

## Teoría de defecto cuántico de varios canales y sus aplicaciones en física molecular

C. Ricardo Viteri\*

Schools of Chemistry and Biochemistry; Computational Science and Engineering; and Physics,  
Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, USA

Present address/Dirección actual: Entanglement Technologies, Inc., 42 Adrian Ct., Burlingame, CA 94010, USA

\*Autor principal/Corresponding author, e-mail: c.ricardo.viteri@gmail.com

Editado por/Edited by: F. Javier Torres, Ph.D.

Recibido/Received: 09/18/2010. Aceptado/Accepted: 03/03/2011.

Publicado en línea/Published on Web: 06/30/2011. Impreso/Printed: 06/30/2011.

## Abstract

The purpose of this review is to give a simple introduction to the basic concepts of Multichannel Quantum Defect Theory (MQDT). The same simple principles used to study atomic Rydberg levels can be extended to treat more complicated systems like high excited states in molecules and their interactions with Rydberg series and continua. MQDT exploits the subtle interplay between the boundary conditions of ion-electron collision at infinity and at the core, and this information permits a detailed description of the origins of features observed in Rydberg spectra. Problems approaching chemical complexity are possible to study by using MQDT as an interface between frequency and time domain experiments, and *ab initio* theory.

**Keywords.** adiabatic and nonadiabatic effects, preionization, predissociation, molecular Rydberg spectra, MQDT

## Resumen

El propósito de esta revisión es el de dar una breve introducción a los conceptos básicos de la teoría de defecto cuántico de varios canales (conocida como MQDT por sus siglas en inglés). Los mismos conceptos simples que se utilizan para estudiar niveles atómicos de Rydberg se pueden extender para el tratamiento teórico de sistemas más complicados como son, por ejemplo, las interacciones entre las series de Rydberg moleculares y los continuos de predissociación y preionización. MQDT aprovecha de las similitudes que existen entre las condiciones de contorno de la interacción entre el centro iónico y el electrón bajo dos escenarios: cuando están alejados y cuando chocan. Esta información permite entender al detalle las características de los espectros de Rydberg moleculares en ambos dominios, el de frecuencia y tiempo. MQDT sirve de interfaz entre espectros y cálculos *ab initio* y con esto es posible decodificar problemas que se aproximan en complejidad a los de reactividad química.

**Palabras Clave.** efectos adiabáticos y no adiabáticos, preionización, predissociación, estados de Rydberg de moléculas, teoría de defecto cuántico de varios canales

Uno de los elementos más importantes en la física de los estados de valencia es el del desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, conocida como aproximación de Born-Oppenheimer. Las vibraciones y rotaciones moleculares ocurren ordenes de magnitud más lento que el movimiento electrónico, entonces matemáticamente, las ecuaciones que describen a los estados de valencia tratan al resto de la molécula como si estuviera estática. Los estados de Rydberg moleculares difieren drásticamente de los estados de valencia. En dichos altos estados excitados, un electrón es extravalente y tiene una órbita que se extiende muy lejos del centro iónico (el cual consiste de núcleos atómicos y de los otros elec-

trones). Conforme la excitación del estado de Rydberg aumenta, es posible alcanzar un punto en el que los movimientos nucleares y electrónicos ocurren a una escala de tiempo comparable, y de hecho, a cierto grado de excitación, el movimiento del electrón de Rydberg se convierte eventualmente en el más lento [1]. En cierta forma, los estados de Rydberg pueden ser vistos como análogos al átomo de hidrógeno. A distancias grandes (en comparación con el radio de Bohr), el potencial que describe a la estructura electrónica es netamente culombico. Sin embargo, cerca al centro iónico, a algún radio crítico,  $r_c$ , el electrón de Rydberg empieza a sentir efectos de intercambio e interacción de configuraciones con

los otros electrones que están más cerca al núcleo. El estado cuántico del centro iónico determina la trayectoria del electrón extravalente y esta información puede ser codificada en un potencial de dispersión.

El primer tratado teórico en el que se reconoce la conexión entre las dos regiones en las que se puede encontrar el electrón es la teoría del defecto cuántico (Quantum Defect Theory, o QDT por sus siglas en inglés). Esta fue formulada por Seaton [2, 3] para entender los espectros de Rydberg en átomos y en experimentos de colisiones entre iones y electrones. Resultados espectroscópicos de alta resolución en la molécula de  $H_2$  [4] motivaron a Fano [5] para extender la formulación de Seaton a moléculas diatómicas. Mulliken hizo hincapié en la unidad básica que existe entre los altos estados excitados de Rydberg y los continuos de ionización adyacentes: la física de corto alcance es común en ambos a pesar de que cuando el electrón está lejos del centro iónico las ecuaciones que describen los estados son diferentes [6]. QDT describe de forma unificada a los estados discretos y al espectro del continuo en términos de los mismos parámetros que resumen a las interacciones en la región de corto alcance [1]. Con ello, esta teoría da cuenta de las estructuras de Rydberg, así como también de su descomposición en el continuo. Este decaimiento se puede producir en dos procesos que compiten entre ellos: *preionización* (conocida como autoionización) si el continuo está asociado con el movimiento electrónico, y *predisociación* si el continuo se asocia con el movimiento nuclear [7].

Los conceptos básicos de QDT son desconocidos para la mayoría de científicos que estudian estructuras moleculares por métodos espectroscópicos [8]. El objetivo de esta revisión es el de introducir dichos conceptos básicos y su evolución hacia la teoría de defectos cuánticos de varios canales (MQDT). La notación algebraica empleada es la misma que utilizó Stephen Ross [9] en su artículo "A MQDT Primer". Finalmente, en la última sección, el lector podrá encontrar ejemplos en los que MQDT ha sido exitosamente empleado para tratar problemas típicos de física molecular.

## 1 QDT: de átomos a moléculas

La energía del átomo de hidrógeno,  $\epsilon$ , es la de su único electrón. Este experimenta la fuerza resultante del potencial de Coulomb de la carga positiva en el centro iónico,  $H^+$ , como se ilustra en la Fig. 1(a). El hamiltoniano de una partícula sujeta a una fuerza central (en unidades atómicas) es

$$\hat{H} = -\nabla^2/2 + V(r), \quad (1)$$

en donde el potencial  $V(r)$  depende exclusivamente de la distancia con el centro y es invariante bajo cualquier rotación alrededor del origen [10, 11]. Entonces, es conveniente expresar el laplaciano,  $\nabla^2$ , en coordenadas esféricas para que el hamiltoniano toma la siguiente forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2r^2} \hat{L}^2 + V(r). \quad (2)$$

Este operador tiene características que ayudan a simplificar el cálculo de sus autovalores considerablemente. La parte angular (de variables  $\theta$  y  $\varphi$ ) del hamiltoniano está incluida por completo en el término en donde se encuentra el operador  $\hat{L}^2$ . Además, el hamiltoniano de la partícula conmuta con los tres componentes del operador de momento angular orbital  $\hat{L}$ . Entonces, debe existir alguna función propia,  $\Psi(r, \theta, \varphi)$ , de  $\hat{H}$  que sea también autofunción de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$  de tal forma que:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = \epsilon \Psi(r, \theta, \varphi). \quad (3)$$

Los armónicos esféricos de grado  $l$  y orden  $m$ ,  $Y_l^m(\theta, \varphi)$ , son funciones propias de los operadores  $\hat{L}^2$  y  $\hat{L}_z$ , entonces podemos utilizar el método de separación de variables y suponer la existencia de una solución del tipo  $\Psi(r, \theta, \varphi) = \rho(r) Y_l^m(\theta, \varphi)$ . Como  $\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \varphi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \varphi)$ , tenemos que la ecuación de autovalores de  $\rho$  a resolver es:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + [V(r) - \epsilon] \right\} \rho(r) = 0. \quad (4)$$

Esta ecuación diferencial tiene como única variable a  $r$ . Sin embargo, el hamiltoniano  $\hat{H}_l$  es diferente para cada valor de  $l$ , y cada grado  $l$  está asociado con  $(2l+1)$  valores de  $m$ . Esto quiere decir que autovalores y autofunciones de  $\hat{H}_l$  deben definirse con dos parámetros más. En el caso de las funciones propias, estos dos parámetros son  $l$  y  $\nu$  de tal forma que  $\rho(r) = \rho_{l,\nu}(r)$ . El parámetro  $\nu$  puede ser discreto o continuo, y representa a todo el conjunto de autovalores asociados con un mismo valor de  $l$  [11], entonces tenemos que  $\rho_{l,\nu}(r) = \rho_l(\nu, r)$ . Para simplificar el término de la ecuación 4 que contiene al operador diferencial podemos definir  $\rho_l(\nu, r) = (1/r) \psi_l(\nu, r)$ , y al multiplicar ambos lados de la ecuación por  $r$ , la parte radial de la ecuación de Schrödinger se simplifica a [11]:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left( \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) + [V(r) - \epsilon] \right\} \psi_l(\nu, r) = 0, \quad (5)$$

en donde  $l$  es el momento angular de la órbita del electrón. La variable  $\nu$  es una alternativa para designar la energía del electrón a través de la relación [12, 9]

$$\begin{aligned} \epsilon &= -1/(2\nu^2), \\ \nu &= \sqrt{-\frac{1}{2\epsilon}}. \end{aligned} \quad (6)$$

Las soluciones de la ecuación 5 para el caso de un potencial coulombico (es decir:  $V(r) = -1/r$ ) son ampliamente conocidas dentro de la rama de la física atómica y molecular [11]. Las funciones propias  $\psi_l(\nu, r)$  dependen del valor de  $l$  y de la energía del electrón,  $\nu$  ó  $\epsilon$ . Esta ecuación diferencial de segundo orden tiene dos soluciones linealmente independientes y hay un número

infinito de posibles pares de funciones que la satisfacen. En QDT se escoge a una función que sea regular,  $f$ , y a otra que sea irregular,  $g$ , en el origen:  $\psi_l(\nu, r) = f_l(\nu, r)$  y  $\psi_l(\nu, r) = g_l(\nu, r)$  [13]. La forma asintótica de estas soluciones es para cada función [9]:

$$f_l(\nu, r \rightarrow \infty) \rightarrow C(r) \sin \pi(\nu - l) \exp(r/\nu), \quad (7)$$

$$g_l(\nu, r \rightarrow \infty) \rightarrow -C(r) \cos \pi(\nu - l) \exp(r/\nu), \quad (8)$$

siempre y cuando  $\epsilon < 0$  (para  $\epsilon > 0$  ver en las referencias [2, 14, 1]). En el límite  $r \rightarrow \infty$ , el factor  $C(r)$  converge a cero de forma más lenta de lo que el factor exponencial se aproxima al  $\infty$ . La función  $\psi_l(\nu, r)$  no tiene como índice al número cuántico principal,  $n$ , sino que tiene a la energía como parámetro a través de  $\nu$ . Esta solución es conocida con el nombre de *función de canal* porque describe a todo un conjunto de series infinitas de estados ligados ( $\epsilon < 0$ ) convergentes a un límite de ionización ( $\epsilon = 0$ ), e incluso a los estados dentro del continuo que se encuentra sobre dicho límite ( $\epsilon > 0$ ) [9].

Para el caso particular del átomo hidrógeno, la solución de la ecuación diferencial radial debe ser válida para todo  $r$ , incluyendo  $r = 0$ . Esto significa que debido a que  $g$  es irregular en  $r = 0$ , sólo  $f$  puede ser parte de la solución. La condición de frontera, al considerar sólo a los estados ligados, requiere que la función de onda  $\psi_l(\nu, r) = f_l(\nu, r)$  se anule cuando  $r \rightarrow \infty$ . Esto implica que  $\sin \pi(\nu - l) = 0$  y puesto que  $l$  es un entero, entonces

$$\sin \pi \nu = 0 \quad (9)$$

es la ecuación a satisfacer.

La situación es diferente para los átomos con más de un electrón. En la Fig. 1(b) se puede apreciar que cuando el electrón de Rydberg está lejos del centro iónico éste experimenta únicamente una fuerza de atracción coulombica. Esto significa que es posible utilizar el mismo potencial  $V(r)$  del caso del átomo de hidrógeno. Sin embargo, cuando el electrón de Rydberg se acerca al centro iónico, éste interactúa con los otros electrones que se encuentran allí. Las interacciones entre estos electrones con el electrón de Rydberg son complicadas y no pueden reducirse a un simple problema de dos cuerpos, o al de una partícula en un potencial central. En lugar de concentrarse en los detalles de lo que ocurre en el centro iónico, QDT centra su atención a lo que ocurre cuando el electrón de Rydberg está lejos del centro iónico, y asume que cuando el electrón está a una cierta distancia  $r_c$ , los efectos de estas interacciones con los electrones del ión pueden ser ignoradas.

En la región en la que  $r > r_c$ , la parte radial de la ecuación de Schrödinger es exactamente la misma que la ecuación 5. La diferencia es que ahora la solución  $\psi_l(\nu, r)$  es válida únicamente para la región en la que  $r > r_c$  y no para  $r = 0$ . Esto significa que ahora la función  $g$  puede ser parte de la solución. La irregularidad de  $g$  en el origen es irrelevante porque  $\psi_l(\nu, r)$  es válida

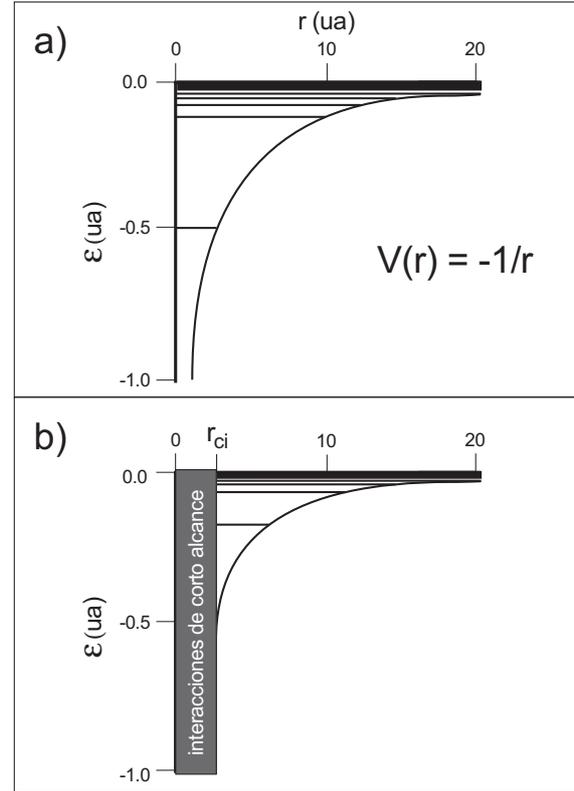


Figura 1: a) Potencial de Coulomb del átomo de hidrógeno. Los niveles de energía corresponden a la serie  $ns$  ( $l = 0$ ). b) Para  $r > r_c$ , el electrón de Rydberg experimenta únicamente la fuerza coulombica del centro iónico, pero para  $r < r_c$ , el electrón de Rydberg penetra al centro iónico y por lo tanto los otros electrones también deben ser considerados. Los niveles de energía corresponden a la serie  $ns$  del átomo de sodio (ilustración adaptada de la ref. [9]).

sólo para  $r > r_c$ . Entonces, la solución puede ser escrita como

$$\psi_l(\nu, r) = a \cdot f_l(\nu, r) + b \cdot g_l(\nu, r), \quad (10)$$

y para preservar la relativa normalización de  $f$  y  $g$  en esta expresión,  $|a|^2 + |b|^2$  debe ser igual a 1. En QDT, los coeficientes  $a$  y  $b$  son definidos de la siguiente manera [9]:

$$a = \cos \pi \mu_l \quad (11)$$

$$b = -\sin \pi \mu_l, \quad (12)$$

en donde  $\mu_l$  indica la contribución de la parte irregular  $g$  a la solución  $\psi_l(\nu, r)$ . Por ejemplo, si  $\mu_l = 0$  ó 1, entonces sólo  $f$  forma parte de la solución, mientras que si  $\mu_l = 1/2$  sólo  $g$  contribuye a  $\psi_l(\nu, r)$ .

La parte radial de la función de onda no describe completamente al electrón de Rydberg. Hay que considerar también a la parte angular y a todas las otras partículas del centro iónico (es decir, electrones). Todos estos factores pueden ser agrupados en una función  $|\Phi_l(\omega)\rangle$ , en donde  $\omega$  representa a todos los grados de libertad a excepción de la coordenada radial en la que el electrón de Rydberg choca con el centro iónico. Así, la función de canal completa es:

$$\psi_l(\nu, r, \omega) = \psi_l(\nu, r) |\Phi_l(\omega)\rangle$$

$$= [f_l(\nu, r) \cos \pi \mu_l - g_l(\nu, r) \sin \pi \mu_l] \times |\Phi_l(\omega)\rangle. \quad (13)$$

En principio,  $\mu_l$  depende de la energía del electrón de colisión. Sin embargo, como este electrón viene hacia el centro iónico atraído por las fuerzas coulombicas que lo aceleran enormemente, los detalles de la colisión son bastante similares para todo un rango amplio de energías iniciales del electrón de Rydberg. El defecto cuántico  $\mu$ , el cual indica la contribución de  $f$  y  $g$  a la función de onda, no depende en gran medida de la energía.

La función de canal total consiste del estado particular del centro iónico y del carácter angular  $l = 0, 1, 2, \dots$  del electrón de Rydberg. La función  $\psi_l(\nu, r, \omega)$  es válida para muchas energías del electrón extravalente y esta energía tiene que ser codificada a través de las condiciones de contorno. La descripción física del sistema para estados ligados es diferente a la de estados dentro del continuo. Por ejemplo, en la región en la que  $\epsilon < 0$ , la función de canal  $\psi_l(\nu, r, \omega)$  debe converger a cero cuando  $r \rightarrow \infty$ . Usando la forma asintótica de las funciones  $f$  y  $g$  para  $r \rightarrow \infty$ , tal como aparece en las ecuaciones 7 y 8, la función de canal es:

$$\psi_l \rightarrow [\sin \pi(\nu - l) \cdot \cos \pi \mu_l + \cos \pi(\nu - l) \cdot \sin \pi \mu_l] \times C(r) |\Phi_l(\omega)\rangle \exp(r/\nu), \quad (14)$$

en la que el factor

$$[\sin \pi(\nu - l) \cdot \cos \pi \mu_l + \cos \pi(\nu - l) \cdot \sin \pi \mu_l] = 0 \quad (15)$$

para estados ligados. Puesto que  $l$  es cero o cualquier número natural,

$$[\tan \pi \nu + \tan \pi \mu_l] = \sin \pi(\nu + \mu_l) = 0 \Rightarrow \nu + \mu_l = n. \quad (16)$$

De esta manera tenemos que sólo valores positivos del número entero  $n$  tienen significado físico:

$$n = l + 1, l + 2, l + 3, \dots, \quad (17)$$

y al escribir la expresión de las energías de los estados ligados mediante la ecuación 6, tenemos que

$$\epsilon = -\frac{1}{2(n - \mu_l)^2}. \quad (18)$$

Esta ecuación 18 es similar a la famosa fórmula de la serie de Rydberg para el átomo de hidrógeno. La diferencia con la ecuación 6 está en que el número cuántico  $n$  en el denominador es reemplazado por  $\nu$ , que se llama el *número cuántico efectivo*, y de acuerdo a la ecuación 16 difiere de ser un entero por una cantidad  $\mu_l$ , a la cual se la conoce como el *defecto cuántico*. En el caso del átomo de hidrógeno,  $\mu_l$  debe ser igual a cero y la ecuación 16 se reduce a la ecuación 9. El centro iónico del hidrógeno no tiene otros electrones y la función de canal que resuelve a la ecuación de Schrödinger sólo contiene

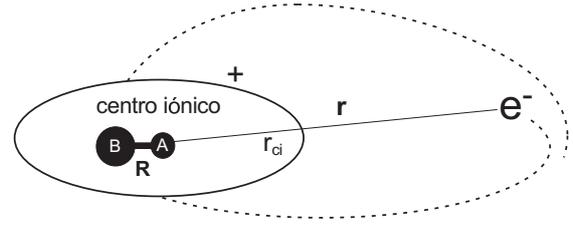


Figura 2: La molécula diatómica AB consiste de un electrón que choca contra el centro iónico  $AB^+$ . El electrón de Rydberg experimenta una gran aceleración cuando entra al centro iónico,  $r < r_c$ , y toma una foto instantánea del estado en el que se encuentra el núcleo. Dicho estado es diferente para cada distancia de enlace  $R$ .

a la función  $f$ , la cual es regular en  $r = 0$ . El defecto cuántico  $\mu$  es el parámetro que en la ecuación 13 define la contribución de  $f$  y  $g$  a la parte radial de la función de onda del electrón de Rydberg. Por ejemplo, en el caso de la serie  $ns$  ( $l = 0$ ) del átomo de sodio,  $\mu_l$  es casi constante ( $\approx 0,65$ ) para todos los estados discretos. La figura 1 muestra que el patrón de convergencia hacia el límite de ionización de las series de niveles energéticos  $ns$  del hidrógeno y sodio es el mismo, la única diferencia es que las energías de enlace del electrón de Rydberg son más pequeñas en el sodio que en el hidrógeno. Esto es de esperarse debido a que los electrones de valencia del centro iónico cubren a la carga positiva del núcleo disminuyendo a la fuerza de atracción que mantiene al electrón de Rydberg en órbita. La energía de la parte radial de la función de onda depende de las interacciones coulombicas, por lo tanto,  $\mu$  describe los efectos de *corto alcance* inducidos durante la colisión del electrón de Rydberg con el centro iónico. En definitiva, con la ecuación 18 es posible predecir todas las posiciones de la serie infinita de niveles energéticos.

A esta teoría de un solo canal con su defecto cuántico único (que puede depender de la energía) tal como fue propuesta originalmente por Hartree en 1928 [15] se la conoce como QDT. Décadas más tarde, Seaton [2, 3] retomó estas ideas y las amplió al incluir condiciones de contorno. Éstas ayudan a conectar las similitudes físicas de la serie infinita de estados ligados con el continuo que se encuentra por encima, energéticamente hablando. Con estas consideraciones, hay como predecir no sólo los valores propios de la ecuación de Schrödinger sino también sus funciones de onda.

Las modificaciones a la teoría para que pueda ser utilizada en el estudio de sistemas moleculares son sencillas. Los estados de Rydberg de una molécula diatómica, AB, pueden ser vistos como análogos a los de un átomo (como se muestra en la figura 2). La distancia  $r$  se mide desde el electrón de Rydberg hacia el centro de masa del centro iónico,  $AB^+$ . La longitud del enlace entre A y B es  $R$ . Al igual que en el caso atómico, las colisiones de los estados ligados ocurren a energías negativas y el electrón de Rydberg sólo experimenta una atracción coulombica hacia el centro iónico cuando está más allá de una cierta distancia  $r_c$ . En esta región, la influencia de la estructura del centro iónico en el movi-

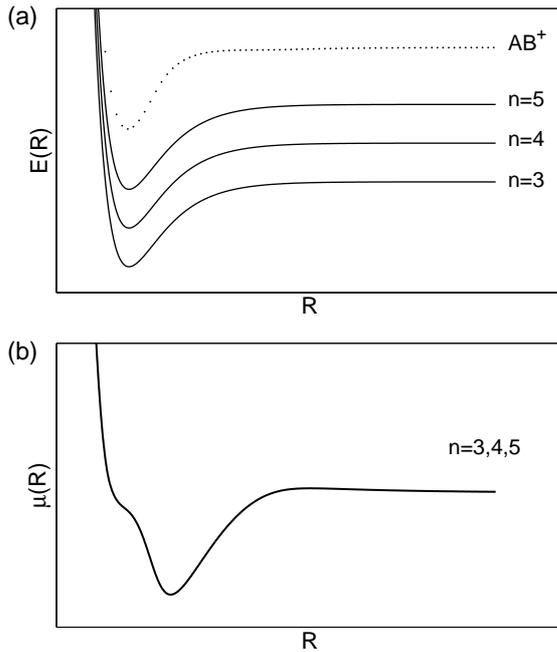


Figura 3: a) Representación esquemática de una serie de curvas de energía potencial diabáticas para una molécula diatómica AB. La línea punteada es el límite de ionización  $AB^+$  de la serie. b) Funciones de defecto cuántico  $\mu(R)$  calculadas a partir de las curvas diabáticas y del límite de ionización en la ecuación 20. (Las referencias [16] y [9] muestran este tipo de curvas para el caso de los estados  $n^1\Pi_u$  de  $H_2$ ).

miento del electrón es despreciable. Después de la colisión con el centro iónico, el electrón se propaga radialmente de acuerdo a la combinación lineal fija de las funciones coulombicas de la ecuación 13. De la misma manera que para el caso atómico, la mezcla de funciones  $f$  y  $g$  está determinada por las interacciones de corto rango y estas son codificadas en el defecto cuántico  $\mu$ .

La gran diferencia con el caso atómico es que cuando el electrón choca contra el centro iónico, el estado de este depende también de la distancia nuclear  $R$ . Debido a la gran aceleración coulombica que experimenta el electrón hacia el núcleo, la colisión es más rápida que el movimiento intramolecular así que podemos imaginar al electrón tomando una foto instantánea del centro iónico. En otras palabras, durante la colisión, el electrón ve a un centro iónico congelado a una distancia fija  $R$ . La estructura del centro iónico varía con  $R$  y esto se ve reflejado en el número cuántico efectivo que deja de ser constante para convertirse en una función de la distancia internuclear:  $\mu(R)$ . La energía total de un determinado estado electrónico molecular,  $E_{total}^n$ , es la suma de las energías de su centro iónico,  $E^+$ , y la del electrón de colisión  $\epsilon$ . La figura 3(a) muestra la energía del centro iónico  $AB^+$  (línea punteada) y la energía de varios estados electrónicos de AB en función de  $R$ . En definitiva, la energía de enlace del electrón de colisión depende de  $R$  de la siguiente manera:

$$\epsilon(R) = E_{total} - E^+(R). \quad (19)$$

La situación es similar a lo que se muestra en la figu-

ra 1(b), en donde separamos el alcance de las interacciones en dos regiones: en el centro iónico  $r < r_c$ , y en la región externa  $r > r_c$ . Dentro del centro iónico el problema es complicado, pero como en el caso atómico se reduce a una combinación sencilla de funciones  $f$  y  $g$  en cuanto el electrón abandona el centro iónico. Esta combinación se propaga hacia el infinito y la imposición de condiciones de borde, con su debida cuantización de las energía de enlace, conduce a series de Rydberg que convergen hacia un continuo. Hay una serie para cada valor de  $R$  y esto parametriza al defecto cuántico efectivo  $\mu(R)$  de la siguiente manera:

$$\mu(R) = n - \sqrt{-\frac{1}{2(E_{total}^n - E^+(R))}}. \quad (20)$$

En la figura 3(b) podemos ver varias curvas de  $\mu(R)$  calculadas mediante la ecuación 20, a partir de los potenciales diabáticos de los estados excitados y de la curva del límite de ionización (líneas continuas y punteada en la figura 3(a), respectivamente). Ejemplos de defectos cuánticos efectivos  $\mu(R)$  para el caso de la molécula de  $H_2$  se los pueden encontrar en las referencias [16, 12, 17, 9, 18]. En conclusión, la parte electrónica de la teoría del defecto cuántico molecular es similar a la atómica pero parametrizada a la longitud del enlace internuclear  $R$ .

## 2 MQDT para moléculas

La aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en separar adiabáticamente los grados de libertad electrónicos y nucleares, es la base para el cálculo de funciones de onda moleculares y superficies de energía potencial (autovalores de energía electrónica para cada distancia internuclear  $R$ ). En algunas ocasiones, estas curvas de potencial de Born-Oppenheimer resultan similares en forma a las simples curvas diabáticas de la figura 3(a). La serie de estados  $n^1\Pi_u$  de  $H_2$  son un ejemplo [16, 9]. Sin embargo, generalmente -y sobre todo cuando se trata de estados excitados-, estas superficies se asemejan a las dibujadas en líneas continuas en la figura 4(a). Al observar a varias de estas en conjunto, se puede inferir la forma simple de las curvas diabáticas (líneas discontinuas) que interactúan mutuamente y evitan cruzarse dando lugar a las superficies de potencial de Born-Oppenheimer (líneas continuas). Las leyendas  $nl$  de la figura 4 corresponden al supuesto carácter angular y electrónico de los estados excitados representados por las curvas diabáticas.

El estado del centro iónico y la parte angular del electrón de colisión definen a cada canal  $i$ . La energía del electrón,  $\epsilon_i$ , es la diferencia entre la energía total de la molécula y la energía del centro iónico,  $E_i^+(R)$ . Al número cuántico efectivo se lo denota como  $\nu_i(R)$ . En los artículos de MQDT, la notación de la parte no radial de la función de onda  $|\Phi_l(\omega)\rangle$  y el momento angular orbital  $l$  del electrón de colisión son incluidos en un solo ket  $|i\rangle$  [9]. Los canales están conectados a través de

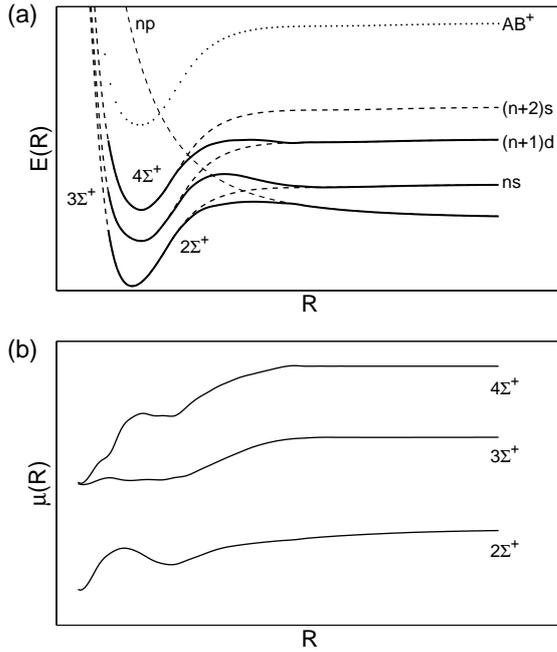


Figura 4: a) Curvas de potencial de Born-Oppenheimer (líneas continuas) que surgen de las múltiples interacciones entre las curvas diabáticas de diferentes niveles electrónicos y momentos angulares (líneas discontinuas). b) Funciones de defecto cuántico  $\mu(R)$  calculadas a partir de las curvas de Born-Oppenheimer y del límite de ionización en la ecuación 20. (En las referencias [12], [17] y [9] constan curvas similares para el caso de los estados  $n^1\Sigma_g^+$  de  $H_2$ ).

sus interacciones (que se manifiestan cuando las curvas diabáticas evitan cruzarse) por lo que es posible que durante las colisiones entre el electrón y el centro iónico el sistema cambie de un canal a otro. El intercambio de canales se puede visualizar como un electrón que entra a la región de colisión con una función de onda  $f_i$ , y luego es dispersado en una combinación lineal de todas las funciones  $g_j$  accesibles. Por lo tanto, la función de base puede ser escrita como

$$\psi_i = f_i|i\rangle - \sum_j K_{ij}g_j|j\rangle, \quad (21)$$

en donde  $f_i = f_i(\nu_i(R), r)$ ,  $g_j = g_j(\nu_j(R), r)$  y  $K_{ij} = K_{ij}(R)$ .

Los detalles de la colisión dependen de las coordenadas moleculares, por lo tanto los coeficientes  $K_{ij}$ , que describen a la combinación de funciones  $f$  y  $g$ , también dependen de  $R$ . Si varios canales no están conectados por una interacción, entonces sólo la función  $g$  que es idéntica a la función del canal de entrada  $f$  contribuirá a la combinación lineal, y en tal caso, la matriz  $\mathbf{K}$  sería diagonal. En general, esta matriz  $\mathbf{K}$  indica cuán mezclados terminan los diferentes canales después de haber interactuado con el centro iónico. Por esta razón, a  $\mathbf{K}$  se la conoce como la *matriz de reacción*.

Para la región  $r > r_c$ , la función de onda total de la molécula es una combinación lineal de las funciones de

base  $\psi_i$  de la ecuación 21:

$$\psi = \sum_i B_i \psi_i. \quad (22)$$

Si tomamos en cuenta a las condiciones de frontera para los estados ligados  $\psi(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , y usamos la forma asintótica de  $f$  y  $g$  (ecuaciones 7 y 8) en las ecuaciones 21 y 22, tenemos que

$$0 = \sum_j [C_j(r) \exp(r/\nu_j)] \times \left\{ \sum_i [\sin(\pi\nu_j)\delta_{ij} + \cos(\pi\nu_j)K_{ij}] B_i \right\}. \quad (23)$$

Para cada  $j$ , el término  $C_j(r) \exp(r/\nu_j)$  tiende al infinito cuando  $r \rightarrow \infty$ . Por lo tanto, cada uno de los términos entre llaves “{ }” debe anularse si  $\psi$  satisface a la condición de frontera de ligadura. Al dividir al factor dentro de las llaves para  $\cos(\pi\nu_j)$ , es posible encontrar a los niveles de energía  $\nu$  que resuelvan al siguiente determinante:

$$0 = |[\tan \pi\nu_{ij}(R)] \delta_{ij} + \tan \pi\mu_{ij}(R)|, \quad (24)$$

donde  $\mu_{ij}(R) = \frac{1}{\pi} \tan^{-1} K_{ij}(R)$ .

Esta definición de la matriz de defectos cuánticos,  $\mu_{ij}(R)$ , es análoga al defecto cuántico de la sección anterior pero ahora incluye la posibilidad de varios canales. En el caso del problema de un solo canal, o de canales que no interactúan entre ellos, la matriz de defectos cuánticos sería diagonal y sus elementos corresponderían a los mismos defectos cuánticos de un solo canal. En la región de corto alcance, la proyección del momento angular orbital del electrón sobre el eje fijo molecular,  $\Lambda$ , es un número cuántico bien definido y que da lugar, por ejemplo, a estados  $\Sigma$  y  $\Pi$ . Por lo tanto, para cada valor de  $\Lambda$  existe una matriz de defectos cuánticos en función de  $R$  y se la puede escribir como  $\mu^\Lambda = \mu_{ij}^\Lambda(R)$ . Debido a esta factorización, cada valor de  $\Lambda$  conduce a un planteamiento de MQDT electrónico distinto [9].

Ross y Jungen [12] cayeron en cuenta que es posible obtener la matriz de defecto cuántico a partir de curvas diabáticas de potencial *ab initio* de la molécula de  $H_2$ . Con esta matriz, obtuvieron curvas de potencial adiabáticas que concuerdan con observaciones experimentales de mejor manera que las curvas de potencial de Born-Oppenheimer calculadas con el mismo método *ab initio*. La matriz de reacción  $\mathbf{K}(R)$  (o la matriz de defectos cuánticos  $\mu(R)$ ) contiene toda la información necesaria para explicar el complejo conjunto de múltiples interacciones entre series de Rydberg y los continuos que yacen por encima de estas [9].

### 3 Efectos de vibración y rotación molecular

Para poder añadir los efectos de las vibraciones y rotaciones moleculares en MQDT, hay que considerar que

el electrón choca con un centro iónico que vibra,  $v^+$  y gira,  $N^+$ . A la parte electrónica de la función de onda hay que añadirle la función rovibracional,  $\langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+}$ , de esta manera la notación del canal  $i$  debe incluir todos estos elementos:  $iv_i^+N_i^+$ . Así mismo, la energía del centro iónico,  $E_{v^+N^+}^+$ , y el número cuántico efectivo  $\nu$ , no dependen únicamente de la parte electrónica, sino también del estado cuántico de rotación y vibración. Entonces, tenemos que:

$$\nu = \nu_{iv_i^+N_i^+} = \sqrt{-\frac{1}{2\epsilon_{iv_i^+N_i^+}}}. \quad (25)$$

La función de onda total de la molécula se obtiene mediante una simple generalización de la ecuación 21. Después de la colisión, el sistema ion-electrón, que originalmente se encuentra en un canal electrónico  $i$ , puede encontrarse en una combinación lineal de todos los canales electrónicos. Los estados vibracionales y rotacionales del centro iónico también pueden cambiar durante la colisión si se cumplen las reglas de selección, por lo que las funciones de base deben incluir la posibilidad de que las funciones de onda de rotación y vibración interfieran. A raíz de la colisión, las funciones de base del sistema ion-electrón deben escribirse como una combinación lineal de los canales rovibrónicos  $jv_j^+N_j^+$ , en donde las interacciones entre canales se encuentran codificadas en la matriz de reacción  $\mathbf{K}$ :

$$\begin{aligned} \psi_{iv_i^+N_i^+} &= f_{iv_i^+N_i^+}|i\rangle\langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+} \\ &- \sum_{jv_j^+N_j^+} K_{iv_i^+N_i^+,jv_j^+N_j^+} \cdot g_{jv_j^+N_j^+}|j\rangle\langle R|v_j^+\rangle^{jN_j^+}. \end{aligned} \quad (26)$$

A diferencia de la ecuación 21, los elementos de esta matriz de reacción son constantes porque no dependen directamente de la distancia internuclear. Cuando el electrón se encuentra a una distancia  $r$  fuera de la región de corto alcance,  $r > r_c$ , la función de onda total del sistema ion-electrón,  $\psi^{Ry}$ , está compuesta (como en el caso de la ecuación 22) de la combinación lineal de las funciones de base  $\psi_{iv_i^+N_i^+}$  a partir de los coeficientes de expansión  $B$ :

$$\psi^{Ry} = \sum_{iv_i^+N_i^+} B_{iv_i^+N_i^+} \psi_{iv_i^+N_i^+}. \quad (27)$$

Es posible separar la parte nuclear de la electrónica cambiando algunos de los índices en la sumatoria, de esta manera tenemos que:

$$\begin{aligned} \psi^{Ry} &= \sum_i \left[ \sum_{v_i^+N_i^+} B_{iv_i^+N_i^+} \langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+} \right] f_{iv_i^+N_i^+}|i\rangle \\ &- \sum_i \left[ \sum_{jv_j^+N_j^+} B_{jv_j^+N_j^+} \sum_{v_i^+N_i^+} K_{jv_j^+N_j^+,iv_i^+N_i^+} \langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+} \right] \\ &\times g_{iv_i^+N_i^+}|i\rangle. \end{aligned} \quad (28)$$

El problema con la ecuación 28 es que el número de elementos de la matriz de reacción  $\mathbf{K}$  aumenta rápidamente con el número de canales. Por ejemplo, una matriz relativamente pequeña de  $20 \times 20$  podría describir a una serie  $np\lambda$ ,  $N \neq 0$  de la molécula de  $H_2$  restringida a 10 canales vibracionales, sin rotaciones y aislada de interactuar con otras series.<sup>1</sup> En una situación real, el valor de cada uno de estos elementos matriciales puede llegar a ser esencialmente imposible de calcular sin algún tipo de simplificación [9]. Fano hizo hincapié en dos nuevos conceptos: el significado físico de los *canales propios* de la interacción ion-electrón y la necesidad de una *transformación de marco* entre la parte rotacional de los canales propios de corto alcance ( $r < r_c$ ) y de los canales de fragmentación ( $r > r_c$ ) [5, 16, 19]. Fano encontró que los valores  $\tan \pi\mu_\alpha$  y vectores  $U_{i\alpha}$  propios de la matriz de reacción  $\mathbf{K}$  se pueden obtener a partir de la siguiente diagonalización:

$$\mathbf{K} = \mathbf{U} \tan(\pi\mu) \mathbf{U}^T, \quad (29)$$

en donde el superíndice  $T$  denota a la transpuesta de  $\mathbf{U}$ . Las funciones de onda de los canales propios  $\psi_\alpha$  tienen un desfase en común  $\pi\mu_\alpha$ , a menudo llamado *defecto cuántico propio*, en cada uno de los canales de fragmentación  $i$ . El elemento matricial  $U_{i\alpha}$  puede ser interpretado como la proyección de la función de onda del canal de fragmentación  $|i\rangle$  sobre la autofunción de colisión  $|\alpha\rangle$  (o el hamiltoniano que describe a la región de corto alcance). Las soluciones linealmente independientes para  $r > r_c$  son:

$$\psi_\alpha = \sum_i U_{i\alpha} [f_i - \tan(\pi\mu_\alpha)g_i] |i\rangle. \quad (30)$$

Para la otra región, en la que  $r < r_c$ , la función de onda total es la combinación lineal de los productos entre las funciones de onda electrónica  $\psi_\alpha$  y rovibracional  $|\phi_{RN}^\Lambda\rangle^\alpha$ :

$$\begin{aligned} \psi^{BO} &= \sum_{\alpha\phi} A_{\alpha\phi} \psi_\alpha |\phi_{RN}^\Lambda\rangle^\alpha \\ &= \sum_{\alpha\phi} A_{\alpha\phi} \sum_i U_{i\alpha} [f_i - \tan(\pi\mu_\alpha)g_i] |i\rangle \\ &\times |\phi_{RN}^\Lambda\rangle^\alpha. \end{aligned} \quad (31)$$

Los canales propios de corto alcance  $\alpha$  (en  $r < r_c$ ) son precisamente las funciones de onda obtenidas a partir de la aproximación de Born-Oppenheimer. Cuando nos referimos a estos canales  $\alpha$  es necesario especificar a la proyección del momento angular electrónico sobre el eje molecular  $\Lambda$ , a la distancia nuclear  $R$  y al momento angular total  $N$ . En la región de corto alcance, el desfase  $\mu_\alpha(R)$  de la parte electrónica varía muy poco en función de la energía. Esto se debe a que el cambio en

<sup>1</sup>En este ejemplo en donde  $l = 1$ ,  $\lambda$  puede ser un orbital molecular  $\sigma$  o  $\pi$ ; y  $N$  es el momento angular total excluyendo spin [1].

el movimiento electrónico debido a este desfase es insignificante en la escala de tiempo en el que la molécula rota y vibra. El electrón experimenta el campo de un ión molecular congelado mientras se mueve dentro del centro iónico, o en otras palabras, el electrón se adapta instantáneamente a la configuración del centro iónico. Esto significa que la aproximación de Born-Oppenheimer de la separación del movimiento nuclear y electrónico es válida en esta región. (Hay que tener cautela con esta simple afirmación. Convencionalmente, la aproximación de Born-Oppenheimer asume una geometría molecular estática para todas las distancias electrónicas  $r$ . Claramente, esto no puede describir correctamente a los estados moleculares de Rydberg en los que el electrón extravalente se mueve lentamente, sobretodo en la región en la que  $r \gg r_c$  [1].)

La gran matriz  $\mathbf{K}$ , que incluye a todos los canales electrónicos y rovibracionales, no aparece en la ecuación 31. En su lugar están defectos cuánticos propios que contienen únicamente información sobre la parte electrónica de  $\mathbf{K}$ . Sin embargo, el problema es que la función de onda  $\psi^{BO}$  sólo es válida en la región de Born-Oppenheimer y no se extiende hasta el infinito. En cambio, la función  $\psi^{Ry}$  de la ecuación 28 es válida tanto en la región de las interacciones de corto alcance, como también en la región extravalente. Para conectar la simplicidad de  $\psi^{BO}$  con la validez de la función  $\psi^{Ry}$  para ambas regiones, debemos tomar en cuenta dos consideraciones. La primera es que para valores pequeños de  $r$ , las funciones  $f$  y  $g$  son casi independientes de  $\nu$  [9, 3]. En la región de Born-Oppenheimer, la variación de  $nu$  debido a diferencias entre las energías rovibracionales puede ser ignorada. Por lo tanto, las siguientes aproximaciones son válidas:  $f_i \approx f_{iv_i^+ N_i^+}$  y  $g_i \approx g_{iv_i^+ N_i^+}$ . Entonces, para la región de Born-Oppenheimer, la función  $\psi^{Ry}$  puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \psi^{Ry(BO)} = & \sum_i \left[ \sum_{v_i^+ N_i^+} B_{iv_i^+ N_i^+} \langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+} \right] f_i|i\rangle \\ & - \sum_i \left[ \sum_{jv_j^+ N_j^+} B_{jv_j^+ N_j^+} \sum_{v_i^+ N_i^+} K_{jv_j^+ N_j^+, iv_i^+ N_i^+} \langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+} \right] \\ & \times g_i|i\rangle. \end{aligned} \quad (32)$$

La segunda consideración es que los coeficientes  $A_{\alpha\phi}$  provienen de una superposición finita de canales rovibracionales con pesos desconocidos  $D_{jv_j^+ N_j^+}$ :

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha\phi} &= A_{\alpha\phi} |\phi_{RN}^\Lambda\rangle^\alpha \\ &= \sum_{jv_j^+ N_j^+} [U^T]_{\alpha j} D_{jv_j^+ N_j^+} \langle R|v_j^+\rangle^{jN_j^+}. \end{aligned} \quad (33)$$

Hay tantas ecuaciones como canales electrónicos  $|\alpha\rangle$ . Introduciendo a la ecuación 33 en la expresión de  $\psi^{BO}$  (ecuación 31), utilizando el hecho de que la matriz  $\mathbf{U}$  es

ortogonal, y con un poco de álgebra, la función de onda  $\psi^{BO}$  resulta:

$$\begin{aligned} \psi^{BO} = & \sum_i \left[ \sum_{v_i^+ N_i^+} D_{iv_i^+ N_i^+} \langle R|v_i^+\rangle^{iN_i^+} \right] f_i|i\rangle \\ & - \sum_i \left[ \sum_{jv_j^+ N_j^+} D_{jv_j^+ N_j^+} \sum_{\alpha} U_{i\alpha} \tan \pi\mu [U^T]_{\alpha j} \langle R|v_j^+\rangle^{jN_j^+} \right] \\ & \times g_i|i\rangle. \end{aligned} \quad (34)$$

Cada término de esta ecuación puede ser comparado directamente con los de la función  $\psi^{Ry(BO)}$  de la ecuación 32. Los factores  $f_i|i\rangle$  y  $g_i|i\rangle$  son independientes y por lo tanto deben tener los mismos coeficientes en ambas ecuaciones (32 y 34). De esta manera, los coeficientes  $B$  y  $D$  son idénticos debido a que las funciones  $\langle R|v_j^+\rangle^{jN_j^+}$  son ortonormales para cada canal  $i$ . Usando el mismo razonamiento, la matriz  $\mathbf{K}$  toma la siguiente forma:

$$\begin{aligned} K_{iv_i^+ N_i^+, jv_j^+ N_j^+} = & \langle v_i^+|R\rangle^{iN_i^+} \\ & \times \left| \sum_{\alpha} U_{i\alpha} \tan \pi\mu_{\alpha} [U^T]_{\alpha j} \right| \langle R|v_j^+\rangle^{jN_j^+}. \end{aligned} \quad (35)$$

Esta es la expresión de la matriz rovibrónica  $\mathbf{K}$  de la función de onda  $\psi^{Ry}$  pero ahora incluye únicamente a las vibraciones y rotaciones del centro iónico y a la matriz de reacción puramente electrónica.

La transformación del marco rovibrónico describe la transición del caso de Hund d) -en el región de largo alcance- al caso de Hund b) -en la región de corto alcance- a medida que el electrón se acerca al centro iónico (transformaciones a los casos de Hund a) o c) también son posibles).<sup>2</sup> El operador de esta transformación puede ser escrito explícitamente [1, 9]:

$$U_{iv_i^+ N_i^+, \alpha R\phi} = \langle i|\alpha\rangle^{R\Lambda} \langle v_i^+|R\rangle^{iN_i^+} \langle N_i^+|\Lambda\rangle^{iN}, \quad (36)$$

en donde  $iv_i^+ N_i^+$  y  $\alpha R\phi$  son los canales de largo y corto alcance, respectivamente. El factor  $\langle N^+|\Lambda\rangle^{iN}$  también puede ser definido analíticamente para cada momento angular total  $N$ .

La matriz rovibrónica  $\mathbf{K}$  de la ecuación 35 describe el acoplamiento entre dos canales de largo alcance  $iv_i^+ N_i^+$  y  $jv_j^+ N_j^+$ . Cuando el electrón choca contra el centro iónico, el operador de la ecuación 36 proyecta al canal de fragmentación  $iv_i^+ N_i^+$  sobre una combinación de canales de corto alcance  $\alpha\Lambda RN$ . Después de la colisión y a medida que el electrón vuelve a la región de largo alcance, el operador proyecta a esta combinación nuevamente sobre canales de largo alcance  $jv_j^+ N_j^+$ . Al comparar las ecuaciones 35 y 36 se puede observar que la matriz de

<sup>2</sup>Una explicación detallada de los conjuntos de funciones de base que definen a los diferentes casos de Hund se la puede encontrar en las referencias [20] y [8].

reacción **K** es simplemente [1]:

$$K_{i v_i^+ N_i^+, j v_j^+ N_j^+} = \sum_{\Lambda} \langle N_i^+ | \Lambda \rangle^{iN} \times \left[ \int \langle v_i^+ | R \rangle^{iN_i^+} \sum_{\alpha} (\langle i | \alpha \rangle^{RA} \tan(\pi \mu_{\alpha}^{\Lambda}) \langle \alpha | j \rangle^{RA}) \langle R | v_j^+ \rangle^{jN_j^+} dR \right] \times \langle \Lambda | N_j^+ \rangle^{jN}. \quad (37)$$

La función  $\psi^{Ry}$  (ecuación 28) es válida para cualquier distancia  $r$  fuera del centro iónico. Aplicando las condiciones de frontera para el caso particular de estados ligados,  $\psi^{Ry(BO)}(r \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ , los valores propios de la ecuación de Schrödinger son los mismos que satisfacen a:

$$0 = \left| \langle v_i^+ | R \rangle^{iN_i^+} \left[ \tan \pi \nu_{i v_i^+ N_i^+} + K_{ij} \right] \langle R | v_i^+ \rangle^{iN_i^+} \right| \\ 0 = \left| \langle v_i^+ | R \rangle^{iN_i^+} \left[ \tan \pi \nu_{i v_i^+ N_i^+} + \tan \pi \mu_{ij}^{\Lambda}(R) \right] \langle R | v_i^+ \rangle^{iN_i^+} \right|. \quad (38)$$

Los coeficientes  $B$  de la ecuación 32 pueden calcularse para cada una de las energías rovibrónicas que satisfacen a este determinante. A partir de esta información, hay como definir a la función de onda del sistema molecular  $\psi^{Ry(BO)}$ , la cual es responsable de los efectos adiabáticos, e incluso, de la mayor parte de las interacciones no adiabáticas. Finalmente, vale la pena recordar que la función de onda total de la molécula incluye a las interacciones entre todos los conjuntos infinitos de niveles electrónicos y entre todos los canales de continuo que fueran incluidos en el problema a ser tratado [9, 16, 19, 1].

#### 4 Aplicaciones de MQDT a problemas de física molecular

La teoría de defecto cuántico de varios canales ha sido desarrollada y utilizada mucho más allá de las intenciones originales de Seaton [2] o Fano [5]. La concepción de MQDT es tan simple que fácilmente puede ser ampliada para el estudio de otro tipo de problemas de mayor complejidad. Podemos mencionar, entre otros: fotoionización [21, 19, 22], fotodisociación [23, 24], la competencia entre predisiociación y autoionización [7, 25, 26, 27, 28], e incluso una serie de procesos de colisiones disociativas que se originan a partir de una recombinación electrónica o de ionizaciones [7, 29, 30, 31, 32, 33].

Ejemplos en los que el análisis MQDT ayuda a describir con éxito las características espectrales abundan en la literatura. Pocos de ellos son mencionados a continuación. Por ejemplo, el espectro de fotoionización de  $H_2$  [34] ha sido impresionantemente reproducido al convolucionar el espectro teórico obtenido usando MQDT con el ancho de banda del láser empleado en el experimento [19]. El resultado obtenido a partir de MQDT permite describir cuantitativamente los efectos de rotación y vibración molecular y sus contribuciones a la función de onda que describe al sistema. En otro ejemplo,

el espectro de NO, obtenido a través de absorción óptica en doble resonancia (optical-optical-double-resonance, OODR por sus siglas en inglés), ha sido interpretado con la ayuda de MQDT para describir cuantitativamente la interferencia entre las series de Rydberg con momento angular orbital  $s$  y  $d$ , la magnitud del acoplamiento entre el electrón y la rotación del núcleo, el rol de la componente radial del momento de transición entre las series de Rydberg y su conexión con el defecto cuántico [22].

La alta densidad de estados de Rydberg a menudo conduce a interacciones adicionales que complican el análisis de los espectros. Es posible que muchos estados discretos y continuos estén presentes en la misma región energética influyendo en los procesos de ionización y disociación. Por lo tanto, los espectros atómicos y moleculares observados experimentalmente pueden mostrar resonancias complejas en las que participan varios mecanismos de excitación y relajación que conducen a la ionización molecular. A muchas de estas resonancias se las tilda de interlópes o intrusas y aparecen en el medio de una serie de Rydberg interfiriendo, destructiva o constructivamente, con el proceso de autoionización al abrir otros canales de relajación como fluorescencia, predisiociación y recombinación electrónica disociativa [7, 35, 36, 37]. Estas características espectrales resultan del acoplamiento entre altos estados de Rydberg y bajos niveles electrónicos convergentes a umbrales de ionización más altos [38].

La magnitud relativa del acoplamiento entre las funciones de onda discretas y continuas determina el alcance de las perturbaciones y las variaciones en la simetría de los picos espectrales a lo largo de las series de Rydberg. Ventajosamente, MQDT puede ser extendido, sin complicaciones, a sistemas en donde estos estados degenerados acoplados están presentes, con capacidad para acomodar interacciones adiabáticas y no adiabáticas, incluyendo interacciones entre los conjuntos infinitos de niveles y los canales de estados continuos relevantes [1]. Estas resonancias complejas o interlópes han sido reproducidas teóricamente para varios sistemas moleculares:  $H_2$  [38, 19, 34],  $N_2$  [39, 40, 41],  $O_2$  [42, 43, 44],  $Na_2$  [45],  $Cs_2$  [46, 47, 48],  $CaF$  [49, 50] y  $LiF$  [23] como por ejemplo. Espectros de Rydberg de moléculas de más de dos átomos han sido también exitosamente caracterizados con la ayuda de MQDT, como por ejemplo:  $H_2O$  [51, 52],  $HCO$  [53],  $H_3$  [54, 55, 56, 57],  $NH_3$  [58] y varios de sus isótopos, entre otros.

Uno de los primeros trabajos en incluir de forma simultánea autoionización y predisiociación en un tratamiento MQDT es el de Giusti-Suzor y Jungen en la molécula de NO [25]. La matriz de interacciones es construida de forma global, es decir incluyendo todos los acoplamientos entre los diferentes canales de autoionización y continuos de predisiociación. Los resultados obtenidos difieren de los cálculos en los que cada proceso de decaimiento es tratado por separado. La generalización del

método para el caso de moléculas diatómicas fue publicado por Jungen y Ross en 1997 [7]. Las condiciones de frontera son definidas de tal manera que se pueda tratar el movimiento de los átomos y el de los electrones de forma conjunta y correlacionada. Esto es posible mediante el uso de funciones de canales propios que tienen un desfase en común en todas las configuraciones múltiples del continuo: tanto en la dirección de la dispersión del electrón  $r \rightarrow \infty$  hacia la ionización, como en la dirección  $R \rightarrow \infty$  en la que ocurre la disociación. De esta manera, la matriz de reacción efectiva  $\mathbf{K}$  agrupa explícitamente la información de todos los canales de ionización y disociación. Esta propuesta fue aplicada para entender las observaciones experimentales en donde ionización y disociación de los niveles excitados del  $H_2$  (*ungerade* singletes) compiten con el espectro de predisiociación de estados *gerade* preparados desde el nivel  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $v = 0$ ,  $N = 0$ .

En definitiva, para poder hacer cálculos MQDT se necesita: 1) superficies de energía potencial del ión junto con las correcciones adiabáticas de la parte electrónica, y 2) el defecto cuántico  $\mu(R)$ , que también depende de la energía, para cada uno de los canales incluidos en el problema [9, 1, 19, 16, 21, 7]. Esta información es suficiente para escribir la función de onda del sistema ion-electrón. Para poder reconstruir un espectro se necesita de los momentos dipolares electrónicos de las transiciones utilizadas en el experimento [7]. En algunos casos, la matriz con los momentos dipolares de transición puede calcularse directamente, ser estimada a partir de observaciones experimentales, o ser extraída a partir de una regresión en la que se compare a los cálculos MQDT con las intensidades de las características espectrales [9].

A pesar de que a MQDT se la podría considerar como un método empírico en vez de una teoría, es evidente que la explotación de la sutil interacción entre las condiciones de frontera de las colisiones ion-electrón en el centro iónico y la trayectoria del electrón en el infinito permiten una descripción detallada de los orígenes de las características observadas en los espectros de altos estados excitados. Algunos de estos espectros, que inclusive monitorean el transcurso de reacciones químicas simples, serían imposibles de entender sin la ayuda de un análisis de MQDT. Esta teoría es una interfaz entre espectros y cálculos *ab initio*.

### Referencias

- [1] Greene, C. H. and Jungen, C. 1985. "Molecular applications of quantum defect theory." *Advances in Atomic and Molecular Physics*. 21, 51–121.
- [2] Seaton, M. J. 1966. "Quantum defect theory I. General formulation." *Proc. Phys. Soc. London*. 88(562P), 801–814.
- [3] Seaton, M. J. 1983. "Quantum defect theory." *Rep. Prog. Phys.* 46(2), 167–257.
- [4] Herzberg, G. and Jungen, C. 1972. "Rydberg series and ionization potential of the  $H_2$  molecule." *J. Mol. Spectrosc.* 41(3), 425–486.
- [5] Fano, U. 1970. "Quantum defect theory of  $l$  uncoupling in  $H_2$  as an example of channel-interaction treatment." *Phys. Rev. A*. 2(2), 353–365.
- [6] Mulliken, R. S. 1976. "Rydberg states and Rydbergization." *Accounts Chem. Res.* 9(1), 7–12.
- [7] Jungen, C. and Ross, S. C. 1997. "Unified quantum-defect-theory treatment of molecular ionization and dissociation." *Phys. Rev. A*. 55(4), R2503–R2506.
- [8] Field, R. W. and Lefebvre-Brion, H. 2004. *The spectra and dynamics of diatomic molecules*, Elsevier, San Diego.
- [9] Ross, S. 30 April 1991. "An MQDT primer." *AIP Conference Proceedings*. 225(1), 73–110.
- [10] Levine, I. N. 2000. *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 5th edition.
- [11] Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloë, F. 1977. *Quantum Mechanics*, Wiley-Interscience, Hermann, Paris.
- [12] Ross, S. and Jungen, C. 1987. "Quantum-defect theory of double-minimum states in  $H_2$ ." *Phys. Rev. Lett.* 59(12), 1297–1300.
- [13] Gallagher, T. 1994. *Rydberg Atoms*, Cambridge monographs on atomic, molecular, and chemical physics Cambridge University Press, Cambridge.
- [14] Greene, C. H. 1983. "Atomic photoionization in a strong magnetic field." *Phys. Rev. A*. 28(4), 2209–2216.
- [15] Hartree, D. R. 1928. "The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part III. Term values and intensities in series an optical spectra." *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 426–437.
- [16] Jungen, C. and Atabek, O. 1977. "Rovibronic interactions in the photoabsorption spectrum of molecular hydrogen and deuterium: An application of multichannel quantum defect methods." *J. Chem. Phys.* 66(12), 5584–5609.
- [17] Quadrelli, P., Dressler, K., and Wolniewicz, L. 1990. "Nonadiabatic coupling between the  $EF+GK+H^1\Sigma_g^+$ ,  $I^1\Pi_g$ , and  $J^1\Delta_g$  states of the hydrogen molecule. calculation of rovibronic structures in  $H_2$ ,  $HD$ , and  $D_2$ ." *J. Chem. Phys.* 92(12), 7461–7478.
- [18] Ross, S. C. and Jungen, C. 1994. "Multichannel quantum-defect theory of  $n = 2$  and 3 *gerade* states in  $H_2$ : Rovibronic energy-levels." *Phys. Rev. A*. 50(6), 4618–4628 Part A.
- [19] Jungen, C. and Dill, D. 1980. "Calculation of rotational-vibrational preionization in  $H_2$  by multichannel quantum defect theory." *J. Chem. Phys.* 73(7), 3338–3345.
- [20] Herzberg, G. 1950. *Molecular Spectra and Molecular Structure: I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 2nd edition.
- [21] Jungen, C., Pratt, S. T., and Ross, S. C. 1995. "Multichannel quantum defect theory and double-resonance spectroscopy of autoionizing levels of molecular hydrogen." *J. Phys. Chem.* 99(6), 1700–1710.
- [22] Fredin, S., Gauyacq, D., Horani, M., Jungen, C., Lefebvre, G., and Masnouseeuws, F. 1987. "*s* and *d* rydberg series of NO probed by double-resonance multiphoton ionization. multichannel quantum defect analysis." *Mol. Phys.* 60(4), 825–866.

- [23] Cornett, S. T., Sadeghpour, K. R., and Cavagnero, M. J. 1999. "Interferometric line shape modulation in alkali-halide photoabsorption." *Phys. Rev. Lett.* 82(12), 2488–2491.
- [24] Yench, A. J., Kaur, D., Donovan, R. J., Kvaran, A., Hopkirk, A., Lefebvrebrion, H., and Keller, F. 1993. "Ion-pair formation in the photodissociation of HCl and DCl." *J. Chem. Phys.* 99(7), 4986–4992.
- [25] Giustisuzor, A. and Jungen, C. 1984. "Theoretical study of competing photoionization and photodissociation processes in the NO molecule." *J. Chem. Phys.* 80(3), 986–1000.
- [26] Matzkin, A., Jungen, C., and Ross, S. C. 2000. "Multichannel-quantum-defect-theory treatment of preionized and predissociated triplet gerade levels of H<sub>2</sub>." *Phys. Rev. A.* 62(6), 062511.
- [27] Stephens, J. A. and Greene, C. H. 1995. "Competing predissociation and preionization in the photoabsorption of H<sub>2</sub> above the ionization threshold." *J. Chem. Phys.* 103(13), 5470–5475.
- [28] Lefebvrebrion, H. and Keller, F. 1989. "Competition between autoionization and predissociation in the HCl and DCl molecules." *J. Chem. Phys.* 90(12), 7176–7183.
- [29] Ngassam, V., Motapon, O., Florescu, A., Pichl, L., Schneider, I. F., and Suzor-Weiner, A. 2003. "Vibrational relaxation and dissociative recombination of H<sub>2</sub><sup>+</sup> induced by slow electrons." *Phys. Rev. A.* 68(3), 032704.
- [30] Urbain, X., Giustisuzor, A., Fussen, D., and Kubach, C. 1986. "Theoretical study of associative ionization in H<sup>+</sup>-H<sup>-</sup> collisions at low-energy (0.001-5eV)." *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 19(8), L273–L277.
- [31] Urbain, X., Cornet, A., Brouillard, F., and Giustisuzor, A. 1991. "Dynamics of an elementary bond-forming process: Associative ionization in H(1s)+H(2s) collisions." *Phys. Rev. Lett.* 66(13), 1685–1688.
- [32] Schneider, I. F., Dulieu, O., and Giustisuzor, A. 1991. "The role of Rydberg states in H<sub>2</sub><sup>+</sup> dissociative recombination with slow electrons." *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 24(12), L289–L297.
- [33] Giusti, A. 1980. "A multichannel quantum defect approach to dissociative recombination." *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 13(19), 3867–3894.
- [34] Dehmer, P. M. and Chupka, W. A. 1976. "Very high resolution study of photoabsorption, photoionization, and predissociation in H<sub>2</sub>." *J. Chem. Phys.* 65(6), 2243–2273.
- [35] Viteri, C. R., Gilkison, A. T., and Grant, E. R. 2007. "Dynamics of dissociative recombination versus electron ejection in single rovibronic resonances of BH." *J. Chem. Phys.* 126(8), 084301.
- [36] Viteri, C. R., Gilkison, A. T., Schroder, F. S., and Grant, E. R. 2007. "Discrete-continuum and discrete-discrete interactions in the autoionization spectrum of <sup>11</sup>BH." *Mol. Phys.* 105(11-12), 1589–1602.
- [37] Viteri, C. R., Gilkison, A. T., Rixon, S. J., and Grant, E. R. 2007. "Isolated core excitation of <sup>11</sup>BH: Photoabsorption in competition with Rydberg predissociation." *Phys. Rev. A.* 75(1), 013410.
- [38] Jungen, C. and Raoult, M. 1981. "Spectroscopy in the ionisation continuum: Vibrational preionisation in H<sub>2</sub> calculated by multichannel quantum-defect theory." *Faraday Discuss.* 71, 253–271.
- [39] Giustisuzor, A. and Lefebvrebrion, H. 1984. "Theoretical study of complex resonances near ionization thresholds: Application to the N<sub>2</sub> photoionization spectrum." *Phys. Rev. A.* 30(6), 3057–3065.
- [40] Raoult, M., Lerouzo, H., Raseev, G., and Lefebvrebrion, H. 1983. "Ab Initio approach to the multichannel quantum defect calculation of the electronic autoionisation in the hopfield series of N<sub>2</sub>." *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* 16(24), 4601–4617.
- [41] Dehmer, P. M., Miller, P. J., and Chupka, W. A. 1984. "Photoionization of N<sub>2</sub> X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, v'' = 0 and 1 near threshold. preionization of the Worley-Jenkins Rydberg series." *J. Chem. Phys.* 80(3), 1030–1038.
- [42] Lewis, B. R., England, J. P., Winkel, R. J., Banerjee, S. S., Dooley, P. M., Gibson, S. T., and Baldwin, K. G. H. 1995. "Experimental observation of the lowest <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> valence state of O<sub>2</sub>." *Phys. Rev. A.* 52(4), 2717–2733.
- [43] Lewis, B. R., Gibson, S. T., Emami, M., and Carver, J. H. 1988. "Resonances in the photodissociation of isotopic molecular oxygen. I. The longest band." *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 40(1), 1–13.
- [44] Lewis, B. R., Gibson, S. T., Emami, M., and Carver, J. H. 1988. "Resonances in the photodissociation of isotopic molecular oxygen. II. The second and third bands." *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 40(4), 469–477.
- [45] Kimura, Y., Kato, H., Yi, P., Song, M., Liu, Y. M., and Li, L. 2003. "Asymmetrical line broadening observed in the photodissociation cross section of Na<sub>2</sub> molecules." *Phys. Rev. A.* 67(6), 062701.
- [46] Kim, B., Yoshihara, K., and Lee, S. 1994. "Complex resonances in the predissociation of Cs<sub>2</sub>." *Phys. Rev. Lett.* 73(3), 424–427.
- [47] Kim, B. S. and Yoshihara, K. 1993. "Multichannel quantum interference in the predissociation of Cs<sub>2</sub>: Observation of q-reversal in a complex resonance." *J. Chem. Phys.* 99(2), 1433–1435.
- [48] Kimura, Y., Lefebvre-Brion, H., Kasahara, S., Kato, H., Baba, M., and Lefebvre, R. 2000. "Interference effects in the predissociation of the Cs<sub>2</sub> C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub> and (2)<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> states through the dissociative (2)<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state." *J. Chem. Phys.* 113(19), 8637–8642.
- [49] Field, R. W., Gittins, C. M., Harris, N. A., and Jungen, C. 2005. "Quantum defect theory of dipole and vibronic mixing in Rydberg states of CaF." *J. Chem. Phys.* 122(18), 184314.
- [50] Kay, J. J., Altunata, S. N., Coy, S. L., and Field, R. W. 2007. "Resonance between electronic and rotational motions in Rydberg states of CaF." *Mol. Phys.* 105(11-12), 1661–1673.
- [51] Child, M. S. and Jungen, C. 1990. "Quantum defect theory for asymmetric tops: Application to the Rydberg spectrum of H<sub>2</sub>O." *J. Chem. Phys.* 93(11), 7756–7766.
- [52] Child, M. S. 2007. "Dissociation and predissociation in the ns<sup>1</sup>B<sub>1</sub> and np<sup>1</sup>A<sub>2</sub> series of H<sub>2</sub>O." *Mol. Phys.* 105(11-12), 1505–1515 Child, M. S.

- [53] Brownbill, S. J. and Softley, T. P. 2005. "Multichannel quantum defect theory simulations of the Rydberg spectra of HCO." *Mol. Phys.* 103(17), 2347–2357.
- [54] Pan, S. H. and Lu, K. T. 1988. "Triatomic molecular H<sub>3</sub> frame transformation theory of the *l*-uncoupling effect." *Phys. Rev. A.* 37(1), 299–302.
- [55] Bordas, M. C., Lembo, L. J., and Helm, H. 1991. "Spectroscopy and multichannel quantum-defect theory analysis of the *np* Rydberg series of H<sub>3</sub>." *Phys. Rev. A.* 44(3), 1817–1827.
- [56] Stephens, J. A. and Greene, C. H. 1994. "Quantum defect description of H<sub>3</sub> Rydberg state dynamics." *Phys. Rev. Lett.* 72(11), 1624–1627.
- [57] Mistrik, I., Reichle, R., Muller, U., Helm, H., Jungen, M., and Stephens, J. A. 2000. "Ab Initio analysis of autoionization of H<sub>3</sub> molecules using multichannel quantum-defect theory and new quantum-defect surfaces." *Phys. Rev. A.* 61(3), 033410.
- [58] Duggan, L., Raunhardt, M., Schafer, M., Hollenstein, U., Softley, T. P., and Merkt, F. 2010. "PFI-ZEKE photoelectron and high resolution photoionization spectra of ND<sub>3</sub> with MQDT simulations." *Mol. Phys.* 108(7-9), 1069–1082.