Para reproducir exactamente los resultados de Bromley (y también los de Piraux), solo necesitamos fijar $Z = 0 u. a.$, $\alpha = 0 u. a.$, y elegir una energía acorde a $E_j = -\lambda^2/2$ para cada onda parcial, de acuerdo a los valores mostrados en la tercera columna de la tabla

(6.1). Sin embargo de acuerdo a dichos valores esto equivaldría a definir una energía de $E = -11,52 u. a.$ para $l_j = 0$ y de $E = -325,125 u. a.$ para $l_j = 12$. Estos valores de energía no están relacionados con el comportamiento asintótico del estado en cuestión.

La mejoría respecto al cálculo realizado por Fomouo es también notable, puesto que en ese caso el método *CISF* da mejores resultados incluso con la mitad de orbitales *FS* radiales por momento angular¹.

L_j	$E_j (j = a, b)$	α	Energía fundamental del sistema H^-	
			<i>CIFS</i>	Referencia [56]
0	-1,25	0,425	-0.514 496 258	-0.514 496 14
1	-1,15	0,425	-0.526 584 655	-0.526 584 10
2	-1,05	0,45	-0.527 438 491	-0.527 437 44
3	-1,05	0,9	-0.527 625 592	-0.527 623 91
4	-1,05	0,9	-0.527 688 280	-0.527 686 18
5	-1,05	0,9	-0.527 715 221	-0.527 712 15
Exacto [93]			-0.527 751 016 35	

Tabla 6.2: Análisis de convergencia en ondas parciales de la energía del estado ligado del sistema H^- .

Esta mejora no es evidente en el estado fundamental del sistema H^- (tabla 6.2), donde debimos utilizar 40 *FS* radiales por electrón y para cada onda parcial l_j , para obtener resultados comparables.

En este sistema la mejoría de la base de *FS* respecto de las *FSC* no es tan evidente por varios motivos. En primer lugar, la extensión espacial del estado fundamental del sistema H^- es mayor que en el caso del helio. Luego el mejor valor de α para la energía del modelo de Avery (0,2363 *u. a.*) es muy pequeña (usamos $\alpha = 0,05 u. a.$ para los resultados de la tabla 6.2), y las *FS* resultan similares a las *FSC*. El parámetro de la base de Fomouo y colaboradores tiene el valor $\lambda = 1,0 u. a.$, que corresponde con una energía de 0,5 *u. a.*, dos veces nuestro valor. En este caso el modelo de Avery no es muy realista, dado que no da una buena energía para el estado fundamental, de hecho, ni de un estado ligado para el ion hidrógeno. Una optimización de la energía de la base nos da un valor para la energía del estado de $-0,5144963011 u. a.$ para $L_i = 0$,

¹La restricción (6.11) en la suma para evitar redundancias hace que el número total de funciones no sea la mitad. En efecto, para la onda s el número de productos de funciones radiales, como función del número de funciones incluida para cada coordenada ($N_s(N_a, N_b)$) satisface $N_s(40, 40)/N_s(20, 20) \simeq 3,9$, y $\lim_{N \rightarrow \infty} N_s(N, N)/N_s(N/2, N/2) = 4$.

tomando como valor del mencionado parámetro de ajuste $-0,0075 u. a.$. Los valores exactos fueron extraídos de [93].

Las figuras 6.9, 6.10 y 6.11 muestran los términos $R_{\alpha, l_1, l_2}^{0,0}(r_1, r_2)$ de la descomposición en ondas parciales de los estados fundamental, primer y segundo estados excitados respectivamente, ($\alpha = 0, 1, 2$, multiplicadas por $r_1 \times r_2$) para distintos valores de l_1 y l_2 ($l_1 = l_2 = l$) como función de las coordenadas r_1 y r_2 .

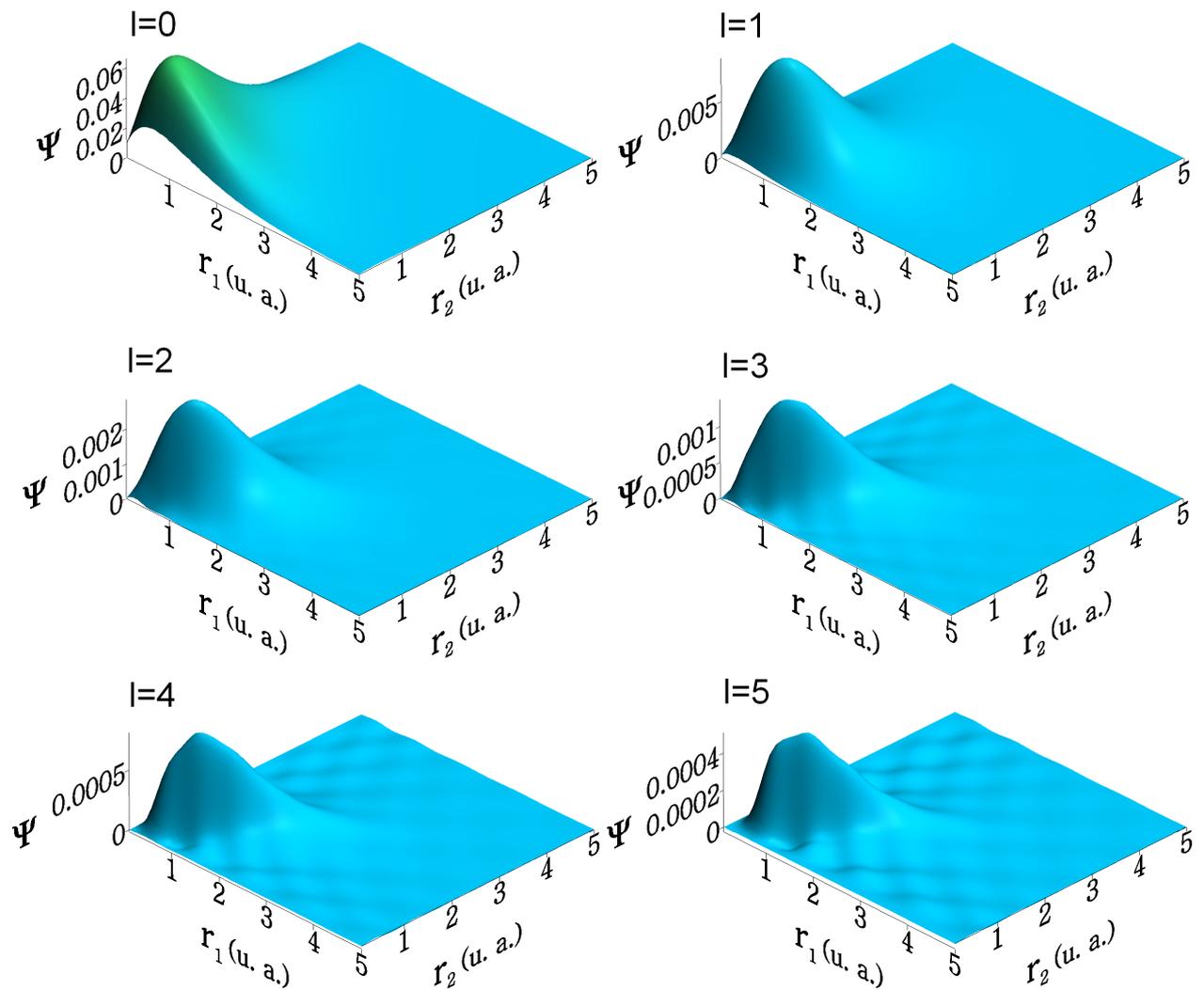


Figura 6.9: Descomposición en ondas parciales del estado fundamental del átomo de helio.

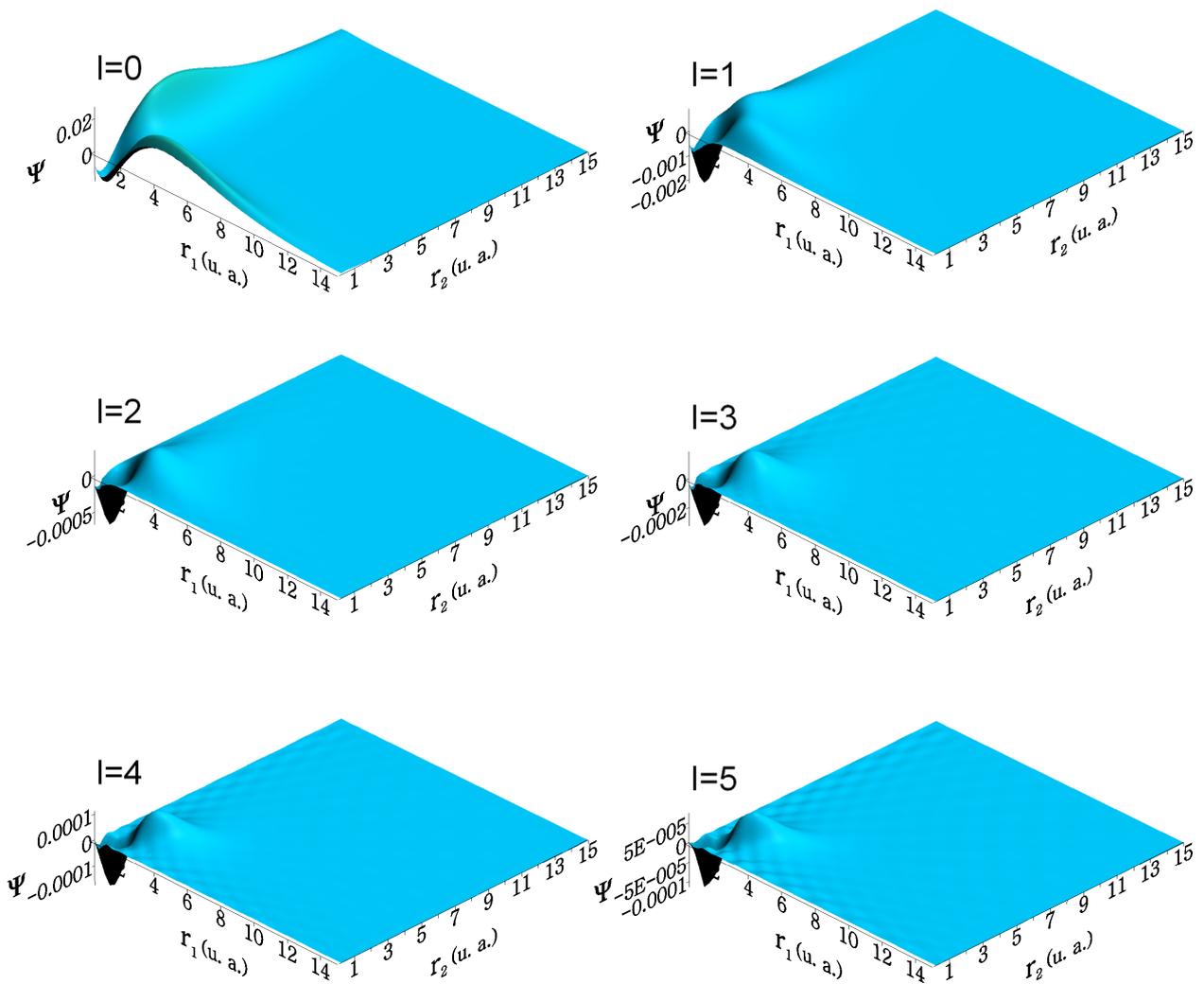


Figura 6.10: Descomposición en ondas parciales del primer estado excitado del átomo de helio.

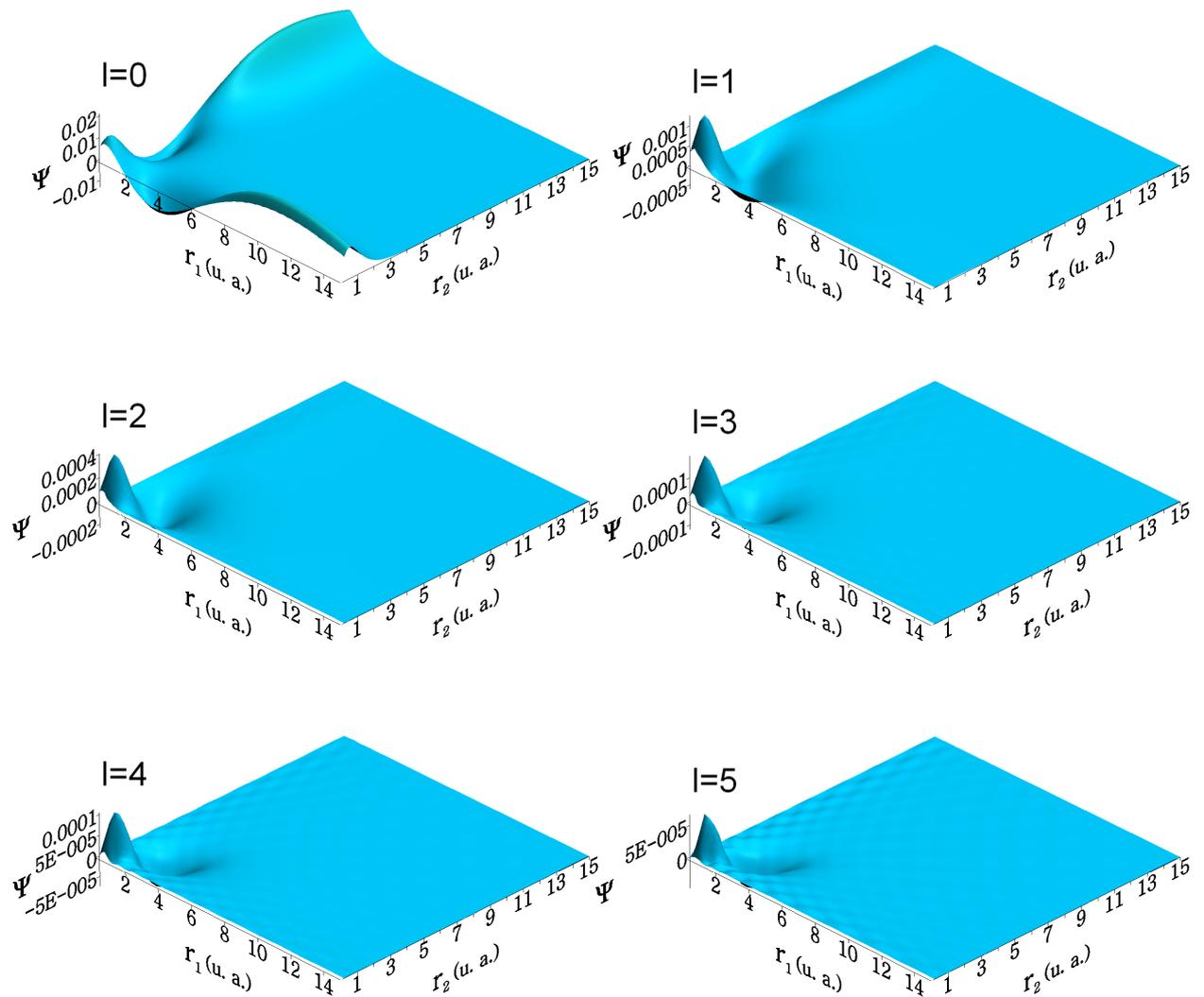


Figura 6.11: Descomposición en ondas parciales del segundo estado excitado del átomo de helio.

6.2.3. Modelos de confinamiento Atómico

Veremos a continuación los resultados del método de *CISF* aplicado a otros sistemas de dos electrones ligados. Primero estudiaremos la caja esférica de paredes infinitas para modelar al átomo de helio confinado o bajo presión. Luego realizaremos un cálculo con un modelo del sistema $\text{He}@C_{60}$. El objetivo del cálculo aquí presentado es el de testear la metodología de cálculo en sistemas de dos electrones de características diferentes a las del sistema de helio e ion hidrógeno libres.

Caja esférica impenetrable

La función de onda para el átomo de helio confinado se obtiene imponiendo a la solución del Hamiltoniano del helio condiciones de borde homogéneas, en el límite impuesto por la caja. Esta condición puede lograrse por medio de una diagonalización del Hamiltoniano en una base de Sturmians que satisfaga $S_{n,l}(r_c) = 0$ para todo n , que como hemos visto en la sección (2.6.1), corresponden a las condiciones impuestas naturalmente por el método numérico de evaluación de dichas funciones. La expansión con una base de este tipo dará una función de onda correlacionada cuyo valor es cero cuando cualquiera de los electrones llega al borde. La condición de pared finita puede ser más realista en cuanto a emplearse como modelo de helio confinado, y se obtiene tomando para la base un potencial central de la forma $U(r) = -2/r + U_c(r)$, donde:

$$U_c(r_i) = \begin{cases} 0 & \text{if } r_i < r_0 \\ U_0 & \text{if } r_i \geq r_0 \end{cases}, \quad (6.31)$$

donde en este caso r_0 debe ser menor que r_c para tener en cuenta el comportamiento asintótico en la base. Sin embargo, y a modo de ejemplo consideraremos solo el caso $U_0 \rightarrow \infty$.

Una prueba adecuada para la metodología consiste en el cálculo del valor de la energía fundamental del sistema para distintos valores del radio de la caja r_c . Para ello el procedimiento consiste simplemente en variar el tamaño de la grilla radial de los electrones, siendo este tamaño el mismo para cada electrón. La figura 6.12 muestra el comportamiento general de los niveles de energía fundamental y excitados como función de r_c , para una caja que varía su tamaño entre $1,5 \lesssim r_c \lesssim 12 u. a.$ aproximadamente. El cálculo de la figura fue realizado con $L_j = 5$ ($j = a, b$) y 20 funciones radiales

por electrón para cada valor de momento angular incluido. Como potencial de corto alcance se eligió el potencial de Yukawa, con parámetros α y E_j ($j = a, b$) idénticos a los utilizados en el cálculo de la figura 6.3. En este caso la naturaleza de la condición de borde provoca que tanto el valor de la energía como el alcance del potencial generador (siempre que sea éste mayor que r_c) no tengan relevancia. De la figura 6.12 puede verse que el valor de energía de todos los niveles crece a medida que r_c disminuye. Esto se debe principalmente al incremento en la energía cinética media de los electrones al volverse localizados.

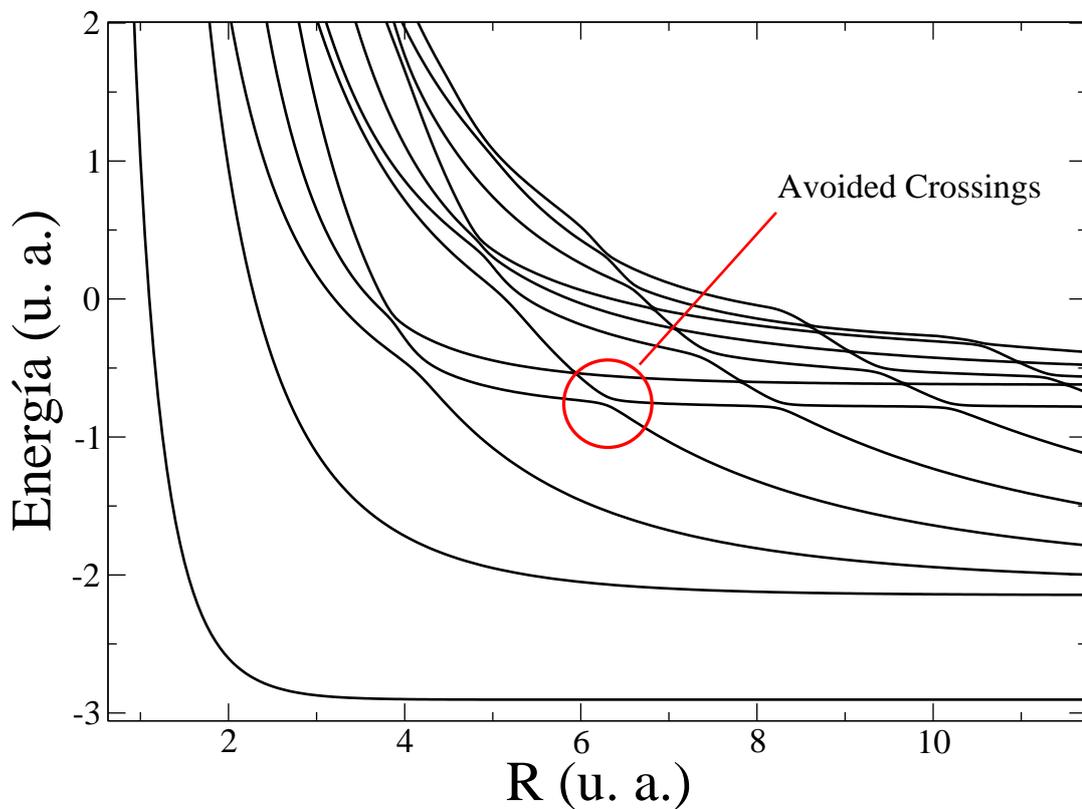


Figura 6.12: Energías del átomo de helio confinado vs. radio de confinamiento.

Se observa un fenómeno de *avoided crossings* en las energías. Este fenómeno se debe al reordenamiento de las distribuciones espaciales de las funciones de onda. Luego de un cruce los niveles intercambian tanto el valor de la energía como la forma general de la distribución espacial, lo cual tiene asociado un intercambio en la entropía de información de los estados. El fenómeno será explicado en la sección siguiente, pues también aparece en el modelo del átomo de helio confinado en una molécula de fullereno C_{60} .

En la Tabla (6.3) se muestran los valores de las energías del estado fundamental del átomo de helio confinado para distintos valores de r_c , con los mismos parámetros de base que hemos utilizados en la figura 6.12. Los resultados son comparados con los valores de A. Banerjee y colaboradores (tabla 1 de la referencia [77]) quienes usaron una base con dos parámetros variacionales.

r_c	Energía fundamental del átomo de He confinado			
	<i>CISF</i>	Referencia [94]	Referencia [77]	Referencia [80]
0.6	13.318157	13.318340	13.3343	—
0.7	7.925244	7.925512	7.9320	—
0.8	4.610434	4.610554	4.6157	—
0.9	2.463261	2.463319	2.4670	—
1.0	1.015794	1.015870	1.0183	1.0142
1.1	0.009049	0.009093	1.0106	—
1.2	-0.708767	-0.708716	-0.7079	—
1.3	-1.231029	-1.230927	-1.2304	—
1.4	-1.617296	-1.617154	-1.6167	—
1.5	-1.906938	-1.906740	-1.9061	-1.9081
1.6	-2.126566	-2.126335	-2.1253	—
1.7	-2.294726	-2.294441	-2.2928	—
1.8	-2.424470	-2.424157	-2.4219	—
1.9	-2.525279	-2.524920	-2.5219	—
2.0	-2.604013	-2.603630	-2.5998	-2.6051
2.2	-2.714523	-2.714077	-2.7088	—
2.4	-2.783556	-2.783051	-2.7765	—
2.6	-2.827123	-2.826562	-2.8191	—
2.8	-2.854807	-2.854192	-2.8462	—
3.0	-2.872474	-2.871808	-2.8636	-2.8727
3.5	-2.893574	-2.892808	-2.8851	-2.8935
4.0	-2.900465	-2.899687	-2.8931	-2.9003
4.5	-2.902687	-2.901988	-2.8963	—
5.0	-2.903390	-2.902813	-2.8978	-2.9032
5.5	-2.903608	-2.903136	-2.8985	—
6.0	-2.903673	-2.903278	-2.8990	-2.9035
$r_c \rightarrow \infty$	-2.903712	-2.903513	-2.8999	-2.9037
Exacto $r_c \rightarrow \infty$ [92]	-2.903724			

Tabla 6.3: Energía fundamental del modelo de átomo de helio confinado, para distintos radios de confinamiento (r_c).

También se muestran los valores de N. Aquino y colaboradores [94] obtenidos por medio de una base de Hylleraas generalizada, y datos obtenidos mediante el método de Monte Carlo Cuántico, por C. Joslin and S. Goldman [80]. Estos últimos constituyen

los mejores valores del modelo de helio confinado hasta el momento publicados. Los valores en rojo corresponden a los valores al cual converge el método *CIFS*, y que estan por encima de los valores de Joslin y Goldman (quinta columna).

El hecho de que los electrones estén confinados implica que sus energías de interacción y cinéticas son mayores que en caso de átomos libres, aunque por el confinamiento resulta ser mucho mayor esta última que las otras [94], con un crecimiento del orden de r_c^{-2} para valores de r_c pequeños. Dado que la base de configuraciones elegida contiene a la energía cinética, el grado de precisión relativa debe ser mucho mayor en éste modelo que en el del helio libre. En vista a esto, vemos que los 4 dígitos de precisión obtenidos con $L_j = 12$ ($j = a, b$) en la sección anterior serían en principio, mejorados en el modelo de confinamiento. En efecto, la tabla (6.3) muestra que todos los valores obtenidos mediante el método de *CIFS* son mejores que todos los datos publicados, excepto para los valores $r_c = 1,5, 2$ y $3 u. a.$, para los cuales los cálculos de Joslin y Goldman dan mejores resultados. Sin embargo, hemos observado que la teoría alcanza un valor estacionario para $L_j \simeq 14$, lo que sugiere que los resultados de Joslin y Goldman son erróneos.

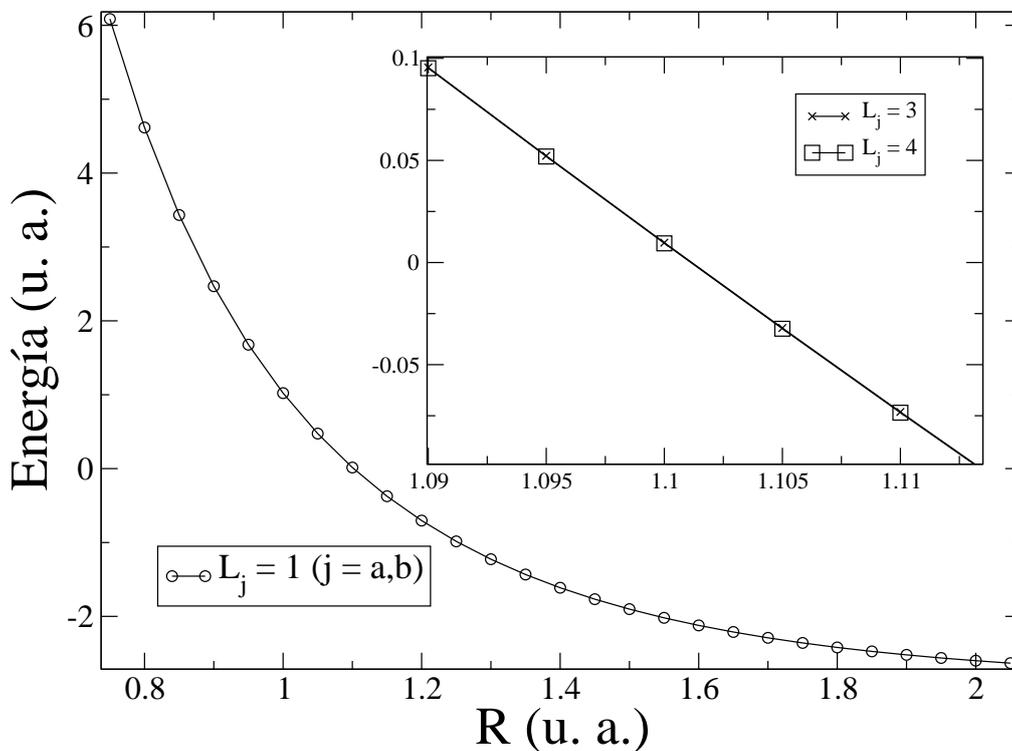


Figura 6.13: Energías del átomo de helio confinado vs. radio de confinamiento.

En la figura (6.13) se muestra el comportamiento de la energía fundamental del estado fundamental del helio confinado como función de r_c , para $L_j = 1, 3$ y 4 ($j = a, b$). Las curvas correspondientes a $L_i = 3$ y $L_i = 4$ están muy próximas. Esto se debe a que la corrección que producen estos términos en el sistema confinado es proporcionalmente menor que en el sistema libre, en la región en que la energía por confinamiento es grande. Mediante una interpolación lineal de estas curvas puede estimarse el valor para el cual la energía cruza el eje $E = 0$, obteniéndose un valor del radio crítico igual a $R_c = 1,101168 u. a.$ para $L_j = 3$ y $R_c = 1,101125 u. a.$ para $L_j = 4$. Estos valores están en muy buen acuerdo con el mejor valor publicado $R_c = 1,1011 u. a.$ obtenido por Aquino y colaboradores [94].

Modelo de helio confinado en una molécula de Fullerenos: He@C₆₀

En esta sección estudiaremos un modelo de átomo de helio confinado por una molécula de Fullerenos He@C₆₀, que ejerce una acción atractiva sobre los electrones. No es nuestra intención obtener valores de energías que puedan compararse con las del sistema real, sino dar una descripción cualitativa del comportamiento de los estados electrónicos que el sistema pueda admitir. En este modelo sólo los electrones del helio se considerarán activos, y el efecto de los átomos de carbono será aproximado mediante una cáscara esférica atractiva, de modo tal que el potencial central que ven los electrones es de la forma:

$$U(r) = -2/r + U_f(r) = -2/r + \begin{cases} -U_0 & \text{si } R_f \leq r \leq R_f + \delta R_f \\ 0 & \text{si } r < R_f \text{ o } r > R_f + \delta R_f. \end{cases}, \quad (6.32)$$

donde $U_0 > 0$, $R_f \approx 5,7 u. a.$ y $\delta R_f \approx 1,9 u. a.$. Los valores de R_f y δR_f fueron estimados por Y. B. Xu y colaboradores [95], a partir de las dimensiones geométricas estimadas del fullereno real. La parte de la cáscara es compatible con un cálculo de funcional densidad del potencial promedio que siente un electrón, en presencia de la red de átomos de Carbono del C₆₀ [96]. Dado que el potencial atómico será aproximado por el modelo de la ecuación (6.32), no será necesario representar en forma precisa el término de repulsión interelectrónica. En efecto, para incluir de manera simple la correlación, resolveremos el sistema en un modelo de interacción TP ($L = L_a = L_b = 0$).

Para no perturbar la convergencia de los estados excitados que consideraremos en

el estudio de esta sección, hemos utilizado un potencial Coulombiano como generador de la base. Para optimizar la convergencia debió emplearse un potencial que decaiga a cero en la distancia en la que el último estado excitado considerado deja de tener una amplitud apreciable, o realizar un cálculo por separado para cada autoestado, optimizando el potencial. Sin embargo, en vista de la cantidad de estados que deseamos evaluar, se consideró más apropiado el utilizar un potencial generador Coulombiano y aumentar el tamaño de base radial lo suficiente como para tener los seis primeros estados excitados bien representados, en lugar de hacer una optimización por separado para cada estado. Debemos tener en cuenta que esta base no es en absoluto un set de *FSC*, puesto que contiene la información de la cáscara a través del potencial auxiliar. Sin embargo, al igual que las *FSC*, incluyen el factor logarítmico a grandes distancias, el cual es diferente para cada estado de base.

Avoided crossings y mirror collapses

La figura 6.14 muestra el resultado del cálculo de las energías del sistema como función de la magnitud U_0 del potencial de la ecuación (6.32). En el cálculo se utilizaron los mismos parámetros de base para cada coordenada radial.

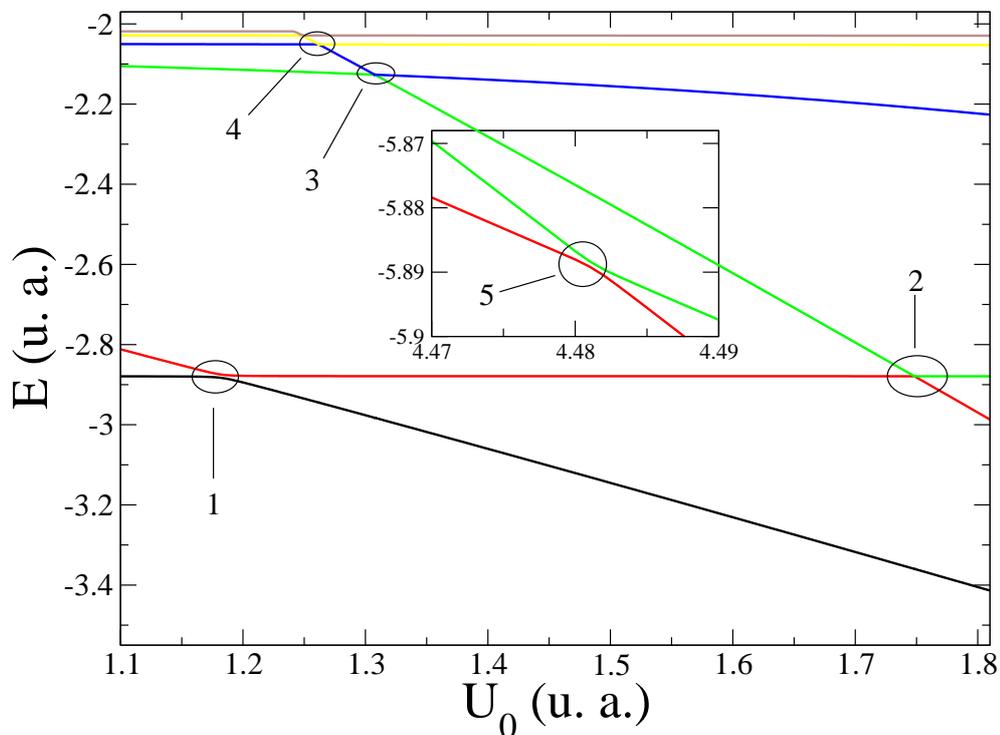


Figura 6.14: Autovalores de la energía del sistema He@C₆₀, como función de la profundidad de la cáscara del potencial modelo.

El número de funciones por coordenada fue $N_a = N_b = 65$, que para el modelo de onda s corresponde a $N_s = 2145$. Fijando el valor de las energías de la base a la mitad del valor de la energía del cuarto estado excitado, se obtiene una convergencia aceptable para los autovalores y autofunciones de este estudio. Para calcular las energías correspondientes a un cierto valor de potencial se utilizó como energía de la base el resultado del cálculo correspondiente al valor de potencial anterior, y así sucesivamente (los detalles del cálculo pueden obtenerse de la referencia [97]).

Las líneas horizontales de la figura 6.14 corresponden a estados cuyo comportamiento viene regulado por el potencial Coulombiano central. Si la profundidad del pozo no es lo suficientemente grande los estados mantienen tanto su energía como su distribución espacial. Las líneas diagonales corresponden a estados con electrones localizados en la cáscara esférica. Existe una pendiente característica $m \propto -U_0$ para las curvas asociadas a estados con un solo electrón en la cáscara, y otra $2m$ para los estados con ambos electrones en ella. A medida que la profundidad del pozo aumenta, estos estados cambian notablemente su distribución espacial. Las diferentes pendientes producen cuasi degeneraciones de los niveles para determinados valores de U_0 . Cerca del cruce se produce el fenómeno de *avoided crossing*, similar al observado en la figura 6.12.

Analicemos la evolución de los niveles como función de U_0 . Para valores de U_0 cercanos a cero, el estado fundamental mantiene su forma, puesto que los electrones no “sienten” la presencia del pozo. Este no puede confinarlos, y la distribución espacial del estado no se solapa con el pozo. Su energía se mantiene igual al resultado de energía fundamental en el modelo de onda s : $E_{1s^2} = -2,879 u. a.$. El primer estado excitado $1s2s$, por otro lado, tiene mayor probabilidad de encontrar a uno de sus electrones en la región externa. Para pequeños valores de U_0 el estado se ve altamente perturbado, y comienza a decrecer linealmente su energía, transfiriendo uno de sus electrones al primer estado ligado del pozo. La función de onda de este estado será denotada como $1s\phi_1$, donde ϕ_i corresponde al i -ésimo estado del pozo confinante. A medida que el estado $1s\phi_1$ disminuye su energía, esta se hace cuasi similar a la del estado $1s^2$, que evoluciona en forma inperturbada. Aparece entonces una fuerte interacción entre los mismos, dando origen a un *avoided crossing* cuando la profundidad del pozo es igual a $U_0 = 1,18 u. a.$. La figura 6.15 muestra el detalle del cruce número 1 señalado en la figura 6.14. Junto a las curvas de energía pueden verse las gráficas de las funciones de

onda de los niveles en el cruce y a sus laterales, como función de r_1 y r_2 .

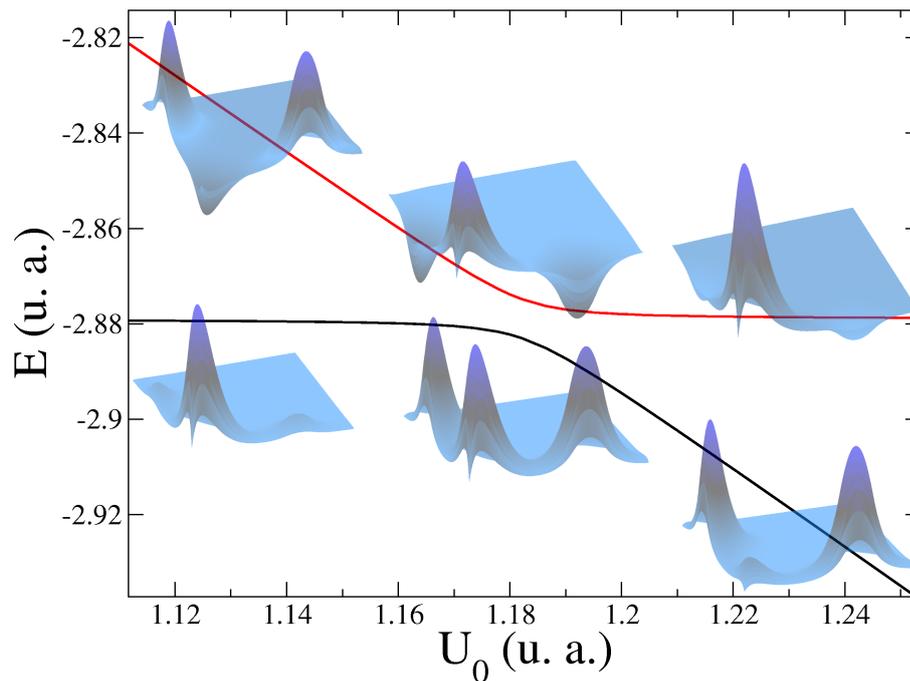


Figura 6.15: Energías y forma de los autoestados alrededor del cruce 1 para el sistema He@C₆₀, como función de la profundidad del potencial.

Puede verse de la figura que el nivel fundamental tiene inicialmente ambos electrones confinados alrededor de la carga central, mientras que el primer excitado tiene uno de sus electrones cerca del núcleo y el otro confinado en la caja. En el valor cercano al cruce, ambos estados tienen aproximadamente la misma distribución de probabilidad espacial, de modo tal que los electrones pueden ser encontrados ambos en las proximidades del núcleo, o uno en el centro y otro en el pozo, con la misma probabilidad. Luego del avoided crossing, los estados intercambian sus roles. El estado fundamental corresponde a la situación en que es más probable encontrar un electrón las proximidades del núcleo y al otro en la caja externa. El primer estado excitado corresponde a la situación en la que es altamente probable encontrar a ambos electrones en la región interna.

Un cruce más interesante resulta el de la figura 6.16, correspondiente al cruce número 5 indicado en la figura 6.14. El mismo se produce entre el primer y segundo estado excitado, a una profundidad cercana a $U_0 = 4,48 u. a.$. Existe otro cruce entre estos niveles para la profundidad de $U_0 = 1,75 u. a.$. El cruce 5 se produce luego de una desviación por parte de ambos niveles, el primer estado excitado con el estado fundamental, y el segundo estado excitado con el tercero, en la región $1,75 \leq U_0 \leq 4,8 u. a.$. Cuando $U_0 \lesssim 4,48 u. a.$, el primer estado excitado tiene el carácter $1s\phi_1 \ ^1S$, mientras

que el segundo se comporta como $\phi_1\phi_2\ ^1S$. Éste último, tiene una alta probabilidad de encontrar ambos niveles localizados en la caja confinante externa, donde un electrón se encuentra en el estado fundamental de la misma, y el otro en el primer estado excitado. La figura 6.16 muestra el intercambio de distribuciones electrónicas provocada por la “interacción” de los niveles. El análisis de otros cruces en el sistema puede encontrarse en [97].

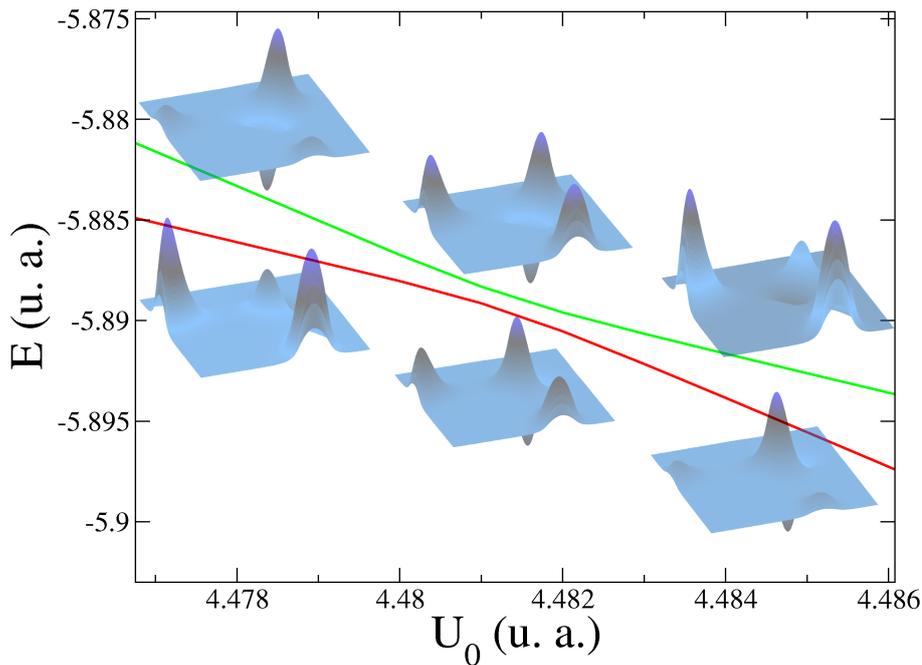


Figura 6.16: Energías y forma de los autoestados alrededor del cruce 5 para el sistema He@C₆₀, como función de la profundidad del potencial.

Para dejar más en claro el motivo por el cual los cruces son evitables, podemos hacer una analogía con el caso unidimensional. Puede demostrarse [98] que el número de nodos de una autofunción de la ecuación de Schrödinger permanece inalterable al modificar adiabáticamente al potencial. El número de nodos N_n se encuentra íntimamente relacionado con el valor de la energía, siendo el de más baja energía el de menor cantidad de nodos $N_n = 0$, y aumentando para valores mayores de N_n . El análogo bidimensional lo constituyen las curvas nodales, que corresponden a una relación entre r_1 y r_2 de la forma $g_n(r_1, r_2) = 0$. El número y topología de estas curvas debe conservarse para cada uno de los niveles del sistema. En la figura 6.17 podemos ver las funciones de onda correspondientes a la distribución espacial $1s^2\ ^1S$ para distintos valores de U_0 .

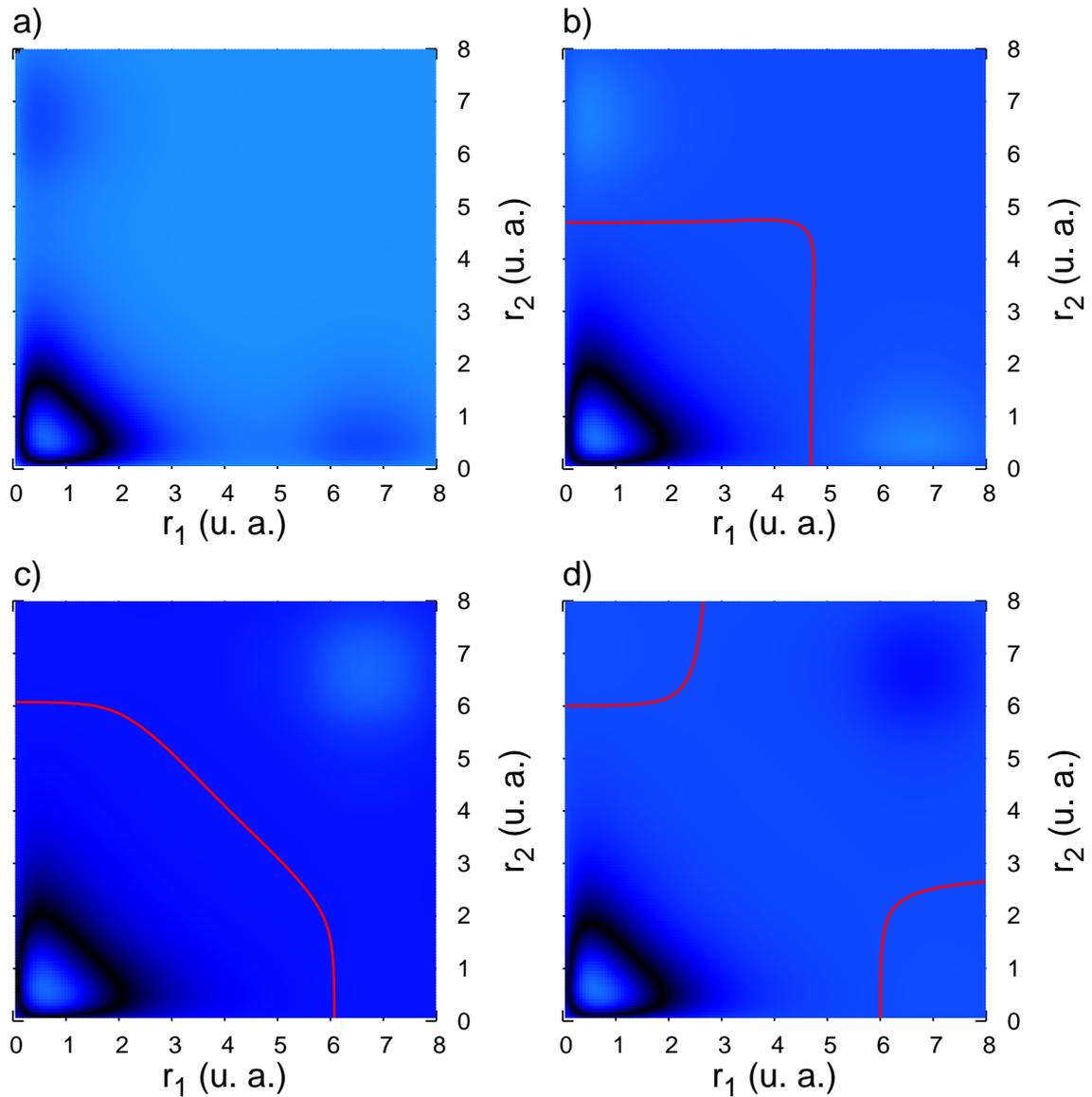


Figura 6.17: Superficies nodales del estado $1s^2 \ ^1S$ para distintos valores del parámetro U_0 .

Antes del primer cruce, esa configuración se encuentra descrita por el primer estado ligado del sistema (figura 6.17 a), que carece de curvas nodales. Luego del primer cruce, ésta intercambia las distribuciones espaciales con las del primer estado excitado, el cual da una descripción del mismo que incluye una curva nodal (curva roja de la figura 6.17 b). Las figuras 6.17 b y c muestran la posición de la curva nodal del primer estado excitado para los valores $U_0 = 1,21 \text{ u. a.}$ y $1,748252 \text{ u. a.}$ cercanos a dos crossings distintos. Nótese que la curva nodal conserva aproximadamente su topología (partiendo de un punto sobre el eje r_1 y llegando al eje r_2 sin cerrarse ni cruzarse). En ese punto se produce un cruce, y para $U_0 = 1,748264 \text{ u. a.}$ el estado $1s^2 \ ^1S$ viene representado

por el tercer estado ligado del sistema. Este estado tiene 2 curvas nodales, que no se cruzan, una partiendo de un punto del eje r_1 y otra que parte del eje r_2 , retornando ambas a su eje de partida (6.17 c).

Capítulo 7

El problema de fragmentación

La dinámica de la colisión de un sistema de tres partículas puede describirse mediante la solución de la ecuación de Schrödinger de tres cuerpos, sujeta a las condiciones asintóticas correspondientes al problema de scattering en consideración. La solución es única, siempre que su comportamiento esté definido en todas las regiones asintóticas [99].

Para describir los procesos de fragmentación del estado ligado de dos partículas por incidencia de una tercera, pueden emplearse dos tipos de soluciones de la ecuación de Schrödinger, que se obtienen imponiendo condiciones asintóticas diferentes para cada caso. La primera de ellas es una superposición del estado inicial (previo a la colisión) con un conjunto de canales finales resultantes de la colisión (Ψ^+) [100]. La probabilidad de ocurrencia de los distintos procesos de fragmentación está directamente relacionada con la amplitud relativa entre el estado inicial y los distintos canales finales [101]. Por otro lado, puede utilizarse otra solución, que representa la evolución a partir de una superposición de canales iniciales a un único estado final, en el que las tres partículas se alejan mutuamente con momentos definidos (Ψ^-). La información sobre la fragmentación está contenida en la amplitud relativa entre el estado final y el canal previo a la colisión en el cual dos de las partículas se encuentran ligadas, y la tercera incide sobre ellas con momento definido. Ambas funciones pueden ser utilizadas para evaluar la sección eficaz en un problema de fragmentación [102].

Sin embargo, sólo se conoce el comportamiento general de dichas soluciones [103] en las regiones asintóticas, donde por lo menos una de ellas se encuentra lejos de las otras dos [104]. Dicho comportamiento se puede escribir como una combinación de funciones de dos cuerpos de momentos generalizados que dependen de las coordenadas

de todas las partículas. En la misma definición del comportamiento asintótico también está incluida la amplitud de dispersión, el observable de interés en los procesos de fragmentación [99].

Dado que no se conoce una forma cerrada de la solución de la ecuación de Schrödinger de tres cuerpos, se debe recurrir a métodos aproximados para evaluar la amplitud de dispersión. Básicamente, dos tipos de enfoques han sido utilizados. Por un lado, están los métodos que emplean series perturbativas para la amplitud de dispersión, que pueden evaluarse por medio de integrales que involucran los canales iniciales y finales de la colisión. Entre ellos podemos mencionar a la aproximación de Born [105, 106], que descarta las interacciones Coulombianas entre el proyectil y el núcleo, o los cálculos con *CDW* (*continuum distorted-wave*) [107], *CDW-EIS* (*eikonal initial state*) [108], que dan una descripción más adecuada del comportamiento asintótico de la función de onda. Estos métodos extraen la información de la matriz de dispersión a partir de fórmulas integrales que involucran a la función de onda Ψ^- y distintas aproximaciones para representar al estado preparado, correspondiente a una onda plana o distorsionada para el proyectil incidente por un estado ligado asociado a las otras dos partículas. Como estado de dispersión de tres cuerpos (Ψ^-) se utilizan modelos aproximados. Uno de los más usados es el modelo *CDW* [109, 110], conformado por un producto de tres funciones de onda de dos cuerpos, que aproxima la dinámica de los tres cuerpos como una interacción entre cada par de partículas por separado. Esta función tiene el comportamiento asintótico exacto en la región asintótica en la que todas las partículas están lejos entre sí [111]. Los métodos perturbativos son lo suficientemente precisos como para obtener valores adecuados de las matrices de dispersión en un rango de energías intermedias y altas ($\gtrsim 54 \text{ eV}$).

Por otro lado, existen métodos *ab-initio*, que permiten obtener soluciones *completas* en un rango de energías más bajas. Hasta el momento, y para el problema de $e - H$, estos métodos se basan en una expansión de la función de onda Ψ^+ , que incluye una superposición de los canales finales de la colisión.

Uno de los primeros métodos *ab-initio* utilizados en el problema $e - H$ corresponde a las expansiones de *Close Coupling* (*CC*) originalmente introducidas por H. S. W. Massey y C. B. O. Mohr [101] en el año 1932. La hipótesis básica del método, es que la función de onda de scattering puede escribirse como una expansión en términos de los

autoestados del blanco con coeficientes a determinar, los cuales definen la amplitudes de transición. El método fue desarrollado para tratar procesos de scattering elástico y excitación, donde los canales finales de la colisión estaban representados por el conjunto de estados ligados para el electrón atómico.

Posteriormente surgieron los métodos CC con *pseudoestados* [12] (los mismos que fueron comentados en el capítulo 1), con el objeto de completar el conjunto (incompleto) de estados ligados atómicos, empleados por el método CC . Es a partir de ese momento en el cual la teoría se vuelve formalmente *ab-initio*, dada la naturaleza de completitud de la base. Entre los métodos de CC que han surgido desde entonces podemos mencionar al *Intermediate energy R-matrix method* (*IERM*) [112, 113], el método *J-matrix* [114], el *Hyperspherical Close Coupling* [115] y el *Convergent Close Coupling* (*CCC*) [116].

El cálculo con pseudoestados condujo a pseudoresonancias de origen no físico en las amplitudes de excitación [117]. Se encontró que el efecto de las mismas estaba vinculado al tamaño de base empleado, y que desaparecían cuando éste se incrementaba [118]. Durante la década del '90, el método de CC fue tratado con mayores recursos computacionales y presentado en una serie de trabajos de I. Bray [119, 120]. Allí se demostró la convergencia del mismo, tanto para las amplitudes de excitación como para la sección eficaz total de ionización [121], originándose lo que hoy se conoce como el método CC *Convergente* (*CCC*). La sección eficaz total de ionización se aproxima en el método de *CCC* a través de la suma directa de los coeficientes de excitación a los pseudoestados de energía positiva, y mediante el empleo del teorema óptico. La convergencia de la sección eficaz total de ionización generó grandes expectativas respecto al método de *CCC*, puesto que se estaba tratando con los estados del continuo del problema de ionización en forma discreta, y con la misma simplicidad que con la que se trataban los procesos de excitación.

Sin embargo, para que una metodología sea completa en el problema $e - H$, tiene que reproducir adecuadamente la sección eficaz diferencial de ionización, es decir que debe representar en forma correcta a la amplitud con la que un canal final dado es poblado luego de la colisión. Se sugirió que las amplitudes asociadas a los pseudoestados de energía positiva, contendrían esta información, a menos de un factor de renormalización, relacionado con la cuadratura del continuo provocada por los pseudoestados

[122]. La amplitud de dispersión para los estados del continuo calculada de esta manera tiene un orden de magnitud correcto, pero presenta estructuras oscilatorias no físicas, del orden de magnitud de las amplitudes mismas. Además, estas secciones eficaces no tienen la simetría adecuada cuando se consideran partículas indistinguibles.

Se realizaron innumerables esfuerzos para reconciliar el método *CCC* con la teoría de ionización (ver [2] y referencias allí). Sin embargo no fue hasta el año 1999, en que T. N. Rescigno y colaboradores mostraron que los problemas del método *CC* eran intrínsecos a la manera en que la amplitud se extraía del método, y podían no estar relacionados con el valor de la función de onda en sí [59]. Sin embargo, los métodos de *CC* imponen condiciones de onda estacionaria en una de las coordenadas. Como veremos, ésta condición no es la adecuada para describir la amplitud de dispersión correspondiente al canal de fragmentación.

En el año 1962 A. Temkin [88], desarrolló en forma independiente a los métodos de *CC*, una solución al problema $e-H$ en un modelo de onda s , en el cual sólo se consideraron momentos angulares electrónicos iguales a cero. Luego el cálculo fue optimizado por R. Poet [90], resultando en lo que hoy se conoce como modelo de Temkin–Poet (*TP*). En dicho cálculo, la función de onda de scattering se escribe como una serie de productos de autoestados separables, correspondientes al átomo de hidrógeno o asociados a partículas libres. Con esas aproximaciones, el problema se reduce a una ecuación bidimensional en las coordenadas radiales electrónicas r_1 y r_2 , pero debe definirse separadamente en dos regiones. Los coeficientes de la expansión se obtienen imponiendo continuidad de la función de onda y de su derivada en el contorno $r_1 = r_2$, y están directamente relacionados con la amplitud de dispersión, puesto que las funciones de base coinciden con los canales finales de la colisión. Las secciones eficaces diferenciales y totales calculadas con ese modelo, han sido utilizadas posteriormente como testeo de la convergencia de nuevas teorías *ab-initio* para el problema de ionización. La solución fue calculada posteriormente con gran precisión por J. Callaway y D. H. Oza [123, 118] quienes retomaron el problema considerando estrategias numéricas más sofisticadas.

Una de las diferencias fundamentales entre el método *CC* y el método de Poet es que el último siempre considera un comportamiento de onda saliente para el electrón que se encuentra más alejado del núcleo. Ésta condición de flujo saliente para los electrones “externos” impone a la función de onda total el comportamiento asintótico adecuado

para el canal de ionización.

Siendo el comportamiento asintótico de la función de onda de importancia crucial en la obtención de las secciones eficaces de los problemas de dispersión, T. N. Rescigno, C. W. McCurdy y colaboradores desarrollaron la técnica del *Exterior Complex Scaling*, que permite obtener indirectamente condiciones de flujo saliente en las coordenadas correspondientes a las partículas dispersadas luego de la fragmentación. El método es una adaptación de la técnica utilizada por J. Nuttall y H. L. Cohen [124], quienes realizaron una rotación al plano complejo de las coordenadas, para evaluar variacionalmente la amplitud de scattering elástico e inelástico en el problema de tres cuerpos con potenciales de corto alcance. Luego T. N. Rescigno y V. McKoy aplicaron esta técnica para calcular foto absorción, utilizando una base de cuadrado integrable [125], mientras que C. W. McCurdy la aplicó al cálculo de elementos de matriz de Hamiltonianos moleculares [126]. En una aplicación a las soluciones de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, C. W. McCurdy y colaboradores [127] hicieron notar la absorción de la probabilidad de los paquetes salientes cuando se imponen contornos complejos. De esta manera se pretende evitar reflexiones, y por lo tanto *estacionaridad* en las ondas. Finalmente T. N. Rescigno y colaboradores demostraron la aplicabilidad del método a potenciales de largo alcance [128], y desde entonces el *ECS* ha sido utilizado con excelentes resultados en la evaluación de la función de scattering estacionario, sin uso explícito de las condiciones asintóticas [129, 130, 131, 46, 132]. El método induce la convergencia de la función de onda a la que representa el estado con la condición correcta, sin imponerlo directamente.

La versión actual del *ECS* aplicado al problema $e-H$, propone una solución numérica directa al sistema de ecuaciones bidimensionales radiales acopladas, en un dominio finito de las coordenadas radiales $0 \leq r_i \leq r_0$. El método consiste plantear la solución de las ecuaciones bidimensionales acopladas mediante un método numérico de integración, ya sea diferencias finitas, elementos finitos, B-splines, entre otros (una revisión completa del método y sus variantes puede verse en [133]). Para imponer las condiciones de borde que modelen adecuadamente la condición asintótica, se utiliza la siguiente transformación en cada una de las coordenadas radiales:

$$r' \rightarrow \begin{cases} r & \text{si } r \leq R_0 \\ R_0 + (r - R_0)e^{i\eta} & \text{si } r > R_0 \end{cases}, \quad (7.1)$$

donde $R_0 < r_0$. Teniendo en cuenta esta transformación, es fácil ver que cualquier comportamiento de onda saliente en r se corresponderá con un decaimiento exponencial como función de r' , mientras que cualquier función con condición de onda entrante en r se corresponderá con una exponencial divergente en r' . Si se impone a la función de scattering una condición de borde homogénea cuando las coordenadas transformadas alcanzan el valor r_0 , esto es $\Psi_{SC}^+ = 0$ si $r'_1 = r_0$ o si $r'_2 = r_0$, la función de onda deberá ser monótona decreciente como función de r_i en la región $R_0 \leq r_i \leq r_0$. Dado que un comportamiento divergente en r' se vuelve incompatible con las condiciones mencionadas, se tiene que la función de scattering no contiene componentes de onda entrante.

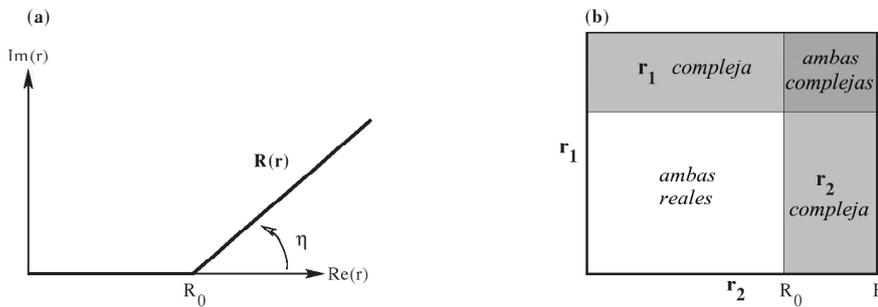


Figura 7.1: Rotación de las coordenadas en el método de Exterior Complex Scaling (modificación del dibujo original).

En la figura 7.1 a podemos ver gráficamente la transformación (7.1) que se aplica en cada una de las coordenadas radiales electrónicas. En la figura (7.1) b se muestra un esquema del dominio radial sobre el cual se obtiene la solución, donde se encuentra especificada la región en la que cada una de las coordenadas es compleja.

Dado que el método da lugar a una función de onda evaluada en un dominio y no una expansión en estados (ni pseudoestados) del blanco, el único medio para extraer la información del proceso de fragmentación es el uso de fórmulas integrales, o la evaluación del flujo de partículas en la región cercana al límite del dominio numérico. Los autores del método han desarrollado una serie de estudios [134, 58, 135] y han desarrollado diferentes y exitosas tácticas para extraer la información de la amplitud de dispersión, y evaluarse las secciones eficaces. El *ECS* es actualmente el único método *completo* para la obtención de la función de scattering estacionaria, en la representación independiente del tiempo.

Por último, debemos mencionar los métodos de resolución de la ecuación de Schrödin-

ger dependiente del tiempo, que constituyen una estrategia alternativa que permite prescindir del problema de la imposición de la condición asintótica. El método consiste en la resolución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, para un electrón que se encuentra inicialmente representado por un paquete del tipo Gaussiano, incidiendo sobre el par de partículas ligadas. El primer cálculo de este tipo fue realizado por C. Bottcher [136], quien resolvió numéricamente dicha ecuación, para un Hamiltoniano modelo bidimensional, donde la repulsión electrónica viene aproximada por el potencial de Wannier [137]. Luego el mismo Bottcher obtuvo la solución incluyendo la correlación completa [138]. Posteriormente surgieron otros cálculos, entre ellos el *Time dependent Close Coupling (TDCC)* aplicado por M. S. Pindzola y colaboradores [6, 139, 140], y por W. Ihra y colaboradores [141].

La ventaja fundamental del método *TDCC* sobre los métodos independientes del tiempo consiste en que al considerar la evolución del sistema en un dominio finito permite obviar las consideraciones sobre las condiciones asintóticas de la función de onda [6]. Por otro lado, el estado inicial separable considera un paquete Gaussiano para el proyectil. Esto indica que su momento no estará bien definido, sino que habrá una distribución inicial de momentos asociado al mismo. Es posible simular con este método la resolución experimental en energías [136]. Las amplitudes de dispersión se obtienen mediante la proyección de la función de onda a un tiempo finito y suficientemente grande posterior a la colisión, con funciones de onda con momentos definidos para ambos electrones.

En los capítulos siguientes plantearemos una metodología alternativa de evaluación de la función de onda de scattering estacionario, asociada a un proceso de fragmentación. La misma está basada en la expansión de las funciones de scattering en términos de productos de funciones Sturmianas de dos cuerpos con condiciones de flujo puramente saliente.

Como mostraremos más adelante, nuestro método presenta varias ventajas respecto de los métodos expuestos más arriba. Por un lado, las funciones Sturmianas permiten remover la energía cinética de la ecuación de Schrödinger de tres cuerpos, ventaja con la que cuentan también los métodos con pseudoestados, no así el método *ECS*. Este simple hecho, como se verá, incrementa notoriamente la convergencia de las expansiones. Dicha energía cinética es reemplazada por un término de energía potencial. Por

otro lado, las funciones Sturmianas presentadas aquí son de espectro discreto, mientras que los pseudoestados se obtienen mediante una discretización artificial de la energía. Esto implica que la metodología tiene un parámetro menos con el cual probar la convergencia: el parámetro que regula la discretización de la base no está presente en nuestro cálculo. Otra diferencia ventajosa respecto a los métodos *CC* (independientes del tiempo) es que las funciones de base permiten imponer adecuadamente la condición asintótica de flujo saliente en la función de scattering.

Además, este método permite obtener tanto la función de onda correspondiente al canal inicial (Ψ^+) como al final (Ψ^-).

El plan de este capítulo es el siguiente. En la sección 7.1 expondremos la forma de las distintas funciones de onda, construidas por un estado que define el tipo de función de onda a considerar (Ψ^+ o Ψ^-). Analizaremos las condiciones asintóticas, y cómo se conectan éstas con la amplitud de dispersión. Presentaremos la expansión de la función de scattering en términos de las funciones Sturmianas con condiciones de flujo entrante y saliente, y describiremos las técnicas matriciales empleadas para la obtención de los coeficientes de la expansión. Luego, en la sección 7.2, estudiaremos tres ejemplos modelo analíticamente resolubles, asociados a problemas de tres cuerpos que incluyen las distintas condiciones asintóticas correspondientes a las funciones Ψ^+ y Ψ^- . Las mismas corresponden a los primeros términos de la serie de Lippmann-Schwinger para la función de scattering. Las soluciones a estos modelos serán comparadas con la expansión de la función de scattering en términos de las *FS*.

7.1. Expansión de los estados de colisión

En este capítulo se realizará un análisis sobre el tratamiento del problema de dispersión de tres partículas, en la que una de ellas se considera de masa infinita y fija en el centro de coordenadas. Las otras dos partículas a considerar tendrán masas similares a la del electrón, y por lo tanto consideraremos en adelante $\mu = 1$. La ecuación de Schrödinger para este tipo de problemas coincide con la de las expresiones (6.1) y (6.2) utilizadas en la sección 6 para el estudio de estados ligados, y que en este caso puede escribirse como:

$$[H - E] \Psi^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0. \quad (7.2)$$

donde

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + U(r_1) + U(r_2) + V_e(r_{12}).$$

En los problemas de dispersión, la energía es positiva. Los autoestados del Hamiltoniano para $E > 0$ son infinitamente degenerados, pero existe una única solución para cada problema de dispersión que se desee estudiar, el cual debe definirse a través de las condiciones asintóticas de la función. El primer problema que vamos a considerar es el de la fragmentación de un sistema de dos cuerpos en un estado ligado, por el impacto de una partícula que incide sobre ellas con momento definido. En este caso, el estado ligado se encuentra formado por una de las partículas livianas y la pesada, mientras que el proyectil corresponde a la otra partícula liviana. El resultado de la colisión corresponde a una superposición de canales, correspondientes a los procesos de scattering elástico, inelástico (excitación) o fragmentación (ionización si las partículas están cargadas). El primero de estos procesos corresponde a la situación en la que la partícula incidente se dispersa por el subsistema ligado, dejándolo a éste en su estado original. En el segundo caso el proyectil transfiere energía al par ligado, y se produce una transición a un estado excitado. Por último, el proceso de fragmentación, correspondiente al caso en que ambas partículas livianas se encuentran alejándose de la partícula pesada. Este comportamiento se modela mediante términos en la función de onda que incluyen ondas esféricas de condición de onda saliente, Ψ^+ .

Otro caso de interés corresponde a la situación en la que las dos partículas livianas se encuentran inicialmente incidiendo sobre el centro dispersor (partícula pesada) con un momento definido. Como resultado de la colisión, puede obtenerse el proceso de scattering elástico y de recombinación, en el cual una de las partículas forma un estado ligado con la partícula pesada, mientras que la otra escapa con una energía mayor a la energía inicial. El canal de scattering elástico en el que ambas partículas se encuentran en el continuo debe construirse con ondas esféricas entrantes. La función correspondiente a este proceso se denomina Ψ^- .

Aunque estas funciones están asociadas a procesos con condiciones iniciales diferentes, ambas pueden ser utilizadas para obtener las probabilidades con que se darán los distintos procesos en el problema de disociación de un estado ligado de un par de partículas por impacto de una tercera.

En las secciones siguientes expondremos las formas asintóticas de las funciones de

scattering, y se realizará un análisis sobre la información contenida en ellas. Luego desarrollaremos una metodología de expansión de la parte de scattering de estas funciones, en base a las funciones Sturmianas con condición de flujo no nulo, discutidas en los capítulos anteriores.

7.1.1. Condiciones asintóticas y amplitud de dispersión

Comenzaremos el análisis de la función de onda que modela un proceso de fragmentación atómica producida por el impacto de un proyectil. Designaremos las letras a y b para referirnos a las partículas livianas, y c para referirnos a la partícula pesada. Designando las coordenadas \mathbf{r}_1 (\mathbf{r}_2) a la partícula a (b) la función de onda que describe la colisión puede escribirse como:

$$\Psi^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_{sc}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (7.3)$$

donde $\Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}$ es el estado preparado de la colisión:

$$\Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\mathbf{k}_i}^+(\mathbf{r}_1)\phi_{\gamma_0}(\mathbf{r}_2) + (-1)^S \psi_{\mathbf{k}_i}^+(\mathbf{r}_2)\phi_{\gamma_0}(\mathbf{r}_1)). \quad (7.4)$$

y al cual denominaremos *estado inicial no perturbado*. En la ecuación (7.4), ϕ_{γ_0} corresponde a un estado ligado entre, por ejemplo, las partículas b y c , de energía $E_0 = -\kappa_0^2/2$, y donde $\gamma_0 = \{n_0, l_0, m_0\}$. La función $\psi_{\mathbf{k}_i}^+$ está asociada al proyectil a . Ésta corresponde a un estado de dispersión estacionario de dos cuerpos (véase sección 2.5.2), de momento definido \mathbf{k}_i , y satisface la condición asintótica de onda saliente. La función $\Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+$ es solución de un Hamiltoniano en el que no se tiene en cuenta la interacción entre el par $a - b$:

$$[H_1 - E] \Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad (7.5)$$

donde H_1 puede escribirse como:

$$H_1 = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + U'(r_1) + U(r_2).$$

En la ecuación (7.5) se tiene que $2E = k_i^2 - \kappa_0^2$. U es el potencial de interacción de las partículas ligadas, mientras que U' es el potencial modelo de interacción entre éstas y el proyectil. El estado inicial no contiene la interacción entre las partículas livianas, y el potencial U' considera sólo las coordenadas relativas entre el proyectil y la partícula

pesada. Aunque las partículas livianas sean idénticas, el potencial U' puede considerarse distinto a U , de modo de tener en cuenta el apantallamiento del campo central, debido a la presencia de la partícula ligada a éste.

Dado que el estado inicial no perturbado es conocido, el problema consiste en hallar la *función de scattering* Ψ_{sc}^+ , la cual satisface la siguiente ecuación no homogénea:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 - \frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + U(r_1) + U(r_2) + V_e(r_{12}) - E \right] \Psi_{sc}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -V_e(r_{12})\Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (7.6)$$

La ecuación (7.6) tiene una solución formal de la forma:

$$\Psi_{sc}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 G^+(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_e(r'_{12}) \Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2), \quad (7.7)$$

donde G^\pm es el operador de Green, que se define a través de la ecuación:

$$[H - E] G^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = -\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'_2). \quad (7.8)$$

La función Ψ_{sc}^+ contiene la información sobre las probabilidades asociadas a cada proceso resultante de la colisión, la cual está vinculada al comportamiento de la función de onda cuando las partículas están lejos entre sí. El análisis de este comportamiento puede separarse en cuatro regiones asintóticas del espacio de coordenadas [100]. Las mismas se definen de la siguiente manera [102]:

$$\Omega_0 : \quad r_1, r_2, r_{12} \rightarrow \infty, \quad r_2/r_1 \rightarrow c \neq 0,$$

$$\Omega_1 : \quad r_1 \rightarrow \infty, \quad r_2/r_1 \rightarrow 0,$$

$$\Omega_2 : \quad r_2 \rightarrow \infty, \quad r_1/r_2 \rightarrow 0,$$

y

$$\Omega_3 : \quad r_1, r_2 \rightarrow \infty, \quad r_{12}/r_1, r_{12}/r_2 \rightarrow 0.$$

En la región Ω_1 podemos escribir [103]:

$$\Psi_{sc}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \left[f_{\gamma_0, \gamma_j}^+(\mathbf{k}_j, \hat{\mathbf{r}}_1) + (-1)^S g_{\gamma_0, \gamma_j}^+(\mathbf{k}_j, \hat{\mathbf{r}}_1) \right] \times \phi_{\gamma_j}(\mathbf{r}_2) \frac{e^{i(k_{\gamma_j} r_1 - \frac{Z\mu}{k_{\gamma_j}} \ln(2k_{\gamma_j} r_1))}}{r_1} \varepsilon_{es}^+, \quad (7.9)$$

donde $\gamma_j = \{E_j, l_j, m_j\}$ y $k_{\gamma_j}^2 = 2(E - E_j)$. Las energías del blanco E_j incluyen tanto los estados ligados como los estados del continuo estacionarios físicamente permitidos, regulares en el límite $r_2 \rightarrow 0$. f_{γ_0, γ_j} y g_{γ_0, γ_j} corresponden a las amplitudes de excitación directas y de intercambio cuando los índices son discretos, y contienen la información de la amplitud de ionización para $E_j > 0$. En la región Ω_2 rige una expresión similar a la de la ecuación (7.9), que se obtiene intercambiando $(r_1, r_2) \rightarrow (r_2, r_1)$. Para las regiones Ω_0 y Ω_3 , el comportamiento asintótico de la función de scattering es:

$$\Psi_{sc}^+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{iK^3}{\rho^5} \right)^{1/2} [f^+(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha) + (-1)^S f^+(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1, \pi/2 - \alpha)] \times e^{i(K\rho - (\xi(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha)/K) \ln(2K\rho))} \quad \alpha \neq 0, \quad \alpha \neq \pi/2, \quad (7.10)$$

donde $\rho = \sqrt{r_1^2 + r_2^2}$, $\alpha = \tan^{-1}(r_2/r_1)$ y $K = \sqrt{2E}$. La función f^+ es la *amplitud de fragmentación*, y depende tanto de la dirección en la cual salen las partículas como de la forma en que la energía se reparte entre ellas.

Hemos introducido la variable ξ , que se define de la siguiente manera¹:

$$\xi(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha) = \frac{Z}{\sin(\alpha)} + \frac{Z}{\cos(\alpha)} + \frac{Z_{12}}{(1 - \cos(\theta_{12}) \sin(2\alpha))^{1/2}},$$

donde $\cos(\theta_{12}) = \hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2$, de modo tal que

$$\frac{\xi}{\rho} = \frac{Z}{r_1} + \frac{Z}{r_2} + \frac{Z_{12}}{r_{12}}.$$

Este término contempla el caso en el que las partículas están cargadas, de modo tal que las livianas interactúan entre ellas a través de un potencial que asintóticamente es puramente Coulombiano, de magnitud Z_{12} , y con el núcleo a través de un potencial cuyo comportamiento asintótico Coulombiano es de carga Z .

Puede verse de la ecuación (7.10) que el canal de fragmentación corresponde a una onda esférica saliente en el hiper-radio, que acopla r_1 y r_2 . El término también contiene el corrimiento de fase logarítmico asociado a las interacciones Coulombianas, donde en este caso el factor ξ es el que cumple el rol de carga generalizada. El mismo depende tanto de la dirección en la que salen las partículas, como del ángulo relativo entre ellas. La condición asintótica para el caso $E = 0$ requiere un tratamiento separado, y no será considerado aquí [103].

¹A diferencia del desarrollo de la referencia [103], hemos introducido el factor Z para considerar otros centros Hidrogenoides de carga $Z > 1$.

Las amplitudes de fragmentación correspondientes a la colisión de la partícula a con el par ligado $b - c$, pueden ser extraídas mediante fórmulas integrales, que involucran a la función Ψ^+ , o bien a una solución Ψ^- que se origina a partir de un estado inicial no perturbado, asociado a dos partículas que inciden con un momento definido sobre la tercera [102]. La función de onda para este problema puede escribirse como:

$$\Psi^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_{sc}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (7.11)$$

donde

$$\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\psi_{\mathbf{k}_1}^-(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_2}^-(\mathbf{r}_2) + (-1)^S \psi_{\mathbf{k}_1}^-(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}_2}^-(\mathbf{r}_1) \right). \quad (7.12)$$

Cada una de las funciones $\psi_{\mathbf{k}_j}^-$ ($j = 1, 2$) tiene el siguiente comportamiento asintótico:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \psi^-(\mathbf{r}) = e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i \frac{Z\mu}{k} \ln(kr - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}))} + f^-(\theta) \frac{e^{-i(kr - \frac{Z\mu}{k} \ln(2kr))}}{r} \quad (7.13)$$

que corresponde a una onda esférica entrante modulada por la amplitud f^- , que se superpone a una onda plana de momento definido \mathbf{k}_j .

La condición asintótica para la función Ψ_{sc}^- en la región Ω_1 es:

$$\Psi_{sc}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_j \left[f_{\gamma_0, \gamma_j}^-(\mathbf{k}_j, \hat{\mathbf{r}}_1) + (-1)^S g_{\gamma_0, \gamma_j}^-(\mathbf{k}_j, \hat{\mathbf{r}}_1) \right] \times \phi_{\gamma_j}(\mathbf{r}_2) \frac{e^{-i(k_{\gamma_j} r_1 - \frac{Z\mu}{k_{\gamma_j}} \ln(2k_{\gamma_j} r_1))}}{r_1}, \quad (7.14)$$

mientras que para la región Ω_2 existe una expresión similar, que se obtiene mediante el reemplazo $(r_1, r_2) \rightarrow (r_2, r_1)$ en la expresión anterior. Para la región Ω_0 tenemos:

$$\Psi_{sc}^-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \sim -\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{iK^3}{\rho^5} \right)^{1/2} \left[f^-(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha) + (-1)^S f^-(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1, \pi/2 - \alpha) \right] \times e^{-i(K\rho - (\xi(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha)/K) \ln(2K\rho))} \quad \alpha \neq 0, \quad \alpha \neq \pi/2. \quad (7.15)$$

Existen expresiones alternativas para la forma asintótica de las funciones Ψ^\pm en términos de funciones de onda de dos cuerpos con momentos generalizados, dependientes de las coordenadas de las tres partículas [100, 102]. Sin embargo, utilizaremos las formas (7.9) y (7.10), o alternativamente las expresiones (7.14) y (7.15), puesto que son más adecuadas para un tratamiento en ondas parciales. Para la función Ψ_{sc}^- rige una ecuación similar a la ecuación (7.7), donde se emplea G^- y $\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_1}^-$.

En ausencia de potenciales Coulombianos, las formas asintóticas (7.10) y (7.15)

son válidas, siempre que $\xi = 0$, incluso en el caso de potenciales de corto alcance que actúan sólo mientras ambas partículas livianas están próximas al centro c [60]. Dado que la ecuación de Schrödinger de este tipo de problemas es separable en cada una de las regiones asintóticas, es de esperar que la solución pueda expresarse en cada una de ellas como un producto separable correspondiente a la solución de un Hamiltoniano de partículas no interactuantes correspondiente a cada región. Sin embargo, como producto de la colisión, y particularmente en la fragmentación, la dependencia en las coordenadas radiales r_1 y r_2 queda acoplada a través de las variables ρ y α . Este comportamiento puede expresarse como una combinación lineal de soluciones del Hamiltoniano de partículas independientes, y los coeficientes de la expansión están directamente asociados con la matriz de dispersión. Los mismos tienen la información sobre la probabilidad con la que dichos *canales* son excitados como producto de la colisión.

Analicemos el comportamiento asintótico (7.10) en una dada dirección α . Sobre esa dirección, las coordenadas esféricas electrónicas están acopladas por la ecuación $r_2 = r_1 \tan(\alpha)$, y el hiper-radio puede escribirse como $\rho = r_1 / \cos(\alpha)$. Veamos si la exponencial saliente puede escribirse en esa dirección como un producto de exponenciales salientes en coordenadas esféricas. La exponencial en ρ de la ecuación (7.10) puede escribirse como:

$$e^{iK\rho} = e^{iKr_1 \cos(\alpha)^{-1}} = e^{ik_1 r_1 + ik_2 r_1 \tan(\alpha)}.$$

Dado que los momentos deben estar restringidos a los valores que conserven la energía tenemos:

$$K \cos(\alpha)^{-1} = k_1 + \sqrt{K^2 - k_1^2} \tan(\alpha)$$

de lo cual se obtiene el par de soluciones $k_1 = K \cos(\alpha)$ y $k_2 = K \sin(\alpha)$. Vemos entonces que cada valor de α está asociado a un valor particular de momentos, y una distribución particular de la energía. El valor de $f(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha)$ corresponde a la amplitud con la que es excitado el canal en el que las partículas se alejan del centro de dispersión con momentos definidos k_1 y k_2 . La dependencia en los versores $\hat{\mathbf{r}}_1$ y $\hat{\mathbf{r}}_2$ está asociada a los posibles ángulos de salida, que pueden relacionarse con la dirección de los momentos \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 .

Tomando estos valores de momentos y suponiendo que tenemos partículas cargadas, podemos ahora buscar las cargas centrales que conduzcan al mismo corrimiento de fase logarítmico de la ecuación (7.10). Las mismas deben satisfacer entonces:

$$\begin{aligned} -\frac{\xi}{K} \ln(2K\rho) &= -\frac{Z_1}{K \cos(\alpha)} \ln(2K \cos(\alpha)^2 \rho) - \frac{Z_2}{K \sin(\alpha)} \ln(2K \sin(\alpha)^2 \rho) \\ &= -\left(\frac{Z_1}{\cos(\alpha)} + \frac{Z_2}{\sin(\alpha)} \right) \frac{1}{K} \ln(2K\rho) + \psi(\alpha, \theta_{12}), \end{aligned}$$

donde

$$\psi(\alpha, \theta_{12}) = -\frac{Z_1}{K \cos(\alpha)} \ln(\cos(\alpha)^2) - \frac{Z_2}{K \sin(\alpha)} \ln(\sin(\alpha)^2)$$

es una fase que no depende de ρ , y puede asociarse a la amplitud $f(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2, \alpha)$.

Vemos que el producto de exponenciales tendrá el comportamiento asintótico adecuado siempre que las cargas que originan el corrimiento logarítmico satisfagan:

$$\frac{Z}{\sin(\alpha)} + \frac{Z}{\cos(\alpha)} + \frac{1}{\sqrt{1 - \cos(\theta_{12}) \sin(2\alpha)}} = \frac{Z_1}{\cos(\alpha)} + \frac{Z_2}{\sin(\alpha)}. \quad (7.16)$$

La condición (7.16) se conoce como condición de Peterkop [142].

Utilizaremos esta información para realizar un estudio sobre la eficacia de las distintas metodologías existentes de obtención de la función de scattering, y sobre las consideraciones que debería abarcar un método completo en cuanto a la presencia de potenciales Coulombianos.

Veremos que una base separable compuesta por funciones Sturmianas puede ser adecuada en una dada dirección α si se eligen adecuadamente las cargas y momentos asociadas al comportamiento asintótico de la base.

7.1.2. Expansión de la función de scattering en una base de *FS*

A continuación realizaremos una expansión de la función de scattering de los problemas de dispersión que discutimos en la sección anterior. Como ya hemos visto, el Hamiltoniano del sistema (ecuación 6.2) conmuta con los operadores \mathbf{L}^2 y \mathbf{L}_z , por lo que puede realizarse una expansión en ondas parciales de la solución:

$$\Psi^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L \sum_{\Pi=0}^1 \Psi^{L\Pi\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

donde $I = \{L, M, S, \Pi\}$,

$$\Psi^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \Psi_{sc}^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (7.17)$$

y donde

$$\Psi_{sc}^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{\nu=1}^{N_s} \varphi_\nu^{I\pm} \Psi_\nu^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (7.18)$$

La función $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}^{I\pm}$ en la expresión (7.17) corresponde a la componente de números cuánticos I de la descomposición del estado inicial no perturbado $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}$, donde $\tilde{\gamma}_0^\pm$ se define como $\tilde{\gamma}_0^+ = \{\mathbf{k}_i, \gamma_0\}$ si se está expandiendo a la función Ψ^{I+} , o bien como $\tilde{\gamma}_0^- = \{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2\}$ si se expande la función Ψ^{I-} . La misma puede escribirse como:

$$\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{l_a=0}^{\infty} \sum_{l_b=L-l_a}^{L+l_a} \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm, l_a, l_b}^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (7.19)$$

donde

$$\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm, l_a, l_b}^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}_S R_{\tilde{\gamma}_0^\pm, l_a, l_b}^{L, M\pm}(r_1, r_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2),$$

y donde $R_{\tilde{\gamma}_0^\pm, l_a, l_b}^{L, M\pm}$ depende del estado de colisión que estemos considerando. En la suma correspondiente al estado $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}^{I\pm}$, no es necesario aplicar las restricciones radiales reguladas por la función $f_{P+l_a+l_b}$ (ecuación (6.12)), puesto que como veremos, en este problema no es necesario evaluar la matriz de solapamientos.

Las funciones de base $\Psi_\nu^{I\pm}$ ($\nu = \{l_a, l_b, n_a, n_b\}$) que expanden la función de scattering tienen una expresión similar a las de la ecuación (6.14); la diferencia en este caso es que las funciones Sturmianas utilizadas tienen condiciones flujo no nulo:

$$\Psi_\nu^{I\pm}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}_S \frac{S_{l_a, n_a}^{(\pm)}(r_1)}{r_1} \frac{S_{l_b, n_b}^{(\pm)}(r_2)}{r_2} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2). \quad (7.20)$$

El término $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}^{I\pm}$ corresponde a la componente de números cuánticos I en la expansión del estado inicial no perturbado de las ecuaciones (7.4) o (7.12). Veremos a continuación como se descomponen dichos estados.

Estado inicial

En el estado inicial no perturbado de la ecuación (7.4), correspondiente a la colisión de una partícula liviana a contra el par ligado $b - c$, la función de onda asociada al

proyectil tiene la siguiente expansión en ondas parciales:

$$\psi_{\mathbf{k}_i}^+(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{k_i r} \sum_{l_i=0}^{\infty} i^{l_i} e^{im_i} R_{l_i, k_i}^+(r) \sum_{m_i=-l_i}^{l_i} Y_{l_i}^{m_i}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_i}^{m_i*}(\hat{\mathbf{k}}_i), \quad (7.21)$$

donde R_{l_i, k_i}^+ corresponde a una autofunción de la energía de ecuación radial (2.7), de espectro continuo y comportamiento asintótico (2.14). Al estado ligado atómico ψ_{γ_0} lo consideraremos normalizado:

$$\phi_{\gamma_0}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} R_{l_0, n_0}(r) Y_{l_0}^{m_0}(\hat{\mathbf{r}}), \quad \int_0^{\infty} dr |R_{l_0, n_0}(r)|^2 = 1. \quad (7.22)$$

Sería posible proponer un estado ligado arbitrario que tenga en cuenta los efectos de polarización por el proyectil, en cuyo caso debe utilizarse una expansión en ondas parciales del mismo para proceder con el cálculo.

Reemplazando las expresiones (7.21) y (7.22) en la expresión (7.4), y utilizando la expansión del producto de armónicos esféricos en términos de los armónicos biesféricos (expresión (6.5)) se obtiene, para la función $R_{\mathbf{k}_i, \gamma_0, l_a, l_b}^{L, M+}$ asociada a la función $\Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0}^+$:

$$R_{\mathbf{k}_i, \gamma_0, l_a, l_b}^{L, M+}(r_1, r_2) = \delta_{l_b, l_0} N_{\mathbf{k}_i, l_a, l_0}^{L, M} \frac{R_{l_0, n_0}(r_2)}{r_2} \frac{R_{l_a, k_i}^+(r_1)}{r_1},$$

donde

$$N_{\mathbf{k}_i, l_a, l_0}^{L, M} = \frac{4\pi i^{l_a}}{k_i} e^{im_a} \langle l_a, l_0; M - m_0, m_0 | L, M \rangle \left(Y_{l_a}^{M-m_0}(\hat{\mathbf{k}}_i) \right)^*.$$

Estado final

Las funciones de onda que constituyen el estado inicial no perturbado $\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^-$ están constituidas por un producto de funciones de la forma $\psi_{\mathbf{k}}^-$, cuya expansión en ondas parciales puede escribirse como:

$$\psi_{\mathbf{k}_j}^-(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{k_j r} \sum_{l_j=0}^{\infty} i^{l_j} e^{im_j} R_{l_j, k_j}^-(r) \sum_{m_j=-l_j}^{l_j} Y_{l_j}^{m_j}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l_j}^{m_j*}(\hat{\mathbf{k}}_j), \quad j = 1, 2.$$

Acomodando las series de un modo similar a lo realizado en la sección anterior se obtiene:

$$R_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, l_a, l_b}^{L, M-}(r_1, r_2) = \frac{16\pi^2 i^{l_a + l_b}}{k_1 k_2 r_1 r_2} e^{i(\eta_a + \eta_b)} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M*}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) R_{l_a, k_1}^-(r_1) R_{l_b, k_2}^-(r_2).$$

7.1.3. Representación matricial de la ecuación de Schrödinger

Estudiaremos el procedimiento de obtención de los coeficientes de la expansión de autoestados del Hamiltoniano (6.2), en una base de funciones Sturmianas. Para el problema de dispersión, la energía se considera fija e igual a la del *estado inicial no perturbado* (siendo este último un autoestado del Hamiltoniano en una de las regiones asintóticas), y cuya expansión en ondas parciales da lugar a las funciones radiales $R_{\gamma_0^\pm, l_a, l_b}^{L, M^\pm}$. Al igual que para la expansión de estados ligados, podremos convertir el problema de búsqueda de coeficientes en un sistema lineal de ecuaciones.

Como es usual en los métodos *CI*, debemos reemplazar la expresión (7.18) en la ecuación (7.2), multiplicar por la izquierda por cada uno de los elementos de base $\hat{\Psi}_{\nu'}^I$ de la ecuación (7.19), e integrar en todo el espacio. En este caso, tratándose del cálculo de estados de dispersión debemos conjugar sólo la parte angular, puesto que las funciones radiales son complejas, pero el producto escalar de las funciones Sturmianas se define sin conjugar (véase sección 2.4.1). Cuando la base es finita el sistema de ecuaciones se transforma en un problema matricial de tamaño $N_s \times N_s$, y puede escribirse como:

$$[\mathbf{H} - (E - E_a - E_b)\mathbf{S}]\boldsymbol{\varphi}_{sc}^\pm = \boldsymbol{\varphi}_{\gamma_0^\pm}, \quad (7.23)$$

donde $\boldsymbol{\varphi}$ es el vector que contiene los coeficientes de la expansión $\psi_\nu^{I^\pm}$, $\boldsymbol{\varphi}_{\gamma_0^\pm}$ es el vector de elementos $[\boldsymbol{\varphi}_{\gamma_0^\pm}]_{\nu'} = \langle \hat{\Psi}_{\nu'}^{I^\pm} | E - H | \Psi_{\gamma_0^\pm}^{I^\pm} \rangle$, \mathbf{H} es la representación matricial del Hamiltoniano en la base $\Psi_\nu^{I^\pm}$: $[\mathbf{H}]_{\nu', \nu} = \langle \hat{\Psi}_{\nu'}^{I^\pm} | H | \Psi_\nu^{I^\pm} \rangle$, y \mathbf{S} es la matriz de solapamiento: $[\mathbf{S}]_{\nu', \nu} = \langle \hat{\Psi}_{\nu'}^{I^\pm} | \Psi_\nu^{I^\pm} \rangle$. A diferencia del problema de autovalores de la energía, en este caso no es necesario evaluar la matriz de solapamiento \mathbf{S} si la suma de las energías de la base se toma igual a E . El cálculo de la matriz \mathbf{H} se realiza en forma análoga al expuesto en el apéndice (B), y sólo resta evaluar el término no homogéneo $\psi_{\gamma_0^\pm}$, que puede encontrarse en el apéndice C.

Para el cálculo de estados de dispersión se tiene que la energía es fija y $\boldsymbol{\varphi}_0 \neq \mathbf{0}$, con lo cual el problema se convierte en un sistema de ecuaciones lineal, que puede resolverse por medio de la subrutina de LAPACK **ZGESV**. Como en este caso la energía del sistema se fija externamente, las energías de las configuraciones pueden elegirse de modo tal que $E = E_a + E_b$, con lo cual el sistema se reduce a:

$$\mathbf{H}\boldsymbol{\varphi}_{sc}^\pm = \boldsymbol{\varphi}_{\gamma_0^\pm}. \quad (7.24)$$

7.2. Modelos de dispersión de partículas

En esta sección estudiaremos la expansión de la función de scattering en términos de las funciones Sturmianas. De acuerdo al proceso de scattering que consideremos, la función debe satisfacer las condiciones asintóticas (7.9) o (7.14) para que los procesos de excitación, scattering elástico o fragmentación se encuentren bien representados por la función de onda. Por otro lado, para representar correctamente el proceso de disociación, las condiciones adecuadas corresponden a las dadas por las ecuaciones (7.10) y (7.15). Éstas últimas constituyen el principal desafío para la metodología, puesto que corresponden a un comportamiento bien definido en la coordenada hiper esférica ρ , mientras que la base está formada por productos de funciones en las coordenadas radiales r_1 y r_2 . A esto debe sumarse el hecho de que los estados de energía del continuo de tres cuerpos son infinitamente degenerados. La convergencia de la expansión al autoestado deseado estará íntimamente relacionada con el comportamiento de las funciones de base a grandes distancias. Para lograr que la expansión converja a la solución con la condición de onda entrante o saliente asociada a las funciones Ψ_{sc}^{\pm} , la base tendrá que tener condiciones de flujo no nulo. Esto nos permitirá imponer una condición asintótica equivalente a la impuesta por el método *ECS*.

Vamos a tratar tres modelos de colisión analíticamente resolubles, que presentan las principales dificultades en cuanto al correcto tratamiento de la condición asintótica de la función de onda correlacionada de cualquier sistema de colisión. Los mismos nos permitirán testear y estudiar la convergencia las expansiones. En nuestros modelos consideraremos tres partículas: a , b y c . Las primeras dos (a y b) tienen masa unidad (en unidades atómicas) mientras que la tercera (c) tiene masa infinita.

El primer modelo corresponde a la evolución de las partículas a y b emitidas por una fuente ubicada en el origen. Dicha fuente acopla las coordenadas, y la función de onda asociada a la emisión de partículas tiene un comportamiento asintótico similar al del canal de fragmentación de la función Ψ_{sc}^+ . La ecuación a resolver para la función de scattering en este caso es una ecuación no homogénea, donde la no homogeneidad es la fuente de partículas. Ésta, es similar a la ecuación (7.7), donde la no homogeneidad corresponde a la acción del operador $H - E$ sobre el estado inicial no perturbado de la colisión. Con este ejemplo testaremos la convergencia de la función de onda y de la sección eficaz. Luego trataremos con un problema modelo de fragmentación del sistema

de dos partículas ligadas $b-c$, sobre el cual incide el proyectil a con momento definido, y otro correspondiente a la colisión de las partículas a y b que inciden sobre el centro dispersor c con un momento definido. Con estos modelos estudiaremos la convergencia de las expansiones con funciones Sturmianas para los dos tipos de procesos considerados en la sección anterior. Estos problemas serán tratados mediante modelos de onda s .

7.2.1. Ecuaciones para el modelo de onda s

La ecuación de Schrödinger más general que consideraremos en esta sección es de la forma:

$$[H_0 + V_{12} + V_1 + V_2 - E] \Psi^\pm = 0, \quad (7.25)$$

donde

$$H_0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right),$$

$$V_{12} = 10e^{-r_1-r_2},$$

y

$$V_i = -3e^{-r_i}. \quad (7.26)$$

En este modelo simple, las partículas a y b interactúan entre ellas sólo cuando ambas se encuentren en las regiones cercanas a c , donde V_{12} tiene una amplitud apreciable. Además, los potenciales atómicos adoptan un solo estado ligado. Por lo tanto, la función de scattering contiene un sólo término en las series de las ecuaciones (7.9) y (7.14) asociadas a la región Ω_1 .

A pesar de la simplicidad de la ecuación (7.25), no se conocen expresiones analíticas para sus soluciones. Para obtener una función de onda de scattering, con la cual podamos testear la teoría expuesta en la sección 7.1, vamos a plantear una serie perturbativa para su solución, de cuyos primeros órdenes dispondremos de una expresión analítica. La solución de la ecuación (7.25) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\Psi^\pm(r_1, r_2) = \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}(r_1, r_2) + \Psi_{sc}^\pm(r_1, r_2),$$

donde el estado inicial no perturbado $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}$ es solución de la ecuación separable:

$$[H_0 + V_1 + V_2 - E] \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm} = 0, \quad (7.27)$$

de la cual se conoce una solución analítica, como veremos más adelante. Utilizando la ecuación (7.27) resulta una ecuación no homogénea para Ψ_{sc}^\pm :

$$[H_0 + V_{12} + V_1 + V_2 - E] \Psi_{sc}^\pm = -V_{12} \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm},$$

cuya solución formal es:

$$\Psi_{sc}^\pm = G^\pm V_{12} \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm},$$

donde G es el operador de Green asociado a la ecuación (7.25), que se define de acuerdo a la ecuación (7.8), luego de integrar sobre las direcciones angulares $\hat{\mathbf{r}}_1$ y $\hat{\mathbf{r}}_2$.

La solución perturbativa puede construirse a partir de la ecuación de Lippmann-Schwinger para el operador de Green:

$$G^\pm = G_0^\pm + G_0^\pm V_t G^\pm = G_0^\pm + G_0^\pm V_t G_0^\pm + G_0^\pm V_t G_0^\pm V_t G_0^\pm + \dots \quad (7.28)$$

donde $V_t = V_1 + V_2 + V_{12}$, y

$$[H_0 - K^2/2] G_0^\pm = -\delta(r_1 - r'_1) \delta(r_2 - r'_2). \quad (7.29)$$

Si reemplazamos la serie de la ecuación (7.28) en la solución formal de Ψ_{sc}^\pm , podemos escribir aproximadamente:

$$\Psi^\pm \simeq \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm} + \Psi_{sc}^{(1)\pm} = \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm} + G_0^\pm V_{12} \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm},$$

donde $\Psi_{sc}^{(1)\pm}$ satisface la ecuación

$$[H_0 - E] \Psi_{sc}^{(1)\pm} = -V_{12} \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}. \quad (7.30)$$

La ecuación (7.30) es la que emplearemos en nuestros cálculos con bases Sturmianas. Concretamente, resolveremos esta ecuación con distintas definiciones para $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}$.

La solución a la ecuación (7.29) se conoce en forma cerrada. La misma puede escribirse en coordenadas hiper esféricas como ([143], páginas 1730 – 35):

$$G_0^\pm(K, \rho, \rho', \alpha, \alpha') = \frac{g_0^\pm(K, \rho, \rho', \alpha, \alpha')}{(\rho^2 \sin(\alpha) \cos(\alpha)) (\rho'^2 \sin(\alpha') \cos(\alpha'))}, \quad (7.31)$$

donde

$$g_0^\pm(K, \rho, \rho', \alpha, \alpha') = \mp \frac{i}{4\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sin[2(n+1)\alpha] \sin[2(n+1)\alpha'] \\ \times \begin{cases} J_{2n+2}(K\rho') H_{2n+2}^\pm(K\rho) & \rho > \rho' \\ H_{2n+2}^\pm(K\rho') J_{2n+2}(K\rho) & \rho \leq \rho' \end{cases}.$$

En la expresión anterior hemos introducido la notación alternativa para las funciones de Hankel: $H_\alpha^\pm(x) = J_\alpha(x) \pm iY_\alpha(x)$ [144], donde J y Y son las funciones de Bessel de primera y segunda especie respectivamente [145, 146]. El comportamiento asintótico de las funciones $H_{2n+2}^\pm(K\rho)$ es [39]:

$$H_{2n+2}^\pm(K\rho) \sim \left(\frac{2}{\pi K\rho}\right)^{1/2} e^{\pm i(K\rho - \pi(n+1))}. \quad (7.32)$$

Utilizando las ecuaciones (7.31) y (7.32) tenemos, para el primer orden de la función de scattering $\Psi_{sc}^{(1)\pm}$:

$$\Phi_{sc}^\pm(\rho \cos(\alpha), \rho \cos(\alpha)) = 10 \int_0^{\pi/2} \int_0^\infty g_0^\pm(K, \rho, \rho', \alpha, \alpha') e^{-\rho'(\cos(\alpha') + \sin(\alpha'))} \times \\ \Phi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}(\rho' \cos(\alpha'), \rho' \cos(\alpha')) \rho' d\rho' d\alpha',$$

donde

$$\Phi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}(r_1, r_2) = r_1 r_2 \Psi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}(r_1, r_2), \quad y \quad \Phi_{sc}^\pm(r_1, r_2) = r_1 r_2 \Psi_{sc}^\pm(r_1, r_2). \quad (7.33)$$

Empleando la definición de g_0^\pm tenemos:

$$\Phi_{sc}^\pm(\rho, \alpha) = -16\pi^2 \frac{i}{4\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sin[2(n+1)\alpha] \int_0^{\pi/2} d\alpha' \sin[2(n+1)\alpha'] \times \\ \left(H_{2n+2}^\pm 10(K\rho) \int_0^\rho J_{2n+2}(K\rho') e^{-\rho'(\cos(\alpha') + \sin(\alpha'))} \Phi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}(\rho' \cos(\alpha'), \rho' \cos(\alpha')) \rho' d\rho' + \right. \\ \left. J_{2n+2} 10(K\rho) \int_\rho^\infty H_{2n+2}^\pm(K\rho') e^{-\rho'(\cos(\alpha') + \sin(\alpha'))} \Phi_{\tilde{\gamma}_0^\pm}(\rho' \cos(\alpha'), \rho' \cos(\alpha')) \rho' d\rho' \right) \quad (7.34)$$

donde el factor $16\pi^2$ proviene de las integrales angulares en θ_i y φ_i ($i = 1, 2$).

Cuando ρ es lo suficientemente grande como para que la exponencial incluida en las integrales tenga un valor despreciable, el valor de la integral entre ρ y ∞ tendrá un valor cercano a cero, mientras que la integral entre 0 y ρ tendrá un valor independiente de ρ . En efecto, la suma $\cos(\alpha') + \sin(\alpha')$ varía entre 1 y $\sqrt{2} \simeq 1,414$ en la región $0 \leq \alpha' \leq \pi/2$, con lo cual $e^{-\rho'(\cos(\alpha') + \sin(\alpha'))} < 10^{-3}$ si $\rho \geq 7$. Por lo tanto, podemos

escribir la siguiente expresión para Φ_{sc}^+ :

$$\Phi_{sc}^{\pm}(\rho, \alpha) \simeq -4i \sum_{n=0}^{\infty} \sin [2(n+1)\alpha] H_{2n+2}^{\pm}(K\rho) C_{n, \tilde{\gamma}_0^{\pm}} \quad \rho > 7 \text{ u. a.}, \quad (7.35)$$

donde

$$C_{n, \tilde{\gamma}_0^{\pm}} = \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\alpha' \sin [2(n+1)\alpha'] I_{n, \tilde{\gamma}_0^{\pm}}(K, \alpha') \quad (7.36)$$

y

$$I_{n, \tilde{\gamma}_0^{\pm}}(K, \alpha') = 10 \int_0^7 J_{2n+2}(K\rho') e^{-\rho'(\cos(\alpha') + \sin(\alpha'))} \Phi_{\tilde{\gamma}_0^{\pm}}(\rho' \cos(\alpha'), \rho' \cos(\alpha')) \rho' d\rho'.$$

Por otro lado, para evaluar la función en las regiones internas $\rho \lesssim 7 \text{ u. a.}$ la solución debe calcularse numéricamente, evaluando dos integrales angulares y dos radiales para cada valor de ρ en el que se desee calcular la función.

Dado que los términos que acompañan a $\Phi_{\tilde{\gamma}_0^{\pm}}$ en el integrando de la ecuación anterior son simétricos en la variable α' respecto $\pi/4$, la función $I_{n, \tilde{\gamma}_0^{\pm}}(K, \alpha')$ será simétrica para estados singletes, y antisimétrica para estados tripletes. Esto implica que los coeficientes serán nulos cuando $S = 0$ ($S = 1$) y n sea impar (par), lo cual transfiere la simetría al comportamiento de la función de onda en la variable α . Nosotros consideraremos sólo estados singletes ($S = 0$), con lo cual la amplitud directa y de intercambio coinciden, puesto que $f^+(\alpha) = f^+(\pi/2 - \alpha)$.

Puede verse claramente de la forma asintótica de las funciones de Hankel (ecuación (7.32)), que el comportamiento asintótico de la función Φ_{sc}^{\pm} , correspondiente a la ecuación (7.35), satisface las condiciones apropiadas al canal de fragmentación. Las mismas fueron correctamente aplicadas mediante la acción de la función de Green. Teniendo en cuenta los resultados para la forma asintótica de la función de scattering dada por las ecuaciones (7.10) y (7.15), y empleando la simetría de la amplitud de scattering para los estados singletes, podemos encontrar una expresión para la amplitud de dispersión:

$$f^{\pm}(\alpha) = \lim_{\rho \rightarrow \infty} \frac{e^{i3\pi/4} \sqrt{2} (\rho K)^{1/2} e^{\mp iK\rho} \Phi_{sc}^{\pm}(r_1, r_2)}{2 K^2 \sin(\alpha) \cos(\alpha)}. \quad (7.37)$$

El límite de la ecuación (7.37) puede aproximarse empleando valores grandes de ρ . La convergencia viene dada de acuerdo a la ley de comportamiento:

$$f^+(\alpha) \simeq \frac{e^{i3\pi/4} \sqrt{2} (\rho K)^{1/2} e^{\mp iK\rho} \Phi_{sc}^{\pm}(r_1, r_2)}{2 K^2 \sin(\alpha) \cos(\alpha)} + O(1/\rho). \quad (7.38)$$

Empleando el comportamiento asintótico de las funciones de Bessel (ecuación (7.32)) y de la función Φ_{sc}^{\pm} (ecuación (7.35)), podemos escribir:

$$f(\alpha) = -\frac{16i^{1/2}}{K^2\pi^{1/2}\sin(\alpha)\cos(\alpha)} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n C_{n,\tilde{\gamma}_0^{\pm}} \sin[2(n+1)\alpha]. \quad (7.39)$$

Una vez obtenida la amplitud de dispersión, la sección eficaz diferencial (*SED*) puede obtenerse a partir de la fórmula [59]:

$$\frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{1}{k_1 k_2} |f(\alpha)|^2. \quad (7.40)$$

Consideraremos a continuación distintos modelos para los cuales los coeficientes $C_{n,\tilde{\gamma}_0^{\pm}}$ son analíticamente resolubles, o bien de evaluación numérica muy simple. Dichos resultados serán utilizados para testear las soluciones de la ecuación (7.30), resuelta con la base de funciones Sturmianas.

Emisión de partículas

El primer modelo que resolveremos consiste en evaluar la función de scattering en el caso en que $\Phi_{\tilde{\gamma}_0^+}$ es considerado constante, e igual a -10^{-1} , para una energía igual a 24 eV. Dicho modelo fue empleado por T. N. Rescigno y C. W. McCurdy [147] en el testeo de la convergencia de la función de onda calculada con el método de *Exterior Complex Scaling*. Al reemplazar $\Psi_{\tilde{\gamma}_0^+}$, la ecuación para el orden uno de Ψ_{sc}^+ resulta:

$$[H_0 - K^2/2] \Psi_{sc}^+(r_1, r_2) = -\frac{e^{-r_1-r_2}}{r_1 r_2}, \quad (7.41)$$

y corresponde al caso de emisión de partículas por la fuente correlacionada $\exp(-r_1 - r_2)/r_1 r_2$. La solución analítica de dicha ecuación está dada por (7.34), donde $\Phi_{\tilde{\gamma}_0^+} = \Phi_f = -10^{-1}$. La integral que resulta en ese caso para el coeficiente $I_{n,f}(K, \alpha')$ es analítica, y luego la integral en α' correspondiente a los coeficientes $C_{n,f}$ debe evaluarse numéricamente. El resultado de los coeficientes puede verse en la tabla 7.1, donde se muestra su rápida convergencia como función de n (de este y de los coeficientes $C_{n,\tilde{\gamma}_0^+}$, correspondientes a los dos problemas que consideraremos más adelante):

n	$C_{n,f}$	C_{n,k_i,n_0}	C_n^-
0	0,1322180	0,14677187395	0,0903084822
2	0,0081867	0,01867133464	-0,0363997209
4	0,0005069	-0,00050750148	0,0024472333
6	0,0000313	-0,00000658593	0,0000364748
8	0,0000019	-0,00000001826	0,0000001361
10	0,0000001	-0,00000000002	0,0000000002

Tabla 7.1: Coeficientes de las expansiones asintóticas de las distintas funciones de scattering discutidas.

Los coeficientes $C_{n,f}$ contienen toda la información de la amplitud de transición, y de la función de onda en la región externa, donde $V_{12} = 0$.

La expansión de la función Ψ_{sc}^+ de ecuación (7.41) fue realizada en una base de Sturmianas de condiciones de flujo no nulo. Las mismas son soluciones a la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - \frac{k_j^2}{2} \right] S_{n_j}^\pm(r_i) = -\beta_{n_j}^\pm V(r_i) S_{n_j}^\pm(r_i), \quad i = a, b, \quad j = a, b,$$

donde V es un potencial de corto alcance, del cual se observó que no depende el resultado de la expansión, siempre que $V(r) \neq 0$ para $r < r_c$ y $V(r) = 0$ para $r > r_c$. En este caso hemos elegido un pozo esférico de potencial de radio r_c y profundidad -1 , e impusimos a las funciones las siguientes condiciones de borde:

$$S_{n_j}^\pm(r_i) \xrightarrow{r_i \geq r_c} e^{\pm i k_j r_i},$$

de manera tal que el comportamiento asintótico corresponde al de una onda esférica saliente de momento $k_j = \sqrt{2E_j}$, que se fija externamente. Una expansión de la función de scattering con una base de éstas características, forzaría a la misma a tener las condiciones asintóticas asociadas a un solo canal, el correspondiente al par de momentos k_a y k_b . El hecho crucial es que ésta también permite simular el escape de partículas con cualquier otro par de momentos. Podemos elegir el siguiente par de momentos para la base: $k_a = K \cos(\alpha_0)$ y $k_b = K \sin(\alpha_0)$, donde $0 < \alpha_0 < \pi/2$ y donde $K = \sqrt{2E}$. Tomaremos $\alpha_0 = \pi/4$ para las expansiones de esta sección, correspondientes al canal de fragmentación en el que ambas partículas se alejan del centro dispersor con la misma energía.

En la figura 7.2 se muestra un gráfico de la función de scattering evaluada en un

dominio radial correspondiente a $r_c = 50 u. a.$, empleando expansiones de $N = 30, 40$ y 50 funciones de base para cada coordenada. Dichas funciones fueron evaluadas con un esquema de diferencias finitas de 15000 puntos. También se muestra en el gráfico la solución analítica (válida para $\rho \gtrsim 7$), y los resultados del cálculo con el método *ECS*.

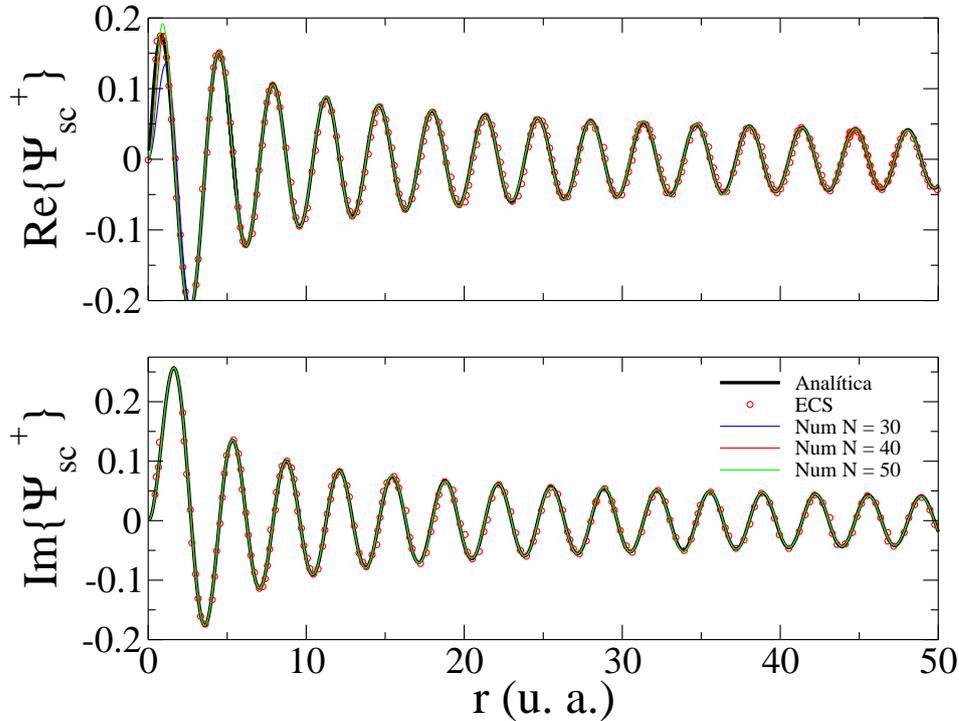


Figura 7.2: Partes real e imaginarias de la función de scattering sobre la curva $r_1 = r_2$.

Puede verse que la convergencia de la expansión es excelente. Para $N = 40$ la amplitud y fase de la forma asintótica es correcta, mientras que la descripción de la primer cresta de la parte real de la función de onda (cercana a $\rho \simeq 2 u. a.$) es inadecuada. Por otro lado, para la parte imaginaria, la convergencia es más veloz. La diferencia en la velocidad de convergencia está asociada al hecho de que la parte real satisface una ecuación no homogénea y no separable en las coordenadas r_1 y r_2 , mientras que la parte imaginaria satisface una ecuación homogénea y separable. A medida que aumentamos el número de funciones de base, la función de onda se corrige en la parte interna. Se observa una propiedad característica de las funciones Sturmianas: al representar correctamente la región asintótica, la convergencia se produce desde dichas regiones y hacia la parte interna.

Una vez evaluada la función de onda, es posible calcular la sección eficaz a partir de la forma asintótica de la misma, correspondiente a grandes valores de ρ . Hemos omitido

el producto de momentos $k_1 k_2 = K^2 \sin(\alpha) \cos(\alpha)$ de la ecuación (7.40), para evitar las divergencias producidas por ese término en $\alpha = 0$ y $\alpha = \pi/2$. Los resultados para este ejemplo pueden verse en la figura (7.3), donde hemos chequeado la convergencia tomando distintos valores para r_c y para ρ . El cálculo para $r_c = 50$ u. a. fue realizado con la misma función de onda de la figura 7.2. El cálculo para $r_c = 150$ y $r_c = 100$ u. a. fue realizado con 130 funciones de base para cada coordenada (16900 productos de Sturmianas), de manera de obtener convergencia en la función de onda para ambos tamaños de caja (r_c) considerados en la figura. Para los tamaños de caja $r_c = 100$ y $r_c = 150$ u. a. se empleó un esquema de diferencias finitas de 50000 puntos, de modo de emplear una densidad de puntos similar a la del cálculo con $r_c = 50$ u. a.. Estos valores exceden el número de puntos necesarios para obtener una buena convergencia de la función de scattering del problema de tres cuerpos, y serán utilizados aquí y en los ejemplos que consideraremos más adelante.

En este punto podemos hacer una comparación de la densidad de funciones de base empleadas por unidad de área atómica, lo cual nos dará una noción de la eficiencia media de los métodos. Dicha densidad puede definirse como $d_b = \frac{\Delta N}{\Delta S} \simeq N_s/r_c^2$, donde N_s es el número de funciones de base y r_c^2 el área bidimensional sobre la cual se evalúa la ecuación. El cálculo para $r_c = 50$ u. a. da una densidad de $d_b \simeq 1$ u. a., mientras que para $r_c = 150$ u. a. se obtiene $d_b \simeq 0,75$ u. a..

En aplicaciones del *ECS* se emplean densidades diversas. Para la evaluación de la función de scattering para el modelo *TP* en una grilla bidimensional, mediante el método de diferencias finitas se emplea una densidad de $d_b \simeq 18,75$ u. a. [130, 131], mientras que utilizando la técnica de elementos finitos se obtiene $d_b \simeq 1,67$ u. a. [129]. El mismo modelo atómico, pero evaluado en la representación dependiente del tiempo de M. S. Pindzola y colaboradores utiliza $d_b \simeq 25$ u. a. [148, 149], mientras que en el método de W. Ihra. se tiene $d_b \simeq 25$ u. a. [141].

En nuestro método, a diferencia de los métodos que evalúan directamente empleando diferencias finitas, no podemos aprovechar la simetría de la función de onda para reducir el número de ecuaciones lineales a resolver, aunque sí optimizar el número de funciones de base incluidos en ella, evitando redundancias en la superposición de configuraciones.

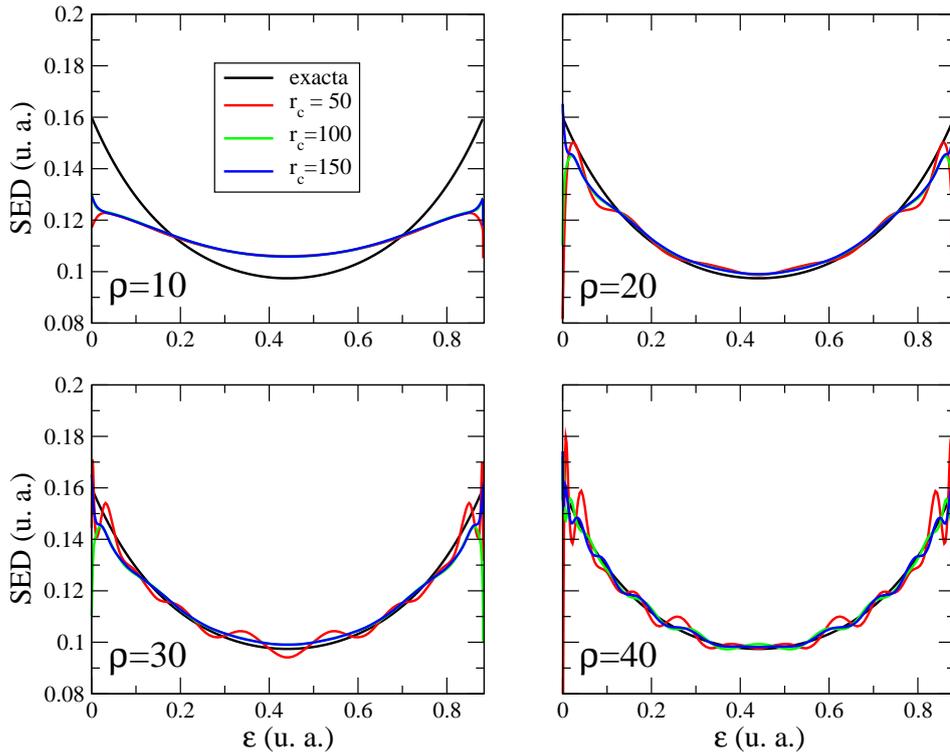


Figura 7.3: Convergencia de la sección eficaz diferencial para la dispersión por una fuente de partículas, como función de ρ y r_c .

Al igual que en el cálculo mediante el método *ECS* [147], la magnitud de la amplitud de dispersión converge a un valor cada vez más cercano al correcto a medida que el hiper-radio de evaluación crece, de acuerdo a la ley de asintótica de la ecuación (7.38). El término $O(\rho^{-1})$ de dicha ecuación es puramente geométrico, y no depende del rango de alcance de las interacciones entre las partículas.

A medida que nos acercamos a las regiones cercanas al borde, comienzan a aparecer oscilaciones en α en torno al valor exacto, amortiguándose éstas, a medida que r_c aumenta. Como veremos en los ejemplos siguientes, el dominio en el cual debemos calcular la función de onda para obtener valores precisos de la amplitud de transición dependerá del problema particular que estemos resolviendo.

Las oscilaciones de la amplitud son parte del resultado del cálculo de la función de onda, puesto que la amplitud se extrae de ésta. El valor de la misma no se modifica al incrementar N_s una vez obtenida la convergencia. Estas oscilaciones están relacionadas con la descripción de la condición asintótica, dado que estamos empleando una “caja”, cuyas paredes son “transparentes” a un solo par de momentos; los determinados por el hiper ángulo α_0 . El escape de partículas asociado a otro ángulo $\alpha \neq \alpha_0$ debe ser

expandido por la base.

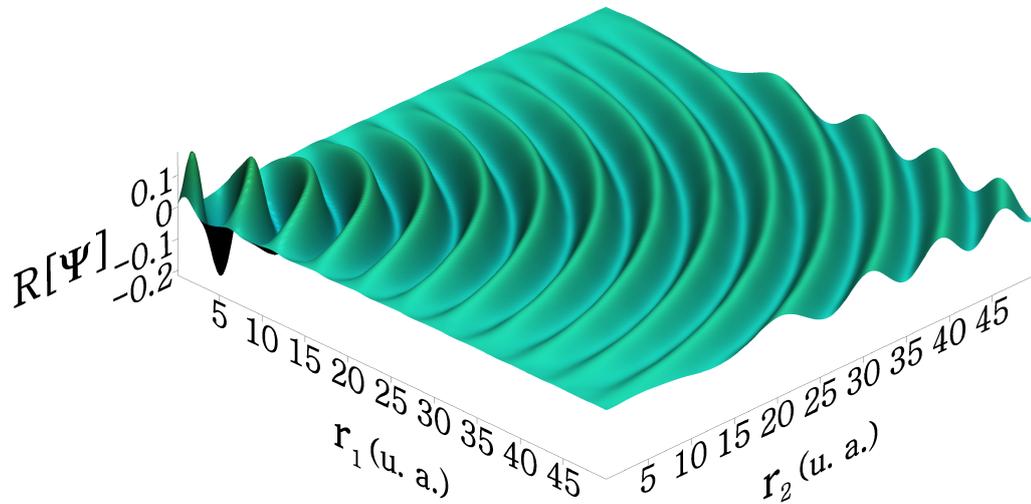


Figura 7.4: Función de onda de scattering numérica Ψ^+ , para el problema de emisión de partículas.

En las regiones Ω_1 y Ω_2 es donde más difiere la condición asintótica de la función de onda con la de la base. Por otro lado, puede verse que aparecen efectos indeseados de contorno, que se reflejan en un incremento de las oscilaciones a medida que ρ se aproxima a r_c , mientras que, por otro lado, para un valor fijo de ρ éstas disminuyen su amplitud a medida r_c que aumenta. Antes de profundizar en los detalles de la convergencia, veamos como es la misma para un problema correspondiente a un proceso de colisión.

Modelo de fragmentación

En este ejemplo evaluaremos el estado triplete de la función de scattering, correspondiente al proceso en el que la partícula a incide sobre el par ligado $b - c$, las cuales interactúan a través del potencial exponencial. En este caso la ecuación a resolver con nuestra base corresponde a la ecuación (7.30), donde $\Phi_{\tilde{\gamma}_0^+}$ viene dado por:

$$\Phi_{k_i, n_0}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_{0, k_i}^+(r_1)R_{0, n_0}(r_2) + R_{0, k_i}^+(r_2)R_{0, n_0}(r_1)),$$

y donde R_{0, n_0} es la función asociada al único estado ligado que tiene el potencial exponencial de la ecuación (7.26), cuya energía es $E_0 = \kappa_0^2/2 \simeq -0,41145 \text{ u. a.}$ ($n_0 = 0$),

mientras que R_{0,k_i}^+ es la solución regular del continuo del mismo sistema, con momento k_i y correspondiente al término $l = 0$ en la serie de ondas parciales que expande la onda incidente. La función $\Phi_{\tilde{\gamma}_0}^+$ satisface la ecuación (7.27), cuando $E = E_0 + k_i^2/2$.

Consideraremos nuevamente 24 eV para el valor de la energía total, con lo que la energía del proyectil resulta, en unidades atómicas $E_i = 0,47053 \text{ u. a.}$, y su momento $k_i = 0,97008 \text{ u. a.}$. La solución analítica de dicho problema viene dada por (7.34), los coeficientes C_{n,k_i,n_0} de la expansión para la expansión asintótica de la función de onda se obtuvieron a partir de la ecuación (7.36), y pueden verse en la tabla 7.1.

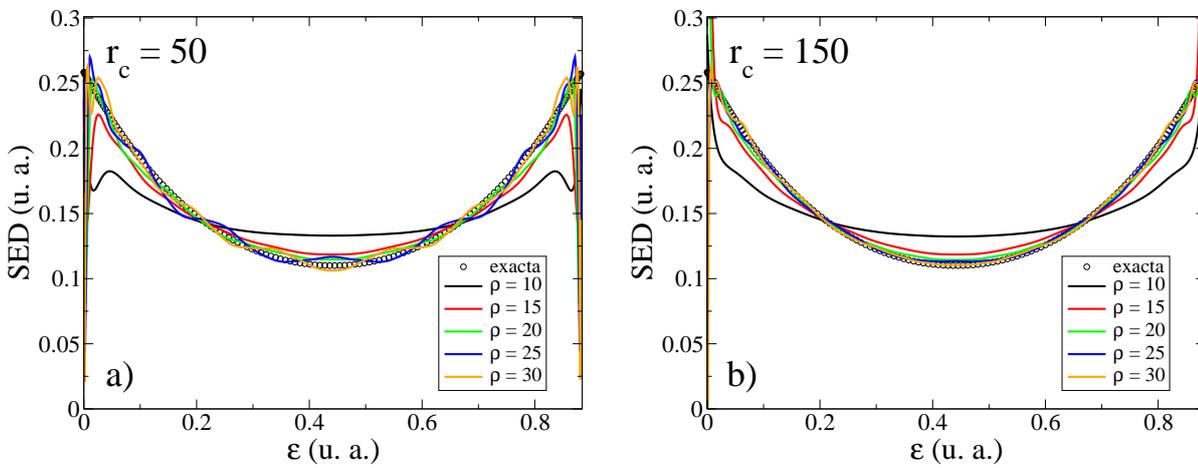


Figura 7.5: Convergencia de la sección eficaz diferencial para la función Ψ^+ .

En la figura (7.5) se muestra el resultado del cálculo de la SED para $r_c = 50$ y $r_c = 150$, donde se ha omitido nuevamente el producto de momentos de la ecuación (7.40). En ambos casos se empleó un número de funciones de base lo suficientemente grande como para obtener convergencia. Para $\rho = 10 - 20 \text{ u. a.}$, la dependencia de la SED con el ángulo α es similar en ambos casos y no muestra oscilaciones. Se aprecia un notable acercamiento a medida que ρ se incrementa. Para $r_c = 50 \text{ u. a.}$ la misma oscila como función de α para $\rho = 25$ y 30 u. a. . Dichas oscilaciones desaparecen al aumentar r_c hasta 150 u. a. , lo cual demuestra la convergencia del cálculo a la solución con la condición asintótica correcta para este tipo de estados.

Este problema es similar al anterior, puesto que las condiciones de flujo que deben imponerse son las mismas. Además, se ve que los resultados son similares, y que esencialmente consisten en que la amplitud de dispersión es más cercana a la exacta para valores de r_c mayores. La explicación para este fenómeno es que las mismas se

amortiguan en las regiones alejadas del contorno. Para un valor fijo de ρ las mismas serán cada vez menores a medida que r_c aumenta. Por otro lado, como consecuencia del factor geométrico $O(\rho^{-1})$ de la ecuación (7.38), las amplitudes correctas deben tomarse para valores de ρ lo suficientemente grandes como para que el mismo no interfiera en los resultados. Al aumentar progresivamente el hiper-radio de evaluación en cada cálculo, debe aumentarse también r_c , para que las oscilaciones no tengan un efecto apreciable.

La condición asintótica de la base es un factor crucial en la convergencia del cálculo a la función de onda correcta, entre los infinitos estados degenerados para ese valor de energía. Por ejemplo, si a ésta se le imponen condiciones de onda estacionarias, la función de onda total será real, e incapaz de representar un flujo saliente de partículas. Por otro lado, imponiendo la condición adecuada a un canal de fragmentación, se obtiene convergencia a la función de onda correcta en todas las regiones asintóticas. En la región cercana a los ejes, la condición asintótica se obtiene como resultado de la expansión, no estando necesariamente asociada ésta a los elementos de la base. Esos canales corresponden a la situación en la que una de las partículas se escapa con mucho mayor velocidad que la otra, mientras que la base impone la condición de igual energía de escape. Sin embargo, como dentro de la caja constituye una base completa de flujo saliente, la condición adecuada resulta de la expansión.

Veamos como resulta el cálculo de la función de scattering Ψ_{sc}^- , el caso en el que ambas partículas se encuentran originalmente incidiendo sobre el centro dispersor con un momento definido.

Colisión de partículas en el continuo

En este caso calcularemos la función Ψ^- correspondiente a la colisión de las partículas a y b , que inciden sobre la partícula c con momentos definidos k_1 y k_2 . Realizaremos la expansión para el caso particular en que $k_1 = k_2$. Los coeficientes de la expansión C_n^- para la solución asintótica analítica de este problema se muestran en la cuarta columna de la tabla 7.1.

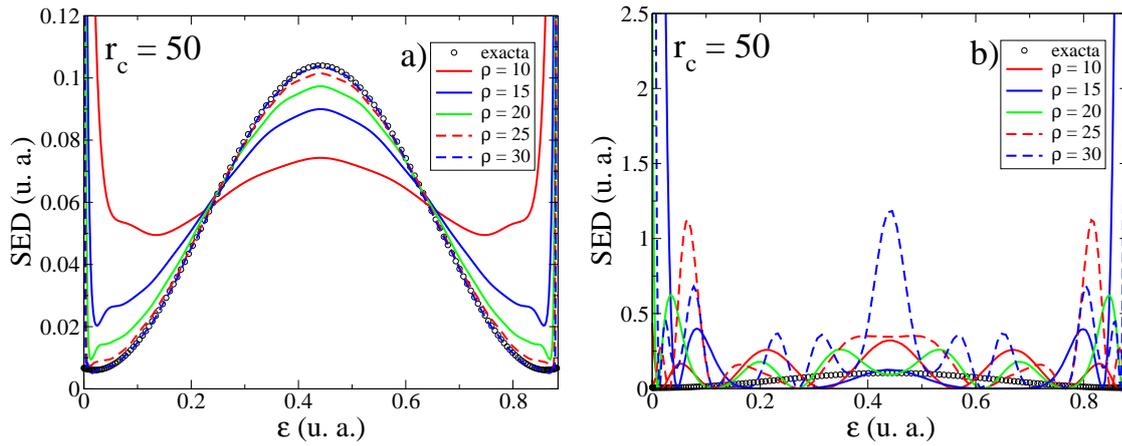


Figura 7.6: Sección eficaz diferencial para la función Ψ^- , evaluada con bases de distintos comportamientos asintóticos.

Eligiendo una base de momentos $k_a = k_b = k_i$ ($i = 1, 2$) se evaluó la función de scattering, y con ella la amplitud de dispersión. Los resultados se muestran en la figura 7.6. En la figura 7.6 a se muestran los resultados imponiendo a las funciones de base condiciones de onda de flujo no nulo, mientras que la figura 7.6 b muestra el resultado de cálculo con funciones de onda estacionarias. Como puede verse de la figura, la convergencia de la *SED* (figura 7.6 a) es mucho mejor que en los problemas anteriores, puesto que las oscilaciones como función de α en torno al valor correcto tienen una amplitud despreciable. Este comportamiento puede deberse que las energías de la base coinciden con las del estado inicial no perturbado. La figura 7.6 b, muestran que la evaluación de la sección eficaz con funciones con condición de flujo nulo no es convergente.

Puede verse un incremento apreciable en la convergencia de la función de onda, que sólo tuvo que ser calculada con $r_c = 50$ u. a.. Para $\rho = 30$ u. a., la amplitud de dispersión numérica coincide con la teórica. Además, la *SED* no presenta oscilaciones para ningún valor de ρ .

En este caso la amplitud es mucho mayor en la región $\alpha = \pi/4$, correspondiente al canal de scattering elástico, mientras que en las regiones Ω_1 y Ω_2 es mucho menor. Por lo tanto, la forma asintótica se encuentra proporcionalmente mejor representada por la base, puesto que los estados asintóticos de mayor peso coinciden energéticamente con las funciones de base.

Capítulo 8

Síntesis del problema de tres cuerpos

En el capítulo 6 hemos propuesto un método para tratar con átomos de dos electrones, basado en funciones Sturmianas. Para ésto, utilizamos las FS estudiadas en la primer parte de la tesis. Dichas funciones se evaluaron numéricamente, y corresponden a soluciones de la ecuación de Schrödinger en la que están presentes dos potenciales. Uno de ellos, el potencial auxiliar, que puede ser de corto o largo alcance, modela la interacción de los electrones con el núcleo. El segundo, el potencial generador, de corto alcance, es empleado para generar el conjunto de autofunciones y autovalores. El comportamiento asintótico de las soluciones viene regulado por el potencial auxiliar, por la energía de la ecuación, y por las condiciones asintóticas impuestas sobre las mismas. Todos estos factores se fijan externamente y son comunes a cada elemento de base. Las funciones Sturmianas Coulombianas (FSC) comúnmente utilizadas resultan sólo un caso particular de las funciones empleadas en esta tesis, que se obtienen tomando un proceso límite del potencial generador hacia el potencial Coulombiano.

Se construyó una base apropiadamente simetrizada en términos de las funciones Sturmianas para generar el espacio de configuraciones de sistemas atómicos de dos electrones. Mediante el método de Galerkin, dicho problema se redujo a un problema de autovalores estándar.

Para mostrar las ventajas y alcance de la expansión con la base de FS , exploramos su aplicación al estudio de diferentes estados ligados. Primero, y a modo de ejemplo, se estudió el efecto de la optimización del rango de alcance del potencial generador en el cálculo de la energía y autofunciones del átomo de He en el modelo Temkin-Poet. La precisión del conjunto de base fue analizada con este sistema para distintos esquemas

numéricos de discretización de la ecuación radial Sturmiana. Se demostró claramente que la optimización del potencial generador incrementa la velocidad de convergencia de las energías y funciones de onda. Esto se verificó comparando los resultados de la energía del estado obtenida con los calculados realizados por Fomouo y colaboradores y por Bromley y Mitroy.

Se continuó con el estudio de la convergencia de las distintas ondas parciales de los estados ligados del átomo de helio y del ion hidrógeno (H^-). Mostramos que para todas las ondas parciales, la convergencia es más rápida que la observada en las expansiones de Fomouo realizadas con FSC , en el caso del átomo de helio. Además, nuestro mejor valor de la energía es más preciso que el obtenido por Bromley y Mitroy para al mismo tamaño de base, aún cuando ellos realizaron un cálculo variacional con 12 parámetros, mientras que en nuestro caso sólo fueron empleados 2. Nuestro valor optimizado para el estado fundamental del sistema H^- se encuentra en excelente acuerdo con el mejor resultado numérico, y es de mayor precisión que el resultado de Fomouo y colaboradores, realizado con FSC . Sin embargo, en este último caso la mejora observada no fue tan significativa como en el cálculo del sistema de helio, dado que las funciones Sturmianas óptimas no difieren mucho de las FSC .

Cálculos con diferentes bases de FS para cada coordenada pueden ser más rápidamente convergentes, principalmente para estados electrónicos en los cuales los electrones se encuentran localizados en zonas espaciales diferentes, como por ejemplo los estados simplemente excitados. En ese caso, el cálculo con potenciales auxiliares diferentes, que modelen el comportamiento asintótico del electrón externo, puede ser adecuado. Por ejemplo, en un estado simplemente excitado uno de los electrones se encuentra en la región externa, y su interacción con el núcleo se verá apantallada por el electrón interno. Esto implica que el factor logarítmico más adecuado para la base no vendrá dado por la carga Z del potencial U , sino por una carga efectiva Z_{eff} , que tenga en consideración el campo producido por el otro electrón, especialmente si Z no es muy grande. Luego, el potencial central más adecuado para la ecuación (2.1) no será coincidente con el potencial U de la ecuación (6.1), sino con uno U' cuya carga Coulombiana sea Z_{eff} .

Es posible explorar el comportamiento de la convergencia calculando variacionalmente con distintos Z_{eff} , E_a y E_b . También puede explorarse la expansión con fun-

ciones obtenidas a través de distintos potenciales generadores, de modo de contemplar adecuadamente las condiciones de borde en el origen de coordenadas.

En la sección 6.2.3 estudiamos dos modelos de átomos confinados. Para testear la convergencia de las expansiones en diferentes situaciones a las de átomo libre, realizamos primero el estudio del átomo de helio confinado en una esfera de paredes infinitas. El cálculo de las energías y funciones de onda se implementó muy fácilmente. Imponiendo a toda la base un valor nulo a la distancia fija radial r_c , se obtiene la condición adecuada sobre la función de onda de tres cuerpos. Dado que existen resultados de cálculos previos para dicho sistema, pudo compararse la convergencia de los autovalores obtenidos con nuestra expansión hacia los valores de energía correctos. Incrementando lo suficiente el número de funciones de base se obtuvieron resultados con una precisión mayor que todos los reportados en la literatura, excepto para algunos valores particulares del radio r_c obtenidos por C. Joslin y S. Goldman. Debido a la convergencia y el grado de precisión de nuestros autovalores, se estima que puede haber algún problema con los cálculos de C. Joslin y S. Goldman para esos valores del radio.

El último ejemplo estudiado corresponde al modelo de onda s del átomo de helio inmerso en una molécula de fullereno C_{xx} . Se estudió el comportamiento general de las funciones de onda y las energías para distintos potenciales de confinamiento. Para evaluar los autoestados se utilizó una base de funciones Sturmianas obtenidas con un potencial generador Coulombiano, y un potencial auxiliar que consistió en el potencial Coulombiano del helio superpuesto a una cáscara esférica atractiva. Las variaciones de la magnitud del potencial de confinamiento hacen referencia al número de átomos de Carbono, o al medio químico en el cual se encuentra inmersa la molécula. Se encontró una evolución distinta para las energías de los distintos niveles, con la presencia de quasi-degeneraciones para ciertos valores de la profundidad del potencial. Para resolver a que tipo de cruce correspondía, debió realizarse el cálculo de las energías con mucha precisión. Se encontró que todos los crossings eran *evitables*, de acuerdo a la regla de Von Neumann-Wigner [150]. Se observó también que el número y topología de las curvas nodales de los estados radiales se conserva, y los estados intercambian abruptamente la forma general de la distribución de probabilidad asociada a los mismos, al pasar de la región anterior a la posterior del cruce.

En el capítulo 7 se planteó el problema de fragmentación de un sistema de dos

partículas ligadas por impacto de una tercera. Para esto, en la sección 7.1, se realizó un análisis teórico de la función de onda de tres cuerpos, en la que una de las partículas del par ligado se consideró de masa infinita. Esto incluyó el análisis de las condiciones asintóticas de los dos tipos de funciones de scattering que pueden ser utilizadas para evaluar secciones eficaces de fragmentación. Se estudió el comportamiento asintótico de cada uno de los canales finales de la colisión, para el caso general en el que en las interacciones entre las partículas intervienen potenciales de corto alcance o Coulombianos.

Se realizó una descomposición en ondas parciales de los estados de dispersión, asociados a los comportamientos asintóticos Ψ^+ y Ψ^- . Para la función de scattering se propuso una superposición de configuraciones de Sturmianas con condiciones de flujo apropiadas al problema en consideración. El cálculo resulta de complejidad numérica similar al cálculo de estados ligados, en cuanto a la evaluación de los elementos de matriz involucrados en el Hamiltoniano. La diferencia consiste en que en este caso, en lugar de concluir con un proceso de diagonalización de la matriz, debemos resolver un sistema de ecuaciones lineales para los coeficientes. El término no homogéneo viene dado por la representación en la base del estado inicial no perturbado, multiplicado por los términos que éste no remueve de la ecuación de Schrödinger de tres cuerpos.

Se estudiaron tres modelos resolubles, correspondientes a distintos procesos de dispersión. El primero de ellos consistió en la emisión de partículas por una fuente ubicada en el origen. El segundo, en el scattering de una de las partículas livianas por el par ligado formado por las otras dos. En el tercero se estudió la colisión de las tres partículas en el continuo. Los dos primeros problemas tienen como solución a la función Ψ^+ , mientras que el tercero tiene como solución a una función de la forma Ψ^- . Los tres sistemas fueron tratados en el modelo de onda s bidimensional, donde todas las interacciones involucradas fueron de corto alcance. Mediante el planteo de la ecuación de Lippmann-Schwinger, se aproximó a la función de scattering mediante un término que involucra la acción del operador de Green de dos partículas libres para la onda s , sobre los estados iniciales pesados por los términos de interacción de las partículas.

Los problemas considerados contienen todas las complejidades con las que tienen que lidiar las teorías *ab-initio* actuales, en cuanto a la correcta imposición de la condición asintótica del canal de fragmentación. Para dicho canal, ésta corresponde a

una onda saliente o entrante en la coordenada radial hiper esférica, que correlaciona fuertemente a las coordenadas r_1 y r_2 . En el caso en que aparecen potenciales Coulombianos, se agrega una complicación adicional, correspondiente a una fase logarítmica en el hiper-radio, típica del problema de tres partículas cargadas. Sin embargo, el representar correctamente dicha correlación no puede constituir un problema de orden superior al que impone el canal de ionización de partícula libre en sí, puesto que la fase logarítmica oscila en las regiones asintóticas más lentamente que el término lineal en el exponente, que esta presente para todo tipo de interacciones. En cuanto a su dependencia en la variable angular α , se tiene que ésta también puede ser expandida correctamente, así como pudo ser expandida la dependencia angular de la amplitud de transición en los tres problemas.

El problema principal que surge al extraer las amplitudes de ionización en el caso en que las partículas interactúan a través de potenciales Coulombianos, está relacionado con la contribución de los canales de excitación. Esto se debe a que la distribución espacial de los estados excitados de átomos hidrogenoides se incrementa rápidamente con el número cuántico radial. Para sobreponerse a este problema, la metodología *ECS*, que emplea dominios finitos, extrapola los resultados obtenidos con dominios finitos hacia dominios infinitos [130]. También se emplean fórmulas integrales combinadas con proyectores, que “filtran” la contribución de los estados ligados [129]. Sin embargo, estas estrategias corresponden a un paso de cálculo posterior al de evaluación de la función de onda. La principal conveniencia del método consiste en considerar apropiadamente el flujo de partículas ionizadas, para un dominio numérico finito. En cuanto al correcto tratamiento de la condición de flujo, sólo el método *ECS* ha demostrado ser eficiente hasta ahora.

En este sentido, pudimos ver que la expansión con funciones Sturmianas representó adecuadamente el comportamiento de flujo saliente correspondiente al canal de fragmentación. A pesar de tener una condición de flujo saliente correspondiente un único canal, y aplicada a un solo punto del contorno del dominio bidimensional, la misma expande todas las otras emisiones, correspondientes a otros canales. Estos canales se generan gracias a los distintos términos potenciales de cada elemento de base: los diferentes autovalores se corresponden con potenciales de distinta profundidad y generan flujos salientes diferentes, y por lo tanto imponen a las soluciones distinto número de

oscilaciones en las regiones internas. Un conjunto de funciones que oscila de manera distinta para cada número cuántico puede asociarse con un conjunto de autofunciones de energías diferentes.

Una ventaja que presenta el método con funciones Sturmianas respecto a los otros métodos, corresponde al número de elementos de base necesarios para representar adecuadamente a la función de onda en el dominio radial. Como vimos en el ejemplo correspondiente a la emisión de partículas, la densidad de estados por unidad de área atómica es mucho menor, aunque en aplicaciones posteriores del *ECS* la diferencia es de un factor 2 – 3. Los recursos necesarios son aún menores al evaluar la función Ψ^- , no tanto en el número de funciones de base por unidad de área atómica, sino por el dominio necesario para representar adecuadamente a la región asintótica. La convergencia con las *FS* para esta función de onda necesitó menores recursos que la evaluación de las funciones Ψ^+ . Esto se debe principalmente a que el canal predominante en el problema tratado es el de scattering elástico (y probablemente sea así para la mayoría de los problemas). Luego, la base representa adecuadamente la condición asintótica para dicho canal, por lo cual su convergencia es más veloz. No existen muchas teorías que calculen la función de onda Ψ^- para el problema de ionización. Se ha empleado en problemas de doble fotoionización, que la evalúan a través de formalismos de *Close Coupling* [62, 63], para la evaluación de secciones eficaces de simple y doble ionización. Aquí se muestra que la misma puede ser adecuada para la extracción de las secciones eficaces *diferenciales* de fragmentación para el problema de tres cuerpos.

La convergencia óptima de las *FS* puede asociarse a que éstas remueven el operador de energía cinética y energía del sistema, además de incluir en las mismas las interacciones más relevantes del problema en estudio.

Las funciones Sturmianas con condiciones de flujo no nulo constituyen una poderosa herramienta para tratar problemas de dispersión, con cualquier tipo de interacciones, tanto Coulombianas como de corto alcance.

rto alcance.

Conclusiones y perspectivas

En esta tesis hemos desarrollado una metodología completa para tratar con sistemas de tres partículas donde dos de ellas son livianas y la tercera se considera de masa infinita. Las interacciones entre ellas se suponen dependientes de la distancia que las separa, y la fuerza resultante actúa sobre la línea que las une. Dentro de este sistema general de tres partículas, se encuentran los átomos de dos electrones activos.

Para las interacciones consideradas, el Hamiltoniano total del problema conmuta con el cuadrado del operador de momento angular total, y con la proyección del mismo a lo largo de una dirección fija en el espacio. Las soluciones generales del problema pueden descomponerse en términos de las autofunciones de dichos operadores, y el tratamiento a realizarse para cada autofunción por separado. La metodología fue desarrollada e implementada para el estudio de, por un lado, estados ligados de sistemas atómicos, en los cuales las tres partículas se encuentran confinadas a una región acotada del espacio. La misma fue extendida para el tratamiento de estados de dispersión, de mayor complejidad en cuanto a su tratamiento teórico y computacional, puesto que la extensión espacial de los mismos es infinita.

Entre los métodos de *CI* que pueden encontrarse en la literatura, existen diferentes elecciones para las funciones de dos cuerpos que conforman la base. Para el problema de estados ligados la base más utilizada corresponde a un conjunto de funciones Sturmianas Coulombianas (*FSC*). Las mismas son soluciones al problema de autovalores del potencial Coulombiano, donde la energía se considera fija y la carga como autovalor. Para estados del continuo suelen utilizarse *FSC* con energía compleja, de modo de imponerle condiciones de flujo a la base. Dichas funciones contienen el factor asintótico logarítmico dependiente del autovalor. También se usan autofunciones de la energía del problema de dos cuerpos, especialmente en los métodos de *Close Coupling* (*CC*) que se emplean para tratar problemas de dispersión. Dado que parte del espectro de autovalores de la energía es continuo, deben utilizarse métodos de discretización, basados en aproximaciones L^2 de los estados del continuo. El resultado corresponde a un conjunto de *pseudoestados* electrónicos, de cuadrado integrable y con condiciones de onda estacionaria.

En nuestro caso, se propuso utilizar un conjunto de funciones Sturmianas (*FS*) más general que el conjunto de *FSC*. En la ecuación que define las mismas, la energía se considera fija, y se incluyen dos potenciales. Uno de ellos, el potencial auxiliar, es el

que modela la interacción entre las partículas y el núcleo, y puede ser de corto o largo alcance. El otro, el potencial generador, es de corto alcance, y se utiliza para generar el conjunto de autofunciones. En las regiones en las que el potencial generador se anula, se asume que el potencial auxiliar tiene comportamiento puramente Coulombiano, incluyendo como situación particular el caso $Z = 0$. De esta manera puede imponerse a todo el conjunto de autofunciones la misma condición asintótica, correspondiente a una partícula moviéndose en las regiones externas de un potencial Coulombiano, con energía definida. La expresión para el comportamiento de la base en dicha región es analítica, y puede tener comportamiento de decaimiento exponencial si la energía es negativa, condiciones de flujo no nulo si la misma es positiva, o condiciones de borde estacionarias para cualquier valor de la energía. En los primeros dos casos el espectro de autovalores del conjunto de autofunciones es naturalmente discreto, mientras que en el último caso se discretiza artificialmente.

En las regiones internas, la evaluación de las FS se realiza en forma numérica, de modo tal de poder incluir cualquier potencial modelo para la interacción entre las partículas pesadas y la liviana. El método de evaluación empleado se constituye de dos pasos. El primero consiste en una discretización con un esquema de diferencias finitas tridiagonal para la evaluación de los autovalores, seguido de un algoritmo de iteración inversa para la evaluación de las autofunciones. El caso de condiciones de borde estacionarias se resuelve mediante códigos de dominio público, mientras que en el caso de condiciones de flujo entrante o saliente, se desarrolló un método específico para tratar matrices complejas no hermíticas. El segundo paso consiste en la corrección con un esquema de diferencias finitas pentadiagonal, empleado para incrementar la precisión de las autofunciones y autovectores. En el capítulo destinado al estudio del problema de dos cuerpos se demostró la convergencia del método de evaluación de las FS tanto para energías negativas como positivas, así también como para las diferentes condiciones asintóticas y de contorno impuestas.

Mediante el empleo una base de FS de energías negativas, se implementó el método de CI para resolver la ecuación de Schrödinger de tres cuerpos. Para testear la precisión del método, se realizó el cálculo del estado fundamental del átomo de helio en el modelo Temkin-Poet (TP), para distintos tamaños de base y para diferentes grados de discretización de las grillas radiales electrónicas. La base fue generada eligiendo al

potencial Coulombiano del átomo de helio para el potencial auxiliar, y un potencial de Yukawa como potencial generador. La energía de la base se fija mediante el modelo de J. Avery de expansión con un solo elemento de la base de Sturmianas Generalizadas. Se estudió la influencia del rango de alcance del potencial generador de la base, mediante un cálculo variacional de la energía fundamental como función del parámetro de la exponencial del potencial de Yukawa. Se encontró un valor óptimo distinto de cero, valor para el cual las FS coinciden con las FCS . A partir de esto se demostró la influencia de los factores logarítmicos en la base de FS , y la importancia del tratamiento adecuado del comportamiento asintótico de las mismas.

Una vez demostrada la eficiencia de las funciones en un problema puramente radial, se procedió al tratamiento de los estados fundamentales de helio y del ion hidrógeno para distintos órdenes de las ondas parciales incluidas. Se encontró convergencia al valor de energía correcto, con cuatro cifras significativas, empleando 12 ondas parciales para el átomo de helio y 5 para el ion hidrógeno.

Para poner a prueba al método se realizaron cálculos adicionales para sistemas de partículas ligadas, en los que se involucraron distintas condiciones de borde y potenciales auxiliares. Uno de los testeos consistió en calcular el valor de la energía del átomo de helio confinado en una caja esférica de paredes impenetrables, para distintos valores del radio de confinamiento. El cálculo se realizó imponiendo a la base condiciones de borde homogéneas, de modo tal que el valor de la función de onda se anule cuando cualquiera de las coordenadas toma el valor del límite impuesto por la caja de confinamiento. Se encontró excelente acuerdo con cálculos previos, realizados por otros autores y con otros métodos. Para algunos valores del radio de confinamiento se obtuvieron mejores valores que los dados en la literatura. Para ciertos radios de confinamiento, nuestras expansiones dieron una energía superior al cálculo realizado con el método de Monte Carlo, incluso incrementando substancialmente el número de funciones de base. Debido a la precisión y confiabilidad de nuestro método, se concluye que es probable que los resultados obtenidos con el método de Monte Carlo sean incorrectos. Además del valor de la energía del estado fundamental, se estudió el comportamiento de los niveles de energía como función del radio de confinamiento. Se encontraron fenómenos de *avoided crossings*, producto de la interacción de los niveles. Se encontró un radio crítico para la existencia del estado fundamental de $R_c = 1,101125 u. a.$.

Otra aplicación del método consistió en evaluar los estados ligados del modelo de onda s para el átomo de helio inmerso en una molécula de fullereno. El potencial total electrónico se modeló considerando al potencial auxiliar como una superposición entre el campo Coulombiano atómico, superpuesto a un casquete esférico atractivo, cuyas dimensiones aproximan el efecto del fullereno real. Se estudió el efecto de variar la magnitud del potencial externo sobre los autovalores y las autofunciones. Al igual que para el problema del átomo de helio confinado en la caja, se encontraron fenómenos de *avoided crossings*, correspondientes a estados quasi degenerados. Para evaluar las energías alrededor de los crossings, fue necesaria una precisión de cinco cifras significativas en el cálculo de las energías. Se encontró un intercambio en la distribución general de la probabilidad alrededor de los cruces, y una conservación en el número y topología de las curvas nodales para cada autofunción de la energía.

En el capítulo 7 se estudió el problema de fragmentación en sistemas de tres cuerpos. En la primera parte se estudiaron las condiciones asintóticas que deben satisfacer las funciones de onda de scattering Ψ_{sc}^+ y Ψ_{sc}^- , y su conexión con la amplitud de dispersión. Luego se realizó una propuesta de expansión de la misma en autofunciones del momento angular total y de su proyección a lo largo del eje \hat{z} , y la expansión de cada una de las componentes radiales de la función de scattering en términos de las FS con condiciones de flujo no nulo. El problema planteado de esta manera se reduce a una ecuación matricial lineal para los coeficientes de la expansión de la función de scattering. La aplicación del método fue testeada en tres modelos de onda S para los cuales se disponen de expresiones analíticas para las soluciones. El primer modelo consistió en la emisión de partículas livianas por una fuente ubicada en el origen de coordenadas, coincidente con la posición de la partícula pesada. El segundo, con la colisión de una de las partículas livianas que incide con momento definido sobre el par ligado formado por las otras dos. Estos dos problemas constituyen un ejemplo de evaluación de la función de onda Ψ^+ . El tercer ejemplo consistió en el tratamiento del problema correspondiente a la función de onda Ψ^- . En ella, en el estado final todas las partículas se encuentran en el continuo con un momento definido. Para encontrar una expresión analítica para los distintos modelos se utilizó la ecuación de Lippmann-Schwinger.

Mediante métodos iterativos y utilizando expresiones conocidas para el operador de Green de partícula libre se encontraron expresiones en serie para la función de onda

de scattering, cuyos coeficientes debieron evaluarse numéricamente. A partir de las fórmulas obtenidas para la función de onda, se pudieron obtener expresiones para la amplitud de dispersión tomando el límite correspondiente a grandes valores del hiper-radio. Con las amplitudes de dispersión se calcularon las secciones eficaces.

Las expansiones con funciones Sturmianas resultaron convergentes a los resultados exactos, para todos los ejemplos planteados. Sin embargo, convergencia de la sección eficaz no fue uniforme en todos los problemas, debido a que las aproximaciones del límite para la amplitud presentan oscilaciones cerca de los extremos del dominio numérico de evaluación. El comportamiento de la función de onda cerca de las regiones del contorno del dominio numérico tiene una fuerte contribución del producto de ondas planas, correspondiente a la condición asintótica impuesta por la base. Éste comportamiento induce oscilaciones en la amplitud de dispersión como función del hiper ángulo. Sin embargo, al incrementar el dominio de evaluación de la función de scattering el límite es cada vez mas preciso, y la convergencia a la amplitud exacta resulta finalmente alcanzada. El efecto de las oscilaciones numéricas de la amplitud de dispersión de estas oscilaciones es menor para la función de onda Ψ^- que para los ejemplos asociados a las funciones Ψ^+ . Para este caso el dominio de evaluación fue de $r_c = 50 u. a.$, mientras que para los ejemplos asociados a las funciones Ψ^+ fue de $r_c = 150 u. a.$ Este resultado está atribuido a que en el ejemplo asociado a la función Ψ^- , el canal predominante (correspondiente al canal de scattering elástico), coincide exactamente con el comportamiento asintótico de la base.

En los resultados del cálculo de las secciones eficaces, hemos empleado configuraciones simétricas para cada partícula, es decir que los conjuntos de funciones Sturmianas para cada una de ellas fueron idénticos. Además, hemos utilizado $E_a = E_b = E/2$, con lo cual la base adopta la condición asintótica adecuada para el canal $\alpha = \pi/4$. El resultado fue satisfactorio en el cálculo de la función de onda Ψ^- por que redujo el dominio de evaluación necesario para la amplitud de dispersión, mientras que para la Ψ^+ fueron necesarios dominios mayores, de modo de representar adecuadamente el comportamiento asintótico. Sin embargo, es posible explorar otras configuraciones correspondientes a $E_a \neq E_b$. Si observamos el resultado del cálculo de las secciones eficaces para los problemas en los cuales se involucra la función Ψ^+ , vemos que los canales de mayor probabilidad corresponden a $k_1 \simeq 0 u. a.$ y $k_2 \simeq \sqrt{2E}$. Hace falta un

estudio detallado de la convergencia de la función de onda y secciones eficaces para los distintos valores de energía de la base.

También debe estudiarse la influencia de los potenciales generadores. Manejando el rango de acción del mismo, es posible definir separadamente la región asintótica para cada coordenada, para considerar valores distintos en los casos que, por ejemplo, predomina algún canal de excitación. También pueden variarse las condiciones asintóticas y el rango de los potenciales generadores para tratar con estados ligados asimétricos. Esto sería adecuado para el cálculo de estados Rydberg en átomos de dos electrones, en los que el comportamiento asintótico correspondiente a cada coordenada se encuentra bien definido. En este caso deben utilizarse potenciales generadores de distinto rango y energías diferentes para cada coordenada. Además, es posible resolver estados ligados correspondientes a átomos de más electrones. En métodos numéricos como los de funcional densidad, por ejemplo, los átomos de muchos electrones se modelan considerando activos sólo a los electrones de valencia, los cuales se mueven en un potencial Coulombiano apantallado por el *core* de electrones de las capas internas (por ejemplo, un potencial de Herman-Skillman). En esta situación, la base de Sturmianas resulta ideal, puesto que el potencial modelo se incluye de manera trivial. Incluso si el mismo se conoce sólo en una grilla, como por ejemplo en el caso en que el mismo se evalúe mediante un cálculo con funcional densidad, puede usarse una interpolación para cargarlo en las rutinas numéricas de evaluación de las funciones Sturmianas.

La flexibilidad de la base de funciones Sturmianas para tratar distintos problemas de átomos de dos electrones ha sido totalmente expuesta en los ejemplos considerados. Se emplearon las mismas rutinas de evaluación de la base tanto para el cálculo de estados ligados de átomos libres y confinados de dos electrones, como para los problemas de fragmentación de partículas. La convergencia de los métodos a las autofunciones de tres cuerpos exactas se deja en manos de la condición asintótica de la base, vinculadas a la energía, rango de alcance del potencial generador, carga Coulombiana del potencial auxiliar y del valor de la función y la derivada en r_c .

El principal campo de aplicación, sin embargo, es el de expansión de estados de dispersión estacionarios, puesto que los métodos existentes para la evaluación de los mismos son escasos. El testeo siguiente para las metodologías aquí desarrolladas consiste en el planteo del problema de ionización de hidrógeno por impacto electrónico, a

través de ambas funciones de onda Ψ^+ y Ψ^- . Primeramente debe tratarse el modelo de Temkin Poet para este problema, de modo de estudiar la convergencia de la amplitud diferencial para el caso de interacciones Coulombianas. Además, debe estudiarse el efecto de los infinitos canales de excitación cuando se emplean dominios finitos. Luego debe completarse la expansión con los distintos términos de ondas parciales, y evaluar las amplitudes del problema completo. La función Ψ^- puede, además, emplearse para calcular probabilidades de transición en procesos de simple y doble fotoionización de helio, ion hidrógeno y otras especies de dos electrones activos. En general, se puede atacar el problema de ionización para campos centrales arbitrarios.

Dado que la extensión espacial numérica que debe emplearse para evaluar los estados de dispersión es significativa, deben utilizarse muchas funciones de base radiales para cada término de la expansión en ondas parciales, si se desea obtener soluciones precisas. Al incluir tamaños de base grandes, los sistemas matriciales se vuelven poco tratables en los procesadores personales. Se prevee el empleo de técnicas de paralelización de los sistemas matriciales de los cuales se obtienen los coeficientes de la expansión.

Apéndices

Apéndice A

Algoritmos para la ecuación radial de dos cuerpos

I. Algoritmo rápido para autovalores de matrices tridiagonales no hermíticas

El procedimiento numérico que discutiremos fue publicado por F. T. Luk and Q. Sanzheng [45] como parte de un algoritmo rápido para obtención de autovalores de matrices de Hankel de $n \times n$, simétricas y complejas. El mismo consiste en una tridiagonalización por Lanczos de orden $O(n^2 \log(n))$ [151, 152, 153], seguida de un método QR de orden $O(n)$ para matrices tridiagonales simétricas complejas [154, 155]. Este último paso es el que aplicaremos aquí para resolver el problema de autovalores (2.62), correspondiente a la representación discreta del Hamiltoniano modificado por la condición compleja (2.61). La matriz debe ser no-singular, irreducible, no tener autovalores de igual valor absoluto y contar con N vectores linealmente independientes (*nondefective*).

Dada una matriz tridiagonal simétrica J , el algoritmo de diagonalización QR consiste en la acción sucesiva de rotaciones ortogonales, que disminuyen la magnitud de los elementos no diagonales hasta ser del orden de magnitud de la precisión de la máquina. Dichas rotaciones se definen a continuación.

Rotación ortogonal compleja

Una rotación ortogonal compleja dada por una matriz \mathbf{G} , satisface $\mathbf{G} \cdot \mathbf{G}^T = \mathbf{I}$. Una forma general para una matriz de 2×2 que introduce ceros en un vector de 2×1 es:

$$\begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix} \quad \text{o bien} \quad \begin{pmatrix} c & s \\ s & -c \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

donde $\sqrt{c^2 + s^2} = 1$.

La matriz \mathbf{G} se elige como una transformación tal que actúa sobre un vector $\mathbf{x} = \{x_1, x_2\}$ ($x_1^2 + x_2^2 \neq 0$) de la siguiente manera:

$$\begin{pmatrix} c & s \\ -s & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{x_1^2 + x_2^2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

El algoritmo para encontrar las componentes c y s es el siguiente:

Algoritmo 1:

Si ($|x_1| > |x_2|$) entonces:

$$t = x_2/x_1; c = 1/\sqrt{1+t^2}; s = t \times c$$

de otra manera

$$t = x_1/x_2; s = 1/\sqrt{1+t^2}; c = t \times s.$$

Fin

Diagonalización ortogonal compleja

Sea \mathbf{L} la última submatriz principal de 2×2 de \mathbf{J} :

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} J_{n-1,n-1} & J_{n-1,n} \\ J_{n,n-1} & J_{n,n} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

y μ el autovalor de \mathbf{L} más cercano a $J_{n,n}$. El algoritmo a continuación sobrescribe \mathbf{J} con $\mathbf{Q}^T \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{Q}$, donde \mathbf{Q} es un producto de matrices ortogonales complejas tal que $\mathbf{Q}^T \cdot (\mathbf{J} - \mu \mathbf{I})$ es triangular superior.

Algoritmo 2:

Inicializar $\mathbf{Q} = \mathbf{I}$

Hallar μ .

Definir $x_1 = J_{1,1} - \mu; x_2 = J_{2,1}$

Para $k = 1$ hasta $n - 1$ hacer:

Encontrar \mathbf{G}_k^T aplicando el algoritmo 1, para aniquilar x_2 utilizando x_1 .

Redefinir $\mathbf{J} = \mathbf{G}_k^T \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{G}_k$

Redefinir $\mathbf{Q} = \mathbf{Q} \mathbf{G}_k$

Si $k < n - 1$, entonces

$$x_1 = J_{k+1,k}; x_2 = J_{k+2,k}$$

Fin

Fin

Al aplicar sucesivamente el algoritmo 2, los elementos no diagonales $J_{k+1,k}$ decrecen en magnitud. Cuando su módulo se encuentra por debajo de un cierto umbral prefijado, el cual se considera como “*cero numérico*”, el elemento diagonal $J_{k,k}$ se archiva como autovalor. La matriz puede entonces ser particionada en dos submatrices tridiagonales irreducibles. El procedimiento se aplica sucesivamente a las submatrices hasta alcanzar el número de autovalores deseado.

En el caso general, los autovalores obtenidos serán complejos. A medida que se aumenta el número de puntos en la grilla radial, se obtienen cada vez más autovalores, de mayor valor absoluto. Éstos últimos están asociados a potenciales de mayor influencia, y tienen asociadas autofunciones con un número de oscilaciones cada vez mayor. En una grilla numérica de espaciado finito los estados que mayor número de oscilaciones tienen por unidad de distancia radial atómica, son los de peor representación. De lo anterior se deduce que los estados de menor magnitud son los de mejor convergencia, y los de mayor influencia en las expansiones.

Sin embargo, el algoritmo que acabamos de discutir da los autovalores sin un orden establecido, aunque sí con cierta *tendencia* a aparecer ordenados. Por ejemplo, si el potencial V es tal que decrece en magnitud con r , entonces los autovalores aparecen en un orden creciente, aunque puede darse el caso de que algunos autovalores estén cambiados de lugar. Por otro lado, si es decreciente entonces aparecen primero los de mayor valor absoluto. En dicho caso puede invertirse el orden de la matriz tridiagonal J , de modo de obtener primero los de menor valor absoluto. En cualquier caso, como este orden no es estricto, nos vemos obligados a calcular un número mayor de autovalores al número deseado N_b . De esta manera los autovalores se seleccionan de un conjunto mayor, en el cual estarán presentes los N_b autovalores de menor valor absoluto. La

forma en que se aparecen los autovalores no es clara, y se necesita un análisis más extenso respecto a este comportamiento del algoritmo numérico.

II. Obtención de autovectores mediante algoritmos de iteración inversa

Una vez obtenidos los autovalores, los autovectores pueden obtenerse mediante algoritmos de iteración inversa. La clase de algoritmos que utilizaremos tiene su origen en la observación de que al actuar repetidamente con una matriz sobre un vector no nulo cualquiera, este tiende a alinearse en la dirección del autovector asociado al autovalor de valor absoluto más grande. Detalles respecto de la implementación y tasa de convergencia de estos métodos pueden encontrarse en [156].

El algoritmo básico de potencias puede describirse como sigue. Sea la matriz \mathbf{A} y un vector inicial v_0 , el siguiente procedimiento converge al par dominante (θ, v) :

Algoritmo 3:

$\mathbf{y} = \mathbf{v}_0$
 Para $k = 1, 2, \dots$
 $\theta = \|\mathbf{y}\|_\infty$
 $\mathbf{v} = \mathbf{y}/\theta$
 $\mathbf{y} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{v}$
 Fin

A modo de aplicar esta metodología para otro autovalor que no sea el fundamental, se puede correr el origen en σ , de acuerdo a un valor estimativo o conocido del autovalor. La matriz \mathbf{A} debe entonces ser reemplazada por $\mathbf{A} - \sigma\mathbf{I}$, y el algoritmo converge al autovector con autovalor más cercano a σ . Para nuestros problemas resultó más conveniente aplicar el algoritmo de iteración inversa que se detalla a continuación.

Algoritmo 4:

$\mathbf{y} = \mathbf{v}_0$
 Para $k = 1, 2, \dots$
 $\theta = \|\mathbf{y}\|_\infty$
 $\mathbf{v} = \mathbf{y}/\theta$

Resolver $(\mathbf{A} - \sigma \mathbf{I})\mathbf{y} = \mathbf{v}$

Fin

Una vez que se obtuvieron los autovalores y autovectores a orden $O(\Delta r^2)$ mediante los algoritmos 2 y 4, pueden utilizarse como semillas de otra iteración con una matriz A' proveniente de un esquema de un orden superior en Δr . Esta nueva iteración sirve para incrementar la precisión tanto en los autovectores como en los autovalores. Veremos a continuación una matriz A' que corresponda a una representación más precisa del problema de autovalores (2.62).

III. Esquemas de orden superior

En las secciones anteriores discutimos cómo encontrar los autovalores y autovectores de nuestra matriz tridiagonal compleja simétrica (y no hermítica para condiciones de borde complejas). El sistema tridiagonal consume bajas cantidades de memoria virtual, y es lo suficientemente rápido para implementar sistemas de gran tamaño, con grillados muy finos. Un grillado típico consiste en dividir la región radial en aproximadamente $N \sim 10^5 - 10^6$ puntos. Si elegimos una región espacial de 50 unidades atómicas la distancia entre cada punto de la grilla es aproximadamente $\Delta r = 5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-5}$, lo cual implica un error en la aproximación de la derivada segunda del orden de $10^{-8} - 10^{-10}$. En principio, este error se ve reducido al aplicar la discretización a regiones espaciales más pequeñas. Sin embargo, valores muy pequeños de Δr conducen a una pérdida en la precisión numérica, originadas en las rutinas iteración inversa donde se aplica el algoritmo 4.

Para compensar la pérdida de precisión que sufre el resultado de la recurrencia tridiagonal (2.56) para un dado valor de Δr , utilizaremos una aproximación más sofisticada para la derivada segunda:

$$\frac{d^2 S_{n,l}(r_i)}{dr^2} = \frac{1}{12\Delta r^2} [-S_{i+2} + 16S_{i+1} - 30S_i + 16S_{i-1} - S_{i-2}] + O(\Delta r^4), \quad (\text{A.4})$$

la cual conduce a una relación de recurrencia pentadiagonal:

$$-\frac{1}{24\mu\Delta r^2} [-S_{i+2} + 16S_{i+1} + 16S_{i-1} - S_{i-2}] + \left[\frac{5}{4\mu\Delta r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r_i^2} + U_0(r_i) - E \right] S_i = -\beta_\nu V(r_i) S_i + O(\Delta r^4). \quad (\text{A.5})$$

Sin necesidad de aumentar el número de puntos en la grilla es posible incrementar la precisión de la forma aproximada de la ecuación radial en un orden $O(\Delta r^2)$, agregando acoplamiento entre el término S_i y los términos S_{i-2} y S_{i+2} .

Inicialmente no podríamos haber utilizado esta forma, pues la matriz Hamiltoniana transformada \mathbf{H}' (ver ecuación (2.62)) que se obtiene de la discretización resulta pentadiagonal simétrica, pero no hermítica. Luego no disponemos de una subrutina ágil para calcular sus autovalores. Sin embargo, ya sabemos como obtenerlos a partir de la matriz tridiagonal, y a sus autovectores con las rutinas de iteración inversa. Estos valores se utilizarán como semillas del algoritmo 4, que nos dará valores más precisos de los autopares, a una convergencia rápida porque las semillas son cercanas a los valores de convergencia.

Sin embargo, la ecuación (A.5) estará incompleta si no imponemos en ella las condiciones de borde apropiadas, puesto que si no las tiene los algoritmos iterativos no nos darán las soluciones deseadas, por más que las semillas sean adecuadas.

El principal problema es que ahora hay tres puntos en la relación que caen fuera del dominio de integración. Para la condición en r_{max} esto no presenta un problema muy grave, puesto que estamos suponiendo conocido un comportamiento funcional de la forma f_{as} , y podemos proceder tomando igualdades del tipo (2.60). Debemos reemplazar la ecuación correspondiente a la fila $N - 1$ por la siguiente:

$$-\frac{1}{24\mu\Delta r^2} \left[-\frac{f_{as}(r_{max} + \Delta r)}{f_{as}(r_{max})} S_N + 16S_N + 16S_{N-2} - S_{N-3} \right] + \left[\frac{5}{4\mu\Delta r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r_{N-1}^2} + U_0(r_{N-1}) - E \right] S_{N-1} = -\beta_\nu V(r_{N-1}) S_{N-1} \quad (\text{A.6})$$

y la correspondiente a la última fila por

$$-\frac{1}{24\mu\Delta r^2} \left[-\frac{f_{as}(r_{max} + 2\Delta r)}{f_{as}(r_{max})} S_N + 16\frac{f_{as}(r_{max} + \Delta r)}{f_{as}(r_{max})} S_N + 16S_{N-1} - S_{N-2} \right] + \left[\frac{5}{4\mu\Delta r^2} + \frac{l(l+1)}{2\mu r_N^2} + U_0(r_N) - E \right] S_N = -\beta_\nu V(r_N) S_N. \quad (\text{A.7})$$

En el caso de la matriz tridiagonal, la condición de borde en el origen quedaba impuesta en forma natural, y se correspondía con $S_{-1} \equiv 0$. De la misma manera nosotros podemos imponer ese valor para S_{-1} , pero no podemos hacer lo mismo con S_{-2} , pues eso correspondería a imponer también una condición sobre la derivada. Podríamos intentar imponer una forma funcional del tipo $f_0(r)$, como hicimos en r_{max} . Sin embargo, dicha forma funcional depende del autovalor, que se conoce solo a orden $O(\Delta r^2)$. Por lo tanto, aproximaremos en ese punto la derivada segunda con la fórmula de tres términos (2.55), que permite imponer la condición en forma natural, pero que tiene la desventaja de ser de menor precisión. Veremos que a pesar de la pérdida de precisión en la derivada segunda en ese punto, el utilizar el Hamiltoniano pentadiagonal en las rutinas de iteración inversa conduce a soluciones más exactas que las que proporciona el Hamiltoniano tridiagonal para un dado rango de valores (no muy pequeños) de Δr . La segunda fila pentadiagonal también se ve acoplada a los elementos externos a la caja, pero solo al que actúa sobre S_{-1} , que es cero, y por ser uno solo no presenta inconvenientes.

Una vez que los autovectores han sido obtenidos para todos los puntos de grilla r_i , se aplica una interpolación en splines entre ellos para tener las funciones definidas en la región $0 < r < r_{max}$. Cuando $r_{max} < r$ se utiliza la $S(r) = f_{as}(r)$, luego de normalizar todas las funciones a f_{as} en r_{max} , y de esta manera se obtienen autofunciones definidas en todo el espacio.

Apéndice B

Cálculo de los elementos de matriz de H y S

Para realizar el cálculo numérico–matricial que otorgan las componentes del vector φ , debemos evaluar primero los elementos de matriz del sistema. Comencemos con los elementos del Hamiltoniano, cuya acción sobre la base de FS puede escribirse como:

$$H\Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\tilde{V}(r_1, r_2) + V_e(r_{12}) \right] \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

donde la acción de \tilde{V} viene dada por la ecuación (6.25) (donde hemos omitido, y lo haremos de aquí en más el supraíndice “ FS ”). Multiplicando a la izquierda por $\hat{\Phi}_{\nu'}^I$ e integrando en todo el espacio tenemos:

$$[\mathbf{H}]_{\nu',\nu} = [\tilde{\mathbf{V}}]_{\nu',\nu} + [\mathbf{V}_e]_{\nu',\nu}$$

donde:

$$[\tilde{\mathbf{V}}]_{\nu',\nu} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \times \\ \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \times \hat{\Phi}_{\nu'}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tilde{V}(r_1, r_2) \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

y

$$[\mathbf{V}_e]_{\nu',\nu} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \times \\ \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \times \hat{\Phi}_{\nu'}^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_e(r_{12}) \Phi_\nu^I(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Utilizando las definiciones de \tilde{V} y Φ_ν^I (ecuaciones (6.25) y (6.14) respectivamente), podemos escribir:

$$\begin{aligned}
[\tilde{\mathbf{V}}]_{\nu',\nu} = & - \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L,M,*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \\
& \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) (\beta_{l_a, n_a} V(r_1) + \beta_{l_b, n_b} V(r_2)) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) \\
& - (-1)^S \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L,M,*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1) \\
& \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) (\beta_{l_a, n_a} V(r_2) + \beta_{l_b, n_b} V(r_1)) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_1) \quad (\text{B.1})
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
[\mathbf{V}_e]_{\nu',\nu} = & \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L,M,*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \\
& \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) V_e(r_{12}) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) \\
& + (-1)^S \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L,M,*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1) \\
& \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) V_e(r_{12}) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_1) \quad (\text{B.2})
\end{aligned}$$

En las expresiones anteriores, el primer sumando corresponde al término directo, mientras que el segundo (proporcional a $(-1)^S$) corresponde al término de intercambio. Nótese que las expresiones son similares, excepto que el término de intercambio cambia la dependencia en las coordenadas del operador y del estado de base en las funciones de la izquierda, de modo tal que \mathbf{r}_1 es reemplazado por \mathbf{r}_2 y viceversa.

En la expresión (B.1) las integrales angulares pueden separarse de las radiales, puesto que involucra el valor medio de los potenciales centrales. Por otro lado, en la expresión (B.2), la dependencia en r_{12} las acopla. Veremos primero como puede compactarse la expresión (B.1), independientemente del potencial central V . Luego trabajaremos sobre la expresión (B.2) en el caso en que $V_e(r_{12}) = r_{12}^{-1}$.

Las integrales angulares de la expresión (B.1) son analíticas. Teniendo en cuenta las propiedades de ortonormalidad de los armónicos esféricos y biesféricos (6.6), tenemos que la integral angular del término directo es proporcional a $\delta_{l'_a, l_a} \times \delta_{l'_b, l_b}$. Por otro lado de la definición (6.4) se tiene que $\mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1) = \mathcal{Y}_{l_b, l_a}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2)$, con lo cual la integral angular del término directo es proporcional a $\delta_{l'_a, l_b} \times \delta_{l'_b, l_a}$. Luego la ecuación (B.1) se

convierte en:

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathbf{V}}]_{\nu',\nu} &= -\beta_{l_a,n_a} V_{l_a,n'_a,n_a}^{1d(1)(1)} \times S_{l_b,n'_b,n_b}^{1d(2)(2)} - \beta_{l_b,n_b} S_{l_a,n'_a,n_a}^{1d(1)(1)} \times V_{l_b,n'_b,n_b}^{1d(2)(2)} \\ &- (-1)^S \left(\beta_{l_a,n_a} S_{l_b,n'_a,n_b}^{1d(1)(2)} \times V_{l_a,n'_b,n_a}^{1d(2)(1)} + \beta_{l_b,n_b} V_{l_b,n'_a,n_b}^{1d(1)(2)} \times S_{l_a,n'_b,n_a}^{1d(2)(1)} \right) \end{aligned}$$

donde hemos definido los elementos:

$$V_{l,n',n}^{1d(i)(j)} = \int_0^\infty \hat{S}_{l,n'}^{(i)}(r) V(r) S_{l,n}^{(j)}(r) dr$$

y

$$S_{l,n',n}^{1d(i)(j)} = \int_0^\infty \hat{S}_{l,n'}^{(i)}(r) S_{l,n}^{(j)}(r) dr$$

donde $i, j = 1, 2$.

Ahora vamos a compactar la expresión (B.2) en el caso en que $V_e(r_{12}) = r_{12}^{-1}$.

Utilizando la expansión en serie (6.3), tenemos:

$$[\mathbf{V}_e]_{\nu',\nu} = \sum_{l=0}^{\infty} \left[I_{n'_a,n'_b,n_a,n_b}^{(d),l,l'_a,l'_b,l_a,l_b} A_{l'_a,l'_b,l_a,l_b,l}^{L,M,m} + (-1)^S I_{n'_a,n'_b,n_a,n_b}^{(i),l,l'_a,l'_b,l_a,l_b} A_{l'_a,l'_b,l_b,l_a,l}^{L,M,m} \right], \quad (\text{B.3})$$

donde

$$I_{n'_a,n'_b,n_a,n_b}^{(d),l,l'_a,l'_b,l_a,l_b} = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a,n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b,n'_b}^{(2)}(r_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} S_{l_a,n_a}^{(1)}(r_1) S_{l_b,n_b}^{(2)}(r_2), \quad (\text{B.4})$$

$$I_{n'_a,n'_b,n_a,n_b}^{(i),l,l'_a,l'_b,l_a,l_b} = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a,n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b,n'_b}^{(2)}(r_2) \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} S_{l_a,n_a}^{(1)}(r_2) S_{l_b,n_b}^{(2)}(r_1) \quad (\text{B.5})$$

y

$$\begin{aligned} A_{l'_a,l'_b,l_a,l_b,l}^{L,M,m} &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \times \\ &\mathcal{Y}_{l'_a,l'_b}^{L,M,*}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a,l_b}^{L,M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (\text{B.6}) \end{aligned}$$

La integral (B.6) tiene solución analítica en términos de los coeficientes de Clebsch-Gordan (ver Apéndice D). De acuerdo a la expresión (D.9), la expresión (B.6) se anula excepto para los valores de l que satisfacen: $Max[|l'_a - l_a|, |l'_b - l_b|] \leq l \leq Min[l'_a +$

$l_a, l'_b + l_b]$. Por lo tanto, la suma de la ecuación (B.3) resulta finita:

$$\begin{aligned} [\mathbf{V}_e]_{\nu', \nu} = & \sum_{l=Max[|l'_a-l_a|, |l'_b-l_b|]}^{Min[l'_a+l_a, l'_b+l_b]} I_{n'_a, n'_b, n_a, n_b}^{(d), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} A_{l'_a, l'_b, l_a, l_b, l}^{L, M, m} \\ & + (-1)^S \sum_{l=Max[|l'_a-l_b|, |l'_b-l_a|]}^{Min[l'_a+l_b, l'_b+l_a]} I_{n'_a, n'_b, n_a, n_b}^{(i), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} A_{l'_a, l'_b, l_b, l_a, l}^{L, M, m}. \end{aligned}$$

Debido a la simplicidad del término $\frac{r^l}{r^{l+1}}$ las integrales radiales son quasi-separables, en el sentido en que estas quedan acopladas solo a través de los límites de integración. En el Apéndice E se puede encontrarse el detalle de una técnica de descomposición numéricamente estable, y un algoritmo que permite desacoplar la integración en cada coordenada, básicamente como si fuera un producto de integrales unidimensionales.

Para los elementos de matriz de **S** tenemos:

$$\begin{aligned} [\mathbf{S}]_{\nu', \nu} = & \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L, M, *}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \\ & \int_0^\infty \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) dr_1 \times \int_0^\infty \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) dr_2 \\ & + (-1)^S \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L, M, *}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_2, \hat{\mathbf{r}}_1) \\ & \int_0^\infty \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_1) dr_1 \times \int_0^\infty \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_2) dr_2. \end{aligned}$$

Utilizando la definición (B.3) tenemos:

$$[\mathbf{S}]_{\nu', \nu} = S_{l_a, n'_a, n_a}^{1d(1)(1)} \times S_{l_b, n'_b, n_b}^{1d(2)(2)} + (-1)^S S_{l_b, n'_a, n_b}^{1d(1)(2)} \times S_{l_a, n'_b, n_a}^{1d(2)(1)}$$

Apéndice C

Cálculo de los elementos del vector

φ_{μ_0}

Para proceder completar el cálculo de los elementos de la ecuación (7.23) nos queda definir φ_{μ_0} . Como hemos mencionado, estos elementos involucran la proyección de la base sobre el operador $H - E$, aplicado a un estado *estado inicial no perturbado* de colisión. Dicho estado es en general una autofunción del Hamiltoniano de electrones no interactuantes de la forma (7.5).

Al actuar con el operador $[E - H]$ sobre la función $\Psi_{\mathbf{k}_i, n_0}^{I+}$ obtenemos:

$$[E - H] \Psi_{\mathbf{k}_i, n_0}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = [\tilde{U}(r_1, r_2) - V_e(r_{12})] \Psi_{\mathbf{k}_i, n_0}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

donde el operador \tilde{U} se define por su acción de la siguiente manera:

$$\tilde{U}(r_1, r_2) \Psi_{\mathbf{k}_i, \gamma_0, l_a, l_b}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \mathcal{A}_S [U'(r_1) - U(r_1)] R_{\mathbf{k}_i, \gamma_0, l_a, l_b}^{L, M+}(r_1, r_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2).$$

En la expresión anterior hemos tenido en cuenta que, en general $U' \neq U$, de modo tal que la función de onda del proyectil tenga en cuenta la presencia del electrón ligado. Proyectando por la izquierda por $\hat{\Psi}_{\nu'}^I$, se obtiene:

$$[\varphi_{\mathbf{k}_i, n_0}^+]_{\nu'} = [\varphi_{\tilde{U}}]_{\nu'} + [\varphi_e]_{\nu'}$$

donde

$$[\varphi_{\tilde{U}}^+]_{\nu'} = \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \times \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \times \hat{\Psi}_{\nu'}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tilde{U}(r_1, r_2) \Psi_{\mathbf{k}_i, n_0}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{C.1})$$

y

$$[\varphi_e^+]_{\nu'} = - \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \times \\ \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \times \hat{\Psi}_{\nu'}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_e(r_{12}) \Psi_{\mathbf{k}_i, n_0}^{I+}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Las integrales angulares de la ecuación (C.1) corresponden a productos escalares entre los armónicos esféricos, mientras que las integrales radiales se encuentran desacopladas. Utilizando las propiedades de ortogonalidad de los armónicos biesféricos, y teniendo en cuenta que los momentos angulares correspondientes a cada coordenada satisfacen la regla de selección del triángulo con L , es fácil ver que los elementos $[\varphi_{\tilde{U}}^\pm]_{\nu'}$ pueden escribirse como:

$$[\varphi_{\tilde{U}}^\pm]_{\nu'} = f_{P+l'_b+l'_a} \left(\delta_{l'_b, l_0} N_{\mathbf{k}_i, l'_a, l_0}^{L, M} \tilde{U}_{n'_a, l'_a, k_i}^{1d(\pm)} P_{n'_b, n_0, l_0}^{1d(\pm)} + (-1)^S \delta_{l'_a, l_0} N_{\mathbf{k}_i, l'_b, l_0}^{L, M} \tilde{U}_{n'_b, l'_b, k_i}^{1d(\pm)} P_{n'_a, n_0, l_0}^{1d(\pm)} \right),$$

donde hemos definido las siguientes integrales unidimensionales:

$$\tilde{U}_{n, l, k}^{1d(\pm)} = \int_0^\infty \hat{S}_{l, n}^{(\pm)}(r) (U'(r) - U(r)) R_{l, k}^\pm(r) dr,$$

y

$$P_{n', n, l}^{1d(\pm)} = \int_0^\infty \hat{S}_{l, n'}^{(\pm)}(r) R_{n, l}(r) dr.$$

Vamos a trabajar ahora en la expresión de $[\varphi_e^+]_{\nu'}$ en el caso en que $V_e(r_{12}) = r_{12}^{-1}$. Utilizando el desarrollo en ondas parciales (6.3) y procediendo de modo similar al cálculo de los elementos $[\mathbf{V}_e]_{\nu', \nu}$, se obtiene:

$$[\varphi_e^+]_{\nu'} = - \sum_{l_a=|L-l_0|}^{L+l_0} f_{P+l_a+l_0} N_{\mathbf{k}_i, l_a, l_0}^{L, M} \left[\sum_{l=Max[|l'_a-l_a|, |l'_b-l_0|]}^{Min[l'_a+l_a, l'_b+l_0]} J d_{n'_a, n'_b, n_0, k_i}^{(+), l, l'_a, l'_b, l_a, l_0} \times A_{l'_a, l'_b, l_a, l_0, l}^{L, M, m} + \right. \\ \left. (-1)^S \sum_{l=Max[|l'_a-l_0|, |l'_b-l_a|]}^{Min[l'_a+l_0, l'_b+l_a]} \sum_{l_a=|L-l_0|}^{L+l_0} f_{P+l_a+l_0} J i_{n'_a, n'_b, n_0, k_i}^{(+), l, l'_a, l'_b, l_a, l_0} \times A_{l'_a, l'_b, l_0, l_a, l}^{L, M, m} \right] \quad (C.2)$$

donde

$$J d_{n'_a, n'_b, n_0, k_i}^{(+), l, l'_a, l'_b, l_a, l_0} = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(+)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(+)}(r_2) \frac{r_{\leq}^l}{r_{>}^{l+1}} R_{l_a, k_i}^+(r_1) R_{l_0, n_0}(r_2), \\ J i_{n'_a, n'_b, n_0, k_i}^{(+), l, l'_a, l'_b, l_a, l_0} = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(+)}(r_2) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(+)}(r_1) \frac{r_{\leq}^l}{r_{>}^{l+1}} R_{l_a, k_i}^+(r_1) R_{l_0, n_0}(r_2),$$

y los coeficientes A corresponden al resultado de las integrales angulares analíticas,

estudiadas en el apéndice D. Las integrales de las expresiones Jd y Ji se realizan por medio del algoritmo de integración del apéndice E.

Para la función de scattering Ψ^- , el estado inicial no perturbado viene dado por la expresión (7.12), solución a la ecuación (7.5), tomando $U' = U$. La acción del operador $[E - H]$ sobre $\Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{I-}$ viene dada por

$$[E - H] \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{I-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -V_e(r_{12}) \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{I-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2),$$

mientras que para su representación vectorial en la base $\hat{\Psi}_{\nu'}^{I-}$, tenemos:

$$[\varphi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^-] = - \int_0^\infty r_1^2 dr_1 \int_0^\infty r_2^2 dr_2 \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \times \\ \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \times \hat{\Psi}_{\nu'}^{I-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) V_e(r_{12}) \Psi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{I-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

Realizando un cálculo análogo al que nos condujo a la expresión (C.2) para el vector $[\varphi_e^+]_{\nu'}$, llegamos a:

$$[\varphi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^-] = - \sum_{l_a=0}^{\infty} \sum_{l_b=L-l_a}^{L+l_a} f_{P+l_a+l_b} \frac{16\pi^2 i^{l_a+l_b}}{k_1 k_2} e^{i(\eta_{l_a} + \eta_{l_b})} \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M*}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) \\ \left[\begin{array}{l} \sum_{l=Max[|l'_a-l_a|, |l'_b-l_b|]}^{Min[l'_a+l_a, l'_b+l_b]} Jd_{n'_a, n'_b, k_1, k_2}^{(-), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} \times A_{l'_a, l'_b, l_a, l_b, l}^{L, M, m} + \\ (-1)^S \sum_{l=Max[|l'_a-l_b|, |l'_b-l_a|]}^{Min[l'_a+l_b, l'_b+l_a]} Ji_{n'_a, n'_b, k_1, k_2}^{(-), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} \times A_{l'_a, l'_b, l_b, l_a, l}^{L, M, m} \end{array} \right],$$

donde

$$Jd_{n'_a, n'_b, k_1, k_2}^{(-), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(-)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(-)}(r_2) \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} R_{l_a, k_1}^-(r_1) R_{l_b, k_2}^-(r_2), \\ Ji_{n'_a, n'_b, k_1, k_2}^{(-), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} = \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(-)}(r_2) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(-)}(r_1) \frac{r_1^l}{r_1^{l+1}} R_{l_a, k_1}^-(r_1) R_{l_b, k_2}^-(r_2).$$

Apéndice D

Integral angular del elemento de matriz $\left[r_{12}^{-1}\right]_{\nu',\nu}$

A continuación mostraremos la solución analítica de la integral:

$$A_{l'_a, l'_b, l_a, l_b, l}^{L, M, m} = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{2\pi} d\varphi_2 \int_0^\pi d\theta_1 \int_0^\pi d\theta_2 \text{sen}(\theta_1) \text{sen}(\theta_2) \times \\ \mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{L, M, *}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) \mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) Y_l^m(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_l^{m*}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (\text{D.1})$$

Teniendo en cuenta las siguientes expresiones para los armónicos biesféricos involucrados:

$$\mathcal{Y}_{l'_a, l'_b}^{*L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{m'_a = \text{Max}[-l'_a, M-l'_b]}^{\text{Min}[l'_a, M+l'_b]} \langle l'_a, l'_b; m'_a, M - m'_a | L, M \rangle Y_{l'_a, m'_a}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l'_b, M-m'_a}^*(\hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{D.2})$$

$$\mathcal{Y}_{l_a, l_b}^{L, M}(\hat{\mathbf{r}}_1, \hat{\mathbf{r}}_2) = \sum_{m_a = \text{Max}[-l_a, M-l_b]}^{\text{Min}[l_a, M+l_b]} \langle l_a, l_b; m_a, M - m_a | L, M \rangle Y_{l_a, m_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_b, M-m_a}(\hat{\mathbf{r}}_2) \quad (\text{D.3})$$

podemos escribir

$$Ad_{l'_a, l'_b, l_a, l_b}^{l, L, M} = \sum_{m'_a = \text{Max}[-l'_a, M-l'_b]}^{\text{Min}[l'_a, M+l'_b]} \langle l'_a, l'_b; m'_a, M - m'_a | L, M \rangle \\ \sum_{m_a = \text{Max}[-l_a, M-l_b]}^{\text{Min}[l_a, M+l_b]} \langle l_a, l_b; m_a, M - m_a | L, M \rangle \\ \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \int_0^\pi d\theta_a \text{sen}(\theta_a) \int_0^{2\pi} d\varphi_a Y_{l'_a, m'_a}^*(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l, m}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_a, m_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) \times \\ \int_0^\pi d\theta_b \text{sen}(\theta_b) \int_0^{2\pi} d\varphi_b Y_{l'_b, M-m'_a}^*(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{l, m}^*(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{l_b, M-m_a}(\hat{\mathbf{r}}_2). \quad (\text{D.4})$$

Utilizando la propiedad de los armónicos esféricos:

$$Y_{l,m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\theta, \varphi) \quad (\text{D.5})$$

y el resultado de la integral

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\varphi d\theta \text{sen}(\theta) Y_{l_1, m_1}(\theta, \varphi) Y_{l_2, m_2}(\theta, \varphi) Y_{l_3, m_3}(\theta, \varphi) = \\ & (-1)^{m_3} \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}} \langle l_1, l_2; 0, 0 | l_3, 0 \rangle \times \langle l_1, l_2; m_1, m_2 | l_3, -m_3 \rangle, \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

tenemos para la primera de las integrales en (D.4):

$$\begin{aligned} & (-1)^{m'_a} \int_0^\pi d\theta_a \text{sen}(\theta_a) \int_0^{2\pi} d\varphi_a Y_{l'_a, -m'_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l, m}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_{l_a, m_a}(\hat{\mathbf{r}}_1) = \\ & (-1)^{m'_a+m_a} \sqrt{\frac{(2l'_a+1)(2l+1)}{4\pi(2l_a+1)}} \langle l'_a, l; 0, 0 | l_a, 0 \rangle \times \langle l'_a, l; -m'_a, m | l_a, -m_a \rangle, \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

y para la segunda:

$$\begin{aligned} & (-1)^{M-m'_a} (-1)^m \int_0^\pi d\theta_b \text{sen}(\theta_b) \int_0^{2\pi} d\varphi_b Y_{l'_b, -M+m'_a}(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{l, -m}(\hat{\mathbf{r}}_2) Y_{l_b, M-m_a}(\hat{\mathbf{r}}_2) = \\ & (-1)^{m-m'_a-m_a} \sqrt{\frac{(2l'_b+1)(2l+1)}{4\pi(2l_b+1)}} \langle l'_b, l; 0, 0 | l_b, 0 \rangle \times \langle l'_b, l; -M+m'_a, -m | l_b, -M+m_a \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Luego

$$\begin{aligned} & A_{l'_a, l'_b, l_a, l_b}^{l, L, M} = \langle l'_a, l; 0, 0 | l_a, 0 \rangle \langle l'_b, l; 0, 0 | l_b, 0 \rangle \sqrt{\frac{(2l'_a+1)(2l'_b+1)}{(2l_a+1)(2l_b+1)}} \\ & \sum_{m'_a = \text{Max}[-l'_a, M-l'_b]}^{\text{Min}[l'_a, M+l'_b]} \langle l'_a, l'_b; m'_a, M-m'_a | L, M \rangle \sum_{m_a = \text{Max}[-l_a, M-l_b]}^{\text{Min}[l_a, M+l_b]} \langle l_a, l_b; m_a, M-m_a | L, M \rangle \\ & \sum_{m=-l}^l (-1)^m \langle l'_a, l; -m'_a, m | l_a, -m_a \rangle \langle l'_b, l; -M+m'_a, -m | l_b, -M+m_a \rangle \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

Del resultado (D.9) podemos ver que:

$$A_{l'_a, l'_b, l_a, l_b}^{l, L, M} \propto \langle l'_a, l; 0, 0 | l_a, 0 \rangle \langle l'_b, l; 0, 0 | l_b, 0 \rangle \quad (\text{D.10})$$

con lo cual el valor de l que conduce a una integral no nula queda restringido a $\text{Max}[|l'_a - l_a|, |l'_b - l_b|] \leq l \leq \text{Min}[l'_a + l_a, l'_b + l_b]$.

Apéndice E

Integral radial del elemento de matriz $[r_{12}^{-1}]_{\nu',\nu}$

Vamos a expresar las integrales radiales correspondientes al término de repulsión electrónica, ecuaciones (B.4) y (B.5) de la siguiente manera [56]:

$$\begin{aligned}
 I_{n'_a, n'_b, n_a, n_b}^{(d), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} &= \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}} S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) = \\
 &\int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) r_2^l \int_{r_2}^\infty dr_1 \frac{1}{r_1^{l+1}} \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) + \\
 &\int_0^\infty dr_1 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) r_1^l \int_{r_1}^\infty dr_2 \frac{1}{r_2^{l+1}} \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) \quad (\text{E.1})
 \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
 I_{n'_a, n'_b, n_a, n_b}^{(i), l, l'_a, l'_b, l_a, l_b} &= \int_0^\infty dr_1 \int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_1) = \\
 &\int_0^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) r_2^l \int_{r_2}^\infty dr_1 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) \frac{1}{r_1^{l+1}} + \\
 &\int_0^\infty dr_1 \hat{S}_{l'_a, n'_a}^{(1)}(r_1) S_{l_a, n_a}^{(1)}(r_1) r_1^l \int_{r_1}^\infty dr_2 \hat{S}_{l'_b, n'_b}^{(2)}(r_2) S_{l_b, n_b}^{(2)}(r_2) \frac{1}{r_2^{l+1}}. \quad (\text{E.2})
 \end{aligned}$$

Computacionalmente, el límite superior de integración en las expresiones (E.1) y (E.2) se tomará igual a un dado valor $r_c \leq \infty$, y las integrales se realizarán por medio de una cuadratura de Gauss–Legendre, en la que una integral puede aproximarse mediante la serie:

$$\int_a^b f(x) dx \simeq \frac{b-a}{2} \sum_{i=1}^n w_i f\left(\frac{b-a}{2} x_i + \frac{b+a}{2}\right) \quad (\text{E.3})$$

donde w_i y x_i son pesos y abscisas que dependen del orden n , de modo tal que la serie de la derecha en la ecuación (E.3) converge a la integral en el límite $n \rightarrow \infty$. Vamos

ver como extender el método (E.3) a cualquier integrando de la forma:

$$I = \int_0^{R_0} dr_2 F(r_2) \int_{r_2}^{R_0} G(r_1) dr_1 \quad (\text{E.4})$$

Tomando una discretización sobre el dominio $(0, R_0)$, vamos a suponer que las abcisas y pesos computadas para un dado orden n servirán también para calcular la integral en una subregión, es decir:

$$\int_{x_j}^b f(x) dx \simeq \frac{b-a}{2} \sum_{i=j}^n w_i f\left(\frac{b-a}{2}x_i + \frac{b+a}{2}\right). \quad (\text{E.5})$$

La integral (E.4) se aproxima por la serie:

$$I \simeq \frac{R_0}{2} \sum_{i=1}^n w_i \times F(r_i) \times I_G(r_i) \quad (\text{E.6})$$

donde

$$I_G(r_i) = \frac{R_0}{2} \sum_{j=i}^n w_j \times G(r_j) \quad (\text{E.7})$$

y $r_i = \frac{b-a}{2}x_i + \frac{b+a}{2}$. Tomando la suma en (E.4) desde el último término hacia los inferiores, puede verse que la suma (E.7) que debe realizarse en cada paso involucra sólo una operación, puesto que

$$I_G(r_i) = \frac{R_0}{2} w_i G(r_i) + \frac{R_0}{2} \sum_{j=i+1}^n w_j G(r_j) = \frac{R_0}{2} w_i G(r_i) + I_G(r_{i+1}). \quad (\text{E.8})$$

Luego el procedimiento usual de orden n^2 para la evaluación de una integral bidimensional, puede transformarse en un procedimiento de orden n . Esto es consecuencia de la simplicidad del término de acoplamiento, que permite la separación de las ecuaciones (E.1) y (E.2).

Referencias

- [1] Bray, I., Physical Review Letters **89** (2002) 273201.
- [2] Bray, I., Physical Review Letters **78** (1997) 4721.
- [3] Baertschy, M., Rescigno, T. N., Isaacs, W. A., Li, X., and McCurdy, C. W., Physical Review A **63** (2001) 22712.
- [4] McCurdy, C. W. and Rescigno, T. N., APS Meeting Abstracts (2001) 5039.
- [5] Dodd, L. R. and Greider, K. R., Physical Review **146** (1966) 675.
- [6] Pindzola, M. S. et al., Journal of Physics B **40** (2007) R39.
- [7] Mitnik, D. M., Griffin, D. C., and Pindzola, M. S., Physical Review Letters **88** (2002) 173004.
- [8] Whelan, C. T., Science **286** (1999) 2457.
- [9] Bapat, B. et al., Journal of Physics B **32** (1999) 1859.
- [10] Whelan, C. T., Dreizler, R. M., Macek, J. H., and Walters, H. R. J., *New directions in atomic physics*, Physics of atoms and molecules, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (New York), 1999.
- [11] Rotenberg, M., Annals of Physics **19** (1962) 262.
- [12] P G Burke, D. F. G. and Geltman, S., Journal of Physics B **2** (1969) 1142.
- [13] Frapiccini, A. L., Gonzalez, V. Y., Randazzo, J. M., Colavecchia, F. D., and Gasaneo, G., International Journal of Quantum Chemistry **107** (2007) 832.
- [14] Broad, J. T., Physical Review A **18** (1978) 1012.

-
- [15] Heller, E. J., Rescigno, T. N., and Reinhardt, W. P., *Physical Review A* **8** (1973) 2946.
- [16] Yamani, H. A. and Reinhardt, W. P., *Physical Review A* **11** (1975) 1144.
- [17] Broad, J. T., *Physical Review A* **31** (1985) 1494.
- [18] Dubé, L. J. and Broad, J. T., *Journal of Physics B* **22** (1989) L503.
- [19] Heller, E. J. and Yamani, H. A., *Physical Review A* **9** (1974) 1201.
- [20] Broad, J. T., *Physical Review A* **26** (1982) 3078.
- [21] Michels, A., Boer, J. D., and Bijl, A., *Physica* **4** (1937) 981.
- [22] Laughlin, C., *Journal of Physics B* **37** (2004) 4085.
- [23] Aguilera-Navarro, V. C., Koo, E. L., and Zimmerman, A. H., *Revista Brasileira de Física* **10** (1979) 2.
- [24] Bray, I., Bartschat, K., and Stelbovics, A. T., *Physical Review A* **67** (2003) 060704.
- [25] Aunola, M., *Journal of Physics A* **38** (2005).
- [26] Avery, J. and Avery, J., *Generalized Strumians and Atomic Spectra*, Word Scientific, Denmark, 2006.
- [27] Manakov, N., Ovsiannikov, V., and Rapoport, L., *Physics Reports* **141** (1986) 320 .
- [28] Rawitscher, G., *Physical Review C* **25** (1982) 2196.
- [29] Weinberg, S., *Physical Review* **131** (1963) 440.
- [30] Weinberg, S., *Physical Review* **130** (1963) 776.
- [31] Ovchinnikov, S. Y. and Macek, J. H., *Physical Review A* **55** (1997) 3605.
- [32] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., *Mecánica cuántica no-relativista*, Reverté, 1969, 1969.

- [33] Newton, R. G., *Scattering Theory of Waves and Particles: Second Edition*, Dover Publications, second edition, 2002.
- [34] Brau, F., *Journal of Physics A* **37** (2004) 6687.
- [35] Brau, F., *Journal of Physics A* **36** (2003) 9907.
- [36] Tricomi confluent hypergeometric function: Series representations (formula 07.33.06.0008), <http://functions.wolfram.com/07.33.06.0008.01>.
- [37] van Haeringen, H., *Physical Review A* **18** (1978) 56.
- [38] Generalized laguerre function (07.03.02.0001.01), <http://functions.wolfram.com/07.03.02.0001.01>.
- [39] Abramowitz, M. and Stegun, I. A., *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, Dover, New York, 9th Dover printing, tenth GPO printing edition, 1964.
- [40] Macek, J. H. and Ovchinnikov, S. Y., *Physical Review A* **54** (1996) 544.
- [41] Gasaneo, G. and Colavecchia, F. D., *Journal of Physics A* **36** (2003) 8443.
- [42] Lapack – linear algebra package, <http://www.netlib.org/lapack/>.
- [43] van Haeringen, H. and van Wageningen, R., *Journal of Mathematical Physics* **16** (1975) 1441.
- [44] van Haeringen, H., *Journal of Mathematical Physics* **17** (1976) 995.
- [45] Luk, F. T. and Qiao, S., *Linear Algebra and its Applications* **316** (2000) 171.
- [46] Rescigno, T. N., Baertschy, M., Isaacs, W. A., and McCurdy, C. W., *Science* **286** (1999) 2474.
- [47] Collins, S. A. et al., *Physical Review A* **65** (2002) 052717.
- [48] Domke, M. et al., *Physical Review Letters* **66** (1991) 1306.
- [49] Rösel, T. et al., *Journal of Physics B* **24** (1991) 3059.
- [50] Röder, J. et al., *Physical Review A* **53** (1996) 225.

- [51] Rodriguez, K. V., Gasaneo, G., and Mitnik, D. M., *J. Phys B: At. Mol. Opt. Phys.* **40** (2007) 3923.
- [52] Bromley, M. W. J. and Mitroy, J., *Int. J. Quant. Chem* **107** (2007) 1150.
- [53] Mitnik, D. M., *Physical Review A* **70** (2004) 022703.
- [54] Forrey, R. C., *Physical Review A* **69** (2004) 022504.
- [55] Frolov, A. M., *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* **40** (2007) 6175.
- [56] Fomouo, E., Kamta, G. L., Edah, G., and Piraux, B., *Physical Review A* **74** (2006) 063409.
- [57] Avery, J. and Avery, J., *J. Math. Chem* **33** (2003) 145.
- [58] Baertschy, M., Rescigno, T. N., and McCurdy, C. W., *Physical Review A* **64** (2001) 22709.
- [59] Rescigno, T. N., McCurdy, C. W., Isaacs, W. A., and Baertschy, M., *Physical Review A* **60** (1999) 3740.
- [60] McCurdy, C. W. and Rescigno, T. N., *Physical Review A* **62** (2000) 32712.
- [61] Randazzo, J. M., Frapiccini, A. L., Colavecchia, F. D., and Gasaneo, G., *Physical Review A* **79** (2009) 022507.
- [62] Kheifets, A. S. and Bray, I., *Physical Review A* **57** (1998) 2590.
- [63] Kheifets, A. S. and Bray, I., *Physical Review A* **54** (1996) R995.
- [64] Avery, J. and Avery, J., *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 8848.
- [65] Avery, J. and Avery, J., *J. Math. Chem* **33** (2003) 145.
- [66] Avery, J. and Shim, R., *Int. J. of Q. Chem* **83** (2001) 1.
- [67] Shull, H. and Löwdin, P. O., *J. Chem. Phys.* **30** (1959) 617.
- [68] Li, T. and Shakeshaft, R., *Physical Review A* **71** (2005) 052505.

- [69] Yang, B., Pont, M., Shakeshaft, R., van Duijn, E., and Piraux, B., *Physical Review A* **56** (1997) 4946.
- [70] Hylleraas, E. A., *Z. Phys* **54** (1929) 347.
- [71] Gasaneo, G. and Ancarani, L. U., *Phys. Rev A* **77** (2008) 012705.
- [72] Frolov, A. M., *Journal of Physics A* **39** (2006) 15421.
- [73] Aquilanti, V. A., *Chem. Phys. Lett.* **1** (1997) 214.
- [74] Szmytkowski, R., *Journal of Physics A* **33** (2000) 4553.
- [75] Randazzo, J. M., Frapiccini, A. L., Colavecchia, F. D., and Gasaneo, G., *International Journal of Quantum Chemistry* **109** (2009) 125.
- [76] Jaskólski, W., *Physics Reports* **271** (1996) 1 .
- [77] Banerjee, A., Kamal, C., and Chowdhury, A., *Physics Letters A* **350** (2006) 121.
- [78] Seldam, C. T. and Groot, S. D., *Physica* **18** (1952) 891 .
- [79] Ludena, E. V. and Gregori, M., *The Journal of Chemical Physics* **71** (1979) 2235.
- [80] Joslin, C. and Goldman, S., *Journal of Physics B.* **25** (1992) 1965 .
- [81] FitzGerald, S. A. et al., *Physical Review B* **60** (1999) 6439.
- [82] Komatsu, K., Murata, M., and Murata, Y., *Science* **307** (2005) 238.
- [83] Ulivi, L. et al., *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* **76** (2007) 161401.
- [84] Carravetta, M. et al., *Physical Chemistry Chemical Physics* **9** (2007) 4879.
- [85] Cohen-Tannoudji, C., *Quantum mechanics*, volume 2, Wiley, 1977.
- [86] Clebsch–gordan coefficients,
<http://functions.wolfram.com/HypergeometricFunctions/ClebschGordan/>.
- [87] Avery, J., *Hyperspherical Harmonics and Generalized Sturmians*, Kluwer, Dordrecht, the Netherlands, 2000.

- [88] Temkin, A., *Physical Review* **126** (1962) 130.
- [89] Temkin, A. and Hahn, Y., *Physical Review A* **9** (1974) 708.
- [90] Poet, R., *Journal of Physics B* **11** (1978) 3081.
- [91] Goldman, S. P., *Physical Review Letters* **78** (1996) 2325.
- [92] Goldman, S. P., *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*. **55** (1998) R677.
- [93] Freund, D. E., Huxtable, B. D., and Morgan, J. D., *Physical Review A* **29** (1984) 8443.
- [94] Aquino, N., Flores-Riveros, A., and Rivas-Silva, J. F., *Physics Letters A* **307** (2003) 326 .
- [95] Xu, Y. B., Tan, M. Q., and Becker, U., *Physical Review Letters* **76** (1996) 3538.
- [96] Castellani, N., private communication, 2006.
- [97] Mitnik, D. M., Randazzo, J., and Gasaneo, G., *Physical Review A* **78** (2008) 062501.
- [98] Merzbacher, E., *Quantum Mechanics, 2nd Edition*, page 68, John Wiley & Sons, 2 edition, 1969.
- [99] Mukhamedzhanov, A. M., Kadyrov, A. S., and Pirlepsov, F., *Physical Review A* **73** (2006) 012713.
- [100] Kadyrov, A. S., Mukhamedzhanov, A. M., and Stelbovics, A. T., *Physical Review A* **67** (2003) 024702.
- [101] Massey, H. S. W. and Mohr, C. B. O., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)* **136** (1932) 289.
- [102] Kadyrov, A. S., Mukhamedzhanov, A. M., Stelbovics, A. T., and Bray, I., *Physical Review A* **70** (2004) 062703.
- [103] Rudge, M. R. H., *Rev. Mod. Phys.* **40** (1968) 564.

- [104] Kadyrov, A. S., Mukhamedzhanov, A. M., Stelbovics, A. T., Bray, I., and Pirlepsov, F., *Physical Review A* **68** (2003) 022703.
- [105] Bethe, H., *Annalen der Physik* **397** (1930) 325.
- [106] Massey, H. S. W. and Mohr, C. B. O., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)* **140** (1933) 613.
- [107] Gayet, R., *Journal of Physics B* **5** (1972) 483.
- [108] Crothers, D. S. F. and McCann, J. F., *Journal of Physics B* **16** (1983) 3229.
- [109] Garibotti, C. R. and Miraglia, J. E., *Physical Review A* **21** (1980) 572.
- [110] M Brauner, J. S. B. and Klar, H., *Journal of Physics B* **22** (1989) 2265.
- [111] Alt, E. O. and Mukhamedzhanov, A. M., *Physical Review A* **47** (1993) 2004.
- [112] Bartschat, K. and Bray, I., *Journal of Physics B* **29** (1996) L577.
- [113] Burke, P. G., Noble, C. J., and Scott, P., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)* **410** (1987) 289.
- [114] Alhaidari, A. D., Heller, E. J., Yamani, H. A., and Abdelmonem, M. S., *The J-matrix Method: Developments and Applications*, Springer, 1 st edition, 2008.
- [115] S Watanabe, Y. H. and Kato, D., *Journal of Physics B; Atomic, Molecular and Optical Physics* **26** (1993) L495.
- [116] Bray, I., *Physical Review A* **60** (1999) 5118.
- [117] Burke, P. G. and Mitchell, J. F. B., *Journal of Physics B* **6** (1973) 320.
- [118] Oza, D. H. and Callaway, J., *Physical Review A* **27** (1983) 2840.
- [119] Bray, I., Konovalov, D. A., and McCarthy, I. E., *Physical Review A* **43** (1991) 5878.
- [120] Bray, I. and Stelbovics, A. T., *Physical Review Letters* **69** (1992) 53.

- [121] Bray, I. and Stelbovics, A. T., *Physical Review Letters* **70** (1993) 746.
- [122] D A Konovalov, I. B. and McCarthy, I. E., *Journal of Physics B* **27** (1994) L413.
- [123] Callaway, J. and Oza, D. H., *Physical Review A* **29** (1984) 2416.
- [124] Nuttall, J. and Cohen, H. L., *Physical Review* **188** (1969) 1542.
- [125] Rescigno, T. N. and McKoy, V., *Physical Review A* **12** (1975) 522.
- [126] McCurdy, C. W., *Physical Review A* **21** (1980) 464.
- [127] McCurdy, C. W., Stroud, C. K., and Wisinski, M. K., *Physical Review A* **43** (1991) 5980.
- [128] Rescigno, T. N., Baertschy, M., Byrum, D., and McCurdy, C. W., *Physical Review A* **55** (1997) 4253.
- [129] McCurdy, C. W., Rescigno, T. N., and Byrum, D., *Physical Review A* **56** (1997) 1958.
- [130] McCurdy, C. W. and Rescigno, T. N., *Physical Review A* **56** (1997) R4369.
- [131] Baertschy, M., Rescigno, T. N., Isaacs, W. A., and McCurdy, C. W., *Physical Review A* **60** (1999) R13.
- [132] Bartlett, P. L., *Complete numerical solution of electron-hydrogen collisions*, PhD thesis, Murdoch University, Perth, Western Australia, 2005., 2005.
- [133] C W McCurdy, M. B. and Rescigno, T. N., *Journal of Physics B* **37** (2004) R137.
- [134] McCurdy, C. W. and Rescigno, T. N., *Physical Review A* **62** (2000) 032712.
- [135] Bartlett, P. L. et al., *Physical Review A* **68** (2003) 020702.
- [136] Bottcher, C., *Journal of Physics B* **14** (1981) L349.
- [137] Wannier, G. H., *Physical Review* **90** (1953) 817.
- [138] Bottcher, C., *Journal of Physics B* **15** (1982) L463.
- [139] Pindzola, M. S. and Robicheaux, F., *Physical Review A* **54** (1996) 2142.

- [140] Pindzola, M. S. and Schultz, D. R., *Physical Review A* **53** (1996) 1525.
- [141] Ihra, W., Draeger, M., Handke, G., and Friedrich, H., *Physical Review A* **52** (1995) 3752.
- [142] Peterkop, R. and Rabik, L., *Journal of Physics B* **5** (1972) 1823.
- [143] Morse, P. M. and Feshbach, H., *Methods of theoretical physics*, McGraw-Hill, NY, 1953.
- [144] Hankel function of the first kind – from wolfram mathworld,
<http://mathworld.wolfram.com/HankelFunctionoftheFirstKind.html>.
- [145] Bessel function of the first kind – from wolfram mathworld,
<http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionoftheFirstKind.html>.
- [146] Bessel function of the second kind – from wolfram mathworld,
<http://mathworld.wolfram.com/BesselFunctionoftheSecondKind.html>.
- [147] Rescigno, T. N. and McCurdy, C. W., *Physical Review A* **62** (2000) 032706.
- [148] Pindzola, M. S. and Robicheaux, F., *Physical Review A* **55** (1997) 4617.
- [149] Pindzola, M. S., Mitnik, D., and Robicheaux, F., *Physical Review A* **62** (2000) 062718.
- [150] von Neumann, J. and Wigner, E., *Physikalische Zeitschrift* **30** (1929) 465, Reprinted in [157, Paper 23].
- [151] Lanczos, C., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **45** (1950) 255.
- [152] Komzsik, L., *The Lanczos Method: Evolution and Application*, Society for Industrial Mathematics, illustrated edition edition, 1987.
- [153] Sorensen, D. C. and Sorensen, D. C., *IN* **2** (1995) 23.
- [154] Cullum, J. K. and Willoughby, R. A., *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications* **17** (1996) 83.

-
- [155] Vandevoorde, D., *A fast exponential decomposition algorithm and its applications to structured matrices*, PhD thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, USA, 1996.
- [156] V. Hernández J. E. Román, A. T. and Vidal, V., Single vector iteration methods in slepc (scalable library for eigenvalue problem computations), Technical report, Universidad Politécnica de Valencia, 2005.
- [157] Taub, A. H., editor, *John von Neumann: Collected Works: Volume I: Logic, Theory of Sets and Quantum Mechanics*, pub-PERGAMON, pub-PERGAMON:adr, 1961.