

UNIVERSIDAD DE SEVILLA  
NEGOCIADO DE TESIS

Queda registrado este Título de Doctor al  
folio.....7..... número.....100.....del libro  
correspondiente. 21 JUN. 2001  
Sevilla,.....

El Jefe del Negociado

*Ángeles Kapell*

# Procesos multifotónicos y su control en $H_2^+$ y $H_2$ .

Tesis Doctoral  
por la Universidad de Sevilla  
Amalia Apalategui Rebollo

Sevilla, 20.06.2001



T.S-192

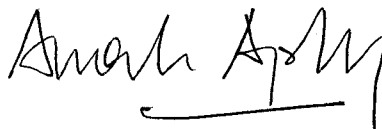
D. 11.788

1858021X

*Universidad de Sevilla*  
*Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear*

**Procesos multifotónicos y su control en  $H_2^+$  y  $H_2$ .**

Memoria presentada para optar  
al grado de Doctor en Física por  
**Amalia Apalategui Rebollo**



Sevilla, 20 de junio de 2001



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

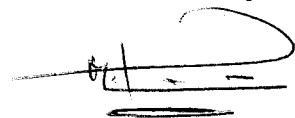


600085558

DIRECTORES:

**Peter Lambropoulos**

**Manuel Lozano Leyva**

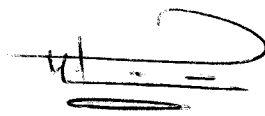


*El abajo firmante, Manuel Lozano Leyva, Catedrático y Director del Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla,*

*CERTIFICA que la presente Memoria de Tesis, titulada “**Procesos multifotónicos y su control en  $H_2^+$  y en  $H_2$** ”, ha sido realizada bajo la dirección del Prof. P. Lambropoulos y la mía propia por Amalia Apalategui Rebollo para optar al grado de Doctor en Física.*

Para que así conste, y en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado.

Sevilla, 20 de junio de 2001

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'M. Lozano Leyva', written over a horizontal line.

**Manuel Lozano Leyva**

# Agradecimientos

Quisiera dedicar unas líneas a todas aquellas personas que de una forma u otra han hecho posible la realización de esta tesis.

En primer lugar quisiera dar las gracias a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional, y en los que, aunque han estado lejos, he pensado constantemente.

De forma especial quisiera dar las gracias a Christoph por ayudarme, cuidarme y mimarme como nadie durante todo este tiempo.

Estoy muy agradecida al Max-Planck-Institut für Quantenoptik por haberme dado la oportunidad de realizar la tesis ofreciéndome una atmósfera de trabajo magnífica. De igual forma estoy muy agradecida al profesor Peter Lambropoulos por haberme acogido en el grupo de teoría del MPQ y por compartir conmigo parte de su conocimiento y experiencia.

También mi más sincero agradecimiento a Alejandro Saenz. El haber colaborado con él ha sido una de las cosas más enriquecedoras de la tesis. No sólo he aprendido muchas cosas, sino que me ha contagiado su entusiasmo por la física. Su constancia e interés han servido para superar los momentos más áridos.

Quisiera también agradecer a todos los miembros del grupo de teoría del MPQ por su amistad y compañerismo. A Renate, nuestra secretaria, por su vitalidad y buen humor, y mis compañeros por las “alegrías y penas” compartidas, entre ellos a David Petrosyan, Andreas Krug, Giovanna Morigi, Giorgos Nikolopoulos, Mariano Kornberg, Lambros Nikolopoulos, Lars Madsen, Nick Proukakis y Birgit Mecking. También quisiera aprovechar para expresar mi agradecimiento al resto de mis compañeros del MPQ.

Asimismo, mi agradecimiento al FORTH (Creta) donde he estado los últimos meses de la tesis y a todas aquellas personas que han hecho que mi estancia sea más agradable.

Estoy muy agradecida al Departamento de Física Atómica, Molecular y Nuclear de la Universidad de Sevilla y en particular a Manuel Lozano por apoyarme desde el principio en esta aventura. También quisiera dar las gracias a Joaquín Gómez por mostrar interés en mi trabajo y cuyas apreciaciones me han sido de ayuda. Y como no, a Antonio Moro, al que he tenido la gran suerte de conocer y con el que estoy en deuda, no sólo por ayudarme en asuntos de tipo práctico, sino también por su amistad.

# Índice General

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Tratamiento teórico</b>	<b>7</b>
2.1	Sistemas moleculares . . . . .	7
2.1.1	Órdenes de magnitud . . . . .	7
2.1.2	Aproximación Born-Oppenheimer . . . . .	9
2.1.3	Notación espectroscópica. Simetrías . . . . .	11
2.1.4	Intersección de curvas de potencial . . . . .	13
2.1.5	Principio de Franck-Condon . . . . .	15
2.2	Sistemas moleculares en campos externos . . . . .	16
2.2.1	Gauge de Coulomb . . . . .	16
2.2.2	Descripción espacial de sistemas moleculares diatómicos inmersos en campos externos . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Método computacional</b>	<b>25</b>
3.1	Introducción . . . . .	25
3.2	Bases finitas . . . . .	28
3.3	Potencial molecular . . . . .	29
3.3.1	Aproximación de un centro: bases unicentrales. . . . .	29
3.4	Método de las funciones <i>B</i> splines . . . . .	32
3.5	Ecuación de Schrödinger para $H_2^+$ . . . . .	35
3.5.1	Estados del continuo . . . . .	38
3.6	Ecuación de Schrödinger para $H_2$ . . . . .	41
3.6.1	Normalización de las funciones del continuo . . . . .	42
3.7	Proceso de fotoionización . . . . .	44
3.8	Teoría de Perturbaciones . . . . .	44
3.8.1	Efecto de la correlación entre fotones . . . . .	49
<b>4</b>	<b>Estudio de transiciones multifotónicas en el sistema <math>H_2^+</math></b>	<b>51</b>
4.1	Introducción . . . . .	51
4.2	Conceptos . . . . .	56
4.3	Resultados . . . . .	58
4.3.1	Dentro de la aproximación de núcleos fijos . . . . .	58

4.3.2	Inclusión del movimiento vibracional . . . . .	63
<b>5</b>	<b>Estudio de transiciones multifotónicas en el sistema H<sub>2</sub></b>	<b>71</b>
5.1	Introducción . . . . .	71
5.2	Métodos computacionales . . . . .	74
5.2.1	Método A . . . . .	77
5.2.2	Método B . . . . .	78
5.3	Resultados . . . . .	80
5.3.1	Resultados para el caso paralelo . . . . .	81
5.3.2	Resultados para el caso perpendicular . . . . .	83
5.3.3	Sección eficaz correspondiente a una distribución aleatoria de moléculas H <sub>2</sub> . . . . .	90
5.4	Discusión . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Control de fase</b>	<b>95</b>
6.1	Introducción . . . . .	95
6.1.1	Motivación . . . . .	104
6.2	Control coherente de fase en H <sub>2</sub> . . . . .	106
6.2.1	Proceso de excitación . . . . .	106
6.2.2	Acoplamientos no adiabáticos . . . . .	107
6.2.3	Método <i>ab initio</i> . . . . .	115
6.2.4	Procesos de ionización con uno y tres fotones . . . . .	117
6.2.5	Formalismo . . . . .	120
6.2.6	Resultados . . . . .	124
6.3	Conclusiones . . . . .	128
<b>7</b>	<b>Resumen y conclusiones</b>	<b>131</b>
	<b>Apéndice</b>	<b>139</b>
	<b>Publicaciones</b>	<b>140</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>140</b>

# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de la interacción de radiación electromagnética con materia es de interés fundamental. La radiación electromagnética láser, que se caracteriza por ser radiación coherente, monocromática y polarizada, da lugar a una serie de fenómenos al interactuar con la materia dependiendo de parámetros como intensidad, frecuencia, polarización y duración del pulso.

Si el sistema atómico o molecular está expuesto a radiación láser de baja intensidad, del orden de  $10^6$  W/cm<sup>2</sup> hasta  $10^8$  W/cm<sup>2</sup>, se observan fenómenos de fotoabsorción y fotoemisión e incluso fenómenos de fotoionización. Si se utilizan pulsos de duración del orden del femtosegundo, que es del orden del tiempo característico vibracional, e intensidades bajas, es posible estudiar reacciones químicas a tiempo real, es decir, es posible *observar* los procesos de las reacciones. Por sus estudios en este área le ha sido concedido el premio Nobel de Química a Ahmed Zewail en 1999 [1]. El estudio de los mecanismos de las reacciones es muy importante para el control y manipulación de éstas. De hecho se han desarrollado distintos esquemas de control en este régimen basados en la excitación vibracional mediante pulsos de duración del orden del femtosegundo [2].

Si la radiación láser a la que se expone el sistema aumenta hasta intensidades alrededor de  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, procesos de ionización multifotónica y procesos REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) son observables. Éste es el régimen de intensidades intermedias, en el que se han obtenido la mayoría de los datos experimentales disponibles. Se ha estudiado la dinámica de la ionización y la disociación de los sistemas moleculares, y fenómenos relacionados con ellos, tales como la explosión de Coulomb [3], incremento de la ionización a distancias internucleares críticas [4] y disminución de la energía de cohesión [5]. En este régimen, donde las intensidades no son tan altas como para destruir el sistema, se han estudiado procesos de control coherente de los productos finales mediante la manipulación externa de los parámetros del láser [6].

Si aumentamos la intensidad del láser por encima de  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> aproxima-

alineamiento de moléculas ligeras en campos láser. La comparación de la dependencia orientacional en el régimen multifotónico y régimen por efecto túnel (intensidad alta y frecuencia baja) es muy interesante. El otro efecto estudiado ha sido cómo afecta la inclusión del movimiento vibracional a dicha dependencia orientacional de los procesos de ionización multifotónicos. Existen indicios experimentales que ponen de manifiesto la importancia de incluir el movimiento vibracional para entender la dinámica de sistemas moleculares ligeros en campos intensos a pesar de la diferencia en los tiempos característicos (el tiempo característico electrónico es del orden de  $10^{-18}$  s y el vibracional alrededor de  $10^{-15}$  s). Los resultados se han comentado en el capítulo 4.

El segundo proyecto es una continuación del primero. Se han estudiado transiciones multifotónicas en la molécula de hidrógeno,  $H_2$ , [12]. La complejidad de la descripción *ab initio* de sistemas moleculares con dos electrones aumenta considerablemente debido al término de interacción entre los dos electrones, siendo precisamente esta interacción la responsable de fenómenos tan interesantes como la autoionización o la doble ionización con un único fotón. El sistema  $H_2$  es además mucho más asequible experimentalmente que  $H_2^+$ , ya que este último se forma a partir de la ionización previa de  $H_2$ , siendo la distribución en los estados vibracionales iniciales desconocida. En este proyecto se estudió la dependencia orientacional de las transiciones multifotónicas. También se han estudiado procesos de ionización con dos fotones de una distribución aleatoria de moléculas simulando la realidad experimental en caso de que no se produzca alineamiento del sistema molecular con el campo aplicado. Este trabajo estuvo motivado por la necesidad de separar una posible dependencia orientacional fuerte en el proceso de ionización del alineamiento del sistema molecular respecto del campo externo. Las conclusiones y resultados de dicho trabajo se exponen en el capítulo 5.

El tercer proyecto llevado a cabo se sitúa en el contexto de control coherente de fase [13]. Motivados por los interesantes resultados experimentales en la molécula HI [6] y por la no existencia de cálculos *ab initio* realizados en este sistema, hemos aplicado este problema a la molécula  $H_2$ , ya que es un sistema que presenta todos los ingredientes necesarios para imitar o reproducir la situación de HI y permite realizar una descripción vibrónica del proceso. El sistema, inicialmente en el estado vibrónico fundamental, se excita simultáneamente por dos láser de frecuencias  $\omega$  y  $\omega_3 = 3\omega$  (fotón fundamental y el tercer armónico, respectivamente) a un estado común, estado autoionizante predisociativo, que *abre* los continuos de ionización y disociación mediante los procesos no radiativos de autoionización y disociación. La probabilidad de transición al estado final es igual a la suma de las probabilidades individuales de la transición con un fotón de frecuencia  $\omega_3$ , de la transición con tres fotones de frecuencia  $\omega$  y un término de interferencia que depende de la fase electromagnética relativa entre los dos campos. Por tanto, la población final



---

de los productos depende de la fase electromagnética relativa, siendo éste un parámetro controlable externamente. Este proyecto ha sido muy enriquecedor en cuanto a la variedad de problemas que se han tenido que resolver. Los resultados y conclusiones se exponen en el capítulo 6.

# Capítulo 2

## Tratamiento teórico

### 2.1 Sistemas moleculares

#### 2.1.1 Órdenes de magnitud

Una molécula se puede definir como un sistema ligado estable formado por electrones y más de un núcleo. El sistema molecular más simple que podemos imaginarnos posee tres partículas, cuya ecuación de Schrödinger no se puede resolver analíticamente. Por tanto, hay que recurrir a aproximaciones y métodos numéricos para poder describir los sistemas moleculares. Este complicado problema se ve afortunadamente simplificado por el hecho de que la masa de los electrones,  $m_e$ , es mucho más pequeña que la de los núcleos ( $m_p \sim 1.8 \times 10^3 m_e$ , siendo  $m_p$  la masa del protón), mientras que ambos están sometidos a fuerzas de intensidad similar. Por tanto, el movimiento de los núcleos es mucho más lento que el de los electrones. Ésta es la base de la aproximación de Born-Oppenheimer, muy utilizada en física molecular. Los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos de forma que pueden ajustarse casi instantáneamente a nuevas configuraciones de los núcleos. Antes de pasar a la formulación matemática de la aproximación Born-Oppenheimer, vamos a realizar unos cálculos simples para tener una idea de los órdenes de magnitud de los movimientos electrónicos, vibracionales y rotacionales.

El orden de magnitud de la separación de niveles de energía correspondientes al grado de libertad electrónico puede estimarse según el siguiente argumento. El momento de un electrón de valencia es del orden de  $\hbar/a$  (principio de incertidumbre de Heisenberg), donde  $a$  es la distancia media típica de separación entre los núcleos y el electrón. De forma aproximada, la energía cinética asociada se escribe:

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{2ma^2} \quad (2.1)$$

donde el parámetro  $a$  es del orden de  $1\text{\AA}$ . Esto nos da una separación entre los primeros niveles de energía electrónicos del orden de unos  $eV$ . Las líneas espectrales correspondientes a transiciones electrónicas están en la zona del ultravioleta o visible del continuo.

Para estimar el orden de magnitud de la separación entre los niveles de energía vibracionales utilizamos el siguiente argumento clásico. Consideramos que cada modo normal puede describirse según un potencial armónico, al que está asociado una masa  $M$ , que es la masa típica nuclear y una constante de fuerza  $k$ . Para determinar el orden de magnitud de dicha constante nos fijamos en que si realizamos un desplazamiento del orden de las dimensiones moleculares típicas,  $a$ , se ha de producir un cambio de energía del orden de la energía electrónica, debido a que tal desplazamiento produce una distorsión grande en la función de onda electrónica. Por tanto, podemos escribir de forma aproximada:

$$k \sim \frac{E_e}{a^2} \quad , \quad (2.2)$$

obteniendo la siguiente relación entre las energías características del movimiento electrónico y vibracional:

$$E_\nu \sim \left(\frac{m}{M}\right)^{1/2} E_e \quad (2.3)$$

lo que indica que las energías asociadas al movimiento vibracional,  $E_\nu$ , son dos órdenes de magnitud más pequeñas que las asociadas al movimiento electrónico. Típicamente, las transiciones vibracionales se encuentran en la zona del infrarrojo del espectro.

En el caso del grado de libertad rotacional, utilizamos de nuevo un argumento intuitivo basado en la mecánica clásica para estudiar el orden de magnitud de la diferencia de energía entre los primeros estados rotacionales. Consideramos una molécula diatómica homonuclear, donde  $M$  es la masa de los núcleos y  $a$  es la distancia internuclear. En este caso, el momento de inercia asociado a la rotación respecto de un eje perpendicular al eje intermolecular viene dado por:

$$I = \frac{Ma^2}{2} \quad (2.4)$$

y la energía de rotación asociada es

$$E_r = \frac{\hbar^2}{Ma^2} \sim \left(\frac{m}{M}\right) E_e \quad (2.5)$$

Las transiciones entre estados rotacionales dentro de un mismo estado electrónico y vibracional corresponden a líneas espectrales lejos en el infrarrojo o en la región de microondas.

### 2.1.2 Aproximación Born-Oppenheimer

Ahora vamos a justificar desde un punto de vista matemático la aproximación de Born-Oppenheimer que, como hemos mencionado anteriormente, se basa en la diferencia de masa entre los electrones y los núcleos. Suponemos que no hay acoplamiento entre los movimientos vibracionales y rotacionales por lo que la parte rotacional de la función de onda se factoriza y queda excluida en la notación. Suponemos ahora una molécula diatómica con  $N$  electrones cuyos núcleos tienen  $Z_A$  y  $Z_B$  como número atómico,  $R$  es la distancia internuclear y  $\vec{r}_i$  es el vector de posición del electrón  $i$ . La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en unidades atómicas tiene la siguiente expresión

$$(T_N + T_e + V)\Psi_{n\nu}(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E \Psi_{n\nu}(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.6)$$

donde  $\Psi_{n\nu}(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  es la función de onda que depende de la distancia internuclear  $R$ , lo que indica que el movimiento vibracional se considera en una dimensión. El operador  $T_N$  es la energía cinética debida al movimiento nuclear (en unidades atómicas):

$$T_N = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \quad (2.7)$$

y  $\mu$  representa la masa reducida de los núcleos. El operador  $T_e$  corresponde a la energía cinética electrónica,

$$T_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 \quad (2.8)$$

La energía potencial  $V$ , es la suma de las energías potenciales debido a la interacción Coulombiana entre las partículas:

$$V(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{Z_A Z_B}{R} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} - \sum_{i=1}^N \frac{Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{r}_i|} + \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.9)$$

donde  $\vec{R}_A$  y  $\vec{R}_B$  son los vectores de posición de los núcleos  $A$  y  $B$  respectivamente. La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los electrones moviéndose en el potencial creado por los núcleos cuya distancia internuclear  $R$  es fija viene dada por la expresión

$$(T_e + V)\psi_n(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_n(R)\psi_n(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.10)$$

Esta ecuación se conoce como la ecuación de onda electrónica. Los autovectores  $\psi_n(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  y los autovalores  $E_n(R)$  dependen paramétricamente de la distancia internuclear  $R$ . Este cálculo se repite para distintos valores de  $R$ , obteniéndose distintos puntos de la curva de potencial  $E_n(R)$ .

Las funciones de onda electrónicas forman un conjunto completo de funciones ortonormales, lo que matemáticamente se expresa como:

$$\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \psi_n^*(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \delta_{nm} \quad (2.11)$$

Debido a que las funciones de onda electrónicas  $\psi_n(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  forman una base completa, podemos expresar las funciones de onda totales sobre dicha base:

$$\Psi_{n\nu}(R, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_m \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi_{\nu m}(R) \quad (2.12)$$

donde  $\chi_{\nu m}(R)$  representa a las funciones de onda vibracionales cuando el sistema se encuentra en el estado electrónico  $m$ . Calculando la ecuación de Schrödinger (2.6) y proyectando sobre las funciones de onda electrónica  $\psi_s(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  obtenemos la siguiente expresión:

$$\sum_m \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \psi_s^*(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) (T_N + T_e + V - E) \times \\ \times \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \chi_{\nu m}(R) = 0 \quad (2.13)$$

y utilizando la ecuación de onda electrónica (2.10) y la ortonormalidad de las funciones de onda electrónica (2.11), obtenemos la siguiente ecuación:

$$\sum_m \left[ \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N \psi_s^*(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \times \right. \\ \left. \times T_N \chi_{\nu m}(R) \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] + (E_s(R) - E) \chi_s(R) = 0 \quad (2.14)$$

Examinamos las contribuciones del término  $T_N \chi_{\nu m}(R) \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$

$$T_N \chi_{\nu m}(R) \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{1}{2\mu} (\chi_{\nu m}(R) \nabla_R^2 \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + \\ 2\nabla_R \chi_{\nu m}(R) \nabla_R \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + \psi_m(R; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \nabla_R^2 \chi_{\nu m}(R)) \quad (2.15)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer consiste precisamente en despreciar el término  $|\nabla_R \psi_m|$  con respecto al término  $|\nabla_R \chi_{\nu m}|$ , es decir, se desprecia

la variación de la función de onda electrónica con respecto de la variación de la distancia internuclear. Así, las ecuaciones correspondientes al grado de libertad electrónico y vibracional quedan desacopladas. La función de onda electrónica se calcula para el potencial creado por una configuración fija de los núcleos. De ahí la dependencia paramétrica con respecto de la distancia internuclear en la función de onda y en las energías electrónicas. Los términos que hemos eliminado ahora se estudiarán en detalle en el capítulo 6. Dichos términos, responsables del acoplamiento entre los movimientos electrónicos y vibracionales, son los responsables de fenómenos intramoleculares tan interesantes como la autoionización y la predisociación molecular. La ecuación de onda vibracional adquiere la expresión:

$$\left( -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 + E_s(R) - E \right) \chi_s(R) = 0 \quad (2.16)$$

que es una ecuación unidimensional, y cuya solución da el valor de la energía vibrónica  $E$  y la función de onda vibracional  $\chi_s(R)$ . Esta ecuación tiene un significado físico importante: podemos tratar los núcleos moviéndose en el potencial  $E_s(R)$ .

### 2.1.3 Notación espectroscópica. Simetrías

Para identificar los estados moleculares, tenemos que clasificar los autoestados electrónicos y vibracionales (en todo nuestro estudio no vamos a entrar en la descripción del grado de libertad rotacional considerando  $J = 0$ ). Los estados vibracionales se identifican mediante el número cuántico vibracional  $\nu = 0, 1, 2, \dots$  con el que se enumera y etiqueta cada estado. Para identificar completamente los estados moleculares, tenemos pues que clasificar también los autoestados electrónicos, y para ello nos basamos en sus propiedades de simetría.

En los sistemas moleculares diatómicos, a diferencia de los sistemas atómicos, existe una dirección particular en el espacio definida por el eje internuclear, hecho que rompe la simetría esférica. El potencial molecular es simétrico respecto del eje internuclear, por tanto, aunque el momento angular total no se conserva, la proyección de éste respecto del eje molecular sí se conserva. Suponemos que la dirección del eje internuclear es paralelo al eje  $Z$ , entonces el operador Hamiltoniano electrónico  $H_e$  conmuta con la componente  $z$  del operador momento angular  $L_z$  pero no con los operadores  $L_x$ ,  $L_y$  y  $L^2$ . O sea,  $H_e$  es invariante sólo bajo rotaciones en torno al eje  $Z$ . Se satisface, por tanto,

$$L_z \psi_n = M_L \hbar \psi_n = \pm \Lambda \hbar \psi_n \quad (2.17)$$

donde

$$\Lambda = |M_L| \quad (2.18)$$

es el valor absoluto de la proyección del momento angular respecto del eje  $Z$ . La nomenclatura usada en espectroscopía es la siguiente:

Valor de $\Lambda$	0	1	2	3	4	...
Símbolo	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$	$\Gamma$	...

Para designar estados correspondientes a un sólo electrón, se utiliza la misma notación pero usando las letras griegas en minúscula:

Valor de $\lambda$	0	1	2	3	4	...
Símbolo	$\sigma$	$\pi$	$\delta$	$\phi$	$\gamma$	...

El Hamiltoniano electrónico es invariante bajo una reflexión respecto de cualquier plano que contenga al eje internuclear (en nuestro caso, al eje  $Z$ ), lo que significa que es invariante bajo el cambio de coordenadas  $y_i \rightarrow -y_i$  ó  $x_i \rightarrow -x_i$ . Si  $\Lambda \neq 0$ , la acción de cualquier operador que efectúe dicha reflexión sobre el autovector con autovalor  $\Lambda\hbar$  lo convierte en otro autovector con autovalor correspondiente  $-\Lambda\hbar$ , pero con la misma energía. Por tanto, los autovectores con autovalor  $\Lambda \neq 0$  están doblemente degenerados.

También podemos caracterizar los estados moleculares por su espín. Debido a las diferentes orientaciones del vector total de espín,  $S$ . Por convención, la multiplicidad  $(2S + 1)$  del estado se escribe con un superíndice a la izquierda del símbolo  $\Lambda$ .

Antes de continuar con otro tipo de simetría, debemos distinguir entre dos tipos de estados  $\Sigma$ . Si realizamos una reflexión de la molécula respecto de un plano que contenga al eje intermolecular, la energía del estado  $\Sigma$  no cambia, por lo tanto la función de onda resultante sólo puede estar multiplicada por un factor constante. Realizando una doble reflexión, se vuelve al estado original. Por lo tanto, dicho factor sólo puede ser  $+1$  ó  $-1$ : el estado no cambia o sólo cambia de signo. Ambos tipos existen y los primeros se escriben  $\Sigma^+$  y los segundos  $\Sigma^-$ .

En el caso especial de moléculas diatómicas homonucleares existe una simetría adicional debido a que además de un eje de simetría existe un centro de simetría cuya posición es la del centro geométrico del eje internuclear (que coincide con el centro de masa y de carga). El hamiltoniano es invariante bajo una operación de inversión respecto del centro de simetría,  $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$ . El operador de dicha operación de simetría conmuta con  $L_z$ . Las funciones de onda pueden permanecer invariantes bajo la operación de inversión, y entonces se dice que dicha función de onda es par, y si por el contrario cambia de signo, es impar. La paridad queda reflejada en la nomenclatura espectroscópica utilizando  $g$  para los estados pares (*gerade*) y  $u$  para los estados impares (*ungerade*). Los subíndices  $g$  y  $u$  se añaden a la derecha del símbolo  $\Lambda$  y así tenemos la siguiente nomenclatura para los diferentes estados:  $\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$ ,  $\Pi_g$ ,  $\Pi_u$ , etc.

Finalmente, vamos a mencionar una notación espectroscópica que se usa a

menudo en la literatura. Si queremos calcular autoestados, a veces es conveniente apartar de la nomenclatura global un electrón, por ejemplo, en el cálculo de estados Rydberg o en el caso de sistemas moleculares con un único electrón, como  $H_2^+$ . En estos casos se utiliza una nomenclatura parecida a la atómica: el número cuántico principal  $n$ , el momento angular orbital  $l$ , su proyección  $\lambda$  respecto del eje  $z$ , y la paridad. Así los dos estados energéticamente más bajos del sistema  $H_2^+$  se escriben como  $1s\sigma_g$  y  $2p\sigma_u$ .

### 2.1.4 Intersección de curvas de potencial

En esta sección estudiamos cuáles son las condiciones necesarias para que dos curvas de potencial se crucen, cuestión que será de utilidad en capítulos posteriores [14].

Las curvas de potencial correspondientes a una molécula diatómica dependen paraméricamente de la distancia internuclear  $R$ . Consideramos dos curvas de potencial diferentes  $U_1(R)$  y  $U_2(R)$ . Para estudiar si dichas curvas pueden intersectar o no, vamos a presentar el problema de la siguiente forma: Sea  $R_o$  la distancia internuclear a la que las dos curvas de potencial toman valores muy parecidos pero no iguales,  $E_1$  y  $E_2$ . Ahora examinamos si las curvas de potencial pueden tomar igual valor desplazándolas de la distancia  $R_o$  una distancia infinitesimal  $\delta R$ . Las energías  $E_1$  y  $E_2$  son autovalores del Hamiltoniano electrónico del sistema  $\hat{H}_o$ . Si añadimos una distancia  $\delta R$  a  $R_o$  entonces el Hamiltoniano  $\hat{H}_o$  pasa a ser  $\hat{H}_o + \hat{V}$ , donde  $\hat{V}$  se define como  $\hat{V} = \delta R \cdot \partial \hat{H}_o / \partial R$  y es una corrección pequeña. Los valores de  $U_1(R)$  y  $U_2(R)$  a la distancia internuclear  $R_o + \delta R$  se consideran autovalores del nuevo Hamiltoniano  $\hat{H}_o + \hat{V}$ . Este tratamiento nos permite determinar los valores de las curvas de potencial  $U_1$  y  $U_2$  a la distancia internuclear  $R_o + \delta R$  mediante teoría de perturbaciones. La teoría de perturbaciones no es aplicable en este caso, ya que la diferencia entre los autovalores sin perturbar es muy pequeña comparada con la magnitud de la perturbación. Esto hace que las correcciones a la energía y función de onda sean muy grandes (erróneamente) debido a que el denominador ( $E_1 - E_2$ ) es muy pequeño. En este caso se puede aplicar una variante de la Teoría de Perturbaciones que contempla el caso de estados energéticamente muy cercanos.

Suponemos  $\psi_1$  y  $\psi_2$  los autovectores del Hamiltoniano sin perturbar  $\hat{H}_o$  cuyos autovalores son  $E_1$  y  $E_2$ , respectivamente. Como aproximación de orden cero, tomamos como autovector del Hamiltoniano perturbado una combinación lineal de los autovectores sin perturbar,

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \quad (2.19)$$

y sustituyendo en la ecuación de autovalores correspondiente al hamiltoniano perturbado

$$(\hat{H}_o + \hat{V})\psi = E\psi \quad , \quad (2.20)$$



obtenemos:

$$c_1(E_1 + \hat{V} - E)\psi_1 + c_2(E_2 + \hat{V} - E)\psi_2 = 0 \quad (2.21)$$

y multiplicando por  $\psi_1^*$  y  $\psi_2^*$  e integrando, obtenemos el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$c_1(E_1 + V_{11} - E) + c_2V_{12} = 0 \quad (2.22)$$

$$c_1V_{21} + c_2(E_2 + V_{22} - E) = 0 \quad (2.23)$$

Como el operador  $\hat{V}$  es hermítico, los elementos de matriz  $V_{11}$  y  $V_{22}$  son reales y  $V_{12} = V_{21}^*$ . La compatibilidad de este sistema de ecuaciones viene dada por el siguiente determinante:

$$\begin{vmatrix} E_1 + V_{11} - E & V_{12} \\ V_{21} & E_2 + V_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

Las soluciones de este determinante son las siguientes:

$$E = \frac{1}{2}(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm \left( \frac{1}{4}(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2 \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

Esta fórmula da las soluciones como primera aproximación. Para que las curvas intercedan, las dos soluciones tienen que ser iguales, lo que implica que el segundo sumando ha de ser cero. Debido a que es la suma de dos cuadrados, ambos han de ser cero. Es decir, para que las dos curvas se crucen ha de cumplirse:

$$E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22} = 0, \quad \text{y} \quad V_{12} = 0 \quad (2.25)$$

Esta condición, sin embargo, no ocurre de forma simultánea en general. En el caso de que  $V_{12} = 0$ , siempre existirá un  $\delta R$  que satisfaga la primera condición. Esto ocurre en el caso de que las dos curvas de potencial tengan *distinta simetría*. Por tanto, concluimos que sólo la intersección entre dos curvas de potencial con distinta simetría está permitido.

La validez de este tratamiento se basa en el hecho de que el operador de la perturbación  $\hat{V}$  conmuta con el operador de simetría, al igual que el operador del Hamiltoniano sin perturbar,  $\hat{H}_0$ .

El desarrollo que hemos presentado aquí es para moléculas diatómicas, pero es también válido para moléculas poliatómicas.

En este caso, la perturbación  $\hat{V}$  no es función de un único parámetro (en nuestro caso  $R$ , la distancia internuclear), sino de varios, dependiendo del número de átomos. En el caso de que las superficies de potencial son de dimensión  $N$  (es decir, hay  $N$  parámetros independientes), la intersección entre superficies de potencial de igual simetría tiene lugar en un espacio de

dimensión  $N - 2$ . Por ejemplo, en el caso de superficies de potencial de dos dimensiones, el cruce entre superficies de igual simetría igual simetría se produce en un punto (*intersecciones cónicas*). Esto no es otra cosa que la generalización de la condición de intersección de curvas de potencial de distinta simetría introducida por Wigner y von Neumann en 1929.

Esta prueba se puede hacer también en el contexto de teoría de grupos, que no vamos a presentar aquí pero se puede encontrar en libros de física molecular o física teórica [14].

### 2.1.5 Principio de Franck-Condon

En un sistema molecular, cuando un electrón se excita, cambia su posición dentro de la molécula ejerciendo una fuerza sobre los núcleos. Por tanto las transiciones electrónicas van acompañadas de transiciones vibracionales y toman el nombre de transiciones *vibrónicas*. El principio de Franck-Condon es una aproximación que asume que la configuración vibracional se reajusta después de la transición electrónica, pero no durante ella. Este principio se basa en la diferencia entre la masa de los núcleos y de los electrones: el tiempo característico de una transición electrónica es mucho más corto que el de una transición vibracional. Ésto es el origen de la expresión *transiciones verticales*. Usando este principio, la probabilidad de transición entre dos funciones de onda vibrónicas es proporcional a

$$\begin{aligned} \int d\tau_i d\tau_N \psi_{e'}^*(\{\vec{r}_i\}, R) \chi_{\nu'}^*(R) (\vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N) \psi_e(\{\vec{r}_i\}, R) \chi_\nu(R) = \\ \int d\tau_i d\tau_N \chi_{\nu'}^*(R) \left\{ \int \psi_{e'}^*(\{\vec{r}_i\}, R) \vec{\mu}_e \psi_e(\{\vec{r}_i\}, R) \right\} \chi_\nu(R) + \\ \int d\tau_i d\tau_N \psi_{e'}^*(\{\vec{r}_i\}, R) \left\{ \int \chi_{\nu'}^*(R) \vec{\mu}_N \chi_e(R) \right\} \psi_e(\{\vec{r}_i\}, R) \quad (2.26) \end{aligned}$$

donde  $d\tau_i$  y  $d\tau_N$  representan las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente,  $\psi_{e'}(\{\vec{r}_i\}, R)$  y  $\psi_e(\{\vec{r}_i\}, R)$  son las funciones de onda electrónicas inicial y final y  $\chi_{\nu'}(R)$  y  $\chi_\nu(R)$  las funciones de onda vibracionales correspondientes. El segundo sumando es igual a cero, debido a la ortonormalidad de las funciones de onda electrónicas, y por tanto, nos queda sólo el primer término, donde la integral de la parte electrónica es igual a  $\mu_{ee'}(R)$ , quedando el siguiente resultado:

$$\int \chi_{\nu'}^*(R) \mu_{e'e}(R) \chi_\nu(R) d\tau_N \sim \mu_{ee'}(R_o) \int \chi_{\nu'}^*(R) \chi_\nu(R) d\tau_N = \mu_{ee'}(R_o) S_{\nu\nu'} \quad (2.27)$$

En este caso, se ha utilizado la aproximación de núcleos fijos que va más allá que la aproximación de Born-Oppenheimer, ya que considera que los núcleos

permanecen en la posición de equilibrio y el elemento de matriz de la transición depende débilmente de  $R$ , saliendo fuera de la integral. El factor  $S_{\nu\nu'}$  se llama *integral Franck-Condon* y su cuadrado, el *factor Franck-Condon*, siendo la probabilidad de transición entre estados vibrónicos proporcional a éste.

## 2.2 Sistemas moleculares en campos externos

### 2.2.1 Gauge de Coulomb

Una de las leyes fundamentales y básicas en el tratamiento cuántico de la interacción de radiación electromagnética con materia es que los cálculos han de ser independientes del gauge empleado en la formulación del problema. En la teoría no relativista de la interacción de radiación electromagnética visible o ultravioleta con sistemas atómicos o moleculares se utilizan normalmente tres gauges: gauge de distancias, de velocidades y de aceleración [15]. Estos son distintas clases de gauge pertenecientes al gauge de Coulomb. El cálculo de amplitudes de transición en Teoría de Perturbaciones ha de proporcionar el mismo resultado para los tres gauges. Debido a que normalmente no se dispone de la expresión exacta de las funciones de onda (exceptuando el caso del hidrógeno atómico), el grado de acuerdo entre los resultados obtenidos con los tres gauges se puede usar como criterio de calidad del cálculo de las funciones de onda.

Imponemos la condición  $\nabla \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) = 0$  y por tanto elegimos trabajar en el gauge de Coulomb donde el potencial vector es transversal con respecto a la dirección de propagación. Esta condición selecciona una clase de gauges y es posible realizar transformaciones dentro de esta clase de gauges. El campo externo está expresado en términos de los potenciales vector y escalar  $\vec{A}(\vec{r}, t)$  y  $U(\vec{r}, t)$ , respectivamente. Nosotros vamos a trabajar con los gauges de distancia y velocidad, es decir, con un conjunto de potenciales  $(\vec{A}(\vec{r}, t), U(\vec{r}, t))$  que representan el mismo campo físico. En nuestro caso, será posible realizar transformaciones entre los gauges de distancias y velocidades. Brevemente vamos a exponer las expresiones del Hamiltoniano en los gauges de distancias y velocidades y la transformación entre ambos.

En el gauge de velocidades (subíndice  $v$ ), la expresión del Hamiltoniano incluyendo el término de interacción radiación-materia es la siguiente:

$$H_v = \frac{1}{2m} (\vec{p}_v - q\vec{A}_v(\vec{r}, t))^2 + V(r) + qU_v(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

donde  $q$  y  $m$  son la carga y la masa del electrón respectivamente. Las variables vector de posición  $\vec{r}$  y el momento mecánico  $\vec{\pi} = m\vec{r}$  son variables físicas independientes del gauge, por lo que suprimimos el subíndice. Los

equivalentes cuánticos de dichas cantidades son:

$$\vec{r}_v = \vec{r} \Rightarrow \hat{r} \quad (2.29)$$

$$\vec{p}_v = m\dot{\vec{r}} - (-q\vec{A}_v(\vec{r}, t)) \Rightarrow -i\hbar\nabla. \quad (2.30)$$

Para expresar el Hamiltoniano en el gauge de distancias (subíndice  $l$ ) hay que expresar los operadores y los potenciales (vector y escalar) según la fórmula de transformación. La transformación de los potenciales es la siguiente:

$$\begin{aligned} \vec{A}_l(\vec{r}, t) &= \vec{A}_v(\vec{r}, t) + \nabla\chi(\vec{r}, t) \\ U_l(\vec{r}, t) &= U_v(\vec{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2.31)$$

y la transformación de la función de onda:

$$\psi_l(\vec{r}, t) = T\psi_v(\vec{r}, t) = e^{(i/\hbar)q\chi(\vec{r}, t)}\psi_v(\vec{r}, t) \quad (2.32)$$

donde  $\chi(\vec{r}, t)$  es la función de gauge y es una función arbitraria de  $\vec{r}$  y  $t$ . El gauge de distancias supone la siguiente expresión para la función  $\chi(\vec{r}, t)$ :

$$\chi(\vec{r}, t) = -\vec{r}\vec{A}_v(0, t). \quad (2.33)$$

En la aproximación dipolar se toma el término de orden uno con respecto a  $\vec{r}$  en el desarrollo de los dos potenciales. El nuevo Hamiltoniano en el gauge de distancias es:

$$H_l = \frac{1}{2m}\vec{p}_l^2 + V(r) + qU_v(0, t) + q\vec{r}\vec{E}(0, t) \quad (2.34)$$

donde  $\vec{p}_l = m\dot{\vec{r}}$  y  $\vec{r}_l = \vec{r}$  y  $\vec{E}(0, t) = -\partial\mathbf{A}(0, t)/\partial t - \nabla U(0, t)$  es el campo eléctrico independiente del gauge elegido en la aproximación dipolar.

Las ecuaciones (2.28) y (2.34) representan, por tanto, el Hamiltoniano del sistema en los dos gauges, el de velocidades y distancias, respectivamente. En los cálculos presentados a lo largo de esta tesis se realizarán ambos gauges como prueba de la calidad del cálculo.

### 2.2.2 Descripción espacial de sistemas moleculares diatómicos inmersos en campos externos

En esta sección presentamos el formalismo que vamos a utilizar en secciones posteriores para estudiar la dependencia espacial de la interacción del campo electromagnético externo con el sistema molecular. Las moléculas diatómicas no gozan de simetría espacial. El estudio de la anisotropía de dichos sistemas en relación con los procesos que induce un campo electromagnético es de especial interés para entender el comportamiento del sistema en campos externos.

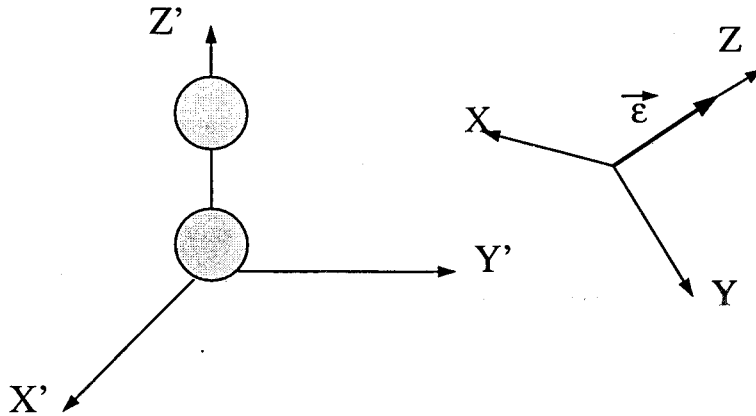


Figura 2.1: Representación del sistema de referencia de laboratorio  $S$  ( $XYZ$ ) para el caso de luz linealmente polarizada y del sistema de referencia  $S'$  ( $X'Y'Z'$ ) centrado en el sistema molecular.

Los sistemas moleculares diatómicos homonucleares pertenecen al grupo de simetría  $D_{\infty h}$ . Vamos a estudiar cómo están influenciados los fenómenos resultantes de la interacción de un campo externo por la anisotropía espacial típica de los sistemas moleculares y en particular, de los sistemas moleculares diatómicos homonucleares. En esta sección se presenta el formalismo basado en transformaciones de rotación entre el sistema de referencia centrado en el sistema molecular y el sistema de referencia de laboratorio (definido según el campo externo).

Una rotación es una transformación unitaria que al actuar sobre un conjunto de autovectores los transforma en otro conjunto de autovectores de forma que el módulo de éstos y el ángulo formado entre dos autovectores cualesquiera se conserva.

Consideramos un campo láser polarizado que interacciona con un sistema molecular diatómico. Se definen dos sistemas de referencia, uno centrado en el sistema molecular, *sistema  $S'$* , definido de tal forma que el eje  $Z'$  es paralelo al eje intermolecular y otro sistema de referencia, *sistema  $S$* , de forma que el eje  $Z$  es paralelo al vector polarización del campo en el caso de campo linealmente polarizado o paralelo al vector de onda del campo para el caso circularmente polarizado. En la figura 2.1 hemos representado ambos sistemas de referencia en el caso de luz linealmente polarizada.

Las rotaciones que vamos a considerar son finitas y una de las parametrizaciones más frecuentes y útiles es la introducida por los ángulos de Euler. Los ángulos de Euler  $\{\phi, \theta, \chi\}$  son coordenadas esféricas polares y son suficientes para describir cualquier rotación. Cuando una rotación actúa sobre un estado  $|JM\rangle$ , autoestado de  $J^2$  y de  $J_z$ , sólo puede transformarlo en una combinación lineal de autoestados  $|JM'\rangle$ , donde el momento angular  $J$  permanece invariable. La matriz de rotación en función de los ángulos de Euler toma la

siguiente expresión:

$$\mathcal{D}_{M'M}^{(J)}(\phi, \theta, \chi) = e^{-i\phi M'} d_{M'M}^{(J)}(\theta) e^{-i\chi M} \quad (2.35)$$

Para el caso de  $J = 1$  (el número cuántico correspondiente al momento angular del fotón es  $J = 1$ ), la matriz  $d_{M'M}^J(\theta)$  es igual a:

$$d_{MM'}^{(1)}(\theta) = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos\theta) & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta & \frac{1}{2}(1 - \cos\theta) \\ -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta & \cos\theta & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta \\ \frac{1}{2}(1 - \cos\theta) & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\theta & \frac{1}{2}(1 + \cos\theta) \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

A continuación presentamos dos propiedades de las matrices de rotación que serán útiles más adelante. Un estudio riguroso de dichas matrices y de sus propiedades puede encontrarse en [16]. La primera es la relación de ortogonalidad:

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{M_1 M_1'}^{(J_1)*}(R) \mathcal{D}_{M_2 M_2'}^{(J_2)}(R) = \frac{8\pi^2}{2J_1 + 1} \delta_{J_1 J_2} \delta_{M_1' M_2'} \delta_{M_1 M_2} \quad (2.37)$$

y la segunda, es la integral del producto de tres matrices de rotación:

$$\int d\Omega \mathcal{D}_{M_3' M_3}^{(J_3)}(R) \mathcal{D}_{M_2' M_2}^{(J_2)}(R) \mathcal{D}_{M_1' M_1}^{(J_1)}(R) = 8\pi^2 \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1' & M_2' & M_3' \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

donde  $d\Omega$  representa al elemento de ángulo sólido,  $d\Omega = d\phi d\chi \sin\theta d\theta$ .

Supongamos que un cuerpo rígido tiene un eje de simetría que, por conveniencia es paralelo al eje  $Z'$ . Una rotación arbitraria alrededor de su eje de simetría deja a la función de onda  $\Psi_{JM}(\phi, \theta, \chi)$  inalterada, excepto un posible factor de fase. Se exige que la función de onda sea invariable respecto de una rotación alrededor del eje  $Z'$  con un ángulo  $\chi$  salvo un factor de fase. Considerando la forma de la matriz de rotación (ver ecuación (2.35)), esta condición se satisface sólo si la función de onda es proporcional a una matriz de rotación en particular,  $\mathcal{D}_{MK}^{(J)*}(\phi, \theta, \chi)$ . Además, la función de onda ha de estar normalizada. Las funciones de onda Born-Oppenheimer están caracterizadas mediante el siguiente conjunto de números cuánticos:  $\{\gamma, \nu, J, M, K\}$ , donde  $J$  es el momento angular total,  $M$  es la proyección de  $J$  respecto del eje  $Z$  del sistema laboratorio,  $K$  es la proyección de  $J$  respecto del eje  $Z'$  del sistema de referencia centrado en el sistema molecular  $S'$  ( $K$  corresponde a lo que anteriormente hemos definido como el número cuántico  $\Lambda$ :  $K = 0$  para los estados  $\Sigma$ ,  $K = 1$  para los estados  $\Pi$ , etc),  $\gamma$  comprende el resto de los números cuánticos necesarios para describir el estado electrónico y  $\nu$

es el número cuántico vibracional. Aunque la notación que empleamos en esta sección es bastante formal y la simplificaremos más tarde, ahora es necesaria para no perder la generalidad del formalismo. La función de onda Born-Oppenheimer la escribimos de la siguiente forma:

$$|\Psi_{\gamma\nu JMK}\rangle = \sqrt{\frac{(2J+1)}{8\pi^2}} \psi_{\gamma}^{(e)}(\{\vec{r}_i\}; R) \chi_{\nu}(R) \mathcal{D}_{MK}^{(J)}(\hat{R}) \quad (2.39)$$

En el estudio de la interacción de campos externos con sistemas moleculares, estamos interesados en el cálculo de elementos de matriz del tipo:

$$\langle \Psi_{\gamma_2\nu_2J_2M_2K_2} | V | \Psi_{\gamma_1\nu_1J_1M_1K_1} \rangle \quad (2.40)$$

donde  $V$  es el operador responsable de la interacción en la aproximación dipolar, que es suficiente para nuestros propósitos, y usando el formalismo semi-clásico, es:

$$V = -e \left( E_o(t) e^{-i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r}_s)} \sum_s \vec{r}_s \cdot \vec{\epsilon} + c.c. \right) \quad (2.41)$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $\omega$  la frecuencia del campo,  $\vec{\epsilon}$  es el vector de polarización y  $\vec{r}_s$  es el vector de posición del electrón  $s$  en el sistema de referencia  $S$ . En la aproximación dipolar se usa el hecho de que la longitud de onda del campo eléctrico es mucho mayor que las dimensiones características del sistema molecular, es decir, el producto  $\vec{k} \cdot \vec{r}_s$  es mucho menor que uno y la exponencial  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_s}$  que encierra la dependencia espacial del campo se aproxima a uno.

En el caso de luz polarizada, la ecuación (2.41) se puede escribir de la siguiente forma:

$$V = -e \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \left( E_o(t) e^{-i\omega t} \sum_s r_s Y_1^{\mu_o}(\hat{r}_s) + c.c. \right) \quad (2.42)$$

donde el parámetro  $\mu_o$  caracteriza la polarización de la luz: en el caso de luz linealmente polarizada,  $\mu_o = 0$ , y en el caso de luz circularmente polarizada,  $\mu_o = \pm 1$ . Ahora necesitamos expresar el operador de interacción en el sistema de referencia centrado en el sistema molecular que nos conducirá a la deducción de las reglas de selección apropiadas [17, 18]. Para ello, escribimos la función  $Y_1^{\mu_o}(\hat{r}_s)$  en el sistema de referencia  $S'$  centrado en la molécula:

$$Y_1^{\mu_o}(\hat{r}_s) = \sum_{\mu} (-1)^{\mu - \mu_o} \mathcal{D}_{\mu\mu_o}^{(1)}(\hat{R}) Y_1^{\mu}(\hat{r}'_s) \quad (2.43)$$

e introduciéndolo en la matriz de transición de la ecuación (2.40), obtenemos el siguiente resultado:

$$\langle \Psi_{\gamma_2 \nu_2 J_2 K_2 M_2} | V | \Psi_{\gamma_1 \nu_1 J_1 K_1 M_1} \rangle = -e E_o(t) e^{-i\omega t} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \times \\ \langle \Psi_{\gamma_2 \nu_2 J_2 K_2 M_2} | \sum_s r'_s \sum_{\mu} (-1)^{\mu - \mu_o} \mathcal{D}_{\mu \mu_o}^{(1)}(\hat{R}) Y_1^{\mu}(\hat{r}'_s) | \Psi_{\gamma_1 \nu_1 J_1 K_1 M_1} \rangle \quad (2.44)$$

Utilizando la expresión de la función de onda Born-Oppenheimer de la ecuación (2.39) y las propiedades de las matrices de rotación, ecuaciones (2.37) y (2.38), obtenemos la siguiente expresión para el elemento de matriz de transición:

$$\langle \Psi_{\gamma_2 \nu_2 J_2 K_2 M_2} | V | \Psi_{\gamma_1 \nu_1 J_1 K_1 M_1} \rangle = -e E_o(t) e^{-i\omega t} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \\ \sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)} \times \sum_{\mu} \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -M_2 & \mu_o & M_1 \end{pmatrix} \times \\ \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -K_2 & \mu & K_1 \end{pmatrix} \times (-1)^{\mu - K_2 + \mu_o + M_2} \bar{r}_{21}^{(\mu)} \quad (2.45)$$

donde  $\bar{r}_{21}^{(\mu)}$  representa la siguiente integral sobre las coordenadas nucleares,

$$\bar{r}_{21}^{(\mu)} = \int dR \chi_{\nu_2}^*(R) r_{21}^{(\mu)}(R) \chi_{\nu_1}(R) \quad (2.46)$$

con  $r_{21}^{(\mu)}(R)$  el elemento de matriz de transición electrónico a una distancia internuclear fija  $R$ ,

$$r_{21}^{(\mu)}(R) = \sum_s \int dr'_i \psi_{\gamma_2}^* (\{r'_i\}; R) r'_s Y_1^{\mu}(\hat{r}'_s) \psi_{\gamma_1} (\{r'_i\}; R) \quad (2.47)$$

Para el caso especial de una molécula diatómica homonuclear el sistema es simétrico respecto de los ángulos de Euler  $\phi$  y  $\chi$ . La dependencia espacial del sistema molecular está en el ángulo  $\theta$  (ver ecuación (2.36)).

A continuación vamos a derivar la expresión del elemento de matriz dipolar en el caso de láser linealmente polarizado formando un ángulo  $\theta$  con el eje internuclear. Éste es el caso general, y de la expresión resultante podemos reproducir el caso paralelo haciendo  $\theta = 0$  y el caso perpendicular haciendo  $\theta = \pi/2$ . Por tanto, la parte angular del vector de polarización se escribe para un ángulo  $\theta$  cualquiera de la siguiente forma:

$$Y_1^{\mu_o}(\hat{r}'_s) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta Y_1^1(\hat{r}'_s) + \cos\theta Y_1^0(\hat{r}'_s) - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta Y_1^{-1}(\hat{r}'_s) \quad (2.48)$$

dando lugar a la siguiente expresión del elemento de matriz de transición:



$$\begin{aligned}
\langle \Psi_{\gamma_2 \nu_2 J_2 M_2 K_2} | V | \Psi_{\gamma_1 \nu_1 J_1 M_1 K_1} \rangle &= -e E_o(t) e^{-i\omega t} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/2} \\
&\sqrt{(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)} \times \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -M_2 & 0 & M_1 \end{pmatrix} \times \\
&\left\{ \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -K_2 & 1 & K_1 \end{pmatrix} (-1)^{1-k_2+M_2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta \bar{r}_{21}^{(1)} + \right. \\
&\quad \left. \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -K_2 & 0 & K_1 \end{pmatrix} (-1)^{M_2-K_2} \cos\theta \bar{r}_{21}^{(0)} + \right. \\
&\quad \left. \begin{pmatrix} J_2 & 1 & J_1 \\ -K_2 & -1 & K_1 \end{pmatrix} (-1)^{-1+M_2-K_2} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\theta \bar{r}_{21}^{(-1)} \right\} \quad (2.49)
\end{aligned}$$

En esta ecuación se observa que los coeficientes  $3j$  de cada término son los que determinan las reglas de selección. En el caso en que el vector de polarización del campo forme un ángulo  $\theta$  (distinto de  $0$  y  $\pi$ ) con el eje internuclear, las transiciones permitidas son aquellas en las que el incremento del número cuántico  $K$  (que es el que anteriormente hemos definido como  $\Lambda$ ) es  $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$ . Si hacemos  $\theta = 0$  recuperamos el caso paralelo, donde el segundo término es el único término que contribuye, imponiendo la regla de selección  $\Delta\Lambda = 0$ . En el caso perpendicular, el primer y tercer término contribuyen y la regla de selección es  $\Delta\Lambda = \pm 1$ .

Como aplicación, presentamos el cálculo de la probabilidad de transición correspondiente a la absorción de un fotón por una distribución aleatoria de moléculas diatómicas homonucleares. Suponemos que el sistema está inicialmente en el estado fundamental,  $1^1\Sigma_g^+$  y, utilizando la ecuación (2.49), obtenemos el siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
|V_{fi}(\Omega)|^2 &= e^2 E_o(t)^2 \left( \frac{4\pi}{3} \right) \times \left\{ \left( \langle \Psi_f^{\Pi_u} | \sum_s r_s Y_1^1(\Omega) \sin\theta | \Psi_i^{\Sigma_g} \rangle \right)^2 + \right. \\
&\quad \left. \left( \langle \Psi_f^{\Sigma_u} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega) \cos\theta | \Psi_i^{\Sigma_g} \rangle \right)^2 \right\} \quad (2.50)
\end{aligned}$$

donde se ha utilizado que las amplitudes de transición  $\langle \Psi_f^{\Pi_u} | r_s Y_1^{+1} | \Psi_i^{\Sigma_g} \rangle$  y  $-\langle \Psi_f^{\Pi_u} | r_s Y_1^{-1} | \Psi_i^{\Sigma_g} \rangle$  dan valores idénticos. La probabilidad de transición correspondiente a una distribución aleatoria de moléculas se obtiene integrando la ecuación anterior sobre todas las posibles direcciones de  $\theta$  y  $\phi$  con respecto del vector de polarización del láser:



$$|V_{fi}^{\text{iso}}|^2 = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta |V_{fi}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta |V_{fi}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta \quad (2.51)$$

Efectuando la integración sobre la variable  $\theta$  y teniendo en cuenta la expresión de los armónicos esféricos en coordenadas cartesianas, se obtiene el resultado esperado:

$$|V_{fi}^{\text{iso}}|^2 = \frac{1}{3} |\langle \Psi_{\Pi_u} | D_x | \Psi_{\Sigma_g} \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle \Psi_{\Pi_u} | D_y | \Psi_{\Sigma_g} \rangle|^2 + \frac{1}{3} |\langle \Psi_{\Sigma_u} | D_z | \Psi_{\Sigma_g} \rangle|^2 \quad (2.52)$$

donde  $D_x, D_y, D_z$  son las proyecciones  $x, y, z$  del operador de transición. El cálculo de dichas probabilidades requiere la resolución de la ecuación de Schrödinger, que como hemos visto, no tiene solución exacta para sistemas moleculares diatómicos, por lo que hay que recurrir a métodos numéricos. En el siguiente capítulo exponemos los puntos más importantes del procedimiento computacional que hemos desarrollado para describir procesos multifotónicos en  $\text{H}_2^+$  y  $\text{H}_2$ .



# Capítulo 3

## Método computacional

### 3.1 Introducción

La descripción del continuo electrónico de sistemas moleculares es fundamental para el estudio de procesos de importancia en áreas tan distintas como la fotoquímica, la astrofísica, la física del plasma o la física del láser. Debido a que la emisión de un electrón es uno de los mecanismos de decaimiento más eficientes en moléculas excitadas por encima del umbral de ionización, la medida de la sección eficaz de la fotoionización proporciona una de las pruebas más directas para estudiar los procesos de fotoabsorción en átomos y moléculas. La interpretación teórica de la sección eficaz representa por tanto una herramienta potente para investigar la estructura del continuo molecular. La mayoría de los métodos *ab initio* de la química cuántica se han centrado principalmente en la descripción del espectro molecular ligado. Los métodos que se utilizan se basan generalmente en la proyección de la ecuación de Schrödinger sobre una base finita compuesta por funciones  $L^2$  integrables. Las funciones  $L^2$  integrables (cuyo nombre viene de Lebesgue) se definen como aquellas funciones cuya norma es un número finito distinto de cero. Así, por ejemplo, en física atómica las funciones  $L^2$  integrables más utilizadas son las funciones tipo orbitales de Slater (STO), ya que son capaces de reproducir las funciones de onda del hidrógeno de forma exacta. En física atómica y molecular se trabaja con frecuencia con funciones tipo Gaussiano (GTO), herramienta básica de los programas modernos de química cuántica (premio Nobel en Química en 1998 a Pople [19]). Este tipo de base se utiliza sobre todo para estudiar el espectro ligado de moléculas poliatómicas. Ésto se debe a las propiedades matemáticas de dichas funciones, simplificándose las integrales multicentrales en gran medida (integrales con cuatro centros pueden reducirse a integrales con dos centros, ya que el producto de dos Gaussianas con centros en  $a$  y  $b$  es igual a otra Gaussiana con centro en  $c$ , siendo  $c$  un punto de la recta que une los puntos  $a$  y  $b$ ).

La estabilidad de los cálculos y las propiedades matemáticas de las funciones

---

$L^2$  integrables (el hecho de tener norma finita es muy conveniente desde el punto de vista computacional) ha hecho que se piense en extender el uso de dichas bases para describir el espectro continuo. Sin embargo, esta extensión no es trivial. Tradicionalmente el continuo atómico y molecular se ha descrito mediante funciones de dispersión (en su forma más simple, ondas planas). Estas funciones no son  $L^2$  integrables, ya que la norma diverge. Por definición, las funciones  $L^2$  integrables no satisfacen las condiciones de contorno de las funciones de dispersión.

En los años treinta hubo una serie de trabajos pioneros en los que se propuso confinar al sistema en una caja lo suficientemente grande de forma que la física que tiene lugar no se vea afectada [20, 21]. Esta aproximación es muy útil ya que el espectro continuo se sustituye por un espectro discreto denso. Este hecho permite describir el continuo mediante funciones  $L^2$  integrables, que gozan de propiedades matemáticas similares a las funciones que describen el espectro ligado y pueden ser evaluadas utilizando un principio variacional simple [22]. Como consecuencia de la discretización, las funciones que describen el continuo han de ser normalizadas correctamente de forma separada. Los métodos que describen al continuo mediante funciones  $L^2$  integrables presentan ventajas respecto de los métodos tradicionales de dispersión [23]. El algoritmo se reduce a una serie de operaciones matriciales que pueden tratarse de forma muy eficiente con los ordenadores modernos.

El uso de bases  $L^2$  integrables para describir el continuo tuvo sus comienzos en sistemas atómicos. Se han utilizado distintos tipos de bases, como las funciones STO, funciones GTO (aunque éstas son más comunes en cálculos de sistemas moleculares) o funciones polinómicas, como los polinomios de Laguerre. Actualmente, la descripción del continuo atómico utilizando bases  $L^2$  integrables es una disciplina bien establecida. En 1989, Fischer *et al* proponen por primera vez la utilización de una base  $L^2$  integrable con funciones *Bspline*s en un modelo unidimensional para describir el continuo atómico [24]. Las funciones *Bspline*s son básicamente funciones polinómicas definidas a trozos de orden  $k$  (entre 6 y 10 normalmente) y desarrolladas sobre una secuencia de nodos. El uso de funciones *Bspline*s lleva implícito la discretización, ya que éstas están definidas en un intervalo finito, mientras que las funciones STO y GTO se extienden hasta infinito. La precisión y estabilidad numérica de dichos cálculos y la introducción de un principio variacional fue el comienzo para muchos trabajos posteriores en física atómica y molecular. En la sección 3.4 exponemos las propiedades y características más importantes de estas funciones.

El tratamiento numérico del continuo molecular es bastante complejo, debido a la naturaleza multicentral del potencial. Se han utilizado bases multicentrales con gran éxito para describir la parte ligada del espectro molecular. Sin embargo, estas bases no son adecuadas para describir la parte continua del espectro, ya que lo representa como una superposición de continuos atómicos.

### 3.1. Introducción

---

Una alternativa a este problema es el uso de bases unicentrales suficientemente grandes como para reproducir una densidad electrónica alta entre los núcleos. Este tipo de bases se utiliza desde hace tiempo para describir potenciales multicentrales [25]. Su combinación con bases  $L^2$  integrables fue estudiada por Cacelli *et al*, utilizando funciones STO multiplicadas por funciones trigonométricas y funciones GTO [26, 27, 28, 29]. Estas funciones no son muy adecuadas para describir el continuo, cosa que se puede suplir aumentando la dimensión de la base, como se ha hecho con este tipo de bases en el caso atómico. Sin embargo, para obtener convergencia en cálculos moleculares se requiere el uso de bases mucho mayores que el caso atómico, apareciendo problemas de dependencia lineal.

No es hasta 1992 cuando Decleva *et al* aplican las funciones *Bspline*s usando bases unicentrales (y multicentrales) para calcular el espectro del continuo de los sistemas  $H_2^+$  y  $HHe^{2+}$ . Estas funciones reproducen los resultados exactos con una precisión muy alta [30]. Desde entonces se han utilizado bases unicentrales formadas por funciones *Bspline*s para describir el continuo electrónico y vibracional y procesos de interferencia entre ambos continuos en sistemas moleculares con uno y dos electrones [31, 32, 33, 34, 11]. Las ventajas de este tipo de base son varias. Al ser básicamente polinomios definidos a trozos, se evitan los problemas de dependencia lineal que aparecen al aumentar la dimensión de la base con funciones de tipo STO y GTO. La libertad de elección de la malla de integración (pudiéndola adaptar a cada problema en particular) y la simplicidad de las integrales son sólo algunas de las ventajas de esta base.

Una vez presentada esta pequeña introducción acerca de los cálculos *ab initio* realizados en el continuo molecular, hay que hacer una distinción muy importante entre los distintos cálculos que se han hecho en el continuo molecular en los últimos treinta años y el tipo de cálculos que aquí presentamos. Se han realizado cálculos que han intentado describir procesos moleculares en los que estaban implicados estados continuos. Estos cálculos se hicieron basándose en modelos, algunos de ellos dignos de admiración donde la intuición física ha suplido las pocas herramientas de las que se disponían, asentando las aproximaciones más básicas. La diferencia con los cálculos *ab initio* es que éstos presentan una descripción matemática y física del sistema. Se utilizan bases sobre las que se proyectan las ecuaciones que gobiernan el sistema. Existen procesos de optimización de la base, donde se comprueba si la base es completa, se chequea la convergencia de los resultados, y es posible indicar en qué dirección han de modificarse los parámetros que definen la base para optimizar una parte del espectro. Esto da a los resultados obtenidos mediante cálculos *ab initio* una categoría superior a los obtenidos mediante modelos.

## 3.2 Bases finitas

En el capítulo anterior hemos introducido la aproximación de Born-Oppenheimer, justificada desde el punto de vista matemático y físico, basada en la diferencia de masa de los electrones frente a los núcleos. Suponemos que las fuerzas de interacción entre las partículas que componen nuestro sistema, núcleos y electrones, se pueden describir mediante el potencial de Coulomb estático ( $\sim Ze^2/r$ ). Vamos a hacer un tratamiento no relativista, ya que la velocidad de los electrones es mucho menor que la de la luz (la velocidad de un electrón en el estado fundamental del sistema  $H_2^+$  es aproximadamente  $2.4 \times 10^6$  m/s).

Para estudiar el espectro del sistema, se resuelve la ecuación de autovalores asociada al Hamiltoniano del sistema. Para ello es necesario definir una base, y en relación con este tema vamos a hacer una breve presentación del método de *bases finitas*.

Sea  $H$  el Hamiltoniano del sistema, cuyo espectro queremos calcular. Consideramos la función de onda  $\psi_n$  como posible autovector del Hamiltoniano  $H$ , desarrollada en una base ortonormal formada por las funciones  $f_i$ ,

$$\psi_n = \sum_{i=1}^N c_i^{(n)} f_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

La ecuación de autovalores es  $H\psi_n = \varepsilon_n\psi_n$ , donde  $\psi_n$  y  $\varepsilon_n$  son el autovector y autovalor, respectivamente. El índice  $n$  representa tanto las soluciones ligadas ( $\varepsilon_n \leq 0$ ) como las continuas ( $\varepsilon_n > 0$ ). El espectro de  $H$  contiene un número infinito de estados. Incluyendo el desarrollo de la función de onda (3.1) en la ecuación de autovalores, obtenemos la siguiente ecuación para los coeficientes:

$$\sum_{i=1}^N c_i^{(n)} [H_{ij} - \varepsilon_n \delta_{ij}] = 0 \quad n = 1, 2, \dots, N \quad (3.2)$$

donde  $H_{ij} = \langle f_i | H | f_j \rangle$ . La ventaja del método de la base finita es que el problema de la ecuación de autovalores se transforma en el problema matricial de autovalores (3.2) mediante la aproximación del Hamiltoniano real  $H$  por su representación matricial *finita*. La precisión de este método está íntimamente relacionada con el *tamaño* de la base, y por tanto

$$|\psi_i^{(n)}\rangle \langle \psi_i^{(n)}| \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1 \quad (3.3)$$

La diagonalización de la matriz  $(H_{ij})$  de la ecuación (3.2) da lugar a  $N$  autovectores cuyos coeficientes son  $c_i^{(n)}$ , ( $i = 1, 2, \dots, N$ ) con el correspondiente autovalor  $\varepsilon_n$ . La igualdad en la ecuación (3.3) se da cuando la suma contiene infinitos términos. Como resultado tenemos un conjunto de estados

$\psi^{(n)}$  que se aproximan a los autovectores exactos del Hamiltoniano  $H$ . La transformación del espectro infinito de  $H$  en un pseudoespectro discretizado tiene como consecuencia la transformación de las integrales correspondientes a la parte del continuo en una suma integrada por los estados discretos,  $\int dE \psi_n^* H \psi_n \rightarrow \sum_n \psi_n H \psi_n$ . La representación discreta de dichas integrales se ha estudiado y utilizado mucho en las dos últimas décadas dando resultados muy precisos dependiendo también del tipo de base elegida y de su dimensión.

Además del uso de bases finitas, suponemos que la molécula está confinada en un esfera (*caja*) de radio  $r_{\max}$  y por tanto las condiciones de contorno se definirán para  $r = 0$  y  $r = r_{\max}$  en lugar de  $r = \infty$ . Este hecho tiene como consecuencia la discretización del espectro, tanto los estados ligados como los del continuo. Como exponemos más tarde, esto tiene una serie de consecuencias importantes para los autoestados del continuo. La técnica de discretización es muy útil en sistemas donde las partículas interactúan debido a potenciales de largo alcance, como es el potencial de Coulomb.

## 3.3 Potencial molecular

### 3.3.1 Aproximación de un centro: bases unicentrales.

El cálculo de estados ligados en sistemas moleculares ha alcanzado gran sofisticación. Las bases multicentrales se han usado dando resultados muy precisos para el estado fundamental y los primeros estados excitados (ligados) con una convergencia mejor que los resultados obtenidos con bases unicentrales. Las funciones más utilizadas en bases multicentrales son de tipo gaussiano. Aunque estas funciones no satisfacen las condiciones asintóticas en el infinito, son muy manejables y dan resultados muy precisos para el espectro ligado. Sin embargo, la descripción de la parte continua del espectro mediante bases multicentrales es muy complicada y presenta problemas de convergencia y dependencia lineal. Esto último se debe a que describe el continuo molecular como una superposición de continuos atómicos.

Las bases unicentrales fueron introducidas hace bastante tiempo [25] y siguen utilizándose en cálculos *ab initio* en sistemas moleculares diatómicos [35]. En el contexto de esta aproximación se han descrito sistemas diatómicos con un electrón, como  $\text{H}_2^+$  y  $\text{HHe}^{2+}$  [36, 11] y también sistemas con dos electrones, como  $\text{H}_2$  [31, 12].

El uso de bases unicentrales tiene ciertas ventajas frente a las bases multicentrales, de las cuales la principal es la simplicidad de las integrales involucradas. Otra ventaja, que para nosotros es de especial interés, es que ésta es una aproximación muy apropiada para describir estados del continuo. Una de las limitaciones que presentan estas bases, es que al aumentar la distancia

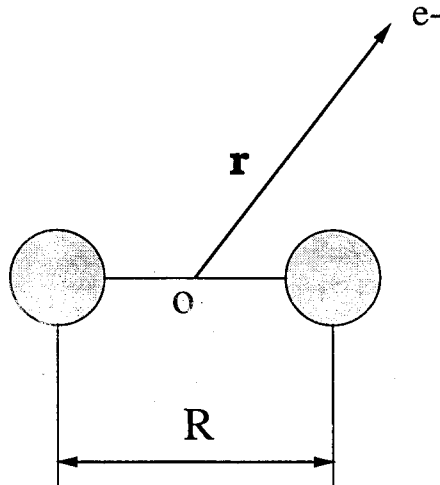


Figura 3.1: Esquema representativo del electrón sometido a la acción de los núcleos cuya distancia internuclear  $R$  es fija. El vector  $\vec{r}$  es el vector de posición del electrón en la base unicentral.

internuclear éstas necesitan que su tamaño sea grande también, haciendo la convergencia más lenta y los cálculos menos precisos. En el sistema de la molécula de hidrógeno  $H_2$ , diversos cálculos han llegado a la conclusión de que los resultados son precisos hasta distancias internucleares alrededor del valor  $R = 5.0$  a. u. con un tiempo de computación razonable [34, 11].

En el capítulo anterior se introdujo la aproximación de Born-Oppenheimer, que usaremos en el tratamiento que presentamos aquí. Es decir, vamos a describir el movimiento de los electrones para una posición fija de los núcleos (ver figura 3.1). El potencial molecular tridimensional en el que se encuentra el electrón toma la expresión:

$$V(R; \vec{r}) = -\frac{1}{|\vec{r} + \frac{\vec{R}}{2}|} - \frac{1}{|\vec{r} - \frac{\vec{R}}{2}|} \quad (3.4)$$

con [37]

$$\frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos\alpha) \quad (3.5)$$

donde  $r_{<}$  y  $r_{>}$  son el menor y el mayor de los módulos de los vectores de posición  $\vec{r}_1$  y  $\vec{r}_2$ , respectivamente, y  $\alpha$  es el ángulo formado entre ellos. Las funciones  $P_k(\cos\alpha)$  representan los polinomios de Legendre. Utilizando la expresión general (3.5) en el potencial molecular de la ecuación (3.4), obtenemos la siguiente expresión



$$V(\vec{r}; R) = - \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} (P_k(\cos\alpha) + P_k(-\cos\alpha)) \quad , \quad (3.6)$$

donde en este caso  $r_{<}$  y  $r_{>}$  son el menor y el mayor entre la distancia del electrón al origen y la distancia del núcleo al origen (centro geométrico), respectivamente. El potencial tiene una derivada discontinua en la posición de los núcleos y adquiere una forma más pronunciada y estrecha cuando el valor de  $k$  y la distancia de los núcleos al origen aumenta. Ésta es la razón de la lenta convergencia a distancias internucleares grandes en la aproximación de un centro. Hay que incluir valores altos del parámetro  $k$  para obtener una contribución pequeña en la región centrada alrededor del núcleo para distancias internucleares altas.

Teniendo en cuenta que la paridad de los polinomios de Legendre tiene este comportamiento con respecto de  $k$ :

$$\begin{aligned} P_k(\cos\alpha) &= P_k(-\cos\alpha) && \text{para } k \text{ par} \\ P_k(\cos\alpha) &= -P_k(-\cos\alpha) && \text{para } k \text{ impar} \end{aligned} \quad (3.7)$$

podemos escribir el potencial de la ecuación (3.6) de la siguiente forma:

$$V(\vec{r}; R) = -2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos\alpha), \quad k \text{ par} \quad . \quad (3.8)$$

Los polinomios de Legendre, en función de los armónicos esféricos, se pueden escribir:

$$P_l(\cos\alpha) = \frac{4\pi}{(2l+1)} \sum_{m=-l}^l Y_l^{m*}(\theta_1, \phi_1) Y_l^m(\theta_2, \phi_2) \quad , \quad (3.9)$$

donde  $\alpha$  es el ángulo formado por las direcciones definidas por  $(\theta_1, \phi_1)$  y  $(\theta_2, \phi_2)$ . Una de estas direcciones corresponde a la dirección definida por los núcleos, y por tanto toman los valores  $(\theta_1, \phi_1) = (0, 0)$ , cuya expresión es

$$Y_l^m(0, 0) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \delta_{m,0} \quad . \quad (3.10)$$

La suma en (3.8) se extiende hasta infinito, lo que en la práctica significa que en los cálculos hay que incluir un parámetro nuevo,  $k_{\max}$ , que garantice la convergencia de los resultados. Este parámetro proviene de la aproximación de un centro.

A partir de ahora nos vamos a centrar en la descripción de la parte electrónica. La función de onda correspondiente a un electrón en la aproximación de un centro tiene la siguiente expresión:

$$\psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) = \sum_{l=l_{\min}}^{l_{\max}} R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (3.11)$$

que satisface la ecuación de onda electrónica introducida en el capítulo anterior:

$$(T_e + V)\psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) = E_n(R)\psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) \quad (3.12)$$

El desarrollo en  $l$  de la función de onda electrónica es consecuencia del uso de bases unicentrales. La parte radial está representada por las funciones  $R_{nl}(r)$  y la parte angular por los conocidos armónicos esféricos,  $Y_l^m(\theta, \phi)$ . La suma en el número cuántico orbital  $l$  indica que éste no es un buen número cuántico ( $L^2$  no conmuta con el Hamiltoniano).  $\Omega$  representa al conjunto de números cuánticos que describen a la función de onda electrónica:  $\Omega = \{\lambda, \pi, \sigma, S, M_S\}$  donde  $\lambda$  es el valor absoluto del número cuántico azimutal,  $\pi$  representa la simetría de inversión ( $g$  para los autoestados pares y  $u$  para los impares),  $\sigma$  representa la simetría de reflexión (+ ó -),  $S$  es el número cuántico de espín y  $M_S$  es su proyección respecto del eje  $Z$ . Los parámetros  $l_{\max}$  y  $l_{\min}$  provienen de la aproximación de un centro y no tienen significado físico.

### 3.4 Método de las funciones *Bsplines*

En esta sección presentamos un breve resumen de las propiedades más importantes de las funciones *Bsplines*, que componen la base que hemos elegido para describir la coordenada radial. No vemos la necesidad de entrar en detalle ya que se han tratado con frecuencia en la literatura. Se puede encontrar una revisión excelente donde se comentan los detalles de dichas funciones en relación con su aplicación a la física atómica y molecular [38].

La parte radial de la función de onda electrónica se escribe en una base de *Bsplines* de la siguiente forma:

$$R_{nl}(r) = \sum_{j=1}^N c_{jl}^{(n)} \frac{B_j^{(k)}(r)}{r} \quad (3.13)$$

donde  $k$  es el orden de dichas funciones y  $N$  es el número de ellas para cada valor específico de  $l$ . Dichas funciones las introdujo inicialmente Schoenberg en 1946 [39] y también fue él el que les dio nombre. La primera descripción de un sistema atómico utilizando funciones *Bsplines* la realizó Shore en los años setenta [40, 41]. La publicación del libro de De Boor en 1978 donde se explican sus propiedades junto con rutinas de programación dio un gran empuje a la aplicación de dichas funciones en física atómica y molecular [42].

### 3.4. Método de las funciones *Bsplines*

Las funciones *Bsplines* son funciones  $L^2$  integrables, definidas en una esfera (*caja*) de radio  $r_{\max}$ , mientras que bases como las formadas por funciones de tipo Gaussiano o de orbitales Slater se extienden hasta el infinito. Las funciones *Bsplines* quedan determinadas mediante la elección de una secuencia de nodos en el intervalo  $[0, r_{\max}]$ . La libertad a la hora de definir dicha secuencia de nodos  $\{t_i\}$  es una de las ventajas más importantes de este método, como veremos más adelante. Un conjunto de funciones *Bsplines* de orden  $k$  son un conjunto de polinomios de orden  $k - 1$  definidos a trozos en un intervalo cerrado y forman una base completa para dicho intervalo. Es decir, cualquier función definida en dicho intervalo se puede escribir como una combinación lineal de dichas funciones. En este intervalo se define un conjunto de puntos  $\{t_i\}$ , con la única restricción de que estén definidos en orden no decreciente,  $t_{i+1} \geq t_i$ . La secuencia o serie de nodos se puede adaptar al problema que queremos tratar, es decir, necesitaremos más puntos en la zona en la que la función de onda tenga variaciones más fuertes y estemos interesados en describir con precisión. Usando dicha serie de nodos, un conjunto de *Bsplines*  $B_i^{(k)}(x)$  de orden  $k$  está definido de forma recurrente en el intervalo  $[0, r_{\max}]$  de la siguiente forma:

$$B_1^{(k)}(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } t_i \leq x < t_{i+1} \\ 0 & \text{el resto de los casos} \end{cases}$$

y

$$B_i^{(k)}(x) = \frac{x - t_i}{t_{i+k-1} - t_i} B_i^{(k-1)}(x) + \frac{t_{i+k} - x}{t_{i+k} - t_{i+1}} B_{i+1}^{(k-1)}(x) \quad (3.14)$$

De esta definición se puede ver que las funciones *Bsplines* de orden  $k$  son polinomios a trozos de orden  $k - 1$ . El orden de las funciones se elige previamente. La función  $B_i^{(k)}$  es una *Bspline* de orden  $k$  que empieza en el nodo  $t_i$  y se extiende hasta el nodo  $t_{i+k}$ . Otras de las propiedades importantes de las funciones *Bsplines* son:

- $B_i^{(k)}(x) > 0, \quad \forall x \in (t_i, t_{i+k})$ .
- $B_i^{(k)}(x) = 0, \quad \forall x \notin (t_i, t_{i+k})$ .
- Dos funciones *Bsplines* solapan cuando  $|i - j| < k$ , y no solapan cuando  $|i - j| \geq k$ . Combinado con la propiedad anterior se deduce que la base *Bspline* de orden  $k > 1$  no es ortogonal.
- La suma de los valores de todas las *Bsplines* es igual a 1 para todos los valores de  $x$  del intervalo donde está definida la base *Bspline*.
- La derivada de una función *Bspline* de orden  $k$  puede escribirse como una suma de funciones *Bsplines* de orden  $k - 1$ .

- Una función *Bspline* de orden  $k$  pertenece a la clase  $C^{k-1-\mu_j}$  donde  $\mu_j$  es la multiplicidad del nodo  $t_j$ . Esto quiere decir que la función es continua y hasta su  $k-1-\mu_j$  derivada, son funciones continuas. El valor máximo de la multiplicidad es  $k$ , lo que correspondería a funciones discontinuas y el mínimo de la multiplicidad es 1, siendo las funciones continuas hasta la derivada de orden  $k-2$ .
- El desarrollo de una función arbitraria en una base de funciones *Bsplines*

$$f(x) = \sum_{i=1}^n c_i B_i^{(k)}(x) = \sum_{i=k+1}^i c_i B_i^{(k)}(x) \quad (3.15)$$

se reduce a  $k$  términos. Esto es muy útil desde el punto de vista computacional, ya que el número de operaciones a realizar entre dichas funciones se reduce.

- Debido a las propiedades de las *Bsplines* de ser funciones definidas positivas y de describir una función arbitraria con un mínimo de soporte, el valor que toman los coeficientes cerca de los nodos es muy cercano al valor de la función en los nodos. Esto significa que no habrá oscilaciones muy grandes en los coeficientes garantizando así una estabilidad máxima.
- Para el proceso de diagonalización, es útil tener en cuenta las siguientes relaciones:

1.  $\langle B_i^{(k)} | B_j^{(k)} \rangle = \langle B_{i+k}^{(k)} | B_{j+k}^{(k)} \rangle$
2.  $\langle B_i^{(k)} | B_j^{(k)''} \rangle = \langle B_i^{(k)''} | B_j^{(k)} \rangle = -\langle B_i^{(k)'} | B_j^{(k)'} \rangle$
3.  $\langle B_i^{(k)} | B_j^{(k)'} \rangle = -\langle B_i^{(k)'} | B_j^{(k)} \rangle$

En general, una familia de funciones *Bsplines* está totalmente definida fijando el orden  $k > 0$ , la dimensión  $N > 0$  y la secuencia de nodos  $t = \{t_j\}_{j=1, \dots, N+k}$ . Las funciones *Bsplines* de orden  $k$  son funciones compactas, es decir, son distintas de cero sólo en  $k$  intervalos sucesivos. Por tanto, al representar un operador asociado a un problema de una partícula en dicha base se obtiene una matriz con estructura de banda diagonal de anchura  $2k+1$ . Si la matriz es simétrica, entonces el número de elementos de matriz a calcular se reduce a  $N(k+1)$  para cada valor de  $l$ .

Como se ha dicho anteriormente, hay gran libertad a la hora de elegir la serie o secuencia de nodos que define la posición de las *Bsplines*. Las secuencias más comunes son la lineal, la sinusoidal y la exponencial.

• **Secuencia lineal**

$$\begin{aligned} t_i &= 0, \quad i = 1, \dots, k \\ t_i &= h(i-1), \quad h = \frac{r_{\max}}{N-k+1}, \quad i = k+1, \dots, N \\ t_i &= r_{\max}, \quad i = N+1, \dots, N+k \end{aligned}$$

• **Secuencia sinusoidal**

$$\begin{aligned} t_i &= 0, \quad i = 1, \dots, k \\ t_i &= r_{\max} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{(i-1)h}{r_{\max}} \right)^y \right], \\ h &= \frac{r_{\max}}{N-k+1}, \quad i = k+1, \dots, N \\ t_i &= r_{\max}, \quad i = N+1, \dots, N+k \end{aligned}$$

donde el parámetro  $y$  se puede deducir del valor del primer nodo distinto de cero (que es un parámetro libre a elegir en el input).

• **Secuencia exponencial**

$$\begin{aligned} t_i &= 0, \quad i = 1, \dots, k \\ t_i &= r_{\min} + (r_{\max} - r_{\min}) \frac{e^{a(\frac{i-1}{N-1})} - 1}{e^a - 1}, \quad i = k+1, \dots, N \\ t_i &= r_{\max}, \quad i = N+1, \dots, N+k \end{aligned}$$

donde  $r_{\min}$  es el primer nodo distinto de cero y  $a$  es un parámetro a elegir en el input.

### 3.5 Ecuación de Schrödinger para $H_2^+$

La ecuación electrónica de Schrödinger correspondiente a un electrón moviéndose en el potencial creado por los núcleos es (en unidades atómicas):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{el}}(\vec{r}; R) \psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) &= \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_A|} - \frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}_B|} + \frac{1}{R} \right) \psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) \\ &= E_n(R) \psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) \end{aligned} \quad (3.16)$$

donde  $\vec{R}_A$  y  $\vec{R}_B$  son los vectores de posición de los núcleos  $A$  y  $B$ , respectivamente y  $R = |\vec{R}_A - \vec{R}_B|$  es la distancia internuclear entre ambos.  $\psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R)$  es la función de onda electrónica que junto con la energía  $E_n(R)$  depende paramétricamente de la distancia internuclear (ver capítulo anterior). La ecuación anterior puede resolverse haciendo uso de la aproximación de un centro,

por lo que la función de onda toma la expresión:

$$\psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{i=1}^N c_{il}^{(n)} \frac{B_i^{(k)}(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi) \quad , \quad (3.17)$$

como se ha visto en las ecuaciones (3.11) y (3.13). Sustituyendo dicha expresión en la ecuación (3.16), obtenemos la siguiente ecuación matricial:

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{EBc} \quad (3.18)$$

cuyos elementos de matriz son:

$$H_{jl,j'l'} = \int_0^{r_{\max}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} B_j^{(k)}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \mathcal{H}_{el} B_{j'}^{(k)}(r) Y_{l'}^m(\theta, \phi) dr \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.19)$$

$$B_{jl,j'l'} = \delta_{l,l'} \int_0^{r_{\max}} B_j^{(k)}(r) B_{j'}^{(k)}(r) dr \quad . \quad (3.20)$$

La ecuación (3.18) se puede resolver usando algoritmos standar para matrices. La matriz  $\mathbf{B}$  se llama matriz de solapamiento y el hecho de que  $\mathbf{B}$  sea una matriz definida positiva es importante. Vemos además que no es una base ortonormal. Este método de derivar las ecuaciones matriciales se conoce como el esquema de Rayleigh-Ritz-Galerkin. La gran diferencia con el caso atómico es que términos con diferente número cuántico angular  $l$  están acoplados, debido a la falta de simetría esférica. Los términos de la ecuación (3.19) son similares a los obtenidos en los sistemas atómicos, exceptuando el término del potencial. Los elementos de matriz correspondientes al potencial entre las funciones de onda  $\psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}; R)$  y  $\psi_{n'}^{(\Omega)}(\vec{r}; R)$  son de la forma:

$$\begin{aligned} & \int_0^{r_{\max}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dr r^2 \sin\theta d\theta d\phi \psi_n^*(\vec{r}; R) \hat{V} \psi_{n'}(\vec{r}; R) = \\ & (-2) \times \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{l'=0}^{l'_{\max}} \sum_{k=0}^{\infty} \underbrace{\int_0^{r_{\max}} dr r^2 R_{nl}(r) \frac{r^k}{r^{k+1}} R_{n'l'}(r)}_{\text{parte radial}} \times \\ & \underbrace{(-1)^m \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}}_{\text{parte angular}} \quad (3.21) \end{aligned}$$

donde se distinguen la parte radial y la parte angular. Se observa el acoplamiento entre los términos con distinto número cuántico angular  $l$  y, en la parte angular, los símbolos  $3j$  indican que el potencial molecular acopla funciones de onda con igual número cuántico  $\lambda$  ( $\lambda = |m|$ ). La parte radial se expresa en función de la base  $B$ splines:

$$\sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \int_0^{r_{\max}} dr c_{ji}^{(n)} B_j^{(k)}(r) \frac{r_{\leq}^k}{r_{>}^{k+1}} c_{i'j'}^{(n')} B_i^{(k)}(r) \quad (3.22)$$

y para resolver dicha integral, se utilizan las propiedades expuestas antes. Debido a que las funciones Bsplines son polinomios, el cálculo de los elementos de matriz (3.19) y (3.20) puede llevarse a cabo usando el cálculo potente y preciso basado en cuadratura Gaussiana. Una vez determinadas las matrices involucradas, se pasa a la diagonalización del problema de autovalores para determinar los autovalores y los autovectores del sistema. Esta parte del cálculo se ve favorecida enormemente por las propiedades de las funciones Bsplines que hemos expuesto antes.

### Selección de la malla de integración

Para realizar numéricamente la parte radial de las integrales como la de la ecuación (3.21), hay que definir una malla de integración. La elección de ésta es de gran relevancia en los cálculos, y dependerá de qué parte del espectro estemos interesados en describir con precisión. Así, por ejemplo, si queremos describir bien los primeros estados ligados, será conveniente una malla que concentre muchos puntos cerca de los núcleos. Si, por el contrario, estamos interesados en el continuo, habrá que aumentar la densidad de puntos para valores altos de la coordenada radial  $r$ . Hay muchos tipos de mallas y de combinaciones de ellas, pero vamos a describir las tres más comunes:

- **Malla lineal**

$$r_i = h(i-1), \quad h = \frac{r_{\max}}{n-1} \quad (3.23)$$

- **Malla sinusoidal**

$$r_i = r_{\max} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{(i-1)h}{r_{\max}} \right)^p \right], \quad h = \frac{r_{\max}}{n-k+1} \quad (3.24)$$

- **Malla exponencial**

$$r_i = h \left[ e^{(a(i-1)/(n-1))} - 1 \right], \quad h = \frac{r_{\max}}{e^a - 1}, \quad (3.25)$$

donde  $n$  es el número de puntos de la malla y  $a$  y  $p$  son parámetros a elegir. La malla de integración y la secuencia de nodos suelen ser del mismo tipo. Para describir la parte ligada del espectro, el tipo exponencial es adecuado ya que concentra una gran densidad de puntos alrededor de los núcleos. Para la descripción del continuo, la lineal es más adecuada, ya que la función de onda en el continuo tiene un comportamiento oscilatorio siendo más conveniente que los puntos sean equidistantes entre sí. Nosotros hemos probado dos tipos

de malla, la sinusoidal y la lineal, obteniendo mejores resultados con la malla lineal para la descripción del continuo. Recientemente ha habido intentos de optimizar dicha elección utilizando mallas múltiples y mixtas [38].

En la tabla 3.1 están los valores de la energía del estado fundamental para distintos valores de la distancia internuclear comparados con los valores obtenidos por Sharp (1971) [43], que son energías electrónicas no relativistas muy precisas y referencia de muchísimos trabajos. La base utilizada para dicho cálculo tiene las siguientes características: el orden de las funciones Bsplines es  $k = 10$ , el número de funciones Bsplines por momento angular  $l$  es  $N = 250$ , el valor máximo del número cuántico angular  $l$  es  $l_{\max} = 9$ . La caja tiene radio  $r_{\max} = 80$  a. u. y hemos elegido una malla lineal de 1000 puntos.

### 3.5.1 Estados del continuo

Formalmente, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para energías positivas da una familia de funciones dependientes del parámetro continuo  $E$  (energía).

$$H = \sum_i |\phi_i\rangle E_i \langle\phi_i| + \int_0^\infty dE |\phi(E)\rangle E \langle\phi(E)| \quad (3.26)$$

donde  $H$  es el Hamiltoniano *verdadero* del sistema,  $\phi_i$  son los autovalores que representan al espectro ligado y  $\phi(E)$  representa al espectro continuo, cuya normalización viene dada por:

$$\langle\phi_i|\phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (3.27)$$

$$\langle\phi(E)|\phi(E')\rangle = \delta(E - E') \quad (3.28)$$

Al hacer la discretización, debido al confinamiento del sistema en una esfera (*caja*), obtenemos un conjunto de funciones de onda,

$$\tilde{H} = \sum_{E_i < 0} |\chi_i\rangle \tilde{E}_i \langle\chi_i| + \sum_{E_j > 0} |\chi_j\rangle \tilde{E}_j \langle\chi_j| \quad (3.29)$$

donde hemos dividido el conjunto de autovalores discretos en ligados ( $\tilde{E}_i < 0$ ) y continuos ( $\tilde{E}_j > 0$ ). La técnica de discretización normaliza los estados del continuo de igual forma que los ligados, con respecto a su índice y no respecto a la energía (3.28), por lo que hay que corregir la normalización de dichos estados, es decir, buscar un coeficiente que satisfaga:

$$|\phi(E)\rangle = \mathcal{A}_n |\chi_n\rangle \quad (3.30)$$

Las bases unicentrales encierran un problema multicanal *artificial* para las funciones de onda electrónicas del continuo de  $H_2^+$  (sistema con un electrón).



### 3.5. Ecuación de Schrödinger para $H_2^+$

Esto se debe al desarrollo en el número cuántico angular  $l$  de la función de onda, donde cada sumando en  $l$  representa un canal. Sin embargo, la función de onda en regiones lejanas al núcleo ( $r \rightarrow \infty$ ), está dominada por un canal, es decir, por un valor de  $l$ . Este hecho se debe a que a distancias grandes del núcleo el electrón ve de forma aproximada un potencial central creado por los dos núcleos, recuperándose la situación atómica. Por tanto, la normalización de la función de onda electrónica del continuo se realiza en dos etapas: en la primera, se calcula el canal predominante  $l_{\text{dom}}$  para una función de onda determinada. Entonces, la parte radial de la función de onda se compara con la solución radial de un proceso de dispersión producido por una partícula cargada interactuando con un potencial central de Coulomb modificado por interacciones de corto alcance, representadas en la solución de dispersión por una fase [44]. Por tanto, una vez conocido el canal dominante, el procedimiento es muy similar al utilizado en los sistemas atómicos (ver [45] y los trabajos citados en ella). La función de onda del continuo, solución del problema de dispersión antes mencionado para  $kr \rightarrow \infty$ , tiene la expresión:

$$\xi_{E,l}(r) = \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin \left( kr + \frac{Z}{k} \ln(2kr) - \frac{l\pi}{2} + \arg\Gamma(l+1 - \frac{iZ}{k}) + \sigma_l \right) \quad (3.31)$$

donde  $k = \sqrt{2E}$ ,  $l$  es el momento angular dominante,  $Z$  es la carga nuclear (en nuestro caso la suma de las cargas nucleares de los núcleos),  $\arg\Gamma(l+1 - \frac{iZ}{k})$  es la fase de Coulomb y  $\sigma_l$  es la fase debido al potencial de corto alcance. Debido a las condiciones de contorno, la función de onda del continuo se hace cero a  $r_{\text{max}}$ , esto significa que:

$$\left( kr_{\text{max}} + \frac{Z}{k} \ln(2kr_{\text{max}}) - \frac{l\pi}{2} + \arg\Gamma(l+1 - \frac{iZ}{k}) + \sigma_l \right) = m\pi \quad (3.32)$$

donde  $m$  es un número entero. Comparando dichas ecuaciones de dispersión con nuestra función de onda del continuo, se obtienen la constante de normalización y una fase que *corrigen* la normalización de dichas funciones resultantes del proceso de discretización.

En la tabla 3.2 presentamos una comparación de las fases obtenidas con nuestro, 3.5.1 cálculo y las obtenidas por Brosolo *et al*, donde los cálculos se han realizado en la aproximación de un centro y usando una base radial de Bsplines [30]. En este trabajo han utilizado una base de orden  $k = 10$  y con  $l_{\text{max}} = 20$ , mientras que en nuestro cálculo hemos incluido hasta  $l_{\text{max}} = 9$ . Brosolo *et al* han trabajado también con bases multicentrales para describir los estados ligados del sistema [30].



Tabla 3.1: Energía del estado fundamental en función de la distancia internuclear comparado con las energías obtenidas por Sharp (1971) [43].

R( $a_0$ )	E(au)	E(au)[43]
0.25	2.103495	2.101445
0.50	0.265972	0.265010
0.75	-0.248399	-0.249052
1.00	-0.450196	-0.451785
1.25	-0.540690	-0.541795
1.50	-0.581486	-0.582323
1.75	-0.597024	-0.598716
2.00	-0.601124	-0.602635
2.25	-0.598018	-0.599951
2.50	-0.591327	-0.593825
2.75	-0.583377	-0.586019
3.00	-0.574007	-0.577562

Tabla 3.2: Fase no Coulombiana en función de la energía del fotoelectrón (en unidades de  $\pi$  radianes) comparado con los datos obtenidos por Brosolo *et al* [30].

$E_{el}$ (au)	$p\sigma_u$	$p\sigma_u$ [30]	$p\pi_u$	$p\pi_u$ [30]
0.20	0.13912	0.13976	-0.15046	-0.14950
0.40	0.12091	0.12205	-0.14942	-0.14923
0.60	0.11320	0.10738	-0.14876	-0.14944
0.80	0.09160	0.09516	-0.14960	-0.14964
1.00	0.07928	0.08522	-0.14795	-0.15033
1.20	0.06808	0.07767	-0.15040	-0.15060
1.40	0.05781	0.07263	-0.15082	-0.15130
1.60	0.04831	0.06990	-0.15123	-0.15174
1.80	0.03653	0.02471	-0.15160	-0.15214
2.00	0.03127	0.02046	-0.15195	-0.15250

### 3.6 Ecuación de Schrödinger para $H_2$

La ecuación electrónica de Schrödinger correspondiente al sistema  $H_2$  tiene la forma:

$$H_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)\Psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = E_n(R)\Psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \quad (3.33)$$

donde  $\Psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$  es la función de onda electrónica y  $E_n(R)$  la energía correspondiente. El Hamiltoniano electrónico  $H_{el}$  correspondiente al sistema  $H_2$  tiene la expresión (en unidades atómicas):

$$H_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} - \sum_{i=1}^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \frac{1}{R} \quad (3.34)$$

Comparando con el Hamiltoniano del sistema  $H_2^+$  (3.16), observamos que la gran diferencia es la inclusión del término de interacción Coulombiana entre los dos electrones. Todos los elementos de matriz pueden escribirse en términos de integrales de un electrón, exceptuando el término de interacción entre electrones, cuyo tratamiento es complejo. Este término permite a los electrones moverse en un espacio mayor (es un término de repulsión). Este término es crucial en la descripción de la función de onda del sistema aunque su contribución a la energía total es más pequeña que la procedente de los otros términos.

Para obtener los autovalores y autovectores correspondientes a  $H_2$  se ha llevado a cabo el procedimiento CI (Configuration Interaction), que consiste básicamente en escribir la función de onda  $\Psi_n^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$  en una base formada por funciones de dos electrones,  $\Phi_{n\eta, n'\eta'}^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$ , caracterizadas por configuraciones de dos electrones  $i = (n\eta, n'\eta')$  y por un conjunto de números cuánticos  $\Omega = (S, M_S, \Lambda, \pi, \sigma)$ , donde  $S$  es el espín,  $M_S$  es su proyección respecto del eje  $z$ ,  $\Lambda$  es el valor absoluto del número cuántico azimutal,  $\pi$  es la simetría de inversión ( $g$  gerade ó  $u$  ungerade) y  $\sigma$  es la simetría de reflexión (+ ó -). Las funciones  $\Phi_{n\eta, n'\eta'}^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$  son antisimétricas. Por tanto, el autovector correspondiente al Hamiltoniano de la ecuación (3.34) se escribe en la base de configuraciones de la siguiente forma:

$$\Psi_j^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = \sum_{i=1}^K c_{ij} \Phi_i^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \quad (3.35)$$

Introduciendo este desarrollo de la función de onda en la base CI en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, obtenemos el valor de los

coeficientes  $c_{ij}$ . La dimensión de la base elegida  $K$  (el número de funciones  $\Phi_{n\eta, n'\eta'}^{(\Omega)}$ ) determina el número de autovalores y autovectores que obtenemos. Las funciones que componen la base CI se expresan como determinantes de Slater de los orbitales (funciones de onda iónicas, correspondientes a un electrón),

$$\Phi_{i=(n\eta, n'\eta')}^{(\Omega)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_n^\eta(\vec{r}_1; R) \psi_{n'}^{\eta'}(\vec{r}_2; R) \pm \psi_n^\eta(\vec{r}_2; R) \psi_{n'}^{\eta'}(\vec{r}_1; R) \right) \quad (3.36)$$

donde el signo más corresponde a la simetría singlete (función de onda espacial simétrica) y el signo menos corresponde a la simetría de triplete. Como se puede apreciar en la ecuación (3.36), la precisión de los orbitales es crucial para una buena representación del sistema  $H_2$ . La elección de la base CI depende del problema que estemos interesados en estudiar. En los capítulos siguientes, volveremos a tratar este tema. El método CI con bases *Bsplines* se ha utilizado anteriormente en sistemas atómicos para describir diversos y numerosos procesos [45] (ver referencias citadas en este trabajo). También ha sido utilizado en sistemas moleculares, en concreto en el sistema  $H_2$  para estudiar el proceso de fotoionización con un fotón [31].

### 3.6.1 Normalización de las funciones del continuo

La normalización de la función de onda de dos electrones en sistemas moleculares es un tema hasta ahora poco tratado en la literatura. Nosotros presentamos un procedimiento nuevo para el caso del continuo simple.

La descripción del continuo electrónico se ha realizado mediante una técnica de discretización, confinando al sistema en una esfera (caja), sustituyendo así el continuo por un conjunto denso de estados discretos. Los estados continuos calculados con este procedimiento no están normalizados adecuadamente, por lo que hay que normalizarlos en energía de forma separada. Aquí exponemos el método que hemos utilizado, aplicable para estados pertenecientes al continuo simple, es decir, un electrón es ionizado y el ión  $H_2^+$  permanece en su estado fundamental,  $1^2\Sigma_g^+$ . La descripción del problema multicanal, donde más de un canal está abierto, es bastante más compleja. Sánchez y Martín han trabajado en este problema considerando dos etapas en el cálculo [46]. Primero, la función de onda del continuo que describe la situación multicanal es descrita como la suma de las distintas contribuciones de problemas de un sólo canal, despreciando el acoplamiento entre ellos. En un segundo paso del cálculo, se incluyen los acoplamientos entre los distintos canales utilizando el formalismo de Lippman-Schwinger.

A distancias grandes de los núcleos la interacción del electrón con el potencial molecular es prácticamente nula. La función de onda correspondiente a los dos electrones se asemeja a la función de onda que describiría a un

electrón interaccionando con el ión  $H_2^+$ . Esta interacción da lugar a una fase no Coulombiana, debido a la presencia de los dos núcleos y del electrón que permanece ligado a ellos. La descripción de la función de onda de  $H_2$  se basa en el procedimiento CI, es decir, la función de onda se escribe como una combinación lineal de las funciones de dos electrones que integran la base CI. Debido a que estamos interesados en la descripción del continuo simple, sólo contribuye la serie de la base CI que tiene un electrón fijo en el estado fundamental. Así por ejemplo, para calcular la normalización de los estados del continuo de simetría  $\Sigma_u$  sólo se ha de considerar la serie de configuración  $1\sigma_g 1\sigma_u - 1\sigma_g n\sigma_u$  (donde  $n$  es variable). Como se mencionó antes, el proceso de normalización se produce en dos pasos, ya que debido al uso de la aproximación de un centro, tenemos que afrontar un problema multicanal artificial. Primero hay que determinar el canal predominante, es decir, la contribución predominante procedente del producto de los coeficientes y el solapamiento de los distintos canales (cada canal se caracteriza por un número cuántico angular predominante) de los orbitales que integran la base CI (a distancias grandes de los núcleos los distintos momentos angulares están débilmente acoplados). Una vez hallado el canal predominante, se aplica el método de Burgess [44].

Otro método utilizado para la normalización de la función de onda del continuo simple se basa en el cálculo de la densidad de estados del continuo, extrayéndola del espectro discretizado.

Otras de las peculiaridades de la técnica de discretización es el hecho de que la densidad de estados del continuo depende del tamaño de la *caja*. Por tanto, esta técnica no da la posibilidad de poder calcular los estados del continuo en puntos de energía preseleccionados. Por ejemplo, si estamos interesados en describir procesos de ionización, donde puede haber resonancias que energéticamente sean accesibles, necesitamos una densidad alta de estados del continuo si dichas resonancias están muy localizadas. Una alta densidad de estados del continuo se consigue utilizando bases muy grandes. Esto requiere un tiempo de cálculo alto además de potentes herramientas de computación. Hay otra técnica, más práctica, que consiste en hacer una serie de cálculos donde el único parámetro que variamos (y en incrementos pequeños) es el tamaño de la *caja*. Esto proporciona una superposición de espectros muy parecidos, aumentando la densidad de estados del continuo.

Una vez introducido el procedimiento utilizado para la normalización de la función de onda del continuo, disponemos de todas las herramientas necesarias para calcular el proceso de fotoionización electrónica, y poder así comparar con resultados teóricos obtenidos con otros métodos y con datos experimentales.

---

### 3.7 Proceso de fotoionización

El proceso más simple que podemos imaginar que implica al continuo molecular es la ionización mediante la absorción de un fotón. Su estudio requiere la resolución de la ecuación (3.33), es decir, el conocimiento de las funciones de onda y las energías, los elementos de matriz de la transición dipolar (ver capítulo siguiente), además de la normalización de la función de onda del continuo. A lo largo de esta tesis se irán haciendo las comparaciones oportunas que demuestren la precisión y validez de nuestro método. Las referencias más clásicas para datos realizados con cálculos *ab initio* muy precisos son los múltiples trabajos de Kolos y Wolniewicz en el cálculo de las energías de los estados de  $H_2$  [47, 48, 49, 50, 51, 52] e incluso en el contexto no adiabático [53] y en el cálculo de las probabilidades de transición electrónicas [54], los trabajos de Guberman *et al* en el cálculo de estados autoionizantes y disociativos [55, 56] y otros [57]. Más recientemente están los trabajos de Sánchez y Martín (ver [34] y referencias citadas). En la figura 3.2 está representada la sección eficaz total con respecto de la frecuencia del fotón,  $\omega$ , correspondiente a la ionización del sistema  $H_2$  con un fotón a la distancia internuclear de equilibrio,  $R = 1.40$  a. u. Hemos representado sólo la parte no resonante del espectro para comparar con resultados obtenidos previamente mediante cálculos *ab initio* y también con datos experimentales. La sección eficaz corresponde a una distribución de moléculas  $H_2$  distribuidas isotrópicamente. Los estados finales accesibles tienen simetría  $\Sigma_u$  (caso paralelo) y  $\Pi_u$  (caso perpendicular). Las transiciones paralelas tienen un factor de peso estadístico  $\frac{1}{3}$  y las perpendiculares,  $\frac{2}{3}$ .

La línea continua representa nuestros resultados, los puntos corresponden a resultados teóricos obtenidos por Sánchez y Martín [31], los cuadrados son resultados teóricos obtenidos por Cacelli *et al* [28] y los triángulos representan datos experimentales (los triángulos hacia arriba, por Chung *et al* [58] y los hacia abajo, por Samson *et al* [59]). Observamos que nuestros datos están en muy buen acuerdo con los obtenidos por Sánchez y Martín [31], ya que hemos utilizado un método parecido. Ambos tienen buen ajuste con los datos experimentales, lo que apunta a que la aproximación de núcleos fijos proporciona una buena descripción en la zona no resonante del espectro. El espectro obtenido por Cacelli *et al*, donde se utilizó una base de funciones GTO, tiene aproximadamente una desviación máxima relativa de un 20% respecto de los datos experimentales.

### 3.8 Teoría de Perturbaciones

El estudio teórico de procesos multifotónicos con estados finales continuos (ionización o disociación) es un tema poco estudiado en sistemas molecu-

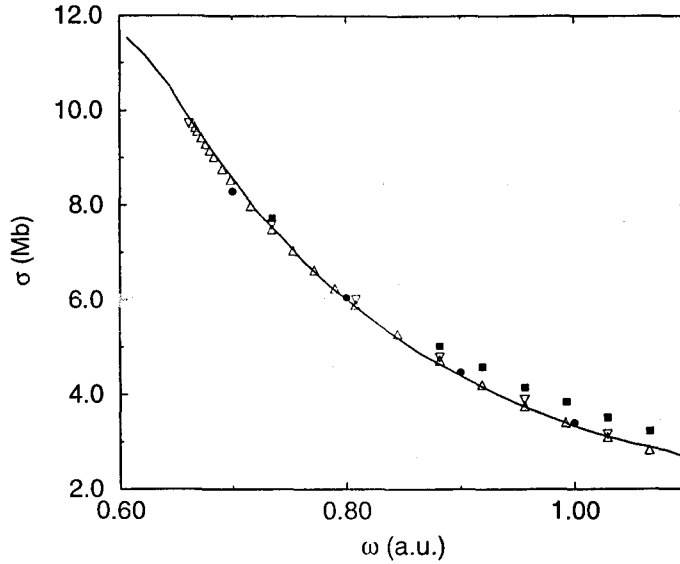


Figura 3.2: Sección eficaz total correspondiente al proceso de ionización con un fotón a  $R = 1.40$  a. u. La línea continua representa nuestros resultados, los puntos a [31] y los cuadrados a [28]. Los triángulos corresponden a datos experimentales (hacia arriba [58] y hacia abajo [59]).

lares. Las transiciones multifotónicas requieren generalmente intensidad de radiación alta para que puedan observarse. Para frecuencias de radiación del visible, estas intensidades altas son posibles gracias al desarrollo de la técnica del láser. Típicamente, un flujo de fotones del orden de  $10^{20} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  en una anchura de banda del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$  es el mínimo necesario para la observación de transiciones multifotónicas. La probabilidad de transición de un estado inicial  $|i\rangle$  a un estado final  $|f\rangle$  mediante la absorción de un fotón es proporcional al elemento de matriz  $\langle i|V|f\rangle$  (regla de oro de Fermi) donde  $V$  es el operador que representa la interacción del campo externo con el sistema. Para describir la probabilidad de transición debido a un proceso de  $N$  fotones, se utiliza como mínimo el término de orden  $N$  del desarrollo perturbativo. Esto es correcto siempre que la amplitud correspondiente a la interacción del campo externo con el sistema (perturbación) sea mucho menor que la amplitud correspondiente a la interacción del electrón con el sistema molecular. En el caso de  $\text{H}_2^+$  tenemos que el electrón en el sistema fundamental está sometido a un campo eléctrico creado por los núcleos de aproximadamente  $3 \times 10^9 \text{ V/cm}$ , lo que equivale a un intensidad del campo eléctrico de  $I \sim 10^{16} \text{ W/cm}^2$ . Es decir, la teoría de perturbaciones puede utilizarse si las intensidades del campo que interacciona con el sistema es menor que dicho valor.

Calculamos las probabilidades de transición por unidad de tiempo, conside-

rando que el pulso es infinito, es decir, no estamos considerando ni el encendido (*turn on*) ni el apagado del pulso (*turn off*). Estamos interesados en conocer la población de los productos finales (*después*) de que el láser interactuara con el sistema, pero no durante. Por tanto, los parámetros que nos interesan del campo externo son la intensidad, la frecuencia y la polarización. Nosotros vamos a trabajar en el orden más bajo de la Teoría de Perturbaciones (Lowest Order Perturbation Theory, LOPT), es decir, el orden más bajo distinto de cero de la serie perturbativa. Consideramos que esta aproximación es válida siempre que el siguiente término de la serie contribuya, como máximo, en un uno por ciento. Esto implica que la intensidad del láser máxima para que podamos trabajar en LOPT en sistemas como  $H_2^+$  y  $H_2$  es alrededor de  $10^{14} \text{ W/cm}^2$ . Zhang y Lambropoulos en 1995 han realizado comparaciones entre cálculos perturbativos y no perturbativos en procesos de ionización con tres fotones en sistemas atómicos de dos electrones (core más dos electrones activos) [60]. Se observa que los cálculos perturbativos son fiables hasta una intensidad de  $4 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ . La validez de los cálculos perturbativos también se ha estudiado en sistemas atómicos en [45]. La mayoría de los datos experimentales de los que se disponen se han obtenido en condiciones tales que la teoría de perturbaciones es aplicable (ver, por ejemplo, [61, 62]).

El interés del estudio de las transiciones y en especial de la ionización multifotónica, se debe a varias razones. La primera, proporciona una nueva herramienta de alta resolución para explorar los estados excitados del sistema. La excitación del sistema a estados excitados con un fotón no es siempre posible debido a las reglas de selección o a que la diferencia energética entre los estados inicial y final es grande. La segunda, estos procesos son de importancia, directa o indirectamente, en aplicaciones tales como separación de isótopos, fusión inducida por láser, etc. Y tercera, son procesos que ocurren siempre que el sistema interactúa con radiación intensa.

La Teoría de Perturbaciones puede desarrollarse en el contexto del formalismo semiclásico o cuántico. Dicha elección dependerá del problema que estemos tratando. Vamos a presentar aquí los pasos más importantes que llevan a la serie perturbativa. Los detalles se pueden consultar en el trabajo publicado en 1976 por Lambropoulos [63] o en libros de Mecánica Cuántica [64, 37].

Consideramos el Hamiltoniano total como la suma del Hamiltoniano correspondiente al sistema molecular o atómico ( $H^S$ ), el Hamiltoniano del campo de radiación ( $H^R$ ) y el término de interacción radiación-materia ( $V$ ):

$$H = H^S + H^R + V = H^o + V \quad (3.37)$$

El término de interacción en el formalismo semiclásico corresponde a la interacción dipolar,  $V \sim \vec{r} \cdot \mathbf{E}(t)$  donde el campo eléctrico  $\mathbf{E}(t)$  se define de la siguiente forma:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2}(\mathcal{E} e^{-i\omega t} \hat{\epsilon} + \mathcal{E}^* e^{i\omega t} \hat{\epsilon}^*) \quad , \quad (3.38)$$



donde  $\mathcal{E}$  es la amplitud del campo,  $\omega$  la frecuencia y  $\hat{\epsilon}$  el vector de polarización. Se define el operador de la resolvente  $G(z)$  asociado al Hamiltoniano  $H$  de la siguiente forma:

$$G(z) = \frac{1}{(z - H)} \quad (3.39)$$

donde  $z$  es una variable compleja. El operador de evolución  $\mathcal{U}(t)$  está relacionado con el operador  $G(z)$  mediante una transformación de Laplace,

$$\mathcal{U}(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-izt} G(z) dz \quad (3.40)$$

Los elementos de matriz del operador  $G(z)$  son desconocidos, ya que en general los autovalores de  $H$  no se conocen.  $G(z)$  satisface la siguiente relación importante:

$$G = G^o + G^o V G \quad (3.41)$$

donde

$$G^o = \frac{1}{(z - H^o)} \quad (3.42)$$

y los elementos de matriz de  $G^o$  son conocidos ya que los autovalores del Hamiltoniano  $H^o$  son conocidos. Iterando la ecuación (3.41) obtenemos la siguiente serie infinita:

$$G = G^o \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (V G^o)^n \right] \quad (3.43)$$

Así en un proceso de orden  $N$  el término más bajo distinto de cero es el término  $N$ -ésimo de la serie (3.43). Por ejemplo, una transición de segundo orden entre el estado inicial  $|i\rangle$  y el estado final  $|f\rangle$  se describe mediante el elemento de matriz:

$$G_{fi}^{(2)} = \langle f | G^o V G^o V G^o | i \rangle \quad (3.44)$$

y debido a que  $G^o$  sólo tiene elementos diagonales, la ecuación (3.44) se puede escribir de la siguiente forma:

$$G_{fi}^{(2)} = \frac{1}{(z - E_f)} \left( \sum_m \frac{V_{fm} V_{mi}}{(z - E_m)} \right) \frac{1}{(z - E_i)} \quad (3.45)$$

donde la suma es, en principio, sobre todos los autoestados de  $H^o$  (observar que  $H^o$  está definido como la suma del Hamiltoniano del sistema molecular más el de radiación, por lo que los autovalores de  $H^o$  contienen las energías de radiación). Una vez obtenido  $G_{fi}^{(2)}$  podemos obtener el operador de evolución (3.40), siendo el cuadrado de éste  $|\mathcal{U}_{fi}(t)|^2$ , la magnitud que nos da la probabilidad de transición. Dependiendo del problema en particular, podemos estar interesados en el cálculo de la probabilidad de transición por unidad

de tiempo,  $d|\mathcal{U}_{fi}(t)|^2/dt$  o en el cálculo del espectro de los estados finales,  $\lim_{t \rightarrow \infty} |\mathcal{U}_{fi}(t)|^2$ .

En el caso de transición de dos fotones (segundo orden), el operador de evolución viene dado por:

$$\mathcal{U}_{fi}^{(2)} = \frac{e^{-i\omega_i t}}{(E_i - E_f)} (e^{-i(E_f - E_i)t/\hbar} - 1) \sum_m \frac{V_{fm} V_{mi}}{(E_f - E_m)} \quad (3.46)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \left| \frac{e^{-ixt} - 1}{x} \right|^2 = 2\pi\delta(x) \quad (3.47)$$

obtenemos que la probabilidad por unidad de tiempo es igual a

$$\Gamma_{fi}^{(N)} = \left| \sum_m \frac{V_{fm} V_{mi}}{(E_m - E_i)} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (3.48)$$

Si el estado final pertenece al continuo, entonces la delta de Dirac ha de ser sustituida por la densidad de estados finales  $\rho(E_f)$ . La ecuación (3.48) puede escribirse separando las magnitudes que dependen del campo de las que dependen de la estructura molecular o atómica. En unidades de  $s^{-1}$ , la probabilidad por unidad de tiempo es:

$$\Gamma_{fi}^{(N)} = \sigma^{(N)} \cdot \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^N \quad (3.49)$$

donde  $I$  es la intensidad del campo externo monocromático en unidades de  $W/cm^2$ ,  $\hbar\omega$  es la energía del fotón en Joule y  $\sigma^{(N)}$  es la sección eficaz generalizada definida de la siguiente forma:

$$\sigma^{(N)} = 2\pi \frac{\alpha c}{a_o} \frac{g(\omega)}{F_o^N} \sum_f |M_{fi}^{(N)}|^2 \quad (3.50)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $c$  es la velocidad de la luz,  $a_o$  es el radio de Bohr,  $g(\omega)$  es una función de la frecuencia en a. u. (1 a. u. = 27.211 eV), cuya definición es  $\omega^N$  para el gauge de distancias y  $1/\omega^N$  para el caso de gauge de velocidades,  $F_o$  es una constante y representa a la unidad del flujo de fotones ( $F_o = 3.22 \cdot 10^{34}$  fotones  $cm^{-2}sec^{-1}$ ), y  $M_{fi}^{(N)}$  encierra la dependencia con la estructura del sistema molecular. El cálculo de  $M_{fi}^{(N)}$  es un problema difícil ya que la suma se extiende a todos los estados del sistema. Requiere, por tanto, el conocimiento de las funciones de onda y energía de todos los estados como puede verse de la siguiente expresión:

$$M_{fi}^{(N)} = \sum_{\nu, \mu, \dots, \zeta} \frac{F_{f\nu} F_{\nu\mu} \dots F_{\zeta i}}{(E_\nu - E_i)(E_\mu - E_i) \dots (E_\zeta - E_i)} \quad (3.51)$$

donde los elementos de matriz  $F_{jk}$  tienen la forma general:

$$F_{jk} = \langle \Phi_k | \hat{V} | \Phi_j \rangle \quad (3.52)$$

y las funciones de onda  $\Phi_j$  y las energías  $E_j$  son los autovectores y autovalores de  $H^0$ , respectivamente. En los capítulos siguientes aplicaremos la Teoría de Perturbaciones para situaciones particulares.

### 3.8.1 Efecto de la correlación entre fotones

Los procesos multifotónicos son procesos típicos de altas intensidades. Para que un proceso multifotónico tenga lugar, el sistema ha de absorber primero un fotón. El sistema es excitado a una superposición de un número infinito de autoestados del sistema. Esta situación tiene un tiempo de vida medio del orden del femtosegundo,  $10^{-15}$  s. En el caso de que el sistema es excitado a un estado real resonante, entonces el tiempo de vida medio de dicho estado intermedio es mayor, del orden de  $10^{-7}$  s. La transición multifotónica de dos fotones se completa sólo si el segundo fotón llega *durante* el tiempo de vida medio de dicho estado intermedio (y este tiempo dependerá de si estamos en el caso resonante o en la superposición infinita de autoestados). Éste es el motivo por el que se requieren intensidades altas para observar los procesos multifotónicos. Por tanto, la probabilidad asociada al proceso multifotónico dependerá de la estadística de los fotones. La tasa de probabilidad del proceso en cuestión varía según si los fotones llegan en grupos o “uno a uno”. Evidentemente, el átomo o la molécula tendrá mayor oportunidad de absorber dos fotones en un tiempo tan corto si éstos llegan en grupos. De hecho, se obtienen distintas probabilidades dependiendo de la estadística de los fotones. Por tanto, la absorción multifotónica se puede ver como una medida coincidente, su tiempo de resolución está determinado por el tiempo de vida de los estados intermedios. En la ecuación (3.49), la tasa de ionización multifotónica es proporcional a la  $N$ ésima potencia de la intensidad. Éste sería el caso en el que los estados inicial y final de los fotones tienen un número bien definido de fotones, el caso coherente puro. En el caso de luz caótica, donde los fotones están más agrupados, el proceso multifotónico es más eficiente: la probabilidad de transición es mayor. Es decir, para dos fuentes de luz con igual valor medio de la intensidad, se obtienen distintas probabilidades de transición dependiendo de la estadística de fotones. Las tasas del proceso multifotónico asociados al caso coherente puro y al caótico se relacionan mediante un factor  $N!$  (donde  $N$  es el número de fotones del proceso). En el desarrollo del cálculo de la sección eficaz asociada a un proceso multifotónico, no hemos tenido en cuenta el tiempo de vida medio de los estados intermedios. Para tenerlo en cuenta habría que añadir a la energía de los estados intermedios del denominador (ver ecuación (3.48)) una parte real que representa el cambio de la energía de dicho estado al estar sometida a un campo externo y un

---

parte imaginaria, que representa el tiempo de vida medio de dicho estado. Si el sistema está sometido a un campo débil, la parte imaginaria viene determinada por el decaimiento espontáneo. Sin embargo, en el caso de campo fuerte, como es nuestro caso, el tiempo de vida de un estado está dominado por procesos de decaimiento inducidos por el campo, y por tanto, depende de la intensidad de éste. Debido a que no estamos interesados en describir procesos resonantes tipo REMPI (Resonant Enhanced Multiphoton Ionization), por ejemplo, no hemos incluido dichos tiempo de vida medio, siendo además un tema complejo. Veremos en el capítulo 4 qué consecuencias tiene esto al describir procesos multifotónicos en sistemas moleculares cuando se incluye el grado de libertad vibracional.

# Capítulo 4

## Estudio de transiciones multifotónicas en el sistema $\text{H}_2^+$

### 4.1 Introducción

La interacción de campos intensos con sistemas atómicos y moleculares conduce a una serie de fenómenos no lineales como los procesos de ionización multifotónica, los procesos de ionización por encima del umbral (above-threshold ionization (ATI)) o la generación de armónicos. Estos procesos han sido estudiados a fondo en sistemas atómicos tanto desde el punto de vista teórico como experimental en las últimas dos décadas, llevando a un mejor entendimiento de su dinámica [45] (ver las referencias citadas en este trabajo). Sin embargo, la situación en los sistemas moleculares no es tan avanzada. Este hecho se debe fundamentalmente a la dificultad que supone el aumento de grados de libertad y la naturaleza multicentral del potencial, que tiene como consecuencia una descentralización de la densidad electrónica entre los núcleos. A pesar de la diferencia entre el tiempo característico electrónico y el tiempo característico vibracional ( $10^{-18}$  s y  $10^{-15}$  s, respectivamente), fenómenos como incremento de ionización a distancias internucleares críticas [65], ionización disociativa [46, 61] y disociación por encima del umbral [5] sugieren que la inclusión del movimiento vibracional es fundamental para entender el comportamiento de los sistemas moleculares en campos intensos. El ión de la molécula de hidrógeno,  $\text{H}_2^+$ , es el sistema molecular más simple: es un sistema prototipo que nos permite hacer una descripción *ab initio* tanto de los grados de libertad electrónico como vibracional. En este sentido se puede decir que es un sistema *fundamental*, ya que su estudio nos plantea cuestiones básicas y fundamentales extensibles a sistemas más complejos.

La validez de los modelos y métodos *ab initio* utilizados en la literatura en la descripción de sistemas moleculares diatómicos ligeros en campos intensos se ve limitada por los parámetros del campo externo. A modo de guía es útil

---

el cálculo del parámetro de Keldysh, definido como [66]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{|E_0|}{2U_p}} \quad (4.1)$$

donde  $E_0$  es la energía de cohesión del electrón a la molécula y  $U_p$  es la energía ponderomotiva

$$U_p = \left(\frac{F_0}{2\omega}\right)^2 \quad (4.2)$$

con  $F_0^2$  es la intensidad y  $\omega$  la frecuencia del campo. El rango  $\gamma \ll 1$  corresponde al régimen de ionización por efecto túnel (donde el límite corresponde a un campo dc: *direct current*, campo no dependiente del tiempo) y el rango definido por  $\gamma \gg 1$  corresponde al régimen de ionización multifotónica en el que el proceso de ionización se produce por absorción sucesiva de fotones, excitando al sistema a niveles energéticos más altos hasta que alcanza el umbral de ionización. De las ecuaciones (4.1) y (4.2), se deduce que el régimen de ionización por efecto túnel se caracteriza por campos con intensidades altas y frecuencias bajas, mientras que el multifotónico se caracteriza por intensidades bajas y frecuencias altas.

Merece la pena mencionar el fenómeno de 'incremento de ionización a distancias internucleares críticas' (conocido en la literatura como CREI, *Charge-Resonance-Enhanced-Ionization*) que se ha estudiado intensivamente desde el punto de vista experimental y teórico y sigue siendo de gran interés [67, 68, 69]. En el régimen de ionización por efecto túnel, la interpretación de este fenómeno es que se produce debido a la deformación que sufren las curvas de potencial al estar sometidas a la acción de un campo externo fuerte, adquiriendo mínimos a ciertas distancias internucleares, produciéndose así un aumento de la tasa de ionización en dichos mínimos. Este efecto se ha observado también en el régimen multifotónico, donde la interpretación del aumento de ionización producido a determinadas distancias internucleares para una frecuencia del láser dada, ha sido la existencia de procesos REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization), es decir, la ionización producida via la excitación de estados intermedios [70]. Este efecto es importante para la interpretación de los espectros energéticos de los fragmentos producidos por el proceso de ionización. Éste es un ejemplo en que se ponen de manifiesto las diferentes interpretaciones físicas de un mismo efecto dependiendo de los parámetros del problema.

En este capítulo vamos a estudiar dos aspectos típicamente moleculares en la interacción del sistema  $H_2^+$  con campos intensos: el efecto del movimiento vibracional y el efecto de la anisotropía espacial. En concreto, vamos a trabajar con un campo láser polarizado linealmente y estudiamos cómo la posición relativa del vector de polarización del campo eléctrico respecto del eje molecular influye en el proceso de ionización. Este tema está íntimamente rela-

cionado con la cuestión del alineamiento de sistemas moleculares en campos intensos, que es un tema muy activo actualmente [71, 72, 73, 74]. La importancia del alineamiento de los sistemas moleculares es grande ya que la posición relativa de éstos con respecto a una superficie, otro sistema molecular o iónico es relevante en el proceso que se induce, es decir, la reactividad depende de la orientación relativa.

Los trabajos experimentales realizados hasta ahora en este área concluyen que incluso las moléculas neutras se alinean dentro de un campo intenso, ya que los fragmentos resultantes de la explosión de Coulomb muestran una distribución angular predominante en la dirección del eje de polarización del láser [61]. Sin embargo, en estos experimentos no ha sido posible distinguir si esta distribución predominante a lo largo del eje de polarización se debe a que el láser induce dicho alineamiento o si es debido al hecho de que la ionización presenta una anisotropía fuerte, siendo dominante para aquellas moléculas que de forma casual se encontraban en la dirección paralela al láser aplicado. Aunque existen progresos experimentales en separar estos dos efectos [75, 76], el estudio teórico de la dependencia orientacional de la tasa de ionización en campos intensos aportará más luz en este tema. Hay numerosos trabajos teóricos realizados en el sistema  $H_2^+$ , y el aspecto de la dependencia orientacional ha sido tratado de una forma bastante incompleta e indirecta. Presentamos un resumen sobre los trabajos publicados en los siguientes aspectos: la inclusión del movimiento vibracional y la dependencia orientacional.

Hasta ahora los estudios teóricos en  $H_2^+$  que incluyen el movimiento vibracional han sido realizados teniendo en cuenta sólo la orientación paralela entre el eje molecular y el vector de polarización. Así podemos nombrar los trabajos realizados por Chelkowski *et al* [77], que han estudiado la tasa de ionización solucionando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en tres dimensiones dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Este modelo ha sido ampliado años más tarde por Kawata *et al* [78, 79] resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo incluyendo términos no adiabáticos. Sin embargo, estos cálculos se han efectuado para unos valores particulares de los parámetros del láser (frecuencia e intensidad), siendo, por tanto, imposible tener una visión general de la influencia del movimiento vibracional en la tasa de ionización.

El estudio de la dependencia orientacional requiere cálculos algo más complejos, ya que hay más simetrías que están implicadas en el proceso de excitación (recordar que en el caso paralelo, las transiciones permitidas obedecen la regla de selección  $\Delta\lambda = 0$  mientras que en el caso perpendicular,  $\Delta\lambda = \pm 1$ ). Debido a ello, hasta ahora este tema se ha tratado siempre dentro de la aproximación de núcleos fijos (que no considera el movimiento vibracional y supone los núcleos en una posición fija, la posición de equilibrio  $R = 2.0$  a. u.). Hay que mencionar el trabajo realizado por Plummer y McCann sobre la

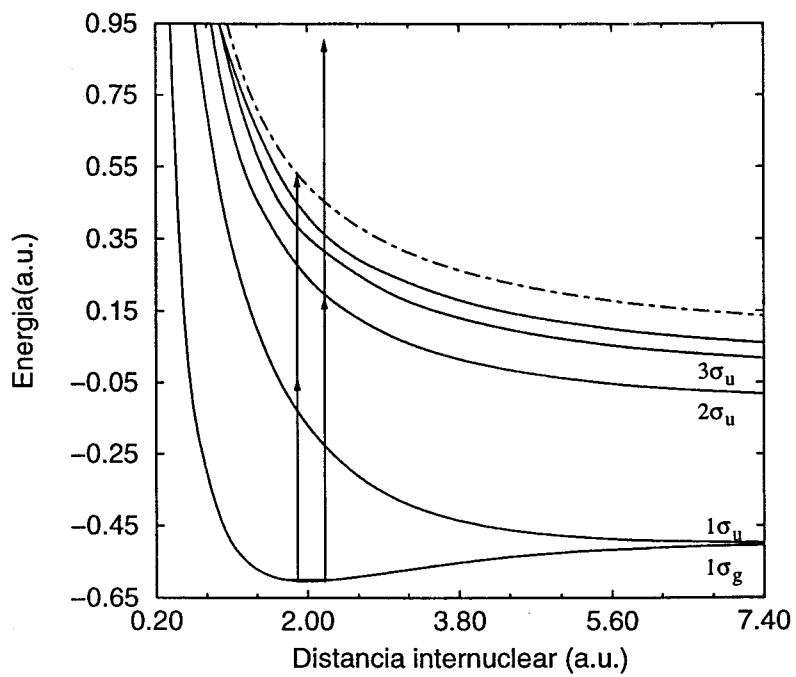


Figura 4.1: Curvas de potencial de  $H_2^+$ . La línea discontinua representa el umbral de ionización,  $H_2^{2+}$ . La flecha de la izquierda representa un procesos de dos fotones no resonante, mientras que la de la derecha es el caso resonante.



dependencia orientacional de la tasa de ionización producida por un campo dc [80]. En este trabajo se concluye que la tasa de ionización es mayor para la orientación relativa paralela que para la orientación relativa perpendicular. Este resultado se ha confirmado por Yu *et al* [81], donde han resuelto la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para las orientaciones relativas paralelas y perpendicular. Los parámetros del campo láser utilizados en estos cálculos corresponden a un valor del parámetro de Keldysh [66] menor que uno ( $\gamma \leq 1$ ), por lo que corresponden al régimen de ionización por efecto túnel. Este comportamiento no tiene por qué ser extensible al régimen multifotónico, y de hecho hay ciertos cálculos *ab initio* que soportan dicho argumento. En un trabajo reciente [67] la dependencia orientacional ha sido estudiada de forma indirecta resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, concentrándose en el estudio de la dependencia orientacional del fenómeno CREI. En este trabajo los cálculos se han realizado utilizando un modelo en dos dimensiones y han calculado la tasa de ionización para diferentes distancias internucleares y unos valores de la frecuencia e intensidad del láser que corresponde con un valor del parámetro de Keldysh próximo a uno ( $\gamma \approx 1$ ), por lo que este cálculo no puede ser clasificado en términos del régimen de ionización por efecto túnel o por transiciones multifotónicas. En esta publicación se observa que los datos numéricos obtenidos para la tasa de ionización a una distancia internuclear de  $R = 7.0$  a. u. y de  $R = 9.5$  a. u. tiene valores mayores para la orientación paralela que perpendicular, sin embargo, para  $R = 3.0$  a. u. no ocurre lo mismo: la tasa de ionización es mayor para una orientación relativa perpendicular que paralela. Este hecho, no obstante, no se comenta en dicho estudio.

Como se puede observar no existe un estudio sistemático de la dependencia orientacional de los procesos de ionización, incluso para el ión de la molécula de hidrógeno. Además, los estudios realizados cubren intervalos de frecuencias e intensidades muy pequeños, siendo difícil hacer generalizaciones y extraer conclusiones acerca del comportamiento de  $H_2^+$  en campos láser externos.

En este capítulo presentamos un estudio de la dependencia orientacional de los procesos de ionización usando LOPT, que es útil para estudios donde se quiere cubrir un rango grande de frecuencias e intensidades y además la mayoría de los datos experimentales han sido obtenidos en situaciones que pueden describirse en el contexto de LOPT. Hemos trabajado en el régimen multifotónico, considerando el campo linealmente polarizado. Primero se presentan los resultados dentro de la aproximación de núcleos fijos. Las secciones eficaces correspondientes a procesos de dos, tres y cuatro fotones para una orientación paralela entre el vector de polarización del campo láser y el eje molecular son comparados con datos publicados previamente [82], obteniéndose un ajuste muy satisfactorio. A su vez, Baik *et al* [82] compararon con cálculos obtenidos usando un método no perturbativo [83], y se observa

que los datos concuerdan hasta intensidades del orden de  $5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, a partir de las cuales Teoría de Perturbaciones no converge. A continuación, los procesos de ionización correspondientes a dos, tres y cuatro fotones son estudiados en el caso perpendicular. En este caso no hay datos publicados que posibiliten la comparación. Segundo, el movimiento vibracional se incluye en los cálculos usando la aproximación de reflexión [84, 85]. En este caso, estudiamos la dependencia orientacional de procesos de ionización con dos fotones, llegando a conclusiones interesantes acerca de la validez de LOPT para sistemas moleculares. Finalmente, la dependencia orientacional para un proceso de ionización debido a dos fotones se estudia considerando que el estado inicial es el primer o segundo estado vibrónico excitado. El interés de este estudio tiene una explicación experimental. El sistema H<sub>2</sub><sup>+</sup> no es un sistema de manipulación experimental fácil. Normalmente H<sub>2</sub><sup>+</sup> se forma a partir de la previa ionización de H<sub>2</sub>, siendo la distribución de la población desconocida en los distintos niveles vibracionales. La producción directa de H<sub>2</sub><sup>+</sup> y por tanto, el conocimiento de la distribución de la población en los estados vibracionales ha sido investigado muy recientemente desde el punto de vista experimental [86].

## 4.2 Conceptos

En esta sección se exponen algunos de los conceptos y aproximaciones utilizados a lo largo del capítulo. La descripción del método *ab initio* puede verse en detalle en el capítulo anterior. Los cálculos han sido realizados en Teoría de Perturbaciones, en el marco de la aproximación Born-Oppenheimer. Nosotros estamos interesados en el cálculo de las secciones eficaces, que están directamente relacionadas con la tasa de ionización mediante la intensidad y la frecuencia del láser. La probabilidad de transición en s<sup>-1</sup> para un proceso de ionización con  $N$  fotones viene dada por:

$$\Gamma^{(N)} = \sigma^{(N)} \cdot \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^N \quad (4.3)$$

donde  $I$  es la intensidad del láser,  $\hbar\omega$  es la energía del fotón en Joule y  $\sigma^{(N)}$  es la sección eficaz correspondiente a un proceso de ionización con  $N$  fotones. En el caso de la aproximación de núcleos fijos, el cálculo de los elementos de matriz requiere el conocimiento de las funciones de onda y energías electrónicas del sistema (ver capítulo 3). Para el caso de que se incluya el movimiento vibracional, los elementos de matriz que tenemos que calcular tienen la siguiente forma:

$$F_{jk} = \langle \Psi_{n_j\nu_j}(\vec{r}, R) | \hat{D}(\vec{r}) | \Psi_{n_k\nu_k}(\vec{r}, R) \rangle \quad (4.4)$$

donde  $\hat{D}(\vec{r})$  es el operador dipolo electrónico en el gauge de velocidades o distancias (ver capítulo 2) y  $\Psi_{n_j\nu_j}(\vec{r}, R)$  es la función de onda vibrónica descrita en la aproximación Born-Oppenheimer (ver capítulo 2). El cálculo de  $F_{jk}$  requiere una descripción electrónica y vibracional completa del sistema molecular. Como primera aproximación, se ha hecho uso de la aproximación de núcleos fijos. En este caso, el elemento de matriz de transición es

$$F_{jk} \approx \tilde{F}_{n_j, n_k}(R_e) = \langle \psi_{n_j}(\vec{r}; R_e) | \hat{D}(\vec{r}) | \psi_{n_k}(\vec{r}; R_e) \rangle \quad (4.5)$$

evaluado a la distancia internuclear de equilibrio de  $\text{H}_2^+$ ,  $R_e = 2.0$  a. u. La tilde representa que dicho elemento de matriz ha sido calculado en la aproximación de núcleos fijos, con la correspondiente dependencia paramétrica de la distancia internuclear. En una segunda etapa del cálculo, el movimiento vibracional se incluye utilizando la aproximación de reflexión [84, 85]. Esta aproximación es válida para transiciones entre estados vibrónicos donde al menos uno de ellos es disociativo. Se basa en el análisis del factor de Frank-Condon, es decir, en el solapamiento entre un estado ligado y un estado disociativo, o dos estados disociativos. Esta condición no supone una restricción en el sistema que estamos estudiando, ya que el continuo de  $\text{H}_2^+$  es un continuo disociativo: al ionizarse un electrón, se produce la disociación inmediata debido a la repulsión Coulombiana entre los dos núcleos. Matemáticamente la aproximación consiste en la descripción de la parte radial de la función de onda correspondiente al estado disociativo mediante una delta de Dirac centrada en el punto clásico de retorno y con un comportamiento oscilatorio para distancias internucleares que tienden al infinito. Cuanto mayor sea la pendiente del estado disociativo, mejor funciona esta aproximación. En este caso queremos aplicar la aproximación de reflexión a transiciones multifotónicas (normalmente ha sido aplicado a transiciones de un sólo fotón), que presenta el problema que la suma que aparece en el cálculo de los elementos de matriz de transición (ver ecuación (3.51)) incluye a todos los estados intermedios, reales y virtuales. Para que la aproximación pueda aplicarse también en este caso, es necesario que todos los estados intermedios sean puramente disociativos. El continuo de este sistema es puramente disociativo y los estados ligados que conectan con el estado inicial mediante una transición dipolar, como los estados  $\sigma_u$  y  $\pi_u$ , son estados disociativos en el intervalo Frank-Condon del estado inicial (como estado inicial sólo consideraremos el estado fundamental y los dos primeros estados vibracionales excitados, que poseen la misma simetría que el estado fundamental). Por lo tanto, la amplitud de una transición de dos fotones se puede escribir de la siguiente forma:

$$D^{(2)} = \int_0^\infty dR R^2 \chi_{\nu_f}^*(R) \hat{D}^{(2)}(R) \chi_{\nu_i}(R) \sim \int_0^\infty dR R^2 \hat{D}^{(2)}(R) \chi_{\nu_i}^*(R) \delta(E_{n_f}(R) - E_{i,\nu_i}) \quad (4.6)$$

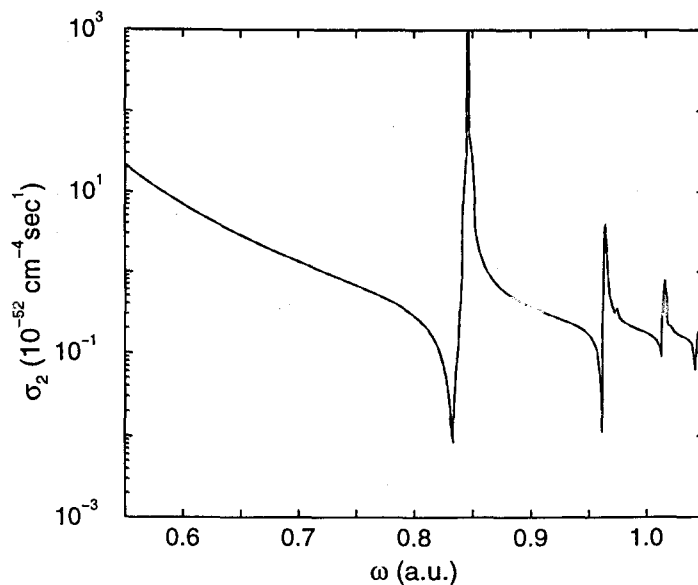


Figura 4.2: Sección eficaz generalizada correspondiente a un proceso de dos fotones para una distancia internuclear  $R = 2.0$  a.u. en el caso paralelo en el gauge de distancias (línea continua) y en el gauge de velocidades (línea discontinua).

donde  $\hat{D}^{(2)}(R)$  es el elemento de matriz electrónico correspondiente a una transición de dos fotones en la aproximación de núcleos fijos y  $E_{i,\nu_i}$  y  $\chi_{\nu_i}(R)$  es la energía y la función de onda vibracional del estado inicial, que no dependen de la distancia internuclear. Por tanto, hemos de calcular los elementos de matriz dipolares dentro de la aproximación de un centro (ver capítulo 3), donde las energías del denominador corresponden a las energías de los estados vibrónicos finales e intermedios y la función vibracional del estado inicial. El cálculo de la función de onda vibracional se ha hecho resolviendo la ecuación diferencial monodimensional (2.16), usando también una base de funciones *Bsplines*. La curva de potencial correspondiente al estado fundamental ha sido tomada de la literatura [87, 88], ya que era más exacta que la que nosotros podíamos obtener (normalmente no se obtiene estados fundamentales muy precisos en cálculos optimizados para la descripción del continuo). La base elegida para estos cálculos contiene  $N = 302$  funciones *Bsplines* de orden  $k = 8$  sobre una malla lineal definida entre  $R = 0$  a.u. y  $12$  a.u.

## 4.3 Resultados

### 4.3.1 Dentro de la aproximación de núcleos fijos

Como resultados preliminares vamos a presentar las secciones eficaces obtenidas usando la aproximación de núcleos fijos. La sección eficaz de un

proceso de ionización con un fotón correspondiente a una orientación cualquiera entre el eje molecular y el vector de polarización se escribe como una combinación lineal entre las secciones eficaces correspondientes a la situación paralela y perpendicular. Sin embargo, a partir de dos fotones, otras transiciones que llamaremos transiciones *mixtas* son permitidas (se llaman mixtas porque la absorción del primer fotón se realiza según las reglas de transición del caso paralelo (perpendicular) y la absorción del segundo según el caso perpendicular (paralelo)). Por ejemplo, en el caso de dos fotones, las transiciones  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u \rightarrow \pi_g$  ó  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \pi_g$ . Nosotros nos vamos a limitar al estudio de las situaciones extremas, es decir, a la situación paralela y perpendicular.

Primero vamos a comparar nuestros resultados obtenidos para la sección eficaz de dos, tres y cuatro fotones correspondientes a la orientación paralela entre el eje molecular y el vector de polarización  $\hat{e}$  con datos previamente publicados [82]. A continuación, las secciones eficaces correspondientes a procesos multifotónicos de dos, tres y cuatro fotones para la orientación relativa perpendicular, donde, por ahora, no hay comparación posible con otros cálculos. Para poder hacer una comparación directa de los resultados obtenidos para la orientación paralela y perpendicular, las secciones eficaces han sido multiplicadas por  $\frac{1}{3}$  (el caso paralelo) y por  $\frac{2}{3}$  (el caso perpendicular). Estos factores corresponden al peso estadístico de las dos orientaciones en una distribución arbitraria de moléculas.

#### Orientación paralela

Éste es el único caso donde podemos hacer una comparación con datos publicados anteriormente. Baik *et al* han calculado las secciones eficaces de procesos multifotónicos usando LOPT en la aproximación de núcleos fijos. Ellos han trabajado en coordenadas esféricas prolatas y la base está constituida por polinomios de Laguerre y Legendre. En este trabajo han comparado con el trabajo de Plummer y McCann [83], que realizaron cálculos usando el formalismo de Floquet en el régimen no perturbativo. Hay un gran acuerdo entre los resultados para intensidades dentro del régimen perturbativo (hasta intensidades del láser  $5 \times 10^{14} \text{W/cm}^2$ ). Las reglas de selección para la orientación relativa paralela dicen que las transiciones permitidas han de satisfacer  $\Delta\lambda = 0$ , por lo tanto, los procesos de excitación que se dan para dos, tres y cuatro fotones son  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u \rightarrow \sigma_g$ ,  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u \rightarrow \sigma_g \rightarrow \sigma_u$  y  $\sigma_g \rightarrow \sigma_u \rightarrow \sigma_g \rightarrow \sigma_u \rightarrow \sigma_g$ , respectivamente. La base utilizada en estos cálculos tiene las siguientes características: el orden de la base *Bspline* es  $k = 10$ , el número cuántico angular máximo es  $l_{\text{max}} = 9$ , por lo que, para el cálculo de estados  $\sigma_g$  contribuyen los momentos angulares  $l = 0, 2, 4, 6$  y  $8$  y para estados de simetría  $\sigma_u$  contribuyen  $l = 1, 3, 5, 7$  y  $9$ . El número de funciones *Bsplines* por momento angular ha sido de  $N = 250$ . En las figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se representan las secciones eficaces correspondientes a los proce-

---

dos de dos, tres y cuatro fotones, respectivamente, frente a la frecuencia del fotón. Para obtener una densidad de estados grande en el continuo, se puede, o bien elegir una base muy grande, o, solución mucho más práctica y aconsejable, realizar una serie de cálculos en lo que el único parámetro que varía ligeramente es el radio de la caja en la que se encuentra confinado el sistema, obteniendo así una densidad alta de estados en el continuo. Para estas secciones eficaces, típicamente se ha hecho una serie de diez cálculos variando el radio de la caja entre  $R = 80$  a. u. y  $R = 100$  a. u. En la figura 4.2 hemos representado la sección eficaz para el caso paralelo a  $R = 2.0$  a. u. calculada en ambos gauges, el de distancias y el de velocidades. El buen acuerdo entre ambas es señal de que la base escogida es apropiada y suficientemente completa. En la figura 4.3 están representadas las secciones eficaces calculadas por Baik *et al* comparadas con las obtenidas con nuestro programa correspondiente a un proceso de dos fotones. Vemos que el acuerdo entre ambos cálculos es satisfactorio. El hecho de haber realizado una discretización del continuo no nos permite calcular la sección eficaz para valores preseleccionados de la energía, es decir, no podemos elegir la *malla energética*. Este efecto se hace ver en la descripción de resonancias muy estrechas, debido a la dificultad de conseguir una densidad elevada de estados del continuo. Los picos corresponden a estados intermedios que toman parte en el proceso de excitación, y que en este caso tienen simetría  $\sigma_u$ . El primero corresponde al estado  $1\sigma_u$ . La figura 4.4 corresponde al proceso de ionización con tres fotones, donde el problema de la descripción de resonancias es visible. Los picos corresponden a los estados intermedios energéticamente accesibles con dos fotones con simetría  $\sigma_g$ , con la excepción del tercer pico que corresponde al estado  $1\sigma_u$ , accesible con un fotón. La figura 4.5, que corresponde al caso de cuatro fotones, concuerda también de manera satisfactoria con los datos obtenidos previamente por Baik *et al*. El primer pico corresponde al estado  $2\sigma_u$ , el segundo, al estado  $3\sigma_u$  y el tercero, al estado  $4\sigma_u$  que corresponden a estados intermedios accesibles con tres fotones.

### 4.3. Resultados

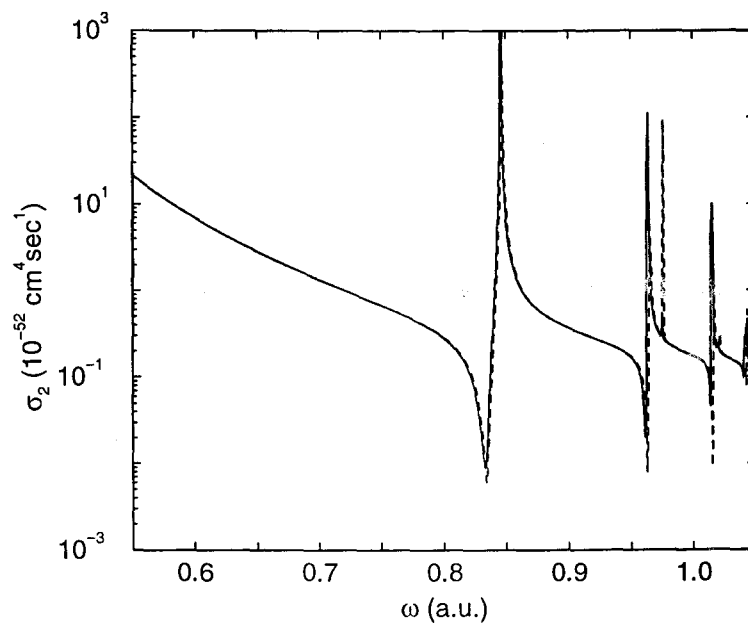


Figura 4.3: Sección eficaz generalizada correspondiente a un procesos de dos fotones en el caso paralelo para  $R = 2.0$  a. u. La línea a trazos corresponde a [82] y la línea continua a nuestros cálculos.

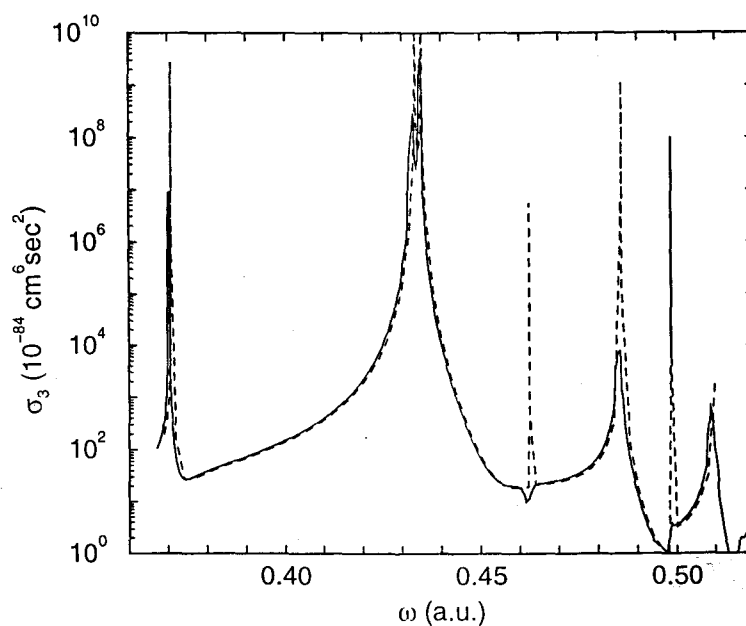


Figura 4.4: Sección eficaz generalizada correspondiente a un proceso de tres fotones en el caso paralelo para  $R = 2.0$  a. u. La línea a trazos corresponde a [82] y la línea continua a nuestros cálculos.

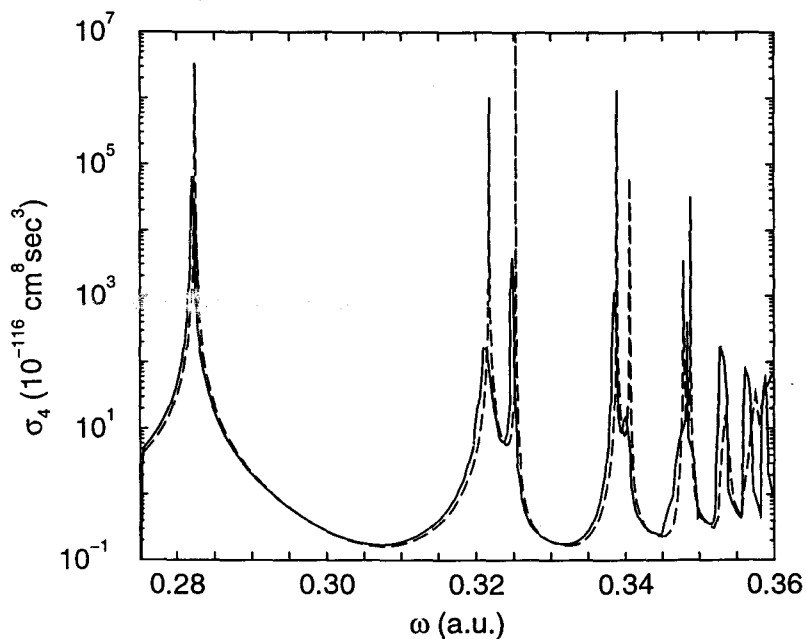


Figura 4.5: Sección eficaz generalizada correspondiente a un proceso de cuatro fotones en el caso paralelo para  $R = 2.0$  a. u. La línea a trazos corresponde a [82] y la línea continua a nuestros cálculos.

### Orientación perpendicular

En este apartado, se estudia los procesos de ionización multifotónica para el caso en que el vector de polarización del campo láser y el eje molecular tengan una orientación relativa perpendicular. Los cálculos han sido efectuados en la aproximación de núcleos fijos. Hasta ahora este problema no ha sido tratado en LOPT. En este caso, las reglas de selección permiten transiciones en las que el número cuántico  $\lambda$  aumenta o disminuye en una unidad,  $\Delta\lambda = \pm 1$ . Estos cálculos son más difíciles, ya que el proceso de excitación incluye más simetrías. Para el caso de dos fotones la base es igual que la utilizada para dos fotones en el caso paralelo, posee un momento angular máximo de  $l_{\max} = 9$  y el número de funciones Bsplines es  $N = 250$ . En la figura 4.6 se representa la sección eficaz del proceso de ionización con dos fotones. Esta sección eficaz es la suma de las secciones eficaces correspondientes a dos procesos de excitación diferentes:  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \sigma_g$  y  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g$ . Por tanto, los estados intermedios tienen simetría  $\pi_u$ . El primer pico corresponde al estado  $2\pi_u$ , que es una resonancia ancha. El proceso de ionización multifotónica con tres fotones es más interesante, ya que hay tres caminos de excitación diferentes permitidos y dos de ellos tienen el mismo estado final, produciéndose interferencias entre ambos caminos. Los caminos de excitación son: (1)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g \rightarrow \phi_u$ , (2)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g \rightarrow \pi_u$  y (3)



$\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \sigma_g \rightarrow \pi_u$ . Los caminos (2) y (3) interfieren, ya que conectan los mismos estados inicial y final. En la figura 4.7 se puede observar la sección eficaz correspondiente a estos procesos. Los picos corresponden a resonancias producidas por dos fotones, correspondientes a las simetrías  $\sigma_g$  y  $\delta_g$ . Los primeros tres picos corresponden a los estados intermedios  $2\sigma_g$ ,  $3\sigma_g$  y  $3\delta_g$ , respectivamente. No hay resonancias correspondientes a la absorción de un fotón. En el caso de cuatro fotones, hay seis caminos de excitación posibles: (1)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g \rightarrow \phi_u \rightarrow \gamma_g$ , (2)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g \rightarrow \phi_u \rightarrow \delta_g$ , (3)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g$ , (4)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \sigma_g$ , (5)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \delta_g$  y (6)  $\sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \sigma_g \rightarrow \pi_u \rightarrow \sigma_g$ . Hay tres simetrías finales accesibles:  $\sigma_g$ ,  $\delta_g$  y  $\gamma_g$ . Para la simetría  $\delta_g$  hay tres caminos de excitación diferentes: (2), (3) y (5), produciéndose interferencias entre ellos. Lo mismo ocurre para la simetría  $\sigma_g$ , accesible mediante los caminos (4) y (6). En el intervalo de energías representado en la figura 4.8, sólo se observan resonancias correspondientes a tres fotones, por tanto de simetría  $\phi_u$  ó  $\pi_u$ . La primera resonancia corresponde al estado  $3\pi_u$ , que es bastante ancha. Como se observa, a medida que se aumenta el número de fotones, aumenta el número de simetrías implicadas en el proceso de excitación. El tiempo de cálculo aumenta enormemente con el número de fotones, debido a ello sólo presentamos hasta cuatro fotones, pero en principio, el cálculo de secciones eficaces que impliquen más fotones no presenta problemas de tipo conceptual.

Si comparamos la parte de los espectros donde no hay resonancias y comparamos los espectros correspondientes a la orientación paralela con la perpendicular, observamos que esta última es mayor en un factor tres aproximadamente, hecho que es consistente con la tendencia de la tasa de ionización obtenida por Bandrauk *et al* a una distancia internuclear  $R = 3$  a. u. [65].

#### 4.3.2 Inclusión del movimiento vibracional

Los resultados de la sección anterior se han calculado dentro de la aproximación de núcleos fijos, donde se supone que los núcleos están congelados en su posición de equilibrio y los electrones se mueven a su alrededor. En este apartado incluimos el movimiento vibracional usando la aproximación de reflexión. Vamos a estudiar también la dependencia orientacional del proceso de ionización.

La ecuación (4.6) contiene una integral que se extiende desde cero hasta infinito. En la práctica se convierte en una suma discreta, que en nuestro caso contiene quince sumandos en el intervalo de distancias internucleares entre  $R = 0.5$  a. u. y  $3.5$  a. u. Este intervalo de separación nuclear es suficiente para cubrir el régimen de Frank-Condon, ya que la probabilidad de la función de onda vibracional inicial,  $\chi_{n=1\sigma_g, \nu=0}(R)$ , es prácticamente cero fuera de dicho intervalo. La base correspondiente para describir la parte electrónica en

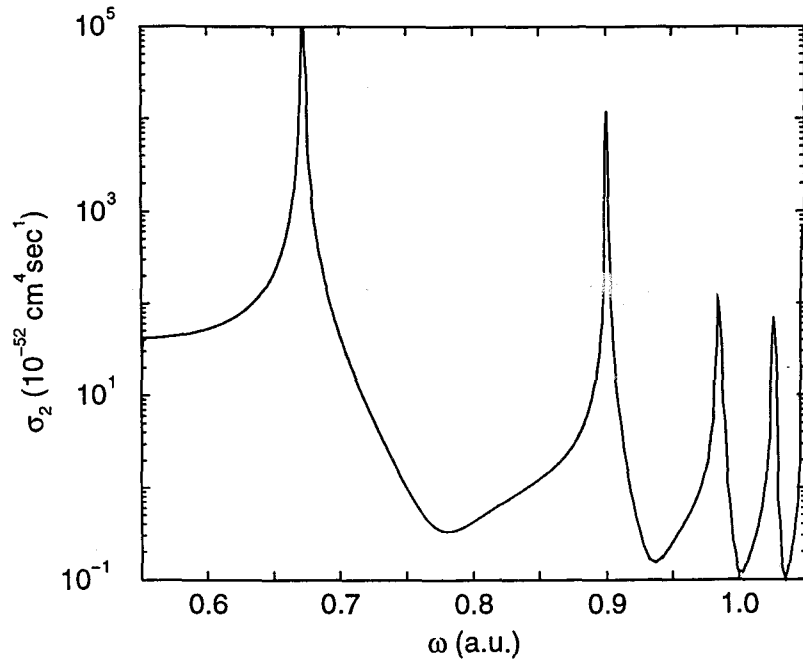


Figura 4.6: Sección eficaz generalizada correspondiente a un proceso de dos fotones en el caso perpendicular para  $R = 2.0$  a. u.

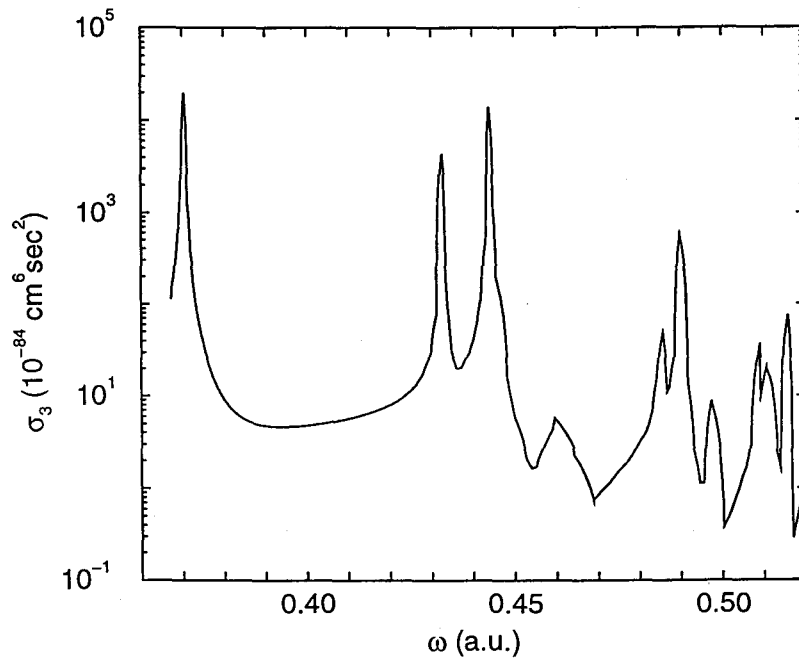


Figura 4.7: Sección eficaz generalizada correspondiente a un proceso de tres fotones en el caso perpendicular para  $R = 2.0$  a. u.

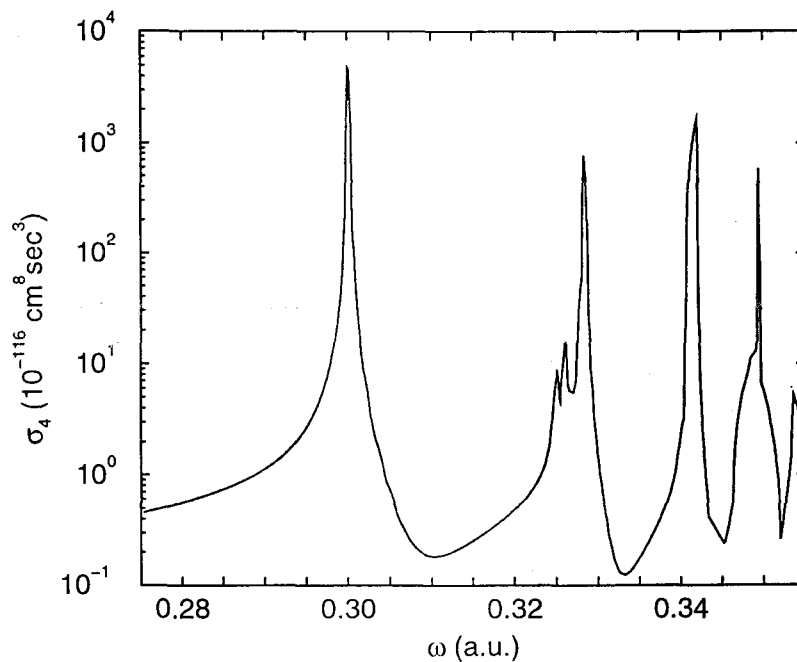


Figura 4.8: Sección eficaz generalizada correspondiente a un proceso de cuatro fotones en el caso perpendicular para  $R = 2.0$  a. u.

el intervalo de distancias internucleares entre  $R = 0.5$  a. u. y  $R = 2.0$  a. u. contiene un momento angular máximo  $l_{\max} = 7$  y el número de funciones *Bspline*s de orden  $k = 10$  es de  $N = 200$ . Para distancias internucleares mayores, desde  $R = 2.0$  a. u. hasta  $R = 3.5$  a. u., el momento angular máximo es  $l_{\max} = 9$  y el número de funciones *Bspline*s es de  $N = 150$ . Esta necesidad de aumentar el valor de  $l_{\max}$  se debe al uso de bases unicentrales.

En la figura 4.9 se ha representado con línea continua la sección eficaz correspondiente a un proceso de dos fotones incluyendo el movimiento vibracional y para una orientación paralela entre el vector de polarización y el eje molecular. La línea continua en la figura 4.10 corresponde al caso perpendicular. Si comparamos estos espectros con los calculados en la aproximación de núcleos fijos observamos que se produce un ensanchamiento de las resonancias con respecto a la energía del fotón producido por el movimiento vibracional. Estas resonancias juegan un papel muy importante en el proceso de excitación, ya que se produce un aumento en varios órdenes de magnitud de la tasa de ionización. En el caso de orientación paralela, existe formalmente un intervalo de frecuencias en el que no hay resonancias. El límite inferior de dicho intervalo libre de resonancias corresponde a la energía del fotón mínima necesaria para ionizar la molécula (en un proceso de dos fotones) sin excitar ningún estado intermedio. Esta energía corresponde a  $\omega \sim 0.3$  a. u. Sin embargo, esta energía o potencial de ionización corresponde a una distancia internuclear

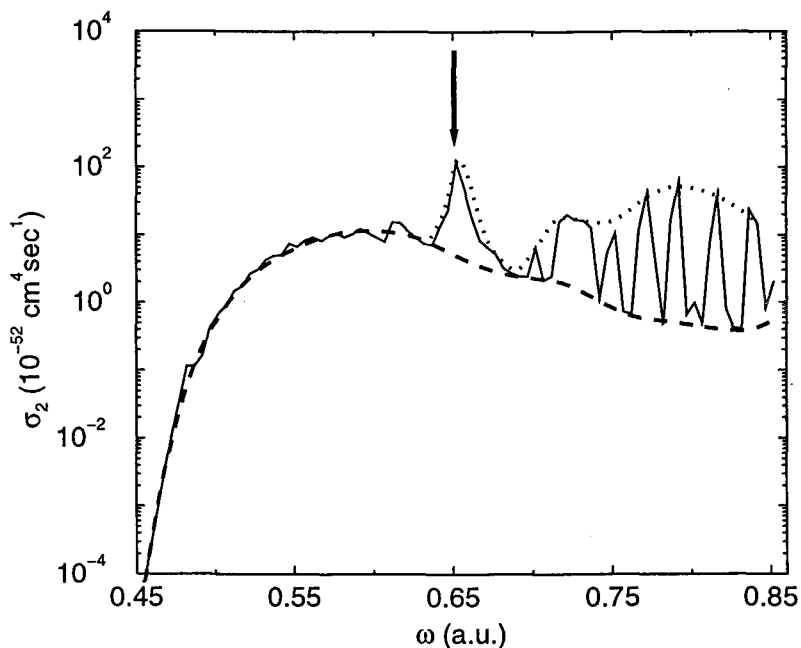


Figura 4.9: Sección eficaz generalizada para un proceso de ionización de dos fotones incluyendo el movimiento vibracional en el caso paralelo. El estado inicial es el estado fundamental vibrónico.

grande (factor de Franck-Condon muy pequeño) y por lo tanto su contribución a la sección eficaz es muy pequeña. El límite superior de dicho intervalo viene dado por la energía del fotón  $\omega$  a la que se encuentra la primera resonancia en el proceso de dos fotones. Esto sucede para una frecuencia del láser de  $\omega \sim 0.47$  a. u., que es la energía mínima para llegar al estado  $2\sigma_u$  ionizando la molécula. De nuevo, esta energía corresponde a una distancia internuclear muy grande. Por tanto, formalmente existe un intervalo de frecuencias del láser libre de resonancias,  $\omega \sim 0.30$  a. u. a  $\omega \sim 0.47$  a. u. En la práctica, este intervalo es mayor debido a que el factor Franck-Condon a distancias internucleares grandes es tan pequeño que, incluso un aumento en la tasa de ionización de cinco órdenes de magnitud se ve eclipsado por dicho efecto. En la práctica, el intervalo de frecuencias en el que no se observa ninguna contribución apreciable de resonancias se extiende hasta  $\omega \sim 0.65$  a. u. En el caso perpendicular, el intervalo los límites de dicho intervalo para procesos de dos fotones coincide formalmente con el del caso paralelo, ya que los estados  $2\sigma_u$  y  $2\pi_u$  degeneran para distancias infinitas. Este intervalo ha sido señalado en las figuras 4.9 y 4.10 por una flecha. Se observa que este intervalo es mayor en el caso paralelo, ya que las resonancias que entran en juego en el proceso de excitación tienen distinta simetría y por tanto distinto comportamiento a distancias internucleares finitas.

### 4.3. Resultados

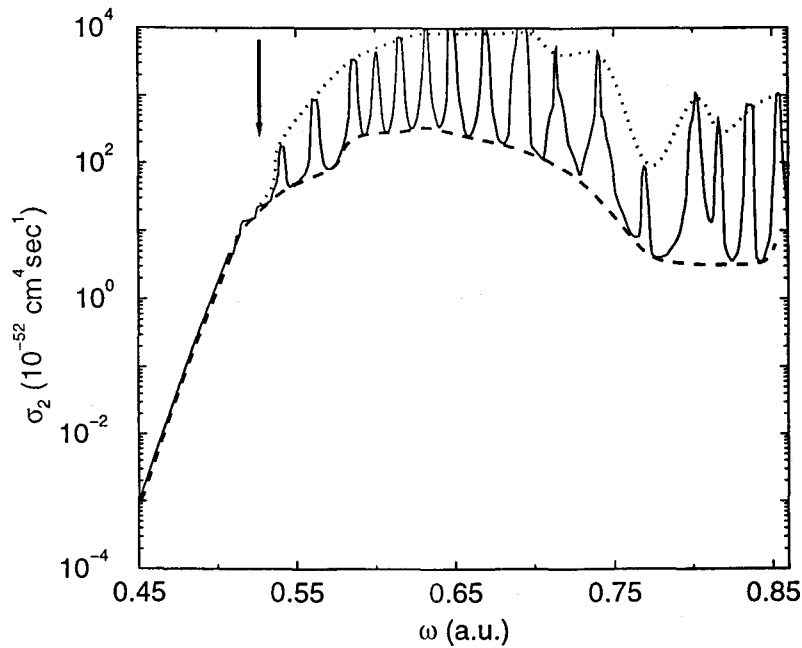


Figura 4.10: Sección eficaz generalizada para un proceso de ionización de dos fotones incluyendo el movimiento vibracional en el caso perpendicular. El estado inicial es el estado fundamental vibrónico.

La importancia de este intervalo se puede ver en la definición del elemento de matriz dipolar correspondiente a una transición de dos o más fotones. Cuando la frecuencia del fotón está en resonancia con un estado intermedio, el denominador se hace cero y la amplitud diverge. Debido a la discretización que hemos hecho del continuo va a ser bastante improbable que tengamos exactamente este caso. La altura de las resonancias no está determinada por LOPT. Ésta es una de las limitaciones de LOPT. Proviene del hecho de que LOPT no contempla el tiempo de vida finito de los estados intermedios, o lo que es lo mismo, la población de estos estados en el proceso de excitación. Para interpretar el espectro, lo hemos dividido en dos partes: el fondo del espectro, representado por la línea a trazos y la parte afectada por las resonancias, representada por la línea de puntos, que es la parte indefinida por LOPT. La flecha señala el final del intervalo de frecuencia que en la práctica no se encuentra afectado por las resonancias, que es la parte del espectro fiable que se puede determinar con LOPT.

A continuación vamos a estudiar la dependencia orientacional de estos dos espectros. Para ello distinguimos tres regímenes: la parte de frecuencias bajas, definida desde  $\omega \sim 0.45$  a.u. hasta la flecha, en el caso paralelo hasta  $\omega \sim 0.65$  a.u. (figura 4.9) y en el caso perpendicular hasta  $\omega \sim 0.52$  a.u. (figura 4.10). En este intervalo energético no hay influencia de resonancias por

lo que se puede efectuar la comparación sin ninguna limitación. Se observa que la sección eficaz para el caso perpendicular es mayor que el caso paralelo alrededor de un orden de magnitud. El segundo régimen se extiende hasta la flecha correspondiente al caso paralelo, es decir, hasta  $\omega \sim 0.65$  a. u. En este régimen es posible comparar el fondo del espectro correspondiente al caso perpendicular, ya que nos da el valor que como mínimo tiene la sección eficaz, con la sección eficaz en el caso paralelo. Se observa de nuevo, que la sección eficaz correspondiente al caso perpendicular es mayor que la del caso paralelo. El tercer régimen corresponde a los dos espectros en zona de resonancias, por lo que no hay comparación posible, debido a la indeterminación en la altura de las resonancias. Por tanto, en un rango de frecuencias  $\omega \sim 0.45$  a. u. a  $\omega \sim 0.65$  a. u. la sección eficaz correspondiente a la orientación perpendicular es mayor que en el caso paralelo. Este hecho ha sido anteriormente observado en la aproximación de núcleos fijos, y la inclusión del movimiento vibracional aumenta este efecto. Es importante observar que la dependencia orientacional de la tasa de ionización difiere del comportamiento encontrado en el régimen de ionización por efecto túnel. Estos comportamientos diversos no son una contradicción, ya que los mecanismos de ionización son diversos. En la parte final de este capítulo estudiamos la dependencia orientacional de la tasa de ionización respecto del estado inicial. Como se ha mencionado en la introducción, este efecto es importante desde el punto de vista experimental, ya que la formación de  $H_2^+$  se realiza normalmente mediante previa ionización de  $H_2$  siendo no conocida la distribución de población en los diferentes niveles vibracionales vecinos al estado fundamental. Recientemente se ha propuesto un nuevo método experimental para la producción directa de  $H_2^+$  [86], que quizás motive y facilite nuevos experimentos en dicho sistema.

En la figura 4.11 observamos la sección eficaz para el caso paralelo y perpendicular cuando el estado inicial es el primer estado vibracional excitado,  $\chi_{n=1\sigma_g, \nu=1}(R)$ . En la figura 4.12 observamos lo mismo pero tomando como estado inicial el segundo estado vibracional excitado,  $\chi_{n=1\sigma_g, \nu=2}(R)$ . En estos casos, la función de onda vibracional se ha calculado entre  $R = 0.5$  a. u. y  $R = 4.0$  a. u. cubriendo el régimen de Franck-Condon. La base empleada para calcular la parte electrónica tiene un momento angular máximo  $l_{\max} = 7$ ,  $N = 200$  Bsplines y para distancias internucleares grandes  $l_{\max} = 9$  y  $N = 150$  Bsplines. En la figura 4.11 la línea superior representa el caso perpendicular y la curva inferior el caso paralelo. Existen, al igual que antes, tres regímenes distinguibles, y se observa que la tasa de ionización correspondiente al caso perpendicular es mayor que la del caso paralelo. Lo mismo se puede decir de la figura 4.12. Por tanto, parece ser que estamos ante un efecto o comportamiento general.

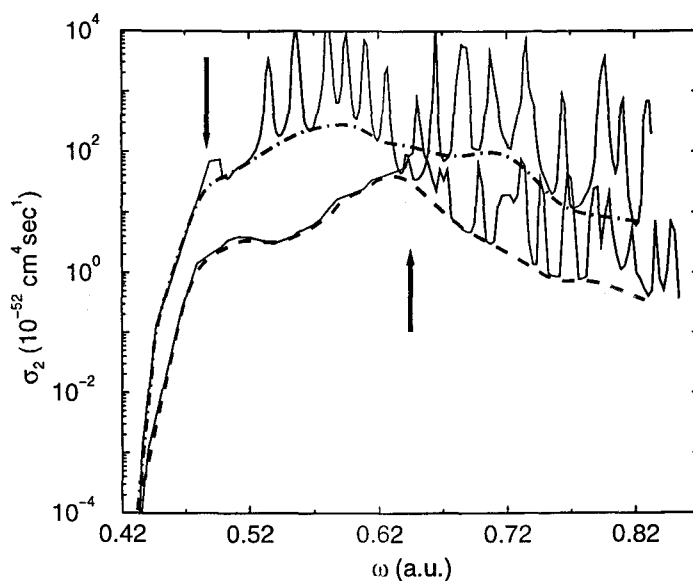


Figura 4.11: Sección eficaz generalizada para un proceso de ionización con dos fotones incluyendo el movimiento vibracional para orientación relativa paralela (curva inferior) y perpendicular (curva superior). El estado inicial es el primer estado vibrónico excitado,  $\chi_{n=1\sigma_g, \nu=1}$ .

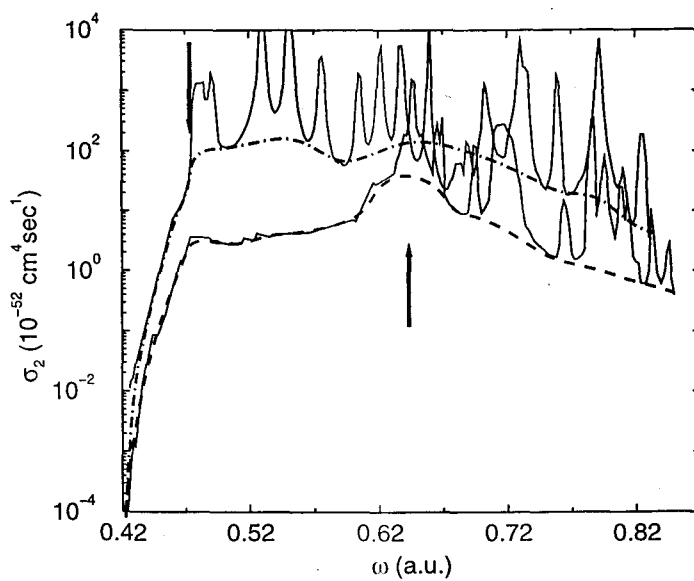


Figura 4.12: Sección eficaz generalizada para un proceso de dos fotones incluyendo el movimiento vibracional para orientación relativa paralela (curva inferior) y perpendicular (curva superior). El estado inicial es el segundo estado vibrónico excitado,  $\chi_{n=1\sigma_g, \nu=2}$ .

## Capítulo 5

# Estudio de transiciones multifotónicas en el sistema $H_2$

### 5.1 Introducción

El sistema que queremos estudiar en este capítulo es la molécula de hidrógeno,  $H_2$ . El estudio de este sistema es muy importante para disciplinas tan diversas como la astrofísica, la físico-química, la física del plasma y física del láser. Además de otra serie de fenómenos resultantes de la interacción de sistemas moleculares con campos intensos, tales como incremento de la tasa de ionización a determinadas distancias internucleares [89, 90], la detección predominante de los productos de la fragmentación del sistema molecular CO a lo largo de la dirección del eje de polarización de un láser linealmente polarizado ha sido fuente de discusión desde que Normand *et al* realizaron los experimentos en 1992 [71] y un poco más tarde Dietrich *et al* [91]. Normand *et al* midieron en CO la distribución angular de los fragmentos resultantes de la interacción de dos pulsos idénticos con un período 30 ps y retrasado uno respecto del otro 800 ps, tiempo suficientemente corto para que el volumen de interacción no pueda ser llenado por nuevas moléculas debido a la agitación térmica. Ambos láser tienen polarización relativa perpendicular. Este experimento pretende estudiar cómo se produce el alineamiento de sistemas moleculares neutros ligeros en campos láser intensos. La interpretación dada fue que un campo intenso linealmente polarizado fuerza a la molécula a alinearse paralela a su vector de polarización, siendo la distribución angular de los fragmentos reflejo de este efecto y no debido a una tasa de ionización con una fuerte dependencia orientacional. La interpretación que se dio a este experimento no tuvo en cuenta el fenómeno de aumento de ionización a distancias críticas, que fue descubierto tres años más tarde por Zuo *et al* [92] y Seideman *et al* [4]. Este fenómeno es importante ya que tiene lugar cuando el vector de polarización es paralelo al eje internuclear, introduciendo un elemento más que refleja la anisotropía espacial de la tasa de ionización. La



---

idea de utilizar dos pulsos idénticos retardados fue posteriormente adoptada por Posthumus *et al* [72, 73, 74]. Un experimento complementario a éstos fue el realizado por Ellert y Corkum en 1999 [76], donde se compara la distribución angular de los fragmentos producidos por luz lineal y circularmente polarizada. Finalmente, Larsen *et al* han conseguido incluso preparar y detectar al sistema en estados de alineamiento definidos usando previamente que no ionice al sistema [75].

Las medidas realizadas con los métodos experimentales que detectan los productos de fragmentación y el control del alineamiento han de repetirse para cada sistema molecular y cada conjunto de parámetros del láser como intensidad, duración y forma del pulso. Por tanto, la distribución angular anisótropa de los fragmentos puede, en principio, estar causada por el alineamiento de las moléculas antes de que el proceso de ionización tenga lugar, o por el alineamiento de los fragmentos durante o después del proceso de fragmentación o por una fuerte dependencia angular de la tasa de ionización molecular. La separación de estos tres efectos es necesaria para interpretar los resultados, aunque no es fácil. Para conseguirlo se requiere un análisis detallado de las distintas causas en la detección de una distribución anisótropa de fragmentos. En este capítulo intentamos resolver parte del problema analizando de forma sistemática la dependencia angular de la tasa de ionización multifotónica en el régimen perturbativo en el sistema de la molécula de hidrógeno,  $H_2$ .

En el capítulo anterior estudiamos la ionización del sistema  $H_2^+$  con dos, tres y cuatro fotones en el régimen perturbativo para los casos en que el vector de polarización tiene una posición relativa paralela o perpendicular al eje internuclear [11]. De dicho análisis se ha llegado a la conclusión de que la tasa de ionización es mayor alrededor de un orden de magnitud en el caso perpendicular que en el paralelo en la región de la frecuencia del láser donde no entran en juego resonancias. Este efecto se aumenta si el movimiento vibracional se toma en cuenta en los cálculos. El comportamiento opuesto se encuentra en el régimen de ionización por efecto túnel, caracterizado por intensidades del campo altas y frecuencias bajas (parámetro de Keldysh  $\gamma < 1$ ). El sistema  $H_2^+$  es un sistema molecular muy conveniente desde el punto de vista numérico, siendo el sistema molecular más simple. Sin embargo, su manipulación experimental es bastante compleja, ya que su formación no se realiza de forma directa, sino previa ionización del sistema  $H_2$ , siendo por tanto la distribución de la población de los estados vibracionales y rotacionales desconocida. Hay que mencionar los progresos recientes realizados en la obtención de  $H_2^+$  de forma directa y de la determinación de la población en los diferentes niveles vibracionales [86, 93, 94] (ver capítulo anterior). La manipulación experimental de  $H_2$  es mucho más asequible. Sin embargo, el tratamiento teórico de  $H_2$  supone un nivel de complejidad más avanzado que el de  $H_2^+$ , debido al término de interacción electrón-electrón, cuyo tratamiento es complejo en sistemas moleculares. Hay muy pocos métodos *ab initio*

capaces de hacer frente a la descripción de procesos de interacción de campos intensos con sistemas moleculares como  $H_2$ . Es significativo el hecho de que la investigación teórica de fenómenos como el aumento de ionización a distancias internucleares críticas o la disminución de la energía de cohesión en campos intensos utilizando un modelo tridimensional no se han realizado hasta muy recientemente [89, 90], resultados que han sido confirmados por cálculos dependientes del tiempo [95]. Se trata, por tanto, de una disciplina nueva y el mero cálculo teórico es de por sí novedoso y necesario. Además contribuye a asentar las aproximaciones y métodos del cálculo. La parte del espectro de  $H_2$  correspondiente a los estados ligados es conocida y ha sido calculada con un nivel de sofisticación alto [51]. También se han estudiado bien los procesos de ionización que tienen lugar con un único fotón [34] (ver referencias citadas en este trabajo). Sin embargo, hasta ahora no se han realizado cálculos sistemáticos que investiguen la dependencia angular de la tasa de ionización en moléculas pequeñas estables. No se conocen estudios de los procesos multifotónicos siquiera en el régimen perturbativo. Muy recientemente, Burke *et al* han estudiado la ionización con dos fotones cuando el eje internuclear es paralelo al vector de polarización en el régimen perturbativo en el marco de la aproximación de núcleos fijos usando el método de la matriz  $R$  y la aproximación de Floquet [96], método que utilizaron anteriormente para describir sistemas atómicos [97]. En este artículo se comparan los resultados obtenidos con He atómico extrapolando para  $R \rightarrow 0$  por falta de resultados para una comparación directa.

Este trabajo ha sido realizado en el régimen multifotónico, caracterizado por intensidades no muy altas y frecuencias altas (parámetro de Keldysh  $\gamma > 1$ ). El objetivo es estudiar la dependencia orientacional de los procesos multifotónicos con dos, tres y cuatro fotones. Debido a la complejidad de los cálculos y a la no existencia de otros estudios, hemos trabajado en la aproximación de núcleos fijos. Hemos calculado las secciones eficaces generalizadas para distintas distancias internucleares. Hemos estudiado procesos de ionización multifotónicos cuando la orientación relativa entre el eje molecular y el vector de polarización del láser linealmente polarizado es paralela. En este caso los resultados se han obtenido con dos métodos *ab initio* totalmente distintos y desarrollados de forma independiente (método A y método B). El método A ha sido descrito en detalle en el capítulo 3 y el método B (desarrollado por A. Saenz [98]) se basa también en un cálculo CI utilizando una base con funciones del tipo Hylleraas. Para describir la función de onda de dos electrones se utilizan bases explícitamente correlacionadas expresadas en coordenadas esféricas prolatas. La comparación entre ambos métodos sirve de chequeo del nuevo método que introducimos y el buen acuerdo de los resultados es una motivación para pasar a la siguiente parte de los resultados. En esta parte estudiamos las transiciones multifotónicas en el caso perpendicular, que representa la orientación extrema respecto de la paralela. Por ahora,

no se conocen datos con los que se pueda comparar. Esta parte de los resultados se ha obtenido con el método A. Finalmente, estudiamos la transición de dos fotones idénticos inducida en una distribución de moléculas H<sub>2</sub> orientadas arbitrariamente. Este último apartado ha sido realizado con el espíritu de acercarnos a la realidad experimental, en el caso de que no se produzca alineamiento.

## 5.2 Métodos computacionales

Para describir la interacción de un campo polarizado con un sistema molecular se necesitan dos sistemas de referencia: uno centrado en la molécula (sistema  $S'$ ) y otro centrado en el campo, el sistema de laboratorio (sistema  $S$ ), definido según el vector de polarización del campo eléctrico (en el caso de que el campo esté linealmente polarizado, el eje  $z$  se define paralelo al vector de polarización y en el caso de láser circularmente polarizado, el vector de onda  $\vec{k}$  del campo se define paralelo al eje  $z$ ). Hemos seguido un formalismo basado en los ángulos de Euler y que permite la transformación de magnitudes vectoriales del sistema de referencia  $S$  al sistema  $S'$ . El campo eléctrico se expresa en el sistema de referencia  $S'$  dando lugar a las reglas de selección [17, 18]. En el régimen de intensidades intermedias (es decir, intensidades del láser por debajo de  $5 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>), la tasa de ionización correspondiente en  $s^{-1}$  a un proceso de  $N$  fotones viene dada por (ver capítulo 3):

$$\Gamma^{(N)} = \sigma^{(N)} \cdot \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^N \quad (5.1)$$

donde  $I$  es la intensidad del láser en unidades de W/cm<sup>2</sup>,  $\hbar\omega$  es la energía del fotón en Joules y  $\sigma^{(N)}$  es la sección eficaz generalizada en unidades de  $\text{cm}^{2N} \text{s}^{N-1}$ , cuya definición escribimos de la siguiente forma:

$$\sigma^{(N)} = 2\pi \frac{\alpha c g(\omega)}{a_o F_o^N} \sum_{f_s} P_i^{(N)}(E) \quad (5.2)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $c$  es la velocidad de la luz,  $a_o$  es el radio de Bohr,  $g(\omega)$  es una función de la frecuencia  $\omega$  en a.u. (1a. u. = 27.211 eV), cuya definición es  $\omega^N$  para el gauge de distancias y  $1/\omega^N$  para el gauge de velocidad.  $F_o$  es una constante y representa el flujo unitario de fotones ( $F_o = 3.22 \cdot 10^{34}$  fotones/cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) y  $P_i^{(N)}(E)$  es la probabilidad de una transición de  $N$  fotones desde el estado inicial  $i$  a todos los estados finales de energía  $E$ . El sumatorio se extiende a todas las simetrías finales accesibles (por ejemplo, una transición con dos fotones en el caso perpendicular tiene estados finales con las simetrías  $\Sigma_g$  y  $\Delta_g$ .)

Antes de pasar a la descripción de los métodos *ab initio* discutimos el problema del cálculo de la tasa de ionización para una distribución aleatoria de

moléculas. En el proceso de absorción de un fotón, la probabilidad de transición de una distribución aleatoria de moléculas puede calcularse en función de una combinación de las probabilidades de transición correspondientes a las orientaciones paralelas y perpendiculares. De esta forma, la probabilidad de transición total viene dada por  $\frac{1}{3}$  de la probabilidad de transición del caso paralelo y un  $\frac{2}{3}$  del caso perpendicular. Sin embargo, en el caso de dos fotones, esta descripción simple no es válida. Aparecen, además de las transiciones correspondientes a las orientaciones relativas paralela y perpendicular, otra serie de transiciones mixtas y términos de interferencia, como veremos más adelante. Monsson y McClain publicaron en 1970 un artículo donde se discutía de forma general la ionización con dos fotones para una distribución aleatoria de moléculas [17]. Una discusión más específica y restringida al caso de fotones idénticos fue la realizada por Nascimento en 1983, donde estudia los distintas transiciones que se inducen dependiendo de la simetría del sistema molecular [99]. Nosotros, sin embargo, hemos derivado la expresión de los distintos términos que entran en juego en el proceso de excitación en coordenadas esféricas ya que proporciona una forma más intuitiva de ver las simetrías implicadas y las reglas de selección que el tratamiento con coordenadas cartesianas presentado por Nascimento (1983). Es importante darse cuenta que la sección eficaz obtenida para la distribución isotópica de moléculas que no rotan (en nuestro caso, el sistema permanece siempre en el estado rotacional fundamental,  $J = 0$ ) corresponde también a la sección eficaz cuando las moléculas están rotando, en el caso que la estructura rotacional no es resuelta experimentalmente, como ha sido mostrado por Metz *et al* [100].

La sección eficaz correspondiente a una distribución isotrópica de moléculas de un proceso de dos fotones  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)}$ , se obtiene de la sección eficaz calculada en función de los ángulos de Euler  $\hat{\sigma}^{(2)}(\Omega)$  y su integración respecto de todas las posibles direcciones  $\Omega = \{\theta, \phi\}$  con respecto del vector de polarización del láser (con los factores de peso correspondientes):

$$\sigma_{\text{iso}}^{(2)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \hat{\sigma}^{(2)}(\theta, \phi) \sin\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi d\theta \hat{\sigma}^{(2)}(\theta, \phi) \sin\theta \quad , \quad (5.3)$$

donde se ha utilizado la simetría rotacional alrededor del eje internuclear para la integración en la variable  $\phi$ . La sección eficaz generalizada es proporcional a los elementos de matriz. Para el caso de  $\theta$  distinto de 0 y  $\pi$ , y transformando el operador dipolo del sistema de referencia de laboratorio  $S$  en el sistema de referencia molecular  $S'$  y considerando luz linealmente polarizada, obtenemos que el elemento de matriz dipolar entre el estado inicial  $|i\rangle$  y el estado final  $|f\rangle$  es proporcional a:

$$D_{fi}(\vartheta) \propto \frac{1}{\sqrt{3}} \left( -\cos\vartheta \langle i | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | f \rangle + \right) \quad (5.4)$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\vartheta \langle i | \sum_s r_s Y_1^1(\Omega_s) | f \rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin\vartheta \langle i | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | f \rangle \Big)$$

donde  $\vec{r}_s$  es el vector de posición del electrón  $s$  ( $r_s$  corresponde al módulo de dicho vector y  $\Omega_s$  su dirección) y  $Y_l^m$  son los armónicos esféricos (donde la convección del signo y de la normalización ha seguido la realizada en el Messiah (1969) [37]). En el proceso de absorción de dos fotones, tres simetrías diferentes son accesibles como estados finales:  $\Sigma_g$ ,  $\Pi_g$  y  $\Delta_g$ . Nosotros estamos considerando transiciones entre estados de multiplicidad uno, es decir, espín igual a cero ( $S = 0$ ). Para no saturar la notación, no vamos a incluir el espín en la notación. Teniendo en cuenta todas las posibles transiciones e integrando sobre el ángulo  $\theta$ , la sección eficaz generalizada para una transición de dos fotones adquiere la siguiente expresión:

$$\int_0^\pi |D_{fi}^{(2)}(\vartheta)|^2 \sin\vartheta d\vartheta = \frac{3}{15} \left( \sum_m \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_m^{\Sigma_u} \rangle \langle \Psi_m^{\Sigma_u} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_f^{\Sigma_g} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right)^2 \quad (5.4a)$$

$$+ \frac{8}{15} \left( \sum_m \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_m^{\Pi_u^+} \rangle \langle \Psi_m^{\Pi_u^+} | \sum_s r_s Y_1^{+1}(\Omega_s) | \Psi_f^{\Sigma_g} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right)^2 \quad (5.4b)$$

$$+ \frac{4}{15} \left( \sum_m \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_m^{\Pi_u^+} \rangle \langle \Psi_m^{\Pi_u^+} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_f^{\Delta_g^+} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right)^2 \quad (5.4c)$$

$$+ \frac{2}{15} \left( \sum_m \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_m^{\Sigma_u} \rangle \langle \Psi_m^{\Sigma_u} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_f^{\Pi_g^+} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right)^2 \quad (5.4d)$$

$$+ \frac{2}{15} \left( \sum_m \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_m^{\Pi_u^+} \rangle \langle \Psi_m^{\Pi_u^+} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_f^{\Pi_g^+} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right)^2 \quad (5.4e)$$

$$- \frac{4}{15} \text{Re} \left\{ \sum_m \sum_n \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_m^{\Pi_u^+} \rangle \langle \Psi_m^{\Pi_u^+} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_f^{\Pi_g^+} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right. \\ \left. \times \frac{\langle \Psi_f^{\Pi_g^+} | \sum_s r_s Y_1^{+1}(\Omega_s) | \Psi_n^{\Sigma_u} \rangle \langle \Psi_n^{\Sigma_u} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_i^{\Sigma_g} \rangle}{(E_n - E_i - \omega)} \right\} \quad (5.4f)$$

$$- \frac{4}{15} \text{Re} \left\{ \sum_m \sum_n \frac{\langle \Psi_i^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi_m^{\Pi_u^+} \rangle \langle \Psi_m^{\Pi_u^+} | \sum_s r_s Y_1^{+1}(\Omega_s) | \Psi_f^{\Sigma_g} \rangle}{(E_m - E_i - \omega)} \right. \\ \left. \times \frac{\langle \Psi_f^{\Sigma_g} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_n^{\Sigma_u} \rangle \langle \Psi_n^{\Sigma_u} | \sum_s r_s Y_1^0(\Omega_s) | \Psi_i^{\Sigma_g} \rangle}{(E_n - E_i - \omega)} \right\} \quad (5.4g)$$

donde hemos usado que el sistema  $H_2$  pertenece al grupo de simetría  $\mathcal{D}_{\infty h}$  junto con el hecho de que los elementos de matriz del tipo  $\langle \Psi^{\Pi_u^+} | r_s Y_1^{+1}(\Omega_s) | \Psi^{\Sigma_g} \rangle$  y  $-\langle \Psi^{\Pi_u^-} | r_s Y_1^{-1}(\Omega_s) | \Psi^{\Sigma_g} \rangle$  dan los mismos valores. La ecuación anterior comprende las siguientes esquemas de transición: (5.4a)  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ , (5.4b)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ , (5.4c)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g$ , (5.4d)  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u \rightarrow \Pi_g$  and (5.4e)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Pi_g$ . La transición (5.4a) corresponde al caso paralelo ( $\Delta\Lambda = 0$ ), las transiciones (5.4b) y (5.4c) al caso perpendicular ( $\Delta\Lambda = \pm 1$ ) y (5.4d) y (5.4e) son los términos *mixtos*, ya que la absorción de cada fotón se produce según distintas reglas de selección ( $\Delta\Lambda = 0$  como en el caso paralelo ó  $\Delta\Lambda = \pm 1$  como en el caso perpendicular). Los últimos dos términos corresponden a términos de interferencia que conectan el estado inicial (estado fundamental) con un estado final en particular a través de dos caminos de excitación diferentes ya que los estados intermedios tienen distinta simetría. Hay que observar que en el sumando (5.4b) hay incluidos términos de interferencia ya que los estados intermedios pueden tener simetría  $\Pi_u^+$  ó  $\Pi_u^-$ , aunque dichos términos tengan el mismo valor debido a la simetría cilíndrica de los sistemas moleculares diatómicos. Es necesario distinguir las interferencias de los términos (5.4b) y (5.4f). En esta última, transiciones paralelas y perpendiculares se dan de forma simultánea. De las ecuaciones anteriores es evidente que el caso de dos fotones el ratio entre transiciones perpendiculares puras y paralelas puras es 4 a 1 (12/15 de las perpendiculares y 3/15 de las paralelas), frente al caso de un fotón, donde es 2 a 1 (2/3 para el caso perpendicular y 1/3 para el caso paralelo). Extendiéndolo hasta el caso  $N$  multifotónico se ve que para un conjunto de moléculas diatómicas homonucleares orientadas arbitrariamente, el predominio de las transiciones perpendiculares sobre las paralelas aumenta.

### 5.2.1 Método A

En el método A, las probabilidades de transición se definen de la siguiente forma:

$$P_i^{(N)}(E) = |D_{fi}^{(N)}|^2 \quad (5.5)$$

donde  $D_{fi}^{(N)}$  es el elemento de matriz de la transición dipolar debido a  $N$  fotones entre el estado  $i$  y el estado del continuo *discretizado*  $f$ . Estos elementos de matriz adoptan la forma  $\langle \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) | \hat{D}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \psi_{n'}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \rangle$ , que como se observa, implican el cálculo de las funciones de onda electrónicas correspondientes a los estados de  $H_2$ . El cálculo de dichas funciones de onda se ha llevado a cabo mediante la aproximación CI. En el capítulo 3 se presenta en detalle el método *ab initio* que hemos desarrollado para calcular el sistema  $H_2$ .

Las bases utilizadas para estos cálculos tienen las siguientes características: la base que describe los orbitales tiene un número cuántico orbital máximo de

$l_{\max} = 7$  (para la simetría  $\sigma_g$ , los momentos angulares  $l = 0, 2, 4$  y  $6$  están incluidos en el cálculo y para la simetría  $\sigma_u$ ,  $l = 1, 3, 5$  y  $7$ ). El número de Bsplines es de  $N = 150$  por cada valor de  $l$ , y el orden de dichas funciones es  $k = 10$ . Las características de la base CI depende mucho del problema en cuestión. En este caso, una serie relativamente grande donde sólo un electrón está en una configuración excitada, necesaria para describir el estado fundamental, los primeros estados excitados ligados y el fondo del espectro de ionización. Para describir los estados autoionizantes y los estados finales, se incluyen series con configuraciones donde los dos electrones están excitados. ( Por ejemplo, para la simetría  $\Sigma_g$ , la base CI es:  $1\sigma_g 1\sigma_g - 1\sigma_g 200\sigma_g$ ,  $1\sigma_u 1\sigma_u - 1\sigma_u 100\sigma_u$ ,  $2\sigma_g 2\sigma_g - 2\sigma_g 60\sigma_g$ ,  $2\sigma_u 2\sigma_u - 2\sigma_u 60\sigma_u$ ,  $2\pi_g 2\pi_g - 2\pi_g 40\pi_g$ ,  $2\pi_u 2\pi_u - 2\pi_u 40\pi_u$ .) Se ha comprobado la convergencia de los resultados usando diferentes bases y realizando algunos de los cálculos en los gauges de distancia y velocidad. En todos los casos comprobados se obtuvo un acuerdo excelente entre los espectros calculados con diferentes gauges. La mayoría de los cálculos que mostramos aquí se han realizado en el gauge de velocidad.

## 5.2.2 Método B

Vamos a presentar las características más relevantes de este método (para información más detallada ver las referencias [101, 98]). Estos cálculos se han realizado también dentro de la aproximación de núcleos fijos. El continuo electrónico se ha desarrollado usando el método de *complex scaling* (escala compleja), que consiste básicamente en transformar el Hamiltoniano del sistema  $\hat{H}$  en un Hamiltoniano  $\hat{H}(\theta)$  de variable compleja. El Hamiltoniano  $\hat{H}(\theta)$  se expande en una base *real*, por lo que el problema de autovalores se convierte en un problema de diagonalización de matrices simétricas complejas. El método de escala compleja se ha utilizado mucho en sistemas atómicos. Este método presenta problemas conceptuales cuando se intentan describir sistemas moleculares diatómicos dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer. Se ha demostrado que estas dificultades pueden ser solucionadas usando coordenadas prolatas esferoidales [101, 98] y el método exterior de escala compleja [102].

El Hamiltoniano se expresa en un sistema de coordenadas prolatas esferoidales  $\{\xi, \eta, \phi\}$  definidas de la siguiente forma

$$\xi_i = \frac{r_{i,A} + r_{i,B}}{R}, \quad \eta_i = \frac{r_{i,A} - r_{i,B}}{R}, \quad \phi_i \quad (5.6)$$

donde  $1 \leq \xi < \infty$ ,  $-1 \leq \eta \leq 1$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$ . El subíndice  $i = 1, 2$  corresponde a los dos electrones,  $A$  y  $B$  a los núcleos de  $H_2$  y  $R$  es la distancia internuclear. La cantidad  $r_{i,A}$  representa la distancia del electrón  $i$  al núcleo  $A$  y  $\phi$  es el ángulo comprendido entre el eje intramolecular y el vector  $\vec{r}_{m,n} = \vec{r}_m - \vec{r}_n$ .

A diferencia con el método *A*, este método da directamente la probabilidad de transición entre el estado inicial *i* y todos los posibles estados finales con energía *E*,  $P_i^{(N)}(E)$  (este método no distingue los distintos canales del continuo), y se calcula a partir de la resolvente de escala compleja.

$$P_i^{(N)}(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \sum_n \frac{1}{(E - (E_n^\theta - E_i^\theta))} \left[ \sum_{\nu, \mu, \dots, \zeta} \frac{F_{j\nu}^\theta F_{\nu\mu}^\theta \dots F_{\zeta i}^\theta}{(E_\nu^\theta - E_i^\theta - (N-1)\omega)} \times \frac{1}{(E_\mu^\theta - E_i^\theta - (N-2)\omega) \dots (E_\zeta^\theta - E_i^\theta - \omega)} \right]^2 \right\} \quad (5.7)$$

En la ecuación (5.7) el superíndice  $\theta$  significa que son cantidades a partir del Hamiltoniano de escala compleja, como son las energías  $E^\theta$  y los elementos de matriz  $F_{jk}^\theta$  definidos como:

$$F_{jk}^\theta = \langle \Upsilon_j^\theta | \hat{D}^\theta | \Upsilon_k^\theta \rangle \quad (5.8)$$

donde  $\hat{D}^\theta$  es el operador dipolo en escala compleja. La función de onda compleja de los dos electrones está representada por  $\Upsilon_j^\theta$ , que se expande en la base  $\chi_k(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2)$ :

$$\Upsilon_j^\theta(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) = \sum_{k=1}^{N_\chi} c_{jk}^\theta \chi_k(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) \quad (5.9)$$

donde  $N_\chi$  es la dimensión de la base,  $c_{jk}^\theta$  son los coeficientes que no conocemos y  $\chi_k(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2)$  es la base *real*, que se define

$$\chi_k(\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2) = (1 + \mathcal{P}_{1,2}) \left( \frac{2r_{1,2}}{R} \right)^{\mu_k} \xi_1^{p_k} \eta_1^{q_k} \xi_2^{\bar{p}_k} \eta_2^{\bar{q}_k} e^{-\alpha\xi_1 - \bar{\alpha}\xi_2 + \beta\eta_1 + \bar{\beta}\eta_2} \quad (5.10)$$

donde  $\mathcal{P}_{1,2}$  es el operador de permutación. Una base de dimensión  $N_\chi$  consiste en un conjunto de exponentes  $\alpha, \bar{\alpha}, \beta, \bar{\beta}$  que son los mismos para todas las funciones  $N_\chi$  de la base y un conjunto de números enteros  $\{\mu_k; p_k, q_k, \bar{p}_k, \bar{q}_k\}$ . Debido a que la base es real, la complejidad de las funciones de onda se debe exclusivamente a que los coeficientes  $c_{jk}^\theta$  son complejos. Este tipo de base incluye de una forma muy natural y eficiente la interacción electrón-electrón, ya que las funciones de la base dependen explícitamente de  $r_{1,2}$ . Éste es el término que hace realmente difícil el cálculo de sistemas con más de un electrón, pero este método lo ataca de una forma muy efectiva. Este tipo de base ha sido anteriormente utilizada para calcular la energía del estado fundamental de  $H_2$  [51], siendo la energía más precisa que se ha calculado hasta ahora. Una vez que se han calculado los elementos de matriz del Hamiltoniano en escala compleja  $\hat{H}(e^{i\theta}\xi, \eta, \phi)$  en la base real correlacionada, los autovalores y autovectores complejos se obtienen por diagonalización de la matriz



---

simétrica compleja. Una de las grandes ventajas de este método es que las funciones de onda del continuo no tienen que ser normalizadas explícitamente, que supone en algunas ocasiones, como en el caso de procesos de dispersión multicanales, una cuestión muy difícil de abordar. Sin embargo, este método no proporciona un camino fácil para el cálculo de las probabilidades de transición a diferentes canales abiertos a una energía  $E$  de forma separada. El método B, a diferencia del método A, se ha desarrollado sólo en el caso paralelo.

### 5.3 Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos con los métodos A y B y los comparamos con resultados ya publicados. Primero, la energía del estado fundamental se compara y discute. Después se calculan con ambos métodos las secciones eficaces generalizadas correspondientes a procesos con dos, tres y cuatro fotones para el caso de orientación paralela entre el vector de polarización y el eje intramolecular. Se interpretan las principales estructuras de los espectros. Motivados por el buen acuerdo entre ambos resultados, se calculan las secciones eficaces correspondientes a dos, tres y cuatro fotones en el caso perpendicular utilizando el método A. Por el momento, no hay datos con los que podamos comparar. Finalmente, se calcula la sección eficaz para un proceso de dos fotones correspondiente a una distribución aleatoria de moléculas.

En la tabla 5.3 se muestran los valores correspondientes a la energía del estado fundamental en función de la distancia internuclear  $R$  obtenidas con distintos métodos *ab initio*. Como se puede ver, la energía más precisa es la calculada por Wolniewicz en 1995 [51]. La energía obtenida con el método B es también muy precisa debido al uso de las funciones correlacionadas. Las energías obtenidas con el método A son satisfactorias, a pesar del uso de bases unicentrales. Las energías calculadas por Burke *et al* son mejores que las energías Hartree-Fock pero distan de ser precisas [96].

Aunque las energías del estado fundamental obtenidas con el método A son bastante precisas, su desviación respecto del valor correcto no es despreciable. Para efectuar la comparación de los resultados obtenidos con los métodos A y B (y posiblemente con resultados experimentales en el futuro) se ha realizado una simple corrección de la energía del estado fundamental en los espectros. Esta corrección, que supone una mera redefinición de la energía del fotón en la gráfica final, ha sido previamente utilizada, por ejemplo, en el caso atómico por Saenz y Lambropoulos [103].

Tabla 5.1: Energía del estado fundamental de  $H_2$  en función de la distancia internuclear con métodos diferentes. A y B se refieren a los métodos explicados en el texto, y los índices C y D hacen referencia a las energías calculadas por Burke *et al* [96] y las energías más precisas del estado fundamental por Wolniewicz [51], respectivamente.

$R(a_0)$	$E_A(a.u.)$	$E_B(a.u.)$	$E_C(a.u.)$	$E_D(a.u.)$
1.00	-1.103561	-1.124529	-1.088900	-1.124540
1.10	-1.123909	-1.150051	-1.112309	
1.20	-1.145426	-1.164929	-1.126667	-1.164935
1.30	-1.150101	-1.172339	-1.133569	
1.40	-1.154006	-1.174465	-1.136014	-1.174476
1.50	-1.150077	-1.172843	-1.132733	
1.60	-1.152778	-1.168569	-1.127700	-1.168583
1.70	-1.140471	-1.162443	-1.120665	
1.80	-1.138348	-1.155052	-1.112244	-1.155069
1.90	-1.127454	-1.146833	-1.102884	
2.00	-1.122455	-1.138114	-1.092800	-1.138133

### 5.3.1 Resultados para el caso paralelo

Los trabajos experimentales de Posthumus *et al* [72, 73, 74] ponen de manifiesto que las moléculas ligeras se alinean al interactuar con campos láser intensos. Por tanto el estudio de los procesos de ionización para campos linealmente polarizados, en los que el vector de polarización es paralelo al eje molecular es de principal interés. Las reglas de selección correspondientes a este caso permiten transiciones en las que se cumple  $\Delta\lambda = 0$ . En la figura 5.1 se representan las secciones eficaces generalizadas frente a la frecuencia del fotón para cuatro distancias internucleares diferentes,  $R = 1.2$  a.u.,  $R = 1.4$  a.u.,  $R = 1.6$  a.u. y  $R = 2.0$  a.u., donde la distancia internuclear de equilibrio correspondiente a  $H_2$  es  $R = 1.4$  a.u. y la del ión  $H_2^+$  es  $R = 2.0$  a.u. El proceso inducido sigue este esquema:  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ . Los picos representan las resonancias, que poseen simetría  $\Sigma_u$ . En los cuatro espectros, el primer pico corresponde a la resonancia  $1\Sigma_u$  y el segundo a  $2\Sigma_u$ , exceptuando al espectro de  $R = 2.0$  a.u. donde el segundo pico corresponde a un estado autoionizante con simetría  $\Sigma_g$ . Dicho estado es el segundo de la serie  $Q(1)$ , cuya notación es  $Q(1)^1\Sigma_g(2)$ .

En la figura 5.2 se representan las secciones eficaces frente a la frecuencia del láser correspondiente a procesos de tres fotones para cuatro distancias internucleares diferentes, como en el caso anterior. La línea continua corresponde a los datos obtenidos con nuestro programa y la línea estrellada a los datos obtenidos con el método *B*. En este caso, el proceso inducido es

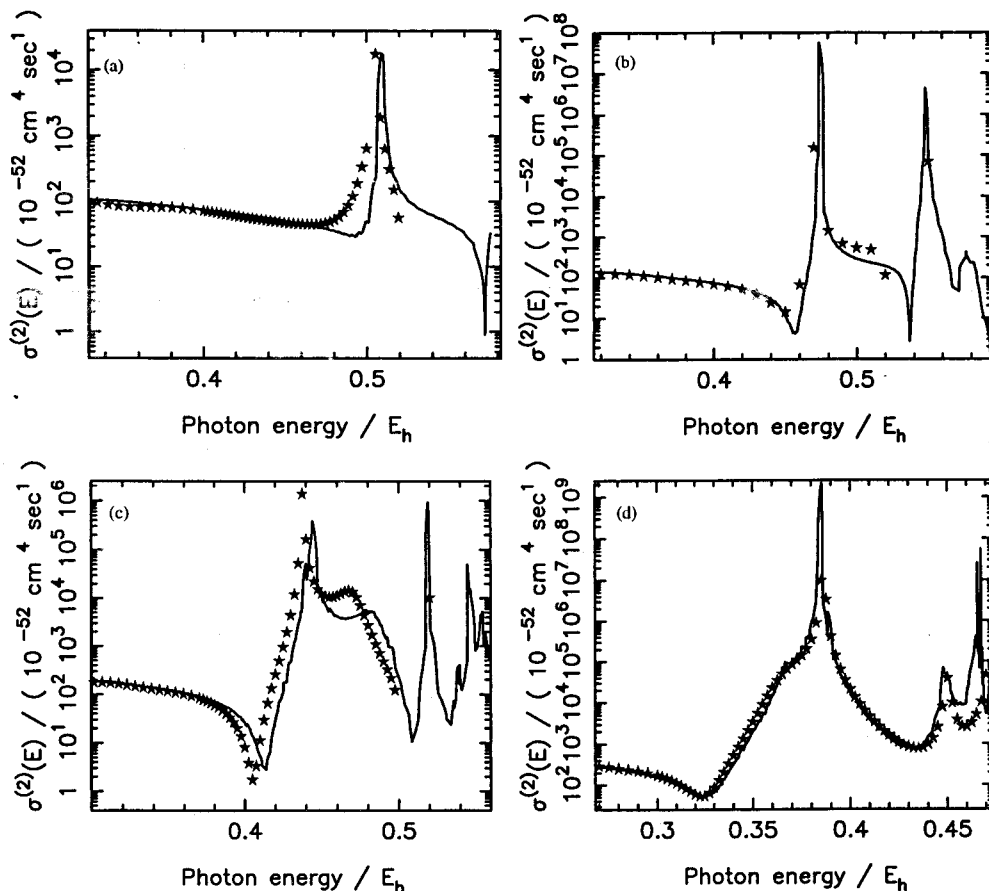


Figura 5.1: Sección eficaz generalizada para dos fotones obtenida con método *A* (línea continua) y método *B* (estrellas) en el caso de orientación paralela y para distintas distancias internucleares: (a)  $R = 1.2$  a. u., (b)  $R = 1.4$  a. u., (c)  $R = 1.6$  a. u. y (d)  $R = 2.0$  a. u.

$\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u \rightarrow \Sigma_g \rightarrow \Sigma_u$ . En los cuatro espectros, el primer pico corresponde al estado intermedio  $2\Sigma_g$  con dos fotones, que es una resonancia ancha. El segundo representa dos resonancias que están muy cerca energéticamente,  $3\Sigma_g$  y  $4\Sigma_g$ . El tercer pico corresponde a  $5\Sigma_g$ . En el proceso de tres fotones no se observan estados autoionizantes en este intervalo de energías.

En la figura 5.3 se han representado las secciones eficaces frente a la frecuencia del fotón correspondientes a procesos con cuatro fotones para cuatro distancias internucleares,  $R = 1.2$  a. u.,  $R = 1.4$  a. u.,  $R = 1.6$  a. u. y  $R = 2.0$  a. u. En este caso, el proceso de excitación que tiene lugar es  $\Sigma_g \rightarrow \Sigma_u \rightarrow \Sigma_g \rightarrow \Sigma_u \rightarrow \Sigma_g$ . Los picos corresponden a estados intermedios accesibles con tres fotones, y por tanto tienen simetría  $\Sigma_u$ . El primer pico corresponde al estado  $1\Sigma_u$ , exceptuando el espectro correspondiente a

$R = 2.0$  a. u. ya que no es accesible energéticamente. El segundo pico, y primero para  $R = 2.0$  a. u. corresponde al estado  $2\Sigma_u$ . El tercero contiene a la vez dos resonancias,  $3\Sigma_u$  y  $4\Sigma_u$ . En este intervalo de energía no aparecen estados autoionizantes.

Como puede observarse, hay un gran acuerdo entre los datos obtenidos por ambos métodos. El método  $B$  presenta algunos problemas en el intervalo de energía cerca del umbral ATI (Above-Threshold-Ionization). En este intervalo de energías hay un número infinito de estados Rydberg, que debido a la finitud de la base, sólo un número finito son representados, y el resto son representados por unos estados llamados pseudoestados, que no tienen correspondencia física. La aparición de pseudoestados en la serie Rydberg es común a los dos métodos (es típico de bases finitas), pero sin embargo parece ser que el método  $B$  es más sensible. (Los estados pseudoestados adquieren una parte imaginaria, que no tiene significado físico, produciendo incluso que tengan probabilidades de transición negativas.) A la hora de comparar los datos obtenidos con ambos espectros hay que tener en cuenta el hecho de que los espectros son más fiables cuanto menor es el número de fotones, ya que un error en el cálculo de la energía tendría un efecto más dramático a medida que el número de fotones implicados en el proceso aumenta. De todas formas se aprecia un buen ajuste de los resultados y esto también queda justificado por la estabilidad de dichos espectros respecto a la elección de la base y del gauge.

#### 5.3.2 Resultados para el caso perpendicular

En el contexto de interacción de campos láser intensos con sistemas moleculares, uno de los temas más interesantes es la anisotropía espacial de los procesos que se inducen en dichos sistemas como consecuencia de la interacción con el campo externo. Intuitivamente es obvio que la orientación de la molécula es relevante para comprender su comportamiento en campos externos. En esta sección estudiamos los procesos de ionización multifotónica que se dan en la molécula cuando el vector de polarización del campo tiene una orientación relativa perpendicular al eje molecular. Estos cálculos permiten estudiar los efectos de la alineación de estos sistemas en campos láseres intensos, y pueden ser útiles para la interpretación de datos experimentales. Los datos aquí presentados han sido calculados en Teoría de Perturbaciones y usando el método  $A$  únicamente. Los procesos de excitación permitidos en el caso perpendicular obedecen a la regla de selección  $\Delta\lambda = \pm 1$ . Los cálculos son más costosos debido a que hay más simetrías implicadas en el proceso de excitación. Por ejemplo, en el caso de dos fotones, los procesos inducidos obedecen el siguiente esquema:  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g$  y  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ .

En la figura 5.4 se han representado las secciones eficaces frente a la frecuencia del fotón  $\omega$  para cuatro distancias internucleares diferentes:  $R = 1.2$  a. u.,



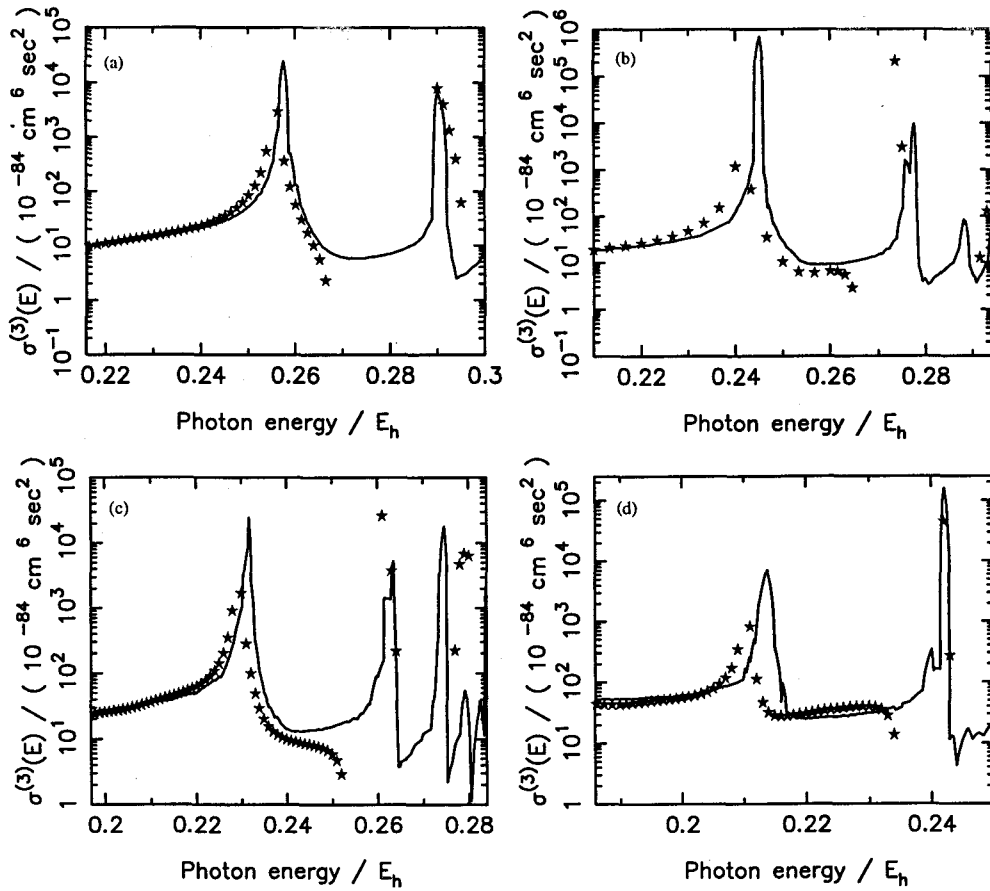


Figura 5.2: Sección eficaz generalizada para tres fotones obtenida con método A (línea continua) y método B (estrellas) en el caso de orientación paralela y para distintas distancias internucleares: (a)  $R = 1.2 \text{ a.u.}$ , (b)  $R = 1.4 \text{ a.u.}$ , (c)  $R = 1.6 \text{ a.u.}$  y (d)  $R = 2.0 \text{ a.u.}$

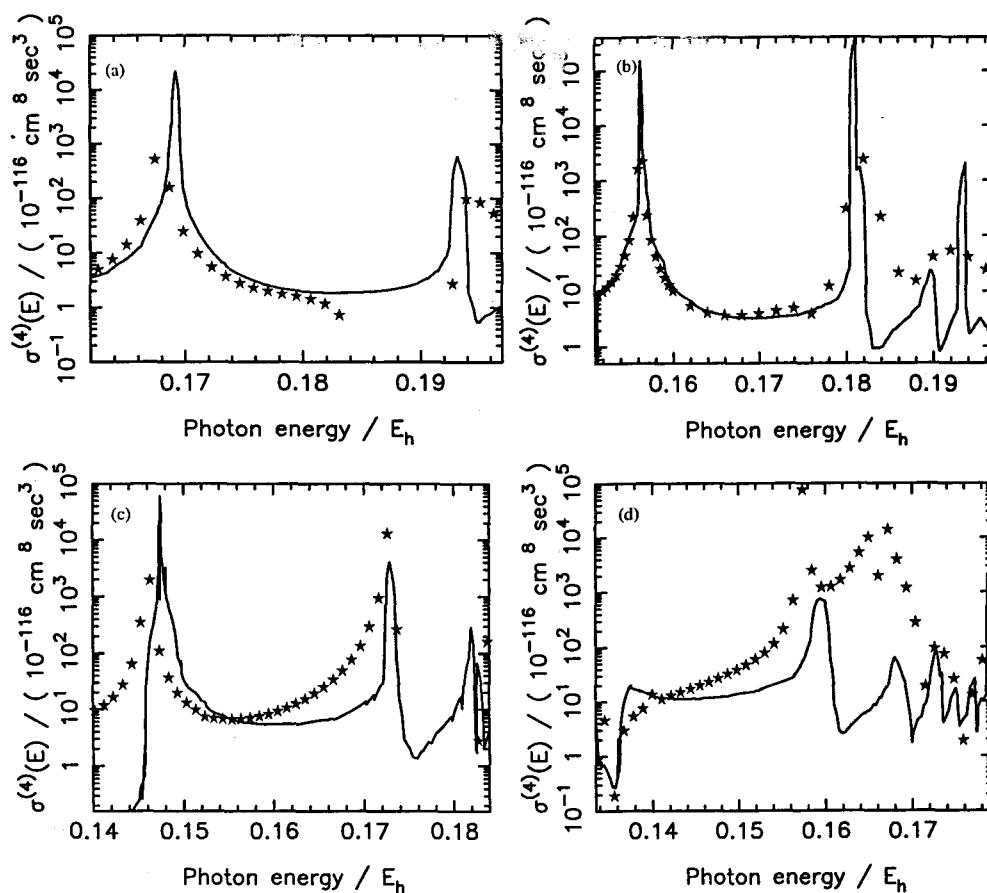


Figura 5.3: Sección eficaz generalizada para cuatro fotones obtenida con método *A* (línea continua) y método *B* (estrellas) en el caso de orientación paralela y para distintas distancias internucleares: (a)  $R = 1.2 \text{ a.u.}$ , (b)  $R = 1.4 \text{ a.u.}$ , (c)  $R = 1.6 \text{ a.u.}$  y (d)  $R = 2.0 \text{ a.u.}$

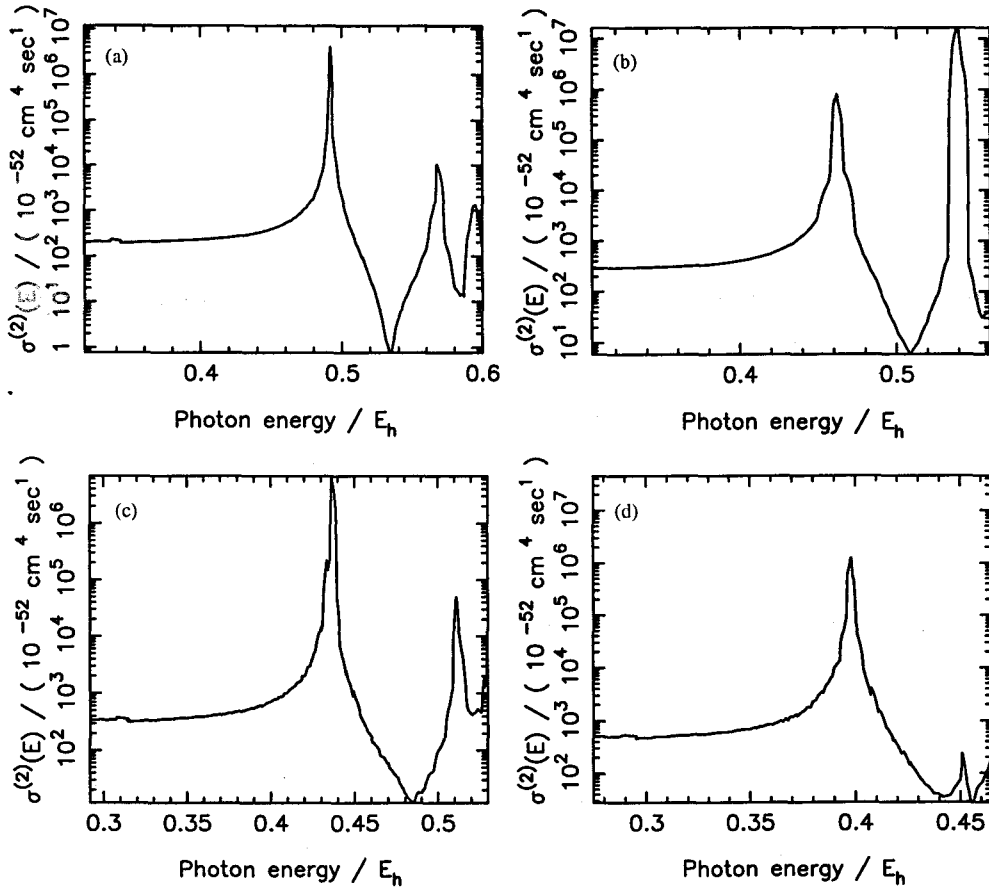


Figura 5.4: Sección eficaz generalizada para un proceso de dos fotones en el caso de orientación perpendicular para distintas distancias internucleares: (a)  $R = 1.2$  a. u., (b)  $R = 1.4$  a. u., (c)  $R = 1.6$  a. u. y (d)  $R = 2.0$  a. u.

$R = 1.4$  a. u.,  $R = 1.6$  a. u. y  $R = 2.0$  a. u. Los picos representan resonancias que tienen lugar por la absorción de un fotón con simetría  $\Pi_u$  y estados finales doblemente excitados, conocidos como estados autoionizantes, de simetría  $\Sigma_g$  y  $\Delta_g$ . En los cuatro espectros, el primer pico corresponde al estado  $1\Pi_u$ . En los espectros (a)-(c), el segundo pico corresponde al estado  $2\Pi_u$  y en (d) el segundo pico centrado a  $\omega \sim 0.45$  a. u. corresponde al primer estado autoionizante de simetría  $\Sigma_g$  de la serie  $Q(1)$  [56], el estado  $^1\Sigma_g(1)$ . Los espectros corresponden a la sección eficaz total, es decir, la suma de las secciones eficaces correspondiente a todos los procesos permitidos. Si se analizan separadamente estos procesos, se observa que la sección eficaz correspondiente al proceso  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g$  es aproximadamente un factor cinco mayor que la correspondiente al proceso  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ .

En el caso de tres fotones, las reglas de selección permiten las siguientes tran-

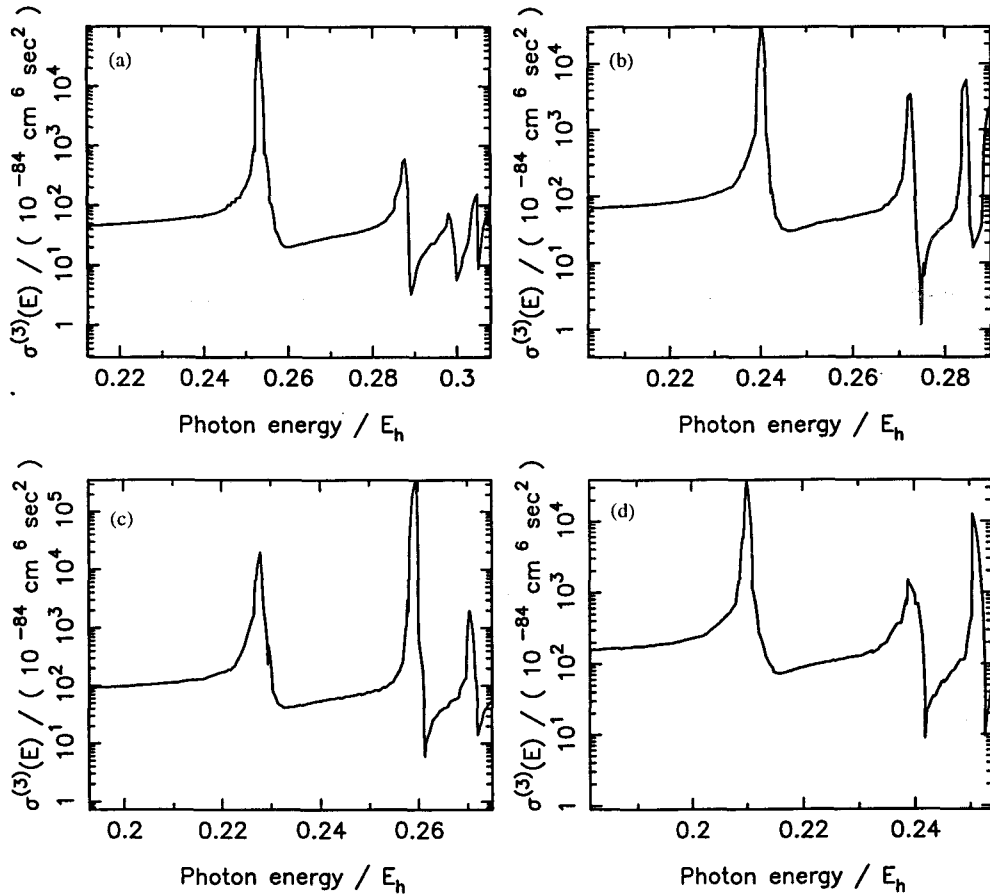


Figura 5.5: Sección eficaz generalizada para un proceso de tres fotones en el caso de orientación perpendicular para distintas distancias internucleares: (a)  $R = 1.2$  a. u., (b)  $R = 1.4$  a. u., (c)  $R = 1.6$  a. u. y (d)  $R = 2.0$  a. u.

siciones: (1)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g \rightarrow \Phi_u$ , (2)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g \rightarrow \Pi_u$  y (3)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g \rightarrow \Pi_u$ . Se puede observar que las transiciones (2) y (3) conectan el estado inicial con los mismos estados finales, produciéndose por tanto interferencias entre estos dos caminos de excitación. En la figura 5.5 se muestran las secciones eficaces correspondientes a cuatro distancias internucleares diferentes: (a)  $R = 1.2$  a. u., (b)  $R = 1.4$  a. u., (c)  $R = 1.6$  a. u. y (d)  $R = 2.0$  a. u. Los picos corresponden a resonancias producidas por la absorción de dos fotones, de simetría  $\Sigma_g$  y  $\Delta_g$ . En los cuatro espectros el primer pico corresponde al estado  $2\Sigma_g$ . El segundo corresponde simultáneamente a tres resonancias,  $3\Sigma_g$ ,  $4\Sigma_g$  y  $1\Delta_g$ . Examinando las secciones eficaces de cada transición, se observa que la contribución predominante proviene de las transiciones con estados finales de simetría  $\Pi_u$ , que es, aproximadamente, un orden de magnitud mayor.



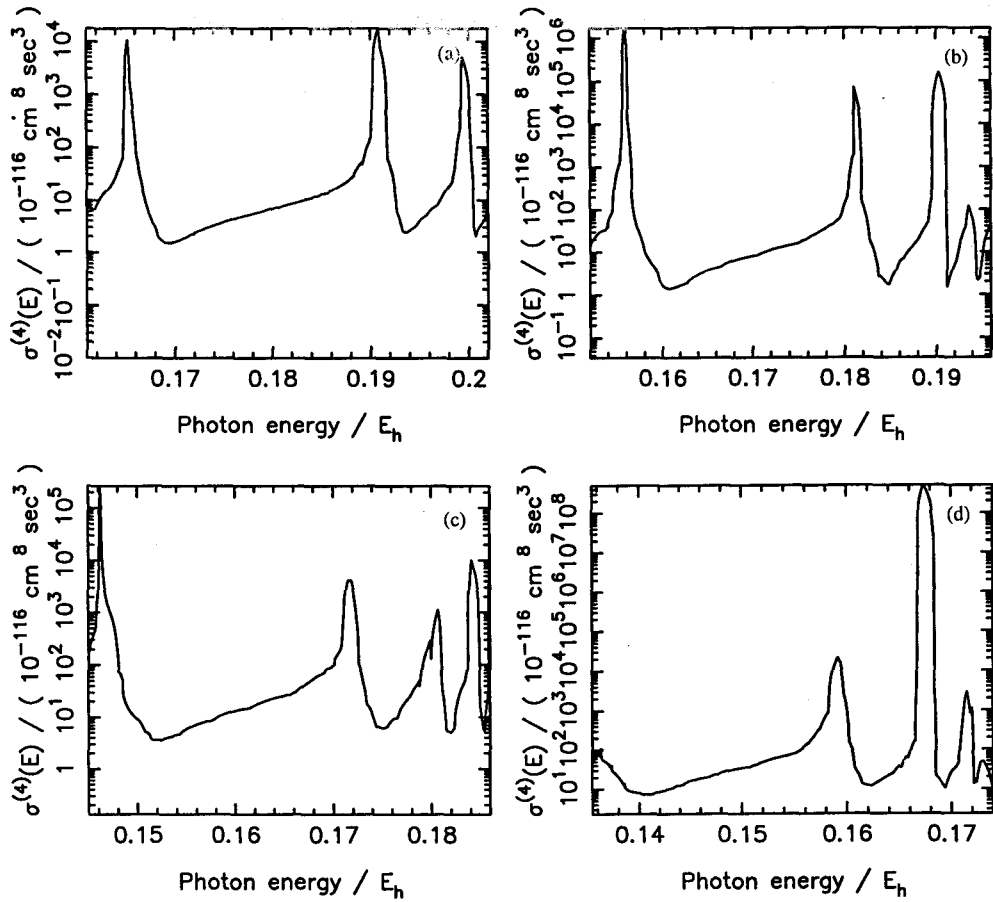


Figura 5.6: Sección eficaz generalizada para un proceso de cuatro fotones en el caso de orientación perpendicular para distintas distancias internucleares: (a)  $R = 1.2 \text{ a. u.}$ , (b)  $R = 1.4 \text{ a. u.}$ , (c)  $R = 1.6 \text{ a. u.}$  y (d)  $R = 2.0 \text{ a. u.}$

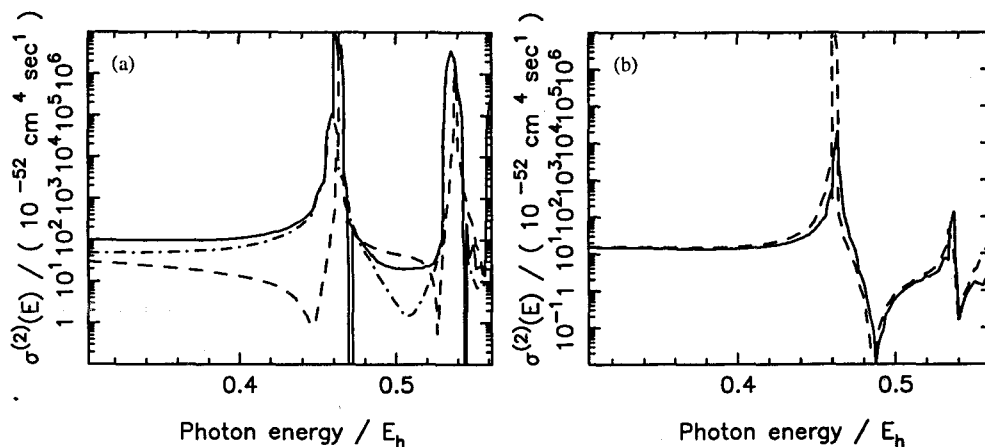


Figura 5.7: (a) Sección eficaz generalizada para un proceso de dos fotones a  $R = 1.40$  a. u. para una distribución isotrópica de moléculas  $H_2$ . También están representadas las contribuciones de la orientación paralela (línea discontinua) y perpendicular (línea de puntos y trazos). (b) Contribución de los términos mixtos ((5.4d) y (5.4e)) con estados intermedios resonantes de simetría  $\Sigma_u$  (línea continua) y  $\Pi_u$  (línea discontinua).

En el caso de cuatro fotones, las transiciones permitidas son las siguientes: (1)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g \rightarrow \Phi_u \rightarrow \Gamma_g$ , (2)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g \rightarrow \Phi_u \rightarrow \Delta_g$ , (3)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g$ , (4)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ , (5)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Delta_g$  y (6)  $\Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g \rightarrow \Pi_u \rightarrow \Sigma_g$ . Por tanto, los estados finales son de simetría  $\Sigma_g$ ,  $\Delta_g$  ó  $\Gamma_g$ . Para los estados finales de simetría  $\Delta_g$ , hay tres caminos diferentes que conectan dichos estados con el estado inicial, dando lugar a interferencias. Lo mismo sucede con los estados finales de simetría  $\Sigma_g$ , accesibles mediante los caminos (4) y (6). En la figura 5.6 se muestran las secciones eficaces frente a la frecuencia del fotón correspondiente a cuatro distancias internucleares distintas,  $R = 1.2$  a. u.,  $R = 1.4$  a. u.,  $R = 1.6$  a. u. y  $R = 2.0$  a. u. El primer pico corresponde a la resonancia  $1\Pi_u$ , no presente a  $R = 2.0$  a. u. El segundo corresponde al estado  $2\Pi_u$  y el siguiente representa simultáneamente a dos estados intermedios:  $3\Pi_u$  y  $1\Phi_u$ . Examinando las secciones eficaces con estados finales de simetría  $\Sigma_g$  y  $\Delta_g$ , se observan que son del mismo orden de magnitud, mientras que la correspondiente a  $\Gamma_g$  es menor que las anteriores alrededor de un orden de magnitud.

Los espectros presentados en esta sección han sido calculados con una base CI suficientemente grande para obtener resultados convergentes y un buen acuerdo entre los gauges de distancia y de velocidad. Se podría realizar una mejora y optimización de dichas bases CI (para las simetrías  $\Pi_u$ ,  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$ ,  $\Phi_u$  y  $\Gamma_g$ ), requiriendo dicha tarea largos tiempos de cálculo (CPU time). De

---

todas formas, no se espera una gran diferencia al incrementar la base CI de dichas simetrías, debido a que las principales series están incluidas y a que los resultados calculados con los dos gauges dan resultados similares.

### 5.3.3 Sección eficaz correspondiente a una distribución aleatoria de moléculas H<sub>2</sub>

En las secciones anteriores hemos estudiado dos situaciones extremas: el caso en que el vector de polarización es paralelo con respecto del eje internuclear (dando lugar a transiciones que obedecen la regla de selección  $\Delta\Lambda = 0$ ) y el caso en que el vector de polarización es perpendicular al eje internuclear (donde las transiciones satisfacen la regla de selección  $\Delta\Lambda = \pm 1$ ). En la práctica estas situaciones pueden darse si por alguna circunstancia las moléculas están alineadas en el espacio, hecho que podría producirse por un campo externo. Hay que tener en cuenta que el campo que induce las transiciones multifotónicas puede ser lo suficientemente intenso como para alinear el sistema molecular a lo largo del vector de polarización. De hecho, la distribución espacial de los fragmentos producidos por la explosión de Coulomb ha sido interpretada bajo estas líneas. Sin embargo, no hay un acuerdo general, ya que el nivel de alineamiento que se consigue depende de los parámetros del campo. Así puede ser que en algunos experimentos el campo láser es lo suficientemente fuerte y al comienzo del pulso se produce la (casi) completa alineación antes que los procesos de ionización y disociación tengan lugar, mientras que en otros experimentos puede ser que no sea éste el caso, produciéndose la ionización o la disociación antes de que el campo haya podido alinear a la molécula. Otro problema en la determinación del grado de alineamiento de la molécula al ser expuesta a un campo intenso se debe a que la distribución angular de los fragmentos de forma no isotópica puede deberse o al alineamiento de la muestra o a una fuerte dependencia espacial de la tasa de ionización. Por tanto, es interesante calcular la tasa de ionización multifotónica no sólo para moléculas alineadas (caso paralelo) sino también para una distribución de moléculas orientadas isotrópicamente. Esta última situación corresponde a lo que se mediría en caso de que no se produzca alineamiento. En la figura 5.7 se representa la sección eficaz generalizada para una distribución isotrópica de moléculas (línea continua). La línea discontinua representa la sección eficaz para el caso paralelo con el correspondiente factor de peso (ver ecuación (5.4a)). La línea de puntos y trazos representa el caso perpendicular (ecuaciones (5.4b) y (5.4c)). Observamos dos picos predominantes. El primero de ellos representa simultáneamente los estados intermedios  $1\Sigma_u$  y  $1\Pi_u$  y el segundo a los estados  $2\Sigma_u$  y  $2\Pi_u$ . En la figura de la derecha se han representado lo que hemos llamado términos *mixtos* (correspondientes a los términos (5.4d) y (5.4e)). Observamos que ambos son muy parecidos en la región del fotón donde no hay resonancias presentes, debido

a que la simetría de los estados finales es la misma. Presentan resonancias por la absorción de un fotón correspondientes a los estados  $1\Sigma_u$  y  $1\Pi_u$  y el primer estado autoionizante de la serie  $Q(1)$  con energía  $1\Pi_g$  es accesible a energías del fotón  $\omega \sim 0.562$  a. u. La posición energética de este estado ha sido comparada con el valor calculado por Guberman obteniendo un buen acuerdo [56].

Según nuestro conocimiento, ha habido un único intento de calcular la sección eficaz correspondiente al proceso de ionización con dos fotones en el caso no resonante para una distribución aleatoria de moléculas  $H_2$  [104]. En este trabajo se utiliza un modelo de Hartree-Fock y se obtiene el valor  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)} = 1.4 \times 10^{-50} \text{cm}^4\text{s}$  para una frecuencia del fotón de  $\omega = 8.854 \text{eV} = 0.325$  a. u., mientras que nosotros obtenemos  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)} = 1.0 \times 10^{-50} \text{cm}^4\text{s}$ . Considerando la diferencia entre los métodos utilizados, el acuerdo es satisfactorio, aunque un único valor no es suficiente para poder hacer una comparación detallada y deducir conclusiones.

## 5.4 Discusión

Comparando las secciones eficaces generalizadas de ionización multifotónica para las orientaciones paralelas y perpendiculares del sistema  $H_2$  con respecto del vector de polarización del láser, observamos que en la parte no resonante del espectro toman valores de magnitudes similares, siendo mayor la correspondiente al caso perpendicular que la del caso paralelo. Este hecho revela que el sistema  $H_2$  presenta un comportamiento similar al observado en el sistema  $H_2^+$  [11]. El espectro de  $H_2$  es mucho más complejo y variado que el de  $H_2^+$ , presentando no sólo estados intermedios resonantes, sino también estados autoionizantes. De hecho, los procesos de ionización multifotónica pueden ser también utilizados para dispersión de electrones en la investigación de estados autoionizantes, especialmente aquellos estados que no son accesibles mediante transiciones con un único fotón debido a las reglas de selección.

La sección eficaz generalizada  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)}$  de una distribución isotrópica de moléculas  $H_2$  es también del mismo orden que la paralela ( $\sigma_{\parallel}^{(2)}$ ) (ver figura 5.1) o la perpendicular ( $\sigma_{\perp}^{(2)}$ ). De hecho,  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)}$  es parecida en magnitud a  $\sigma_{\parallel}^{(2)}$ , mientras que su forma es parecida a  $\sigma_{\perp}^{(2)}$ , hecho que se debe a que la contribución predominante en  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)}$  proviene de la componente perpendicular, como resulta evidente en la figura 5.7.

El que la contribución predominante de  $\sigma_{\text{iso}}^{(2)}$  provenga de las transiciones perpendiculares tiene importantes consecuencias para la discusión sobre el alineamiento del sistema  $H_2$  en campos láser intensos. Claramente, la tasa de ionización de las transiciones paralelas no es dominante, y por tanto un detección predominante de los fragmentos a lo largo del vector de polarización

---

provenientes de la ionización no puede ser explicado por el proceso de ionización. Si combinamos los resultados aquí obtenidos con los presentados en el capítulo anterior, tenemos el caso de ionización en dos etapas (ionización secuencial). Debido a que el presente trabajo y en el capítulo anterior se ha demostrado que las tasas de ionización multifotónicas para orientaciones paralelas y perpendiculares son similares en magnitud para ambos sistemas moleculares  $H_2^+$  y  $H_2$ , la discusión se restringirá al caso de dos fotones pero es válida para más de dos fotones. De hecho, el papel predominante de las transiciones perpendiculares crece con el número de fotones, ya que el peso estadístico crece, como se vio para el caso de un fotón y dos fotones.

La detección de fragmentos procedentes de procesos de ionización multifotónicos (incluyendo explosión de Coulomb) a lo largo del vector de polarización del campo láser puede ser causada por factores diferentes al alineamiento de las moléculas antes de que tenga lugar la ionización o una tasa de ionización predominante para moléculas orientadas paralelamente al vector de polarización de forma accidental (por ejemplo, puede ser causada por el alineamiento de los fragmentos con carga). Por tanto, es interesante considerar si la medida de la sección eficaz generalizada multifotónica puede ser utilizada para investigar la cuestión del alineamiento. Evidentemente, en el caso de una distribución no alineada, es decir, orientado isotrópicamente, mediríamos  $\sigma_{iso}^{(2)}$  y en el caso de moléculas alineadas, mediríamos  $\sigma_{||}^{(2)}$ . Desafortunadamente, estas dos secciones eficaces para la mayoría de las energías del fotón (no resonante) son muy parecidas. Con la tecnología de la que hoy se dispone, se presenta difícil distinguir estos dos casos, ya que han de ser medidas absolutas y muy precisas. Si comparamos  $\sigma_{iso}^{(2)}$  y  $\sigma_{||}^{(2)}$  en más detalle, observamos que en la parte no resonante del espectro hay diferencias. Por ejemplo,  $\sigma_{iso}^{(2)}$  en la región por debajo de la primera resonancia es más plano, y con una pendiente suave positiva.  $\sigma_{||}^{(2)}$  muestra una pendiente negativa en esa región energética. Todavía más pronunciada es la diferencia entre los dos espectros cuando se compara en el intervalo de energías por debajo y por encima de la primera resonancia. Mientras que  $\sigma_{||}^{(2)}$  toma valores mayores entre la primera y segunda resonancia,  $\sigma_{iso}^{(2)}$  presenta el comportamiento opuesto. Por tanto la cuestión del alineamiento podría analizarse mediante medidas relativas. Para análisis cuantitativos del grado de alineamiento será necesario incluir el grado de libertad vibracional. En este caso no podemos utilizar la aproximación de reflexión, pero un análisis del tipo Franck-Condon puede realizarse. De hecho, en este trabajo hemos incluido la dependencia de la sección eficaz con la distancia internuclear, demostrando que es posible realizar dicho análisis.

Antes de concluir es necesario remarcar lo siguiente. En nuestro tratamiento del caso isotrópico, hemos asumido que el ángulo entre el eje internuclear y el vector de polarización permanece invariable durante todo el tiempo en el

que tiene lugar el proceso multifotónico. De hecho, éste es el caso en procesos no resonantes, en los que la absorción de un fotón no excita al sistema cerca de ningún estado intermedio. En el caso contrario, cuando la absorción de un fotón excita al sistema a un estado intermedio, la validez de nuestro tratamiento depende de la magnitud relativa de todos los posibles procesos de relajación de dicho estado intermedio con respecto de la rotación del eje internuclear, incluyendo ionización. En el caso de intensidad del láser suficientemente grande, por ejemplo, donde la ionización puede tener lugar antes que la rotación, este tratamiento sería válido incluso en el caso resonante. En general, la validez de nuestra premisa en el caso resonante depende del sistema molecular y del estado intermedio en particular.

También es interesante comparar la sección eficaz generalizada de procesos multifotónicos en  $H_2$  con las obtenidas en el sistema He atómico [103], ya es el *correspondiente atómico* del sistema molecular  $H_2$ . La precisión de los cálculos obtenidos en He es mayor que la de  $H_2$ , debido a la simetría no esférica y al aumento de grados de libertad presentes en los sistemas moleculares. Las secciones eficaces generalizadas obtenidas en  $H_2$  presentan dos ventajas comparadas con las obtenidas en He para dos, tres y cuatro fotones. La primera es que dichas magnitudes son como mínimo un orden de magnitud mayores que las obtenidas en He. La segunda, que es importante desde el punto de vista experimental, es que las energías del fotón requeridas son menores debido a que el umbral de ionización es menor en  $H_2$  que en He.

# Capítulo 6

## Control de fase

### 6.1 Introducción

Desde los comienzos de la Mecánica Cuántica, uno de los grandes retos ha sido la manipulación y control de fenómenos mecánico-cuánticos, como por ejemplo, de las reacciones químicas [105]. Con los avances en tecnología de láser y en haces moleculares se ha hecho posible el estudio de reacciones químicas de moléculas en estados cuánticos individuales y así poder explicar dichos procesos en términos de colisiones simples gobernadas por potenciales energéticos bien definidos. El desarrollo de métodos numéricos ha hecho posible predecir e interpretar propiedades basándose en principios básicos de la Mecánica Cuántica. El conocimiento de los principios básicos que gobiernan las reacciones químicas nos proporciona además el poder manipular y controlar dichos procesos. La idea de controlar las tasas de los productos finales de una reacción química es bastante antigua. Parámetros como la temperatura, presión y pH se han utilizado en la industria química para alterar los productos de las reacciones. Sin embargo, esto proporciona un control de tipo *pasivo*, en el sentido de que está basado en propiedades moleculares y no existen garantías de que existan las condiciones adecuadas para la distribución de productos que interesa.

Con el desarrollo de láser de banda estrecha es posible seleccionar un único modo molecular. Si la energía se transfiere despacio en relación con la velocidad de reacción, se puede alterar su curso. Por ejemplo, si el enlace OH de la molécula HOD es excita vibracionalmente, el enlace se hace más reactivo y colisionando la molécula con átomos de Cl se forma preferentemente HCl a DCl [106]. Esto es un ejemplo de control de tipo *activo*.

En los últimos años se han desarrollado principalmente dos esquemas de control activo. El primero, propuesto por Tannor y Rice [107, 2], consiste en excitar la molécula con una secuencia de pulsos ultracortos. El primer pulso prepara una superposición coherente de autoestados moleculares, es decir, un paquete de ondas localizado en una región del espacio que se mueve en el

---

tiempo hasta que interacciona con otro pulso corto produciéndose la formación selectiva de los productos de la reacción. Este esquema está basado en un fenómeno de interferencias: el estado final es accesible mediante la superposición de estados intermedios que se mueven en el tiempo. Este método ha sido utilizado por Gerber *et al* para el control de la ionización y fragmentación del sistema  $\text{Na}_2$  [108]. Rabitz *et al* adoptaron este esquema en el desarrollo de optimización de control, empleando un ciclo cerrado de autoalimentación optimizando la dependencia temporal del pulso del campo para la maximización de la población de uno de los productos de la reacción [109]. Un método similar ha sido utilizado por Assion *et al* [110]. En este trabajo se utilizan pulsos cuya forma es controlada por ordenadores, para optimizar las poblaciones relativas de distintos canales de fotodisociación en moléculas organometálicas, en particular  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ . La optimización se basa en un proceso de retroalimentación con un algoritmo iterativo que mejora la fase del pulso aplicado. Merece la pena nombrar el trabajo de Zewail *et al* en este campo, donde la disociación del sistema molecular  $\text{NaI}$  se controla variando el tiempo entre dos pulsos ultracortos (duración del pulso del orden del femtosegundo) [111]. El siguiente esquema de control activo fue introducido en 1989 por Brummer y Shapiro y consiste en la excitación simultánea del sistema mediante dos campos electromagnéticos coherentes que conectan el estado inicial con el mismo estado final, produciéndose fenómenos de interferencias cuánticas [112]. El diagrama de interferencias constructivas o destructivas se observa cambiando el valor relativo de las amplitudes de los campos (por ejemplo, a través del detuning <sup>1</sup>) o cambiando la fase de las transiciones mediante la fase electromagnética relativa entre los campos electromagnéticos aplicados. Ambas posibilidades entran dentro de lo que se conoce como *control coherente*, y el segundo esquema toma también el nombre más específico de *control coherente de fase*, ya que es la fase electromagnética relativa entre los dos campos el parámetro externo que posibilita el control. Este esquema guarda una gran similitud con el famoso experimento de Young: el experimento de la doble rendija [113]. En dicho experimento, las partículas que atraviesan las dos rendijas crean un diagrama de difracción que no coincidía con la suma de los diagramas de difracción obtenidos con cada una de las rendijas de forma separada. El diagrama de difracción correspondiente a la doble rendija presenta unas oscilaciones que resultan de las interferencias producidas entre las ondas que emergen de cada rendija. Este experimento es útil para entender cómo las propiedades de los distintos caminos que conectan los estados iniciales y finales interfieren unas con otras. Ésta es la idea básica adoptada por el esquema de Brummer y Shapiro, donde las interferencias producidas por los

---

<sup>1</sup>El detuning se define matemáticamente como la diferencia entre la energía de un estado final y la suma de la energía del estado inicial más la energía asociada al campo que induce la transición. Esto se conoce como *desintonización*. Debido a que estamos más familiarizados con el término *detuning* vamos a conservarlo a lo largo de esta exposición



campos electromagnéticos dependen de la fase electromagnética relativa. Estos experimentos requieren, por tanto, que los dos campos electromagnéticos utilizados tengan una fase relativa bien definida y que ésta se pueda variar sistemáticamente. El esquema de excitación propuesto por Brummer y Shapiro consiste en la excitación simultánea del sistema mediante dos campos electromagnéticos de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$ , donde  $\omega_3 = 3\omega_1$ , ya que los estados finales son accesibles por ambos debido a las reglas de selección. Una de las dificultades experimentales para la observación de los resultados es la existencia de estados finales accesibles con tres fotones y que no lo son con un único fotón debido a las reglas de selección. Si la amplitud correspondiente a esta transición es mayor que la que tiene lugar mediante tres fotones cuyo estado final es también accesible con un fotón, el efecto de control queda enmascarado no siendo posible su observación. Otra de las dificultades experimentales es la obtención de un fotón de frecuencia  $\omega_3$  (tercer armónico) que induzca una transición de amplitud comparable con la que se induce con frecuencia  $\omega_1$ , ya que se requiere una intensidad del campo alta. Aún así el trabajo experimental ha tenido éxito y ha sido capaz de motivar numerosas contribuciones teóricas tanto en el área de la física atómica como molecular. Debido a la generalidad del fenómeno, este sistema se ha adoptado en diversas situaciones. Una de las más inmediatas ha sido el estudio de control pero con campos fuertes y pulsos cortos. Así tenemos las contribuciones teóricas de Charron *et al* [114], de Szöke *et al* [115] y de Zuo *et al* [116]. También se ha estudiado si el control de fase sobrevive a inhomogeneidades, tales como colisiones entre las partículas debido a la temperatura [117]. Motivados por la universalidad del control de fase, se intentó aplicar dicho esquema en otras disciplinas, como en la física de semiconductores. Dupont *et al* utilizaron dos campos débiles de frecuencias  $\omega$  y  $2\omega$  para controlar la dirección de emisión de electrones fotoexcitados en redes de AlGaAs/GaAs [118]. Gordon *et al* utilizan el esquema de control de fase para medir los índices de refracción de un gas [119]. Petrosyan y Lambropoulos estudiaron el fenómeno en un medio óptico denso [120].

A continuación presentamos los progresos de los trabajos experimentales más relevantes en sistemas moleculares.

Siguiendo el esquema de Brummer y Shapiro, Gordon *et al* observaron la modulación de la población de los productos finales frente a la fase electromagnética relativa correspondiente a una transición entre estados ligados en HCl [121]. Este efecto se observó poco tiempo después en los sistemas moleculares HCl y CO, de nuevo en transiciones entre estados ligados [122]. En este trabajo se estudia por primera vez desde un punto de vista experimental la posibilidad de control en una transición entre un estado ligado y el continuo en la molécula HCl. Se propone un esquema de control entre los productos de la ionización y la disociación. Sin embargo, en este experimento no se observa ninguna modulación de los productos debido a la falta de coherencia de los

---

campos. Como se puede observar, el esquema inicial propuesto por Brummer y Shapiro ha ido modificándose. La modulación de los productos frente a la fase correspondiente a transiciones entre estados ligados se ha observado en numerosos sistemas. El siguiente paso consiste en el estudio de este efecto en transiciones cuyo estado final es un estado del continuo. También se estudia la posibilidad de que más de un estado final continuo sea accesible. Ésta es una situación muy interesante en sistemas moleculares debido a la variedad del continuo molecular. Así por ejemplo, Gordon *et al* estudiaron el control entre los continuos de ionización y disociación en el sistema  $\text{H}_2\text{S}$  observando la modulación de los productos respecto de la fase [123]. Se observó que la población de los productos correspondientes a la ionización y disociación oscilaban en fase con amplitud similar, no proporcionando, por tanto, la posibilidad de control, ya que la modulación de los productos de ionización y disociación alcanzan los máximos y mínimos para los mismos valores de la fase electromagnética. Otra situación que ofrece control con desfase igual a cero, es cuando las modulaciones entre los dos productos tienen amplitudes muy distintas. En este caso se puede obtener una relación entre las poblaciones de los dos continuos que depende de la fase electromagnética, proporcionando, por tanto, la posibilidad de control. Sheehy *et al* observaron modulaciones en los fragmentos producto de la fotodisociación del sistema  $\text{HD}^+$  [124]. Experimentos realizados en el sistema  $\text{HI}$  han puesto de manifiesto la existencia de un *desfase* entre las modulaciones de las tasas de los productos correspondientes a los procesos de ionización y disociación [6]. Este experimento demuestra por primera vez la posibilidad de controlar dos productos de una reacción química manipulando externamente la fase relativa de los campos electromagnéticos. Sin embargo, el origen del desfase observado quedaba inexplicado. El proceso de excitación estudiado en  $\text{H}_2\text{S}$  es muy similar al de  $\text{HI}$ , observándose en el primero un desfase igual a cero y en el segundo un desfase aproximado de  $150^\circ$ .

El estudio de la estructura de este desfase como función de la frecuencia del fotón en la vecindad de una resonancia molecular ha sido el objetivo de experimentos posteriores realizados en los sistemas isotópicos  $\text{HI}$  y  $\text{DI}$  [125, 126]. Se obtiene una estructura asimétrica del desfase con respecto del detuning (desplazamiento hacia la región de detuning negativa). Otro hecho importante que se observó en los sistemas  $\text{HI}$  y  $\text{DI}$  es el salto de desfase de fase cero a fase cercana a  $180^\circ$  alrededor de la resonancia.

Debido a que el desfase es una magnitud relativa, se utilizaron los sistemas  $\text{DI}$  y  $\text{H}_2\text{S}$  (recordar que este último presenta un desfase nulo entre los productos de ionización y disociación [123]) en relación con  $\text{HI}$  para poder distinguir así qué canal es el que introduce el desfase [125, 126]. Para estudiar el efecto isotópico, estudiaron el desfase producido entre los fragmentos de la ionización,  $\text{HI}^+$  y  $\text{DI}^+$ , obteniéndose un desfase prácticamente nulo, por lo que se deduce que el efecto isotópico está incluido en el canal de disociación.

El esquema de control de fase fue también aplicado a moléculas poliatómicas como amoníaco [127], observándose las modulaciones respecto de la fase entre los dos campos electromagnéticos, demostrándose así la generalidad del fenómeno.

El estudio de control de distintos canales usando el esquema propuesto por Brummer y Shapiro ha sido también objeto de numerosos estudios experimentales en átomos. Presentamos un resumen de los trabajos experimentales más representativos realizados en sistemas atómicos. Uno de los primeros trabajos fue el realizado por Elliot *et al*, donde se observó en mercurio atómico la modulación de la población frente a la fase relativa [128] correspondiente a transiciones entre estados ligados tras haber excitado el sistema con dos láseres y controlando la fase electromagnética relativa. Karapanagioti *et al* realizaron experimentos en kriptón y xenón, donde el estado final era un estado continuo [129]. Los resultados muestran las modulaciones producidas en la población del continuo respecto de la fase electromagnética relativa entre los dos láseres. Más tarde, Elliot *et al* observaron control mediante dos láseres de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_2$  muy parecidas a las frecuencias propias de algunas transiciones del sistema atómico objeto de estudio, en este caso, bario [130]. Se muestra un elemento muy importante en los esquemas de control que son las posibles resonancias implicadas en el proceso de excitación. Cavalieri *et al* trabajaron en sodio atómico estudiando la posibilidad de control de la población en el continuo en el caso no resonante [131]. Otro efecto muy importante y que también ha sido utilizado en sistemas moleculares es la excitación de un estado autoionizante, estado ligado inmerso en el continuo, mediante uno y tres fotones desde el que se produce la autoionización y, en el caso de sistemas moleculares, se puede producir también la predisociación. Los canales del continuo se pueblan así de una forma indirecta. Basándose en este fenómeno, Xenakis *et al* han estudiado este esquema en calcio, observando la gran influencia del estado autoionizante en el proceso de control que, en la situación que han estudiado, implica más de un continuo [132].

Resumiendo, podemos decir que tanto en sistemas moleculares como atómicos, se ha observado la modulación de las poblaciones de los distintos canales respecto de la fase electromagnética relativa de dos campos electromagnéticos débiles. Se ha demostrado en transiciones cuyos estados finales son estados ligados y estados continuos. Se ha estudiado también la influencia de estados intermedios que puedan tener lugar en el proceso de excitación, así como la dependencia de estados autoionizantes en el proceso de control. Es interesante estudiar la dependencia del desfase o fase molecular con la energía del fotón o detuning. La estructura del desfase respecto de la frecuencia del fotón nos va a dar información sobre la posibilidad de control que presenta este proceso cambiando la frecuencia del fotón. Estas observaciones experimentales en los sistemas atómicos y moleculares han motivado mucho el trabajo teórico en los últimos dos décadas. Queda por entender por qué sistemas como H<sub>2</sub>S

---

y HI, donde el proceso de excitación estudiado es muy parecido, presentan desfases diferentes.

El tratamiento teórico del continuo atómico es una disciplina bien establecida y la rigurosidad del tratamiento ha evitado posibles controversias o mala interpretación de los resultados experimentales. Debido a que los cálculos *ab initio* en sistemas atómicos son más asequibles que en sistemas moleculares, se han podido explorar esquemas de excitación nuevos y diferentes que por su complejidad, su tratamiento en sistemas moleculares, incluso de forma aproximada, sería imposible. Sin embargo, el control de los productos en sistemas atómicos es menos atractivo debido a la naturaleza de éstos: mientras en los sistemas moleculares el control puede dar lugar a la creación de especies nuevas, en los sistemas atómicos los productos finales son el átomo o ión en estados excitados. En 1992, Nakajima *et al* estudiaron teóricamente dos esquemas de excitación en el límite de campos débiles en sodio atómico [133]: en el primero, el sistema es excitado simultáneamente con dos láseres de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$ , donde,  $\omega_3 = 3\omega_1$  y cuya fase relativa es controlable externamente. En el segundo, el sistema es excitado con tres láseres de frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  y  $\omega_3$ , donde  $\omega_2 = 2\omega_1$  y  $\omega_3 = 3\omega_1$ . En ambos casos hay sólo un estado final que es continuo, y se estudia la dependencia de la intensidad y de la fase relativa de los campos con respecto a la modulación de la población en el continuo. En el segundo esquema se estudia también la influencia de un estado intermedio ligado en el tasa de ionización. Más tarde, Nakajima *et al* realizaron cálculos *ab initio* en xenón atómico utilizando MQDT (Multichannel Quantum Defect Theory), que es un método apropiado para tratar problemas multicanales cerca del umbral de ionización [134]. El esquema propuesto consistía en la excitación simultánea del sistema de uno y tres fotones a un estado autoionizante, *abriendo* éste dos canales. Apalategui *et al* estudiaron diversas situaciones de control en problemas multicanales en sistemas con estados autoionizantes siguiendo la parametrización de Fano [135]. El efecto de estados intermedios resonantes y no resonantes en la población final de los distintos canales y la posibilidad de control mediante estados autoionizantes son algunos de los temas que se tratan. Blank *et al* propusieron una teoría de control coherente en hidrógeno atómico con campos láser de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$ , pero a diferencia de los estudios anteriores, se propuso control a intensidades de los campos altas teniendo lugar el control mediante un proceso ATI (above threshold ionization) [136]. Estudiaron la dependencia del control con respecto de las intensidades de los láseres y de la fase electromagnética. Nakajima *et al* estudiaron un esquema de excitación que consistía en la excitación simultánea de un estado autoionizante mediante dos láseres de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$ , donde  $\omega_3 = 3\omega_1$ , y dicho estado abre varios continuos [137]. Este esquema se aplicó al calcio atómico, estudiándose las tasas correspondientes a cada producto final en función de la energía del fotón, intensidad y fase relativa. Sin embargo, no es hasta 1999 cuando se intenta explicar el

origen del desfase (que en este caso se denominó *fase de canal*) en sistemas atómicos [138], tema motivado por los experimentos realizados por Zhu *et al* y por trabajos posteriores [6, 125, 126, 139]. Se realizaron cálculos en calcio y xenón atómico usando MQDT, concluyendo que el origen del desfase o fase de canal está relacionado con el acoplamiento entre los diferentes continuos mediante una interacción interna no radiativa. El estudio en xenón atómico fue motivado por el hecho de que HI y Xe son sistemas isoelectrónicos. Se planteó la idea de poder simular el sistema molecular HI como Xe, debido a la imposibilidad de hacer cálculos *ab initio* en un sistema tan complejo. La molécula HI está formada por un átomo pesado y con un número elevado de electrones y otro, H, con un sólo electrón. De forma, que se podría pensar que la situación del átomo de hidrógeno unido al átomo de yodo I se asemeja a la del xenón atómico.

La aportación teórica en sistemas moleculares consiste básicamente en modelos que intentan simular la situación molecular del sistema HI pero que no poseen la rigurosidad característica de los cálculos *ab initio*. La imposibilidad de realizar cálculos *ab initio* en el sistema molecular HI ha llevado a numerosas controversias en la interpretación de los efectos observados [6, 140]. La generalidad con que dichos modelos han tratado la realidad experimental ha sido probablemente la causa del misterio que ha rodeado al origen del desfase molecular en los últimos años. Por ejemplo, sorprende el hecho de que la mayoría de los modelos reproducen el desfase observado experimentalmente desconociendo la existencia del (los) estado(s) repulsivo(s), cuya situación energética y acoplamientos con el resto de los estados, como veremos, son fundamentales para entender el proceso de excitación. A continuación, exponemos un resumen de los progresos teóricos en entender el origen del desfase observado por Zhu *et al* [6] y poder así comprender la dificultad de dicho problema.

Los modelos que han intentado describir las observaciones realizadas en HI han tardado en aparecer debido a las dificultades que encierran, limitándose a cálculos en sistemas atómicos. Uno de los primeros trabajos que ataca el problema explícito de HI es el trabajo realizado por Lefebvre-Brion [141]. En este trabajo se maneja la hipótesis de que el desfase está relacionado con la fase molecular, es decir, con la fase asociada a la función de onda del continuo. Se estudian las distintas contribuciones procedentes de los continuos de ionización y disociación. Debido a que se supone que dichos canales son accesibles con uno y tres fotones, y que ambas transiciones introducen la misma fase de forma que se anulan, se llega a la conclusión, errónea, de que el desfase observado no está relacionado con la fase molecular. Más tarde, Lee estudia una serie de modelos generales en los que va incluyendo sucesivamente diversos elementos como estados intermedios ligados y continuos o estados autoionizantes hasta simular situaciones que se podrían asemejar al proceso de excitación de HI, estudiando el origen de la fase molecular intro-

---

ducida por cada elemento del proceso de excitación [142, 143]. Más tarde propuso un modelo restringido al proceso de disociación [144, 145], ya que los estudios experimentales apuntan a que el canal de disociación juega un papel muy importante [125]. Lee estudia la influencia en el desfase introducida por el acoplamiento entre estados finales predisociativos observando que se produce un mínimo del desfase alrededor de la resonancia como se observó en el experimento de HI. Seideman ha estudiado también el origen del desfase [146] utilizando un modelo unidimensional y tratándolo en líneas generales, sin entrar en el cálculo del sistema HI. Más tarde, considera la fase desde un punto de vista más amplio: la fase molecular es un observable que da información acerca de las propiedades moleculares y de los mecanismos de acoplamiento interno [147]. La generalidad de sus modelos, motivada por la universalidad de la fase molecular y por la utilidad del conocimiento de ésta, tiene el inconveniente de no tener en cuenta los elementos más significativos del proceso de excitación de HI. Muy recientemente se ha publicado un artículo por Lefebvre-Brion *et al* donde se presenta un cálculo utilizando MQDT en el sistema HI [140]. Desde nuestro punto de vista, el artículo tiene algunos puntos débiles entre los que se encuentra el desconocimiento del estado repulsivo responsable del proceso de disociación y de sus acoplamientos con el resto de los estados del proceso de excitación, recurriendo a ajustes con los datos experimentales [148]. Otra dificultad que no resuelve y que es importante es el cálculo de los procesos multifotónicos con tres fotones [149]. En resumen, podemos decir que hay un acuerdo general en que el origen del desfase está relacionado con la fase molecular introducida por las funciones de onda del continuo y de las resonancias. Debido a la dificultad de describir y calcular el continuo molecular no se puede decir que hay cálculos *ab initio* en el sistema HI siendo el tratamiento de la disociación el punto más difícil del proceso de excitación.

La aportación de modelos teóricos en sistemas moleculares y de cálculos *ab initio* en sistemas atómicos han ayudado a interpretar y entender los resultados experimentales obtenidos. Existen, sin embargo, diferencias cualitativas entre los comportamientos atómicos y moleculares, y en gran parte, el hecho de que el origen del desfase molecular permanezca todavía como un misterio, se debe a la falta de cálculos *ab initio* realizados en moléculas. Éste es nuestro objetivo, presentar cálculos *ab initio* que describen el proceso de control de fase en  $H_2$ , que tiene todos los ingredientes necesarios para reproducir o imitar la situación de HI y es un sistema que nos permite realizar cálculos *ab initio* precisos. Hay una diferencia entre ambos esquemas, y es el origen del proceso de autoionización: mientras en HI se debe al acoplamiento espín-órbita, en  $H_2$  se debe al acoplamiento entre los movimientos electrónicos y vibracionales (acoplamiento no adiabático). Esta diferencia, sin embargo, hace el problema de  $H_2$  más interesante y da un carácter más general al estudio del origen del desfase molecular.

El esquema de Brummer y Shapiro se basa en el principio de interferencias cuánticas. Este principio establece que si existen más de un camino que conectan los mismos estados inicial y final, la probabilidad de llegar al estado final incluye la probabilidad correspondiente a los caminos individuales más un término correspondiente a las interferencias creadas entre ellos. La probabilidad de obtener el producto  $S$  accesible mediante los caminos  $A$  y  $B$  se escribe de la siguiente forma:

$$P^S = P_A^S + P_B^S + P_{A,B}^S \cos(\Delta\phi) \quad (6.1)$$

donde  $P_A^S$  y  $P_B^S$  corresponden a las probabilidades de formación del producto  $S$  mediante los caminos  $A$  y  $B$  respectivamente,  $P_{A,B}^S$  es el término de interferencia y  $\Delta\phi$  es la diferencia de fase asociada con los dos caminos. En la ecuación (6.1) se observa que la probabilidad definida para el producto de la reacción  $S$  depende del término de interferencia, y en particular, depende de la fase asociada. El proceso de excitación que vamos a estudiar consiste en la excitación simultánea del sistema mediante tres fotones de frecuencia  $\omega_1$  y un fotón de frecuencia  $\omega_3$ , de manera que  $\omega_3 = 3\omega_1$ . Este esquema puede también realizarse utilizando campos de frecuencias  $2\omega$  y  $4\omega$ , por ejemplo, que en algunas ocasiones, por razones experimentales, es más conveniente. En este caso la diferencia de fase está definida por

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi_3 + \delta_{13} \quad (6.2)$$

donde  $\phi_1$  y  $\phi_3$  son parámetros constantes correspondientes a los campos de frecuencia  $\omega_1$  y  $\omega_3$ , respectivamente. La fase  $\delta_{13}$  es lo que se conoce como fase molecular y se debe a la complejidad de la función de onda del continuo y de resonancias (estados intermedios y estados autoionizantes). La cantidad  $\phi_1 - \phi_3$  es manipulable experimentalmente, dando la posibilidad de controlar la población del producto  $S$ .

El esquema propuesto inicialmente ha ido ampliándose y uno de los aspectos más interesantes es la inclusión de más de un canal final accesible. Este esquema se ha aplicado a procesos en los que los estados finales pertenecen al continuo. Este hecho es interesante en sistemas moleculares, ya que los distintos estados del continuo llevan a la creación de distintas especies y no sólo a distintos estados excitados del continuo, como es el caso de los sistemas atómicos. Es interesante el control de productos como la ionización y la disociación. Las situaciones extremas en las que se pueden encontrar las modulaciones de la población de dichos productos es en *fase* u *oposición de fase*. La primera situación no nos permite control, ya que para un determinado valor de la fase electromagnética relativa se obtiene máximo de población de los dos canales o productos, sin embargo, la segunda situación sí es una situación de control: para un mismo valor de la fase, la población en un canal se maximiza mientras que el otro se minimiza. Esto es verdad si las amplitudes

---

de las modulaciones correspondientes a la población de los canales finales que se quieren controlar son parecidas, como es nuestro caso. La siguiente cuestión es el estudio de la dependencia de dicha modulación con respecto de la frecuencia de los láser. Esta dependencia de la energía o de la frecuencia del fotón puede tener diversas causas, por ejemplo, la implicación de estados intermedios o resonancias en el proceso de excitación, estudiando el efecto que incluyen dichos elementos en el proceso de control.

### 6.1.1 Motivación

El trabajo que presentamos aquí ha sido motivado por una serie de experimentos realizados por Gordon *et al* en la molécula de HI [6]. En este experimento la molécula HI se excita mediante un fotón ultravioleta (VUV) de una longitud de onda  $\lambda_3 = 118.3$  nm y tres fotones UV con  $\lambda_1 = 354.9$  nm, que excitan a la molécula por encima del umbral de ionización. El fotón ultravioleta se crea a partir de los fotones UV por generación de armónicos (es el tercer armónico). Esto garantiza que la fase  $\phi_3 - 3\phi_1$  esté bien definida, y su manipulación se basa en la diferencia de los índices de refracción del gas de la cámara a través de la que viajan los haces de luz. La importancia de este experimento está en que fue la primera vez que se observó experimentalmente un desfase entre las modulaciones correspondientes a los productos de ionización y disociación. Se observaron las modulaciones de los productos  $\text{HI}^+$  y  $\text{I}^+$  respecto de la fase relativa de los dos láseres. Se observó un desfase de  $150^\circ$  aproximadamente. Esto permite el control y manipulación de la población de los canales. En experimentos posteriores se observó que existía una gran dependencia del desfase respecto de la energía de los fotones [125, 126]. El origen de este efecto ha sido objeto de numerosos esfuerzos desde el punto de vista teórico, como se ha visto en la introducción. Hay que mencionar que en el experimento realizado por Gordon *et al* en el sistema  $\text{H}_2\text{S}$  no se observó desfase entre las modulaciones correspondientes a los distintos canales que, al igual que en este caso, se trataba de ionización y disociación ( $\text{H}_2\text{S}^+$ ,  $\text{HS}^+$  y  $\text{S}^+$  repectivamente) [123].

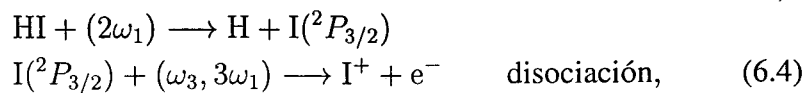
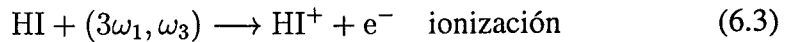
### Espectro de HI

El espectro continuo de HI no es totalmente conocido debido a la dificultad de realizar cálculos *ab initio* en un sistema tan complejo y de hecho, las discusiones y polémicas alrededor de los resultados obtenidos se deben en gran parte a la falta de conocimiento del espectro de este sistema. Muy recientemente ha sido publicado un estudio experimental sobre la espectroscopía de este sistema [150]. El estudio de la fotodisociación y la fotoionización se realiza mediante la absorción de un fotón VUV y tres fotones UV. El estudio de la fotodisociación es difícil debido al gran número de canales implicados en



el proceso de excitación. El estudio no es capaz de determinar la posición energética de los estados finales (pre)disociativos.

El estado inicial es el estado vibrónico fundamental,  $X^1\Sigma_{\nu=0}^+$ . El sistema se excita con un fotón VUV y tres UV al estado Rydberg  $\mathcal{R} = 5d\delta \frac{1}{\sqrt{2}}(^1\Pi_1 + ^3\Pi_1)$ . Este estado converge al estado iónico  $X^2\Pi_{1/2}$ . El estado Rydberg  $\mathcal{R}$  autoioniza en el continuo iónico  $X^3P_{3/2}$ , es decir,  $\epsilon d\delta \frac{1}{\sqrt{2}}(^1\Pi_1 - ^3\Pi_1)$ , que es el estado fundamental del ión  $HI^+$ . La autoionización se produce mediante el acoplamiento espín-órbita. En el proceso de excitación se supone que el estado Rydberg  $\mathcal{R}$  conduce también al proceso de disociación mediante el acoplamiento interno con un estado repulsivo de simetría  $^1\Pi_1$  ó  $^3\Pi_1$  y que abre el continuo de disociación  $I^*(^2P_{3/2}) + H(\text{continuo})$ . La predisiociación (acoplamiento interno entre el estado Rydberg y el continuo de disociación) se debe a la interacción electrón-electrón. Este último proceso es bastante complejo y hasta ahora no se ha estudiado de forma satisfactoria. Esto es decisivo en el proceso de excitación que se produce: el punto donde tiene lugar el cruce entre las curvas de potencial del estado Rydberg y el estado disociativo determina la intensidad con que el canal de disociación entra en juego en el proceso de excitación. Otra de las indeterminaciones que presenta el esquema de excitación era la posibilidad de resonancias o estados intermedios en la absorción de uno o dos fotones, hecho que, como se ha visto, modifica en varios órdenes de magnitud las tasas de población de los canales implicados (ver capítulo 5). Esta posibilidad se ha estudiado, ya que a la longitud de onda utilizada puede darse la formación de I debido a la existencia del estado  $5p^5(^2P_{3/2})$ . Si fuera cierto que se forma I debido a la transición de dos fotones, las transiciones responsables de la formación de los dos productos serían:



determinando éstas el desfase entre los productos. En el experimento se estudió dicha posibilidad, llegando a la conclusión de que el camino de excitación de disociación mediante el estado  $5p^5(^2P_{3/2})$  es muy poco probable frente a la disociación de HI mediante la excitación simultánea de tres fotones de frecuencia  $\omega_1$  y uno de frecuencia  $\omega_3$ . Uno de los factores que pueden enmascarar el proceso que queremos estudiar son las transiciones permitidas con tres fotones, que están prohibidas con un sólo fotón. En este caso el estado final es tiene simetría  $\Pi$ , es decir, han considerado una transición perpendicular. Con tres fotones, los estados finales permitidos tienen simetría  $\Pi$ ,  $\Sigma$  ó  $\Phi$ . Sin embargo, el último de ellos no es accesible mediante un sólo fotón. Este problema se discute, llegando a la conclusión de que no impide la observación

del control. En este experimento se observa la modulación de la población en los canales de ionización y disociación frente a la fase electromagnética relativa con un desfase de  $150^\circ$ . Más tarde, se estudió el desfase producido entre las poblaciones correspondientes a los canales de ionización y disociación respecto de la frecuencia de los campos en los sistemas HI y DI [125]. Se observó que presentan una dependencia bastante pronunciada alrededor de la resonancia (estado autoionizante). La estructura del desfase consiste en un mínimo cerca del estado autoionizante (el estado Rydberg) donde ambos productos están en fase (desfase cero) y a medida que nos alejamos de la resonancia el desfase va adquiriendo una estructura suave convergiendo a  $\pi$  para valores grandes del detuning. Este hecho, el desfase de  $\pi$  (en oposición de fase) lejos de la influencia de la resonancia, no ha sido comentado en dicho estudio. El intervalo en el que se estudia el desfase producido entre las distintas poblaciones es suficientemente pequeño para que otros estados vibracionales entren en juego. El estudio de la dependencia del desfase con la frecuencia del fotón (manteniendo siempre  $\omega_3 = 3\omega_1$ ) es asequible desde el punto de vista experimental y se observan distintas situaciones de control. Aún está abierto la causa del origen del desfase.

## 6.2 Control coherente de fase en $H_2$

### 6.2.1 Proceso de excitación

El proceso de excitación que hemos elegido para nuestro estudio guarda similitud con el del experimento realizado en HI por Gordon *et al* [6]. El sistema  $H_2$  se encuentra inicialmente en su estado fundamental,  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}^+$ , y es excitado con dos campos láser de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$  ( $\omega_3 = 3\omega_1$ ) a un estado Rydberg  $n^1\Sigma_{u,\nu}^+$  que converge hacia el estado fundamental del ión  $H_2^+$ ,  $X^2\Sigma_g^+$ . Vamos a tener en cuenta sólo transiciones *paralelas*, hecho que no se considera una restricción ya que hay evidencias experimentales de que moléculas ligeras bajo la acción de campos láser, incluso no intensos, se alinean en la dirección del vector de polarización del campo [72, 73, 74]. Esto nos resuelve el problema de posibles estados finales accesibles mediante tres fotones y no mediante uno, ya que, en el caso paralelo, transiciones de uno y tres fotones tienen la simetría  $1^1\Sigma_u^+$  como única permitida para los estados finales. El estado vibracional del estado electrónico Rydberg está situado energéticamente por encima del umbral de ionización aún siendo un estado ligado, como puede verse en la figura 6.1. Es un estado autoionizante, como se estudiará en el apartado siguiente. La ionización, por tanto, se produce siguiendo el esquema de Fano [151]: hay una contribución directa y una contribución que se produce a través del estado autoionizante. Sin embargo, la disociación tiene lugar siguiendo un esquema diferente. En la figura 6.1 se

puede observar que el estado repulsivo  $Q(1)^1\Sigma_u^+$  cruza la curva de potencial del estado Rydberg a una distancia nuclear de  $R \sim 4.0$  a. u. Este estado repulsivo abre el canal de disociación  $H(1s) + H(n=2)$ . El proceso de disociación no tiene prácticamente contribución directa, debido a que el factor Franck-Condon es muy pequeño. Si el sistema es excitado a un estado de forma que esté situado energéticamente próximo al cruce entre las curvas de potencial, tiene lugar el proceso de predisociación. En la figura 6.2 se han representado de forma esquemática los procesos que gobiernan el esquema que vamos a estudiar. Se observa que el estado vibracional del estado electrónico Rydberg *abre* los canales de ionización y disociación (es un estado autoionizante predisociativo) mediante los mecanismos no radiativos de autoionización y predisociación, respectivamente. El canal de ionización es accesible por vía directa también.

El origen de dichos mecanismos internos se debe al acoplamiento entre los movimientos electrónicos y vibracionales, a diferencia del sistema HI, donde dichos mecanismos se deben al acoplamiento espín-órbita.

Una de las características más interesantes y típicamente moleculares en este esquema es la probabilidad prácticamente nula de disociación directa. Esta situación es difícil de encontrar en sistemas atómicos. Estudiaremos qué efecto produce en la estructura del desfase o fase molecular.

### 6.2.2 Acoplamientos no adiabáticos

En el sistema de la molécula de hidrógeno el estudio de los estados doblemente excitados es importante, ya que estos estados juegan un papel esencial en la dinámica de este sistema. Experimentalmente se ha observado que la zona cercana al umbral de ionización es una zona donde la autoionización y la predisociación son procesos que compiten con intensidades comparables [152].

La autoionización y la predisociación son procesos internos no radiativos que se deben al acoplamiento de los movimientos electrónicos y vibracionales. La única diferencia entre estos dos procesos es que el primero conduce a un estado final cuya parte electrónica es continua y la parte vibracional es ligada, mientras que el segundo conduce a un estado final con parte electrónica ligada y parte vibracional continua. Estos procesos no pueden explicarse en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, donde se realiza en la función de onda una separación de los grados de libertad electrónico y vibracional, calculando la función de onda electrónica para una posición fija de los núcleos. Por tanto, para calcular las probabilidades de dichos procesos, tenemos que ir más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer e incluir términos que representen la variación de la función de onda electrónica debido al movimiento vibracional. La variación de la tasa de autoionización o predisociación depende considerablemente de la distancia internuclear  $R$ , y esta



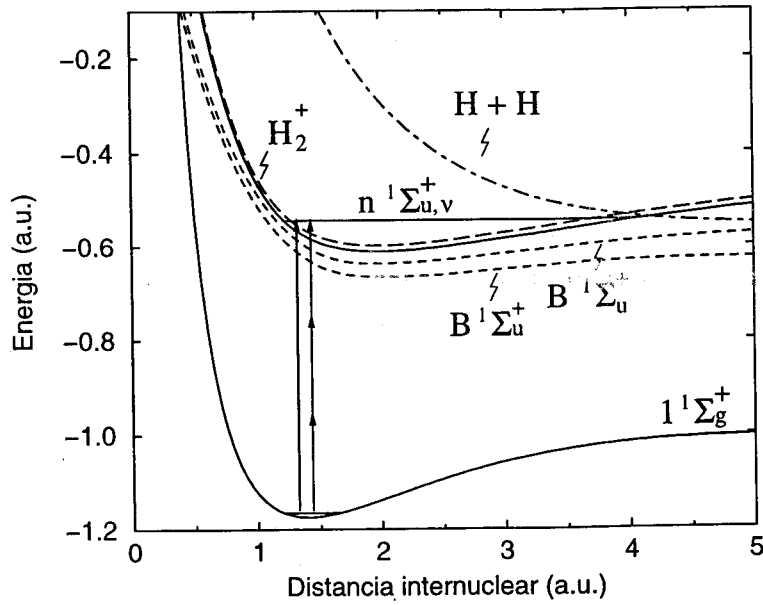


Figura 6.1: Esquema de excitación en  $H_2$ . Transiciones con uno y tres fotones del estado fundamental al estado Rydberg (flechas y línea continua). Las líneas discontinuas de trazos cortos corresponden a los estados  $B^1\Sigma_u^+$  y a  $B'^1\Sigma_u^+$ . La línea discontinua de trazo largo representa el estado fundamental del ión  $H_2^+$  y la línea a trazos y puntos representa el estado repulsivo  $Q(1)^1\Sigma_u^+$ .

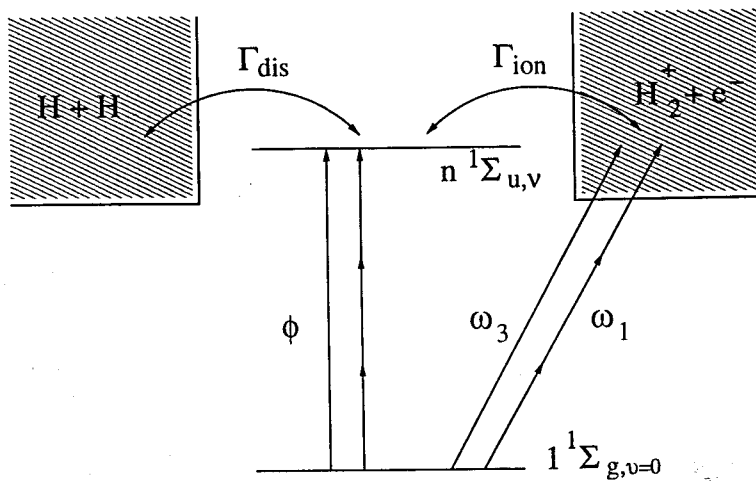


Figura 6.2: Control de fase en  $H_2$ . El estado inicial es el estado vibrónico fundamental,  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}$ , el estado vibracional del estado electrónico Rydberg,  $n^1\Sigma_{u,\nu}$  que es excitado por dos campos láser de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$  y  $\phi$  es la fase relativa entre ambos.  $\Gamma_{ion}$  y  $\Gamma_{dis}$  son las anchuras correspondientes a los procesos de autoionización y predisiociación, respectivamente.

dependencia se hace mayor en el caso de que haya cruces (evitados) entre curvas de potencial de igual simetría [153]. El formalismo que presentamos utiliza las funciones de onda obtenidas en la aproximación Born-Oppenheimer para calcular los acoplamientos no adiabáticos considerados como perturbaciones y así obtener las probabilidades de los procesos de autoionización y predisiociación. Hay estudios en los que se ha utilizado el método MQDT (Multichannel Quantum Defect Theory) para describir dichos acoplamientos en problemas específicos [154]. El operador que representa dicha interacción es la energía cinética nuclear (ver capítulo 2). Los dos apartados siguientes vamos a dedicarlos al estudio de la autoionización y predisiociación molecular.

### Autoionización molecular

La autoionización es un proceso interno, no radiativo, que se da en estados ligados inmersos en el continuo. Estos estados se caracterizan principalmente por una cierta metaestabilidad, es decir, por un tiempo de vida mayor que el que correspondería al proceso directo en el continuo. El tiempo de vida medio de un estado autoionizante es muy largo en comparación con la inversa de la energía de separación de los estados excitados, es decir, con el período de Bohr del estado en cuestión.

En 1961, Fano publicó un trabajo donde se presentaba una interpretación física y un modelo de la autoionización que ayuda bastante a comprender este fenómeno y que se ha adoptado ampliamente [151]. Los estados autoionizantes se caracterizan espectroscópicamente por picos asimétricos, y no por una Lorentziana, como corresponde a una transición entre estados ligados. Esta asimetría se debe al *doble* proceso de ionización que inducen: uno directo y otro indirecto a través del estado autoionizante. El proceso de autoionización es un proceso que no depende de los parámetros del láser que induce a la transición; es un proceso interno.

La autoionización puede tener diversos orígenes. Así por ejemplo, en los sistemas atómicos nos encontramos con situaciones diferentes como las que se dan en helio y en xenón. En el primero, el proceso de autoionización se debe a la interacción entre electrones excitados: un estado ligado con ambos electrones en configuraciones excitadas puede *autoionizar* en un estado iónico, de forma que la energía de la excitación de los dos electrones se reparte entre la ionización de un sólo electrón y el otro ligado al core. El operador responsable es la interacción Coulombiana entre los dos electrones. En xenón, que es un sistema con mayor número de electrones, el proceso de autoionización se debe al acoplamiento espín-órbita.

En los sistemas moleculares el origen de la autoionización es más diverso aún, debido a la complejidad del continuo molecular. Principalmente se encuentran tres variedades: (a) la autoionización inducida electrónicamente, debido a estados con dos o más electrones excitados, (b) la autoionización inducida

vibracionalmente, involucrando un estado donde uno de los electrones está excitado electrónica y vibracionalmente, de forma que se produce la autoionización del electrón y cierta relajación del grado de libertad vibracional y (c) la autoionización inducida rotacionalmente, análoga a la anterior, pero tratándose de transiciones entre los estados rotacionales. Esta situación puede involucrar sólo orbitales electrónicos y el momento angular de espín, como es el caso del xenón y de la molécula HI. En este estudio no hacemos una descripción del grado de libertad rotacional, por tanto la autoionización rotacional no vamos a considerarla. Además, el acoplamiento espín-órbita es despreciable en un sistema tan ligero como H<sub>2</sub>.

Cerca del umbral de ionización, que es en la región energética donde vamos a trabajar, la autoionización electrónica no contribuye prácticamente al proceso de autoionización. Ha habido estudios que afirman que la autoionización vibracional es el principal proceso que contribuye a la ionización cerca del umbral de ionización en H<sub>2</sub> [155].

La autoionización vibracional tiene su origen en el acoplamiento entre los movimientos electrónicos y vibracionales. El operador que describe dicha interacción es la energía cinética nuclear. Esta interacción no está incluida en la aproximación Born-Oppenheimer, donde la interacción entre los movimientos electrónicos y vibracionales no se considera. A continuación vamos a estudiar qué términos tenemos que incluir en el Hamiltoniano para estudiar el proceso de autoionización vibracional.

La función de onda vibrónica  $\Psi_{n\nu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R)$ , en la aproximación de Born-Oppenheimer tiene la siguiente expresión:

$$\Psi_{n\nu}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) = \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)\chi_\nu(R) \quad (6.5)$$

donde  $\psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$  es la función de onda electrónica y  $\chi_\nu(R)$  es la función de onda nuclear. El operador de la energía cinética nuclear en el caso diatómico se escribe (en a.u.):

$$T_N(R) = -\frac{1}{2\mu}\nabla_R^2 \quad (6.6)$$

donde  $\mu$  representa la masa reducida de los núcleos. Aplicándolo a la función de onda Born-Oppenheimer obtenemos los siguientes términos:

$$T_1 = -\frac{1}{2\mu}\frac{\partial^2\psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)}{\partial R^2}\chi_\nu(R) \quad (6.7)$$

$$T_2 = -\frac{1}{\mu}\frac{\partial\psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)}{\partial R}\frac{d\chi_\nu(R)}{dR} \quad (6.8)$$

$$T_3 = -\frac{1}{2\mu}\psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)\frac{d^2\chi_\nu(R)}{dR^2} \quad (6.9)$$

$$T_4 = -\frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \chi_\nu(R) \quad (6.10)$$

En el proceso de autoionización se produce una transición del estado Rydberg al estado del ión. Esta transición se hace a costa de energía almacenada en el grado de libertad rotacional o vibracional, siendo este último nuestro caso. Las curvas de potencial del estado Rydberg y el estado iónico son muy parecidas (prácticamente paralelas) a partir de  $n \geq 4$ . Esto significa que las funciones de onda vibracionales correspondientes a las curvas de potencial del estado Rydberg y del estado iónico son muy parecidas, formando casi un conjunto de funciones ortonormales. Por tanto, el producto de ambas funciones de onda vibracionales con distinto número cuántico vibracional da una contribución muy pequeña en el término  $T_1$ , siendo, en una primera aproximación, despreciable. Debido a que la curva de potencial, al menos en la parte cercana al mínimo, se puede aproximar a un potencial armónico, la parte vibracional del término  $T_3$  es prácticamente cero por el mismo razonamiento que hemos hecho antes, siendo, por tanto, muy pequeña la contribución de este término. El término  $T_4$  es relevante en el caso de que estuviéramos considerando acoplamiento espín-órbita, que no es nuestro caso.  $T_2$  es el término predominante, reduciéndose así el cálculo del acoplamiento no adiabático a la siguiente integral:

$$\int dR \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{n_j}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \chi_{\nu_j}^*(R) T_2(R) \psi_{n_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \chi_{\nu_k}(R) = -\frac{1}{\mu} \int dR \chi_{\nu_j}(R) B_{j,k}(R) \frac{d\chi_{\nu_k}(R)}{dR} \quad (6.11)$$

donde el elemento de matriz  $B_{j,k}$  se define de la siguiente forma:

$$B_{j,k}(R) = \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \psi_{n_j}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \frac{\partial \psi_{n_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)}{\partial R} \quad (6.12)$$

donde  $B_{j,k}(R)$  representa la parte electrónica del acoplamiento no adiabático. El cálculo de la derivada de la función de onda electrónica con respecto de la distancia internuclear es bastante complicado. Debido a ello hemos hecho uso de la relación de Sidi [156, 157], que da una expresión simple a la derivada respecto de la distancia internuclear  $R$ . En [158] se han comparado acoplamientos no adiabáticos, uno de ellos obtenido con ayuda de la relación de Sidi, obteniéndose gran acuerdo entre ambos. La relación de Sidi, basada únicamente en el Teorema del Virial y el de Hellmann-Feynman, tiene la siguiente expresión (en unidades atómicas):

$$B_{j,k}(R) = \frac{1}{R} \left( \frac{E_j(R) - E_k(R)}{2} \right) \sum_{i=1}^2 \langle \psi_{n_j}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) | r_i^2 | \psi_{n_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \rangle + \frac{1}{R} \left( \frac{1}{E_j(R) - E_k(R)} \right) \langle \psi_{n_j}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) | T | \psi_{n_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \rangle \quad (6.13)$$

Tabla 6.1: Parte electrónica de los acoplamientos no adiabáticos entre estados de simetría  $^1\Sigma_u^+$  para distintos valores de la distancia internuclear. ((a) corresponde a los datos publicados por L. Wolniewicz y K. Dressler [159])

R(a. u.)	$B_{1,2}$ (a. u.)	$B_{1,2}^{(a)}$ (a. u.)
1.40	$7.4578 \cdot 10^{-2}$	$12.0815 \cdot 10^{-2}$
1.60	$8.7738 \cdot 10^{-2}$	$13.3703 \cdot 10^{-2}$
1.80	$9.6497 \cdot 10^{-2}$	$14.1779 \cdot 10^{-2}$
2.00	$9.9197 \cdot 10^{-2}$	$14.4296 \cdot 10^{-2}$
2.50	$9.5133 \cdot 10^{-2}$	$12.9172 \cdot 10^{-2}$
2.75	$8.9785 \cdot 10^{-2}$	$11.5081 \cdot 10^{-2}$
3.00	$7.7663 \cdot 10^{-2}$	$10.0416 \cdot 10^{-2}$
3.25	$6.9817 \cdot 10^{-2}$	$8.7071 \cdot 10^{-2}$
3.50	$6.3007 \cdot 10^{-2}$	$7.5969 \cdot 10^{-2}$
4.00	$5.1732 \cdot 10^{-2}$	$6.0556 \cdot 10^{-2}$
4.50	$4.6507 \cdot 10^{-2}$	$5.0902 \cdot 10^{-2}$
5.00	$4.2278 \cdot 10^{-2}$	$4.3428 \cdot 10^{-2}$

donde  $i$  representa al electrón y  $T$  es el operador de energía cinética electrónica. Por tanto, tenemos todas las herramientas necesarias para calcular los acoplamientos no adiabáticos y con ello los tiempos de vida correspondientes a los estados autoionizantes. En las tablas 6.1 y 6.2 se puede ver el buen acuerdo entre los valores calculados con nuestro programa y los publicados por Wolniewicz *et al* [159, 50].

La amplitud correspondiente al proceso de autoionización depende de qué estado seleccionemos. El tiempo de vida de los estados Rydberg autoionizantes depende del número cuántico principal  $n$  y de  $\Delta\nu$  (el incremento del número cuántico vibracional entre el estado autoionizante inicial y el estado iónico final). En general se puede decir que la amplitud de la transición disminuye cuando  $\Delta\nu$  aumenta, y aumenta con el número cuántico vibracional inicial. La dependencia respecto al número cuántico principal  $n$  es menos clara, pero en general se puede decir que la amplitud del proceso disminuye con el aumento de  $n$ . En la tabla 6.3 se compara la anchura correspondiente a una serie de estados Rydberg con los datos obtenidos por Berry y Nielsen [160], obteniendo buen ajuste para transiciones con  $\Delta\nu = \pm 1$ .

### Predisociación molecular

La predisociación es un proceso interno al igual que la autoionización, y el origen de ésta se debe al acoplamiento de los movimientos electrónicos y



## 6.2. Control coherente de fase en $H_2$

Tabla 6.2: Tabla de la parte electrónica de los acoplamientos no adiabáticos entre estados de simetría  $^1\Sigma_g^+$  para algunos valores de la distancia internuclear. ((a) corresponde a los datos publicados por L. Wolniewicz y K. Dressler [50])

R(a. u.)	$B_{2,3}$ (a. u.)	$B_{2,3}^{(a)}$ (a. u.)	$B_{4,2}$ (a. u.)	$B_{4,2}^{(a)}$ (a. u.)
2.50	$5.7675 \cdot 10^{-2}$	$6.9471 \cdot 10^{-2}$	$3.9803 \cdot 10^{-2}$	$3.2952 \cdot 10^{-2}$
3.00	$6.1212 \cdot 10^{-1}$	$1.1401 \cdot 10^{+0}$	$1.4406 \cdot 10^{-1}$	$2.3428 \cdot 10^{-1}$
3.50	$8.5740 \cdot 10^{-1}$	$7.0585 \cdot 10^{-1}$	$1.9636 \cdot 10^{-1}$	$1.8683 \cdot 10^{-1}$

R(a. u.)	$B_{4,3}$ (a. u.)	$B_{4,3}^{(a)}$ (a. u.)	$B_{5,2}$ (a. u.)	$B_{5,2}^{(a)}$ (a. u.)
2.50	$2.5510 \cdot 10^{-1}$	$2.9346 \cdot 10^{-1}$	$4.5899 \cdot 10^{-2}$	$5.5693 \cdot 10^{-2}$
3.00	$8.2444 \cdot 10^{-1}$	$9.6913 \cdot 10^{-1}$	$2.8878 \cdot 10^{-1}$	$3.200 \cdot 10^{-1}$
3.50	$1.5364 \cdot 10^{-1}$	$8.1810 \cdot 10^{-2}$	$1.2774 \cdot 10^{-1}$	$9.9815 \cdot 10^{-2}$

R(a. u.)	$B_{5,3}$ (a. u.)	$B_{5,3}^{(a)}$ (a. u.)	$B_{5,4}$ (a. u.)	$B_{5,4}^{(a)}$ (a. u.)
2.50	$2.4200 \cdot 10^{-1}$	$3.3827 \cdot 10^{-1}$	$1.2118 \cdot 10^{-1}$	$1.4986 \cdot 10^{-1}$
3.00	$1.0665 \cdot 10^{+0}$	$1.0186 \cdot 10^{+0}$	$1.4809 \cdot 10^{+0}$	$2.0969 \cdot 10^{+0}$
3.50	$9.4303 \cdot 10^{-2}$	$4.2215 \cdot 10^{-2}$	$3.2795 \cdot 10^{-1}$	$2.0555 \cdot 10^{-1}$

R(a. u.)	$B_{6,2}$ (a. u.)	$B_{6,2}^{(a)}$ (a. u.)	$B_{6,3}$ (a. u.)	$B_{6,3}^{(a)}$ (a. u.)
2.50	$1.7947 \cdot 10^{-2}$	$1.5432 \cdot 10^{-2}$	$5.4538 \cdot 10^{-2}$	$6.0315 \cdot 10^{-2}$
3.00	$7.6894 \cdot 10^{-2}$	$1.0527 \cdot 10^{-1}$	$2.8483 \cdot 10^{-2}$	$3.1712 \cdot 10^{-2}$
3.50	$8.3064 \cdot 10^{-2}$	$7.9750 \cdot 10^{-2}$	$5.8350 \cdot 10^{-2}$	$3.4500 \cdot 10^{-2}$

R(a. u.)	$B_{6,4}$ (a. u.)	$B_{6,4}^{(a)}$ (a. u.)	$B_{6,5}$ (a. u.)	$B_{6,5}^{(a)}$ (a. u.)
2.50	$3.0843 \cdot 10^{-2}$	$2.7056 \cdot 10^{-2}$	$3.4797 \cdot 10^{-1}$	$3.8363 \cdot 10^{-1}$
3.00	$2.2418 \cdot 10^{-1}$	$2.9093 \cdot 10^{-1}$	$6.9482 \cdot 10^{-1}$	$5.1357 \cdot 10^{-1}$
3.50	$1.3758 \cdot 10^{-1}$	$1.2576 \cdot 10^{-1}$	$8.2326 \cdot 10^{-2}$	$4.5581 \cdot 10^{-2}$

Tabla 6.3: Anchuras de estados vibracionales correspondientes al estado electrónico Rydberg  $9^1\Sigma_u$ . ((a) datos de Berry y Nielsen [160])

$\nu_i$	$\nu_f$	$\Gamma_{fi}(\text{sec}^{-1})$	$\Gamma_{fi}^{(a)}(\text{sec}^{-1})$
1	0	$2.7 \cdot 10^{11}$	$1.5 \cdot 10^{11}$
2	1	$4.8 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{11}$
3	2	$6.4 \cdot 10^{11}$	$5.4 \cdot 10^{11}$
4	3	$7.9 \cdot 10^{11}$	$8.1 \cdot 10^{11}$
5	4	$8.4 \cdot 10^{11}$	$1.1 \cdot 10^{12}$
6	5	$7.6 \cdot 10^{11}$	$1.5 \cdot 10^{12}$

vibracionales. Para obtener control es necesario que los procesos de predisiociación y autoionización tengan amplitudes comparables. En el esquema de excitación que hemos presentado (ver figura 6.1), la posición energética del estado vibracional perteneciente al estado Rydberg determina de forma decisiva la intensidad con que se da el proceso de predisiociación. El continuo disociativo que *abre* el estado repulsivo  $Q(1)^1\Sigma_u^+$  se caracteriza por una parte electrónica discreta y una parte vibracional continua. Este estado pertenece a una serie de estados disociativos, llamada serie  $Q_1$ , que ha sido estudiada por Guberman [56] y más tarde por Sánchez y Martín [32]. En la figura 6.4 está representado el primer estado excitado de simetría  $^1\Sigma_u^+$  de dicha serie,  $Q(1)^1\Sigma_u^+$ , donde se observa un ajuste excelente con datos publicados anteriormente (una desviación relativa máxima de 1.6 por ciento). El principal interés que ha despertado esta serie se debe a que son estados disociativos autoionizantes. Son estados con una configuración electrónica doblemente excitada dando lugar así al proceso de la autoionización. Esta serie está situada energéticamente entre el primer y segundo umbral de ionización, abriendo el continuo  $H(1s) + H(n=2)$ .

Sin embargo este no es el mecanismo en el que estamos interesados. El rango energético en el que estamos trabajando (muy cerca del primer umbral de ionización) proporciona un factor de Franck-Condon muy pequeño entre el estado fundamental (inicial) y el estado repulsivo  $Q(1)^1\Sigma_u^+$ , por lo que el sistema accede a este estado mediante un proceso de predisiociación y no de disociación directa. Por tanto, no vamos a considerar la autoionización que se produce a partir de dicho estado, hecho que habría que tener en cuenta en caso de que excitáramos al sistema a energías más elevadas. En la figura 6.3 se ve cómo el estado repulsivo  $Q(1)^1\Sigma_u^+$  se cruza con la serie Rydberg de simetría  $^1\Sigma_u^+$ . Dos curvas de potencial de igual simetría no pueden cortarse, por lo que obtenemos toda una serie de *cruces evitados* (avoid crossing) donde el carácter disociativo del estado  $Q(1)^1\Sigma_u^+$  se conserva, convergiendo hacia el

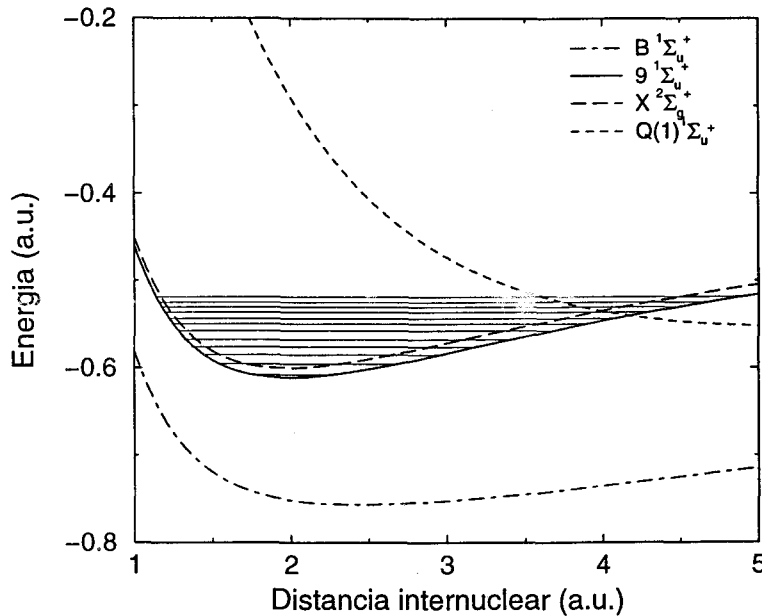


Figura 6.3: Curvas de potencial relevantes para el proceso de excitación que estamos estudiando. La posición energética del estado vibracional Rydberg condiciona la amplitud relativa de los procesos de autoionización y predisiociación.

límite de disociación  $H(1s) + H(n = 2)$  con una energía de  $-0.625$  a. u.

### 6.2.3 Método *ab initio*

El cálculo de las energías y funciones de onda vibracionales se ha llevado a cabo resolviendo la ecuación de onda vibracional (ver ecuación (2.16)). Para ello se ha utilizado una base formada por las funciones *Bsplines* y por tanto, la descripción del continuo se ha realizado mediante discretización. Dicha base tiene las siguientes características: el orden de las funciones *Bsplines* es  $k = 8$ , el radio de la caja donde se encuentra confinado el sistema es  $R = 12$  a. u. (el radio de la caja vamos a cambiarlo ligeramente para obtener los estados del continuo a distintas posiciones energéticas) y el número de *Bsplines* es de  $N = 120$ . Hemos definido una secuencia lineal de nodos. Las curvas de potencial utilizadas se han obtenido con nuestro programa por razones de consistencia.

El método *ab initio* utilizado para describir la parte electrónica se ha explicado en los capítulos 3 y 5. El cálculo de las energías y funciones de onda electrónica se ha llevado a cabo usando la aproximación CI. La función de onda electrónica,  $\psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R)$  se expande en una base de funciones de dos electrones (base CI). Al diagonalizar la matriz de autovalores y calcular los autovectores se observa que en la zona de cruce entre el estado repulsivo y la serie

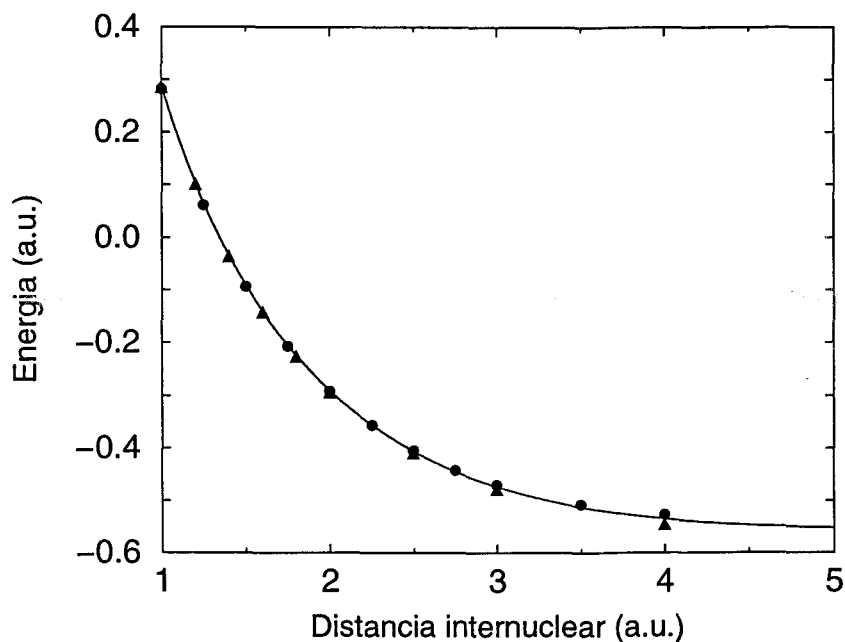


Figura 6.4: Estado disociativo  $Q(1) {}^1\Sigma_u^+$ . La línea continua corresponde a nuestros resultados, los círculos corresponden a cálculos realizados por Sánchez y Martín [31] y los triángulos, a datos obtenidos por Guberman [56].

Rydberg (en nuestro caso alrededor de  $R \sim 4.0$  a. u.) los autovectores adquieren un carácter mixto: es decir, se describen como una combinación lineal de todas las funciones de la base CI pero donde los coeficientes correspondientes a varias series, en particular a  $1\sigma_g n\sigma_u$  y  $2\sigma_g 1\sigma_u$  contribuyen de forma similar. Esto nos conduce al problema práctico de poder distinguir el estado disociativo entre el resto de la serie Rydberg en la zona de cruce. Este hecho no debe verse como una limitación del método CI; es precisamente una evidencia de cómo funciona este método. Para resolver este problema, hemos propuesto el siguiente tratamiento inspirado en el formalismo de Feshbach (ver, por ejemplo, Sánchez y Martín [32]). Este tratamiento sólo afecta a los estados finales, es decir, a los estados Rydberg, al continuo electrónico y al continuo vibracional. Es un tratamiento cuasi-diabático y consiste, prácticamente, en una redefinición de las interacciones y acoplamientos en dicha región energética. El conjunto de los estados finales, de simetría  ${}^1\Sigma_u^+$ , se ha dividido en dos subespacios según las configuraciones electrónicas de los estados. Introducimos los operadores  $P$  y  $Q$ , cumpliéndose  $P + Q = 1$ . El primer subespacio, sobre el que se proyecta el operador  $P$ , incluye todos los estados cuyas configuraciones electrónicas tienen un único electrón excitado,  $1\sigma_g n\sigma_u$ . El subespacio sobre el que proyecta el operador  $Q$  incluye todos aquellos estados con configuraciones electrónicas doblemente excitadas ( $2\sigma_g n\sigma_u$ ,  $2\sigma_u n\sigma_g$ ,  $\dots$ ). Por

tanto, los estados Rydberg y el estado del continuo iónico pertenecen al subespacio representado por el operador  $P$ , mientras que el estado disociativo pertenece al subespacio representado por  $Q$ . La principal ventaja de esta representación cuasi-diabática frente a la representación adiabática estándar es que el conjunto de todos los cruces evitados entre estados de igual simetría no está presente.

Es necesario, por tanto, hacer una redefinición de los acoplamientos que tienen lugar entre los estados finales. El acoplamiento entre el estado Rydberg y el estado iónico (autoionización) corresponde a la interacción entre los movimientos electrónicos y vibracionales: el acoplamiento no adiabático. El acoplamiento entre el estado Rydberg y el estado disociativo se produce vía interacción electrón-electrón y el acoplamiento no adiabático. La interacción entre los continuos de ionización y disociación, que viene dada por la interacción electrón-electrón y por el acoplamiento no adiabático, no se ha incluido en los cálculos, debido a la dificultad que introduce su tratamiento. En un futuro cercano, se quiere estudiar la influencia de dicho acoplamiento en la estructura del desfase.

### 6.2.4 Procesos de ionización con uno y tres fotones

Como se ha descrito anteriormente, el sistema es excitado de su estado inicial por dos campos láser de frecuencias  $\omega_3$  y  $\omega_1$  induciendo transiciones de uno y tres fotones, respectivamente. El cálculo de las probabilidades de dichas transiciones se ha hecho en el contexto de Teoría de Perturbaciones, donde, quedándonos en el orden más bajo (LOPT), tendríamos que la tasa de ionización correspondiente a un proceso de  $N$  fotones se define (ver capítulo 3):

$$\Gamma^{(N)} = \sigma^{(N)} \left( \frac{I}{\hbar\omega} \right)^N \quad (6.14)$$

donde  $I$  es la intensidad del láser en unidades  $W/cm^2$ ,  $\hbar\omega$  es la energía del fotón en Joules y  $\sigma^{(N)}$  es la sección eficaz generalizada en unidades de  $cm^{2N}s^{N-1}$ , cuya expresión es

$$\sigma^{(N)} = 2\pi \frac{\alpha c}{a_o} \frac{g(\omega)}{F_o^N} \sum_f |D_{fi}^{(N)}|^2 \quad (6.15)$$

donde  $\alpha$  es la constante de estructura fina,  $c$  es la velocidad de la luz,  $a_o$  es el radio de Bohr,  $g(\omega)$  es una función de la frecuencia del fotón, cuya expresión es  $\omega^N$  para el gauge de distancias y  $1/\omega^N$  para el gauge de velocidades,  $D_{fi}^{(N)}$  es el elemento de matriz dipolar en unidades atómicas y  $F_o$  es la unidad atómica de flujo de fotones, cuyo valor es  $F_o = 3.22 \cdot 10^{34}$  fotones  $cm^{-2}s^{-1}$ . La suma implica todos los posibles estados finales accesibles, que en nuestro

caso, por estar considerando transiciones paralelas, sólo pueden ser estados con simetría  $^1\Sigma_u^+$ .

Los elementos de matriz dipolares,  $D_{fi}^{(N)}$ , están definidos de la siguiente forma:

$$D_{fi}^{(N)} = \sum_{\varsigma, \mu, \dots, \xi} \frac{F_{f\varsigma} F_{\varsigma\mu} \cdots F_{\xi i}}{(E_{\varsigma} - E_i - (N-1)\omega)(E_{\mu} - E_i - (N-2)\omega) \cdots (E_{\xi} - E_i - \omega)} \quad (6.16)$$

donde las energías del denominador representan las energías totales: suma de la electrónica y la vibracional. La suma se realiza sobre *todos* los estados intermedios (reales y virtuales). Los elementos de matriz  $F_{kj}$  se definen:

$$F_{jk} = \langle \Psi_{n_j\nu_j}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) | \hat{D}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \Psi_{n_k\nu_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) \rangle \quad (6.17)$$

donde las funciones de onda vibrónicas han sido calculadas en el contexto de la aproximación de Born-Oppenheimer, siendo por tanto, producto de la función de onda electrónica y la vibracional. En este caso, las integrales que nos quedan tienen la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_{n_j\nu_j}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) | \hat{D}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) | \Psi_{n_k\nu_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, R) \rangle = \\ & \int dR \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \chi_{\nu_j}^*(R) \psi_{n_j}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) \hat{D}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_{\nu_k}(R) \psi_{n_k}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; R) = \\ & \int dR \chi_{\nu_j}(R) D_{jk}^{el}(R) \chi_{\nu_j}(R) \end{aligned} \quad (6.18)$$

donde  $D_{jk}^{el}(R)$  es el elemento de matriz dipolar electrónico que depende paramétricamente de  $R$ . El cálculo de la amplitud del proceso correspondiente a la absorción de un fotón requiere las energías y funciones de onda vibrónicas de los estados inicial y final. La amplitud del proceso debido a tres fotones requiere el cálculo de las funciones de onda y energías vibrónicas de los estados inicial, final y *todos* los estados intermedios. En la ecuación (6.16), los sumatorios incluyen todos los autoestados del Hamiltoniano vibrónico, tanto electrónicos como vibracionales. La descripción vibrónica es prácticamente imposible desde el punto de vista computacional, ya que la dimensión de la base CI para el grado de libertad electrónico es alrededor de 500 para cada simetría y para cada uno de éstos hay que considerar al menos alrededor de 50 estados vibracionales. Este problema de carácter computacional, tiene, según nuestra opinión, tres posibles soluciones. La primera consiste en *truncar* la suma sobre todos los estados. Este método se ha utilizado frecuentemente. Consiste en buscar unos límites superiores del sumatorio que garanticen la convergencia de la suma. Este método afecta a los grados de libertad electrónico y vibracional. El hecho de que el proceso de excitación que estamos estudiando no tiene estados intermedios reales (resonancias) hace que esta solución sea una buena solución. Esta posibilidad se estudió primero para

el grado de libertad electrónico, llegando a la conclusión de que para obtener valores que difieran en un orden de magnitud hacía falta incluir alrededor de 50 estados electrónicos, cuyos estados vibracionales habrían de ser calculados también. Desde el punto de vista computacional este cálculo resulta muy tedioso. La segunda posibilidad utiliza el método introducido por Gold y Bebb basado en la búsqueda de una *energía media* [161]. Consiste básicamente en la eliminación de la suma sobre todos los estados intermedios y la introducción de una *energía media*,  $\bar{E}(\varepsilon)$ , independiente del estado inicial o final, y que sustituye a los estados intermedios. Para un proceso de  $N$  fotones, hay que calcular  $N - 1$  energías medias, cuyo cálculo es muy complicado. El valor de dichas energías depende del sistema y del proceso de excitación (número de fotones, regla de selección, etc ...) Este método se ha utilizado muy poco. La tercera posibilidad es la que vamos a adoptar en nuestro formalismo. Nos limitamos al caso de tres fotones, pero una generalización a  $N$  fotones no presenta complicaciones de tipo conceptual. El elemento de matriz dipolar para una transición de tres fotones tiene la siguiente expresión en LOPT:

$$D_{fi}^{(3)} = \sum_{k_\zeta, \nu_\zeta, k_\mu, \nu_\mu} \frac{F_{f\zeta} F_{\zeta\mu} F_{\mu i}}{(E_{k_\zeta} + E_{\nu_\zeta} - E_{k_i} - E_{\nu_i} - 2\omega)(E_{k_\mu} + E_{\nu_\mu} - E_{k_i} - E_{\nu_i} - \omega)} \quad (6.19)$$

donde el subíndice  $k$  representa el grado de libertad electrónico y  $\nu$  el grado de libertad vibracional. El sumatorio está extendido sobre todos los estados intermedios, tanto reales como virtuales. La energía total se ha escrito como suma de la energía electrónica y de la energía vibracional,  $E_\zeta = E_{k_\zeta} + E_{\nu_\zeta}$ . La aproximación consiste en sustituir la energía vibrónica del denominador,  $E_\zeta$ , a la energía electrónica,  $E_{k_\zeta}$ , despreciando la contribución de la parte vibracional. La validez de dicha aproximación se basa en el hecho de que en el proceso de excitación que estamos considerando no hay estados intermedios resonantes (reales) y que el orden de magnitud del *detuning* que estamos considerando es mayor que la distancia entre los estados rovibrónicos. Una vez hecha esta aproximación, los denominadores son independientes del número cuántico vibracional de los estados intermedios, por lo que pueden salir fuera de la suma:

$$D_{fi}^{(3)} \sim \sum_{k_\zeta, k_\mu} \frac{1}{(E_{k_\zeta} - E_{k_i} - E_{\nu_i} - 2\omega)(E_{k_\mu} - E_{k_i} - E_{\nu_i} - \omega)} \times \sum_{\nu_\zeta, \nu_\mu} \int dR \chi_{\nu_f}^*(R) D_{f,\zeta}^{el}(R) \chi_{\nu_\zeta}(R) \int dR \chi_{\nu_\zeta}^*(R) D_{\zeta,\mu}^{el}(R) \chi_{\nu_\mu}(R) \times \int dR \chi_{\nu_\mu}^*(R) D_{\mu,i}^{el}(R) \chi_{\nu_i}(R) \quad (6.20)$$

y aplicando la relación de cierre para los estados vibracionales:

$$\sum_{\nu_j} \int dR \chi_{\nu_j}^*(R) \chi_{\nu_j}(R) = 1 \quad (6.21)$$

se obtiene la siguiente expresión final:

$$D_{fi}^{(3)} \sim \int dR \chi_{\nu_f}^*(R) \left\{ \sum_{k_\zeta k_\mu} \frac{D_{k_f k_\zeta}^{el}(R) D_{k_\zeta k_\mu}^{el}(R) D_{k_\mu k_i}^{el}(R)}{(E_{k_\zeta} - E_i - 2\omega)(E_{k_\mu} - E_i - \omega)} \right\} \chi_{\nu_i}(R) \quad (6.22)$$

donde la expresión entre llaves es el elemento de matriz electrónico dipolar de una transición con tres fotones desde el estado inicial vibrónico. Esta expresión requiere el cálculo de los grados de libertad vibracional de los estados inicial y final pero no de los estados intermedios. La única aproximación realizada consiste en sustituir las energías vibrónicas de los estados intermedios por las energías electrónicas, aproximación más precisa que la de truncar la serie ya que no estamos considerando el caso de estados intermedios resonantes. Esta aproximación facilita enormemente los cálculos, que de otra forma no serían posibles con las facilidades computacionales de las que hoy se disponen.

La precisión de la sección eficaz de ionización con un fotón se compara con resultados previamente publicados [31] (ver figura 6.5). La desviación máxima relativa es de un 6 por ciento, lo cual indica la gran precisión de nuestros cálculos.

La sección eficaz de tres fotones para el caso paralelo se ha expuesto en el capítulo 5, donde se ha visto un ajuste excelente entre las secciones eficaces calculadas con dos métodos *ab initio* completamente diferentes en la región cercana al umbral (no en la zona de las resonancias), que es la zona que nos interesa.

## 6.2.5 Formalismo

Una vez calculados los parámetros necesarios (energías y acoplamientos), pasamos a la descripción de la interacción del sistema con los campos externos. El formalismo no es otro que las ecuaciones de Schrödinger dependiente del tiempo, usando el método del operador resolvente. El sistema está bajo la acción de dos campos láser de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$  y cuya fase electromagnética relativa está bien definida. El campo total se escribe de la siguiente forma:

$$\vec{E}(t) = (\mathcal{E}_1 \vec{\epsilon}_1 e^{i(\omega_1 t - \vec{k}_1 \cdot \vec{r})} + \mathcal{E}_3 \vec{\epsilon}_3 e^{i(\omega_3 t - \vec{k}_3 \cdot \vec{r} + \phi)}) + c.c. \quad (6.23)$$

donde  $\mathcal{E}_1$  y  $\mathcal{E}_3$  son las amplitudes de los campos eléctricos de frecuencias  $\omega_1$  y  $\omega_3$ , respectivamente. Los vectores  $\vec{\epsilon}_1$  y  $\vec{\epsilon}_3$  son los vectores de polarización



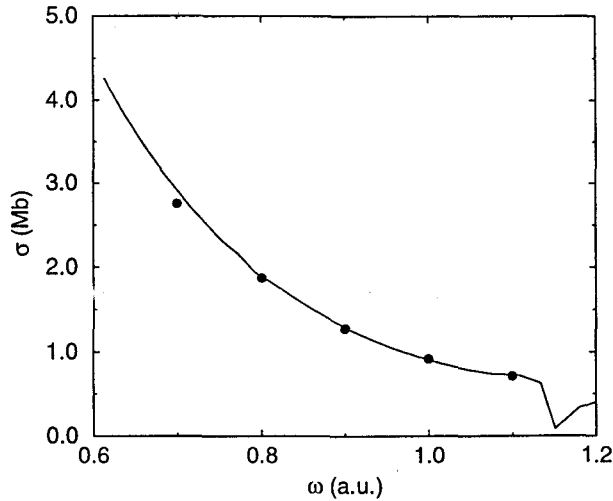


Figura 6.5: Sección eficaz del proceso electrónico de fotoionización con un fotón en el caso paralelo:  $X^1\Sigma_g \rightarrow^1\Sigma_u$ . La línea continua corresponde a nuestros resultados y los puntos a Sánchez y Martín [31].

de los campos eléctricos cuyos vectores de onda son  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_3$ , respectivamente y  $\phi$  es la fase electromagnética relativa. Suponiendo que la frecuencia  $\omega_3$  es cercana a la diferencia de energías entre el estado inicial (estado fundamental vibrónico) y el estado Rydberg excitado, podemos escribir el Hamiltoniano de la siguiente forma:

$$H = H_o + V + D^{(3)} + \mathcal{D} e^{i\phi}, \quad (6.24)$$

donde  $H_o$  representa el Hamiltoniano sin perturbar por el campo (Hamiltoniano en la aproximación de Born-Oppenheimer),  $V$  corresponde a las interacciones internas responsables de los procesos de autoionización y predisoociación, que no están incluidas en  $H_o$ ,  $D^{(3)}$  representa el operador dipolo correspondiente a la transición de tres fotones con frecuencia  $\omega_1$  y  $\mathcal{D}$  representa el operador dipolo de la transición que tiene lugar con un fotón de frecuencia  $\omega_3$ .

Vamos a utilizar el formalismo del operador de la resolvente, que no es otra cosa que la función de Green. El operador resolvente es una función de variable compleja y se define de la siguiente forma:

$$G(z) = \frac{1}{(z - H)} \quad (6.25)$$

La relación entre el operador de la resolvente y el operador de evolución es la siguiente:

$$U(t - t') = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_+ C_-} dz e^{iz(t-t')/\hbar} G(z) \quad (6.26)$$

donde  $C_+C_-$  es el contorno formado por dos líneas por encima y por debajo del eje real que tienden a  $+\infty$  y  $-\infty$ . Por tanto, el operador de evolución puede calcularse a partir de una integral de contorno, haciendo uso de las propiedades analíticas del operador resolvente. ( $G(z)$  es una función analítica en todo  $z$  salvo en el eje real. Sus polos están situados en los autovalores discretos del Hamiltoniano y las ramas corresponden al espectro continuo). Para determinar las ecuaciones que gobiernan al sistema, el conjunto de los autoestados se divide en dos subespacios. El primero de ellos contiene al estado inicial y el resto de los estados están incluidos en el otro subespacio. Los operadores  $P$  y  $Q$  son los proyectores sobre dichos subespacios, respectivamente (no confundir con los proyectores  $P$  y  $Q$  que hemos utilizado anteriormente en el tratamiento cuasi-diabático). Los operadores  $P$  y  $Q$  satisfacen:

$$P + Q = 1 \quad (6.27)$$

lo que significa que los dos subespacios contienen todos los estados. A partir de ahora, para simplificar la nomenclatura, el estado inicial  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}^+$  lo representaremos por el ket  $|g\rangle$ , el estado Rydberg,  $n^1\Sigma_{u,\nu}^+$ , por  $|a\rangle$ , el continuo de ionización por  $|c_1\rangle$  y el de disociación por  $|c_2\rangle$ . Si proyectamos la ecuación (6.25) sobre los operadores  $P$  y  $Q$  obtenemos las siguientes ecuaciones generales:

$$\begin{aligned} P(z - H)P[PG(z)P] - PVQ[QG(z)P] &= P \\ -QVP[PG(z)P] + Q(z - H)Q[QG(z)P] &= 0 \end{aligned} \quad (6.28)$$

Inicialmente el sistema se encuentra en el estado fundamental del sistema,  $|g\rangle$ . Teniendo en cuenta los acoplamientos definidos anteriormente entre los distintos estados del sistema, las ecuaciones resultantes correspondientes a nuestro proceso de excitación son las siguientes:

$$\begin{aligned} (z - E_g - \hbar\omega_3)G_g - (D_{ga}^{(3)} + e^{i\phi}\mathcal{D}_{ga})G_a - \int dE_{c_1}(D_{gc_1}^{(3)} + e^{i\phi}\mathcal{D}_{gc_1})G_{c_1} &= 1 \\ (D_{ag}^{(3)} + e^{-i\phi}\mathcal{D}_{ag})G_g + (z - E_a)G_a - \int dE_{c_1}V_{ac_1}G_{c_1} - \int dE_{c_2}V_{ac_2}G_{c_2} &= 0 \\ (D_{c_1g}^{(3)} + e^{-i\phi}\mathcal{D}_{c_1g})G_g - V_{c_1a}G_a + (z - E_{c_1})G_{c_1} &= 0 \\ -V_{c_2a}G_a + (z - E_{c_2})G_{c_2} &= 0 \end{aligned} \quad (6.29)$$

Puede observarse que no hay ningún término de la forma  $T_{c_1c_2}$ , es decir, no hemos incluido de forma explícita el acoplamiento continuo-continuo. Los continuos de ionización y disociación están acoplados de forma indirecta mediante el estado autoionizante predisociativo. Esto facilita la resolución de dicho sistema de ecuaciones. No vamos a presentar el cálculo detallado, ya

que son fácilmente reproducibles (ver, por ejemplo, referencia [137]) pero iremos indicando los pasos más importantes. Eliminamos el continuo ( $G_{c_1}$  y  $G_{c_2}$ ) de las ecuaciones y definimos una serie de parámetros útiles:

$$\int dE_{c_1} \frac{|\mathcal{D}_{gc_1}|^2}{E_g + \omega_3 - E_{c_1}} = S_1 - \frac{i}{2}\gamma_1 \quad (6.30)$$

$$\int dE_{c_1} \frac{|D_{gc_1}^{(3)}|^2}{E_g + \omega_3 - E_{c_1}} = S_3 - \frac{i}{2}\gamma_3 \quad (6.31)$$

$$\int dE_{c_1} \frac{|V_{ac_1}|^2}{E_g + \omega_3 - E_{c_1}} = F_{\text{ion}} - \frac{i}{2}\Gamma_{\text{ion}} \quad (6.32)$$

$$\int dE_{c_2} \frac{|V_{ac_2}|^2}{E_g + \omega_3 - E_{c_2}} = F_{\text{dis}} - \frac{i}{2}\Gamma_{\text{dis}} \quad (6.33)$$

$$D_{ag}^{(3)} + \sum_{i=1}^2 \int dE_{c_i} \frac{D_{gc_i}^{(3)} V_{c_i a}}{(E - E_{c_i})} = \Omega^{(3)} \left(1 - \frac{i}{q^{(3)}}\right) \quad (6.34)$$

$$D_{ag} + \sum_{i=1}^2 \int dE_{c_i} \frac{D_{gc_i} V_{c_i a}}{(E - E_{c_i})} = \Omega \left(1 - \frac{i}{q}\right) \quad (6.35)$$

donde los parámetros  $S_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $S_3$  y  $\gamma_3$  representan los desplazamientos (*shifts*) y las anchuras correspondientes a los procesos de uno y tres fotones, respectivamente. Los parámetros  $F_{\text{ion}}$ ,  $\Gamma_{\text{ion}}$ ,  $F_{\text{dis}}$  y  $\Gamma_{\text{dis}}$  corresponden a los desplazamientos y las anchuras de los procesos de autoionización y predisiociación, respectivamente. Las cantidades  $\Omega$  y  $\Omega^{(3)}$  representan las frecuencias de Rabi correspondientes a los procesos de uno y tres fotones y los parámetros  $q$  y  $q^{(3)}$  son los parámetros de Fano para las transiciones de uno y tres fotones [151]. Observar que la definición que se ha hecho de los parámetros de Fano incluyen acoplamiento con los dos continuos. Sin embargo, la contribución debida al continuo de disociación se anula ya que los elementos de matriz dipolar  $D_{gc_2}$  y  $D_{gc_2}^{(3)}$  son prácticamente cero debido a que el factor Frank-Condon correspondiente a dichas transiciones es muy pequeño.

Una vez calculados los elementos de matriz de las resolventes para el continuo (sabiendo las correspondientes a los estados ligados) y haciendo una serie de operaciones, obtenemos las siguientes ecuaciones para el cálculo de las tasas de ionización y disociación:

$$\frac{dR_{\text{ion}}}{d\tau} = 2\pi \left| \frac{(D_{c_1g}^{(3)} + e^{i\phi} \mathcal{D}_{c_1g}) + V_{ac_1} \{ \Omega^{(3)} (1 - i/q^{(3)}) + e^{i\phi} \Omega (1 - i/q) \}}{\Delta + i\Gamma/2} \right|^2 \quad (6.36)$$

$$\frac{dR_{\text{dis}}}{d\tau} = 2\pi \left| \frac{V_{ac_2} \{ \Omega^{(3)} (1 - i/q^{(3)}) + e^{i\phi} \Omega (1 - i/q) \}}{\Delta + i\Gamma/2} \right|^2 \quad (6.37)$$



donde el parámetro  $\Gamma$  se define como la suma de  $\Gamma_{\text{ion}}$  y  $\Gamma_{\text{dis}}$ ,  $\Gamma = \Gamma_{\text{ion}} + \Gamma_{\text{dis}}$  y  $\Delta$  es el detuning,  $\Delta = E_a - E_g - \omega_3 = E_a - E_g - 3\omega_1$ . Se observa que ambas tasas, tanto la de ionización como la de disociación, dependen de los parámetros moleculares y de los parámetros de los campos, y lo que es más importante, de la fase electromagnética relativa. Las tasas de ionización y disociación son funciones periódicas en la fase  $\phi$ . El desfase se define como la diferencia de fase entre las modulaciones correspondientes a los distintos canales.

Si calculamos el extremo de la tasa de disociación respecto de la fase haciendo:

$$\frac{d}{d\phi} \left( \frac{dR_{\text{dis}}}{d\tau} \right) = 0 \quad , \quad (6.38)$$

el valor obtenido para el extremo de dicha función es

$$\phi = \arctg \left( \frac{q^{(3)} - q}{1 + q q^{(3)}} \right) \quad (6.39)$$

y, como puede observarse, el extremo de la modulación de la tasa de disociación respecto de la fase  $\phi$  depende únicamente de los parámetros de Fano  $q$  y  $q^{(3)}$ ; su amplitud varía con el detuning, pero no la localización de los extremos de dicha curva. Este hecho significa que cuando estudiemos el desfase entre las modulaciones de las tasas de ionización y disociación respecto del detuning, el desfase será introducido por el canal de ionización, ya que la fase del canal de disociación permanece constante. Este hecho se debe a que el proceso de disociación directa no tiene lugar.

## 6.2.6 Resultados

En este apartado presentamos los resultados obtenidos en el control coherente de fase en  $\text{H}_2$ . El sistema se encuentra inicialmente en el estado vibrónico fundamental,  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}$  y es excitado al estado Rydberg  $9^1\Sigma_{u,\nu}$  que cruza al estado disociativo  $Q(1)^1\Sigma_u^+$  aproximadamente en el octavo estado vibracional a una distancia internuclear de  $R = 4$  a. u. El continuo de ionización ha sido discretizado confinando las funciones de onda de los orbitales en una caja radial (ver capítulo 3). El tratamiento del continuo vibracional ha seguido un procedimiento similar resolviendo la ecuación de onda nuclear dentro de una caja. Para obtener los estados del continuo de ionización y disociación y los acoplamientos a la misma energía a la que se encuentra la resonancia autoionizante predisociativa (estado vibracional del estado Rydberg), los acoplamientos con el continuo iónico fueron interpolados a dicha energía (recuérdese que el continuo está discretizado). En el caso del continuo de disociación, la energía del estado continuo se ajustó a la del estado Rydberg variando ligeramente el radio de la caja en la que la función de onda vibracional se encuentra confinada. En la figura 6.1 hemos representado el estado inicial  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}$  y el

estado Rydberg  $9^1\Sigma_{u,\nu=8}$ . Se observa el cruce entre las curvas de potencial de los estados Rydberg e iónico con el estado repulsivo  $Q(1)^1\Sigma_u$ . Este cruce tiene lugar alrededor del octavo estado vibracional,  $9^1\Sigma_{u,\nu=8}^+$ , a una distancia internuclear de  $R = 4.0$  a. u. La elección del estado vibracional es relevante en el proceso de excitación, ya que su posición respecto al cruce influye de forma substancial el proceso de predisiociación y por tanto el control de este canal. En la figura 6.6 se representan las poblaciones correspondientes a los continuos de ionización y disociación con respecto a la fase electromagnética relativa  $\phi$  para tres detuning diferentes. El estado inicial es el estado vibrónico fundamental,  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}$  y el estado Rydberg es  $9^1\Sigma_{u,\nu=12}$ . Este estado decae mediante autoionización en el continuo de ionización (cuya parte vibracional es ligada),  $1^1\Sigma_{u,\nu=9}$  y mediante predisiociación en el continuo de disociación,  $Q(1)^1\Sigma_u$ . Como el estado vibracional del estado Rydberg que hemos excitado está situado energéticamente por encima del cruce, el acoplamiento entre la resonancia y el continuo disociativo es grande, y en este caso específico, mayor que el acoplamiento de la autoionización (que normalmente alcanza valores mayores para  $\Delta\nu = -1$ ). En la figura 6.6 se puede observar la periodicidad de las señales. Se observa que el mínimo correspondiente a la señal de disociación no depende del detuning, como se demostró en la ecuación (6.39). Se observan tres situaciones diferentes para tres detuning distintos: (a) situación intermedia, (b) productos en fase y (c) productos en oposición de fase, situación de control. En la figura 6.7 está representado el desfase frente al detuning. El proceso de excitación es el siguiente: el estado inicial es el estado vibrónico fundamental,  $1^1\Sigma_{g,\nu=0}$  que es excitado mediante uno y tres fotones de frecuencias  $\omega_3$  y  $\omega_1$  respectivamente al estado Rydberg  $9^1\Sigma_{u,\nu=12}$ , que abre los canales finales de ionización  $1^1\Sigma_{u,\nu=9}$  y de disociación  $Q(1)^1\Sigma_u$ . Los procesos de autoionización y predisiociación están caracterizados por las tasas  $\Gamma_{\text{ion}} = 1.9 \times 10^{-5}$  a. u. y  $\Gamma_{\text{dis}} = 7.0 \times 10^{-5}$  a. u., respectivamente. Las frecuencias Rabi correspondientes a los procesos de uno y tres fotones toman los siguientes valores:  $\Omega = -0.028 \cdot \sqrt{I_1}$  a. u. y  $\Omega_3 = 1.506 \cdot \sqrt{I_3^3}$  a. u. Los procesos de ionización (directa) están representados por las siguientes tasas:  $\gamma_1 = 1.255 \cdot I_1$  a. u. para el caso de un fotón y  $\gamma_3 = -122.748 \cdot I_3^3$  a. u. en el caso de tres fotones.

Si comparamos con el desfase obtenido en el sistema HI [125], se observan ciertas similitudes: la asimetría del desfase con respecto del detuning con un desplazamiento hacia la parte de detuning negativo y una estructura abrupta alcanzándose un valor del desfase absoluto de casi  $180^\circ$ . Esta estructura del desfase da la posibilidad de máximo control para detuning alrededor del mínimo, donde las señales están en oposición de fase. Esto además tiene lugar en un intervalo de detuning razonablemente pequeño, de forma que no se excitan estados vibracionales vecinos. Hay que observar que el desfase tiende a cero para valores absolutos altos del detuning mientras que las observaciones hechas en HI muestran una tendencia hacia desfase  $180^\circ$  para valores de

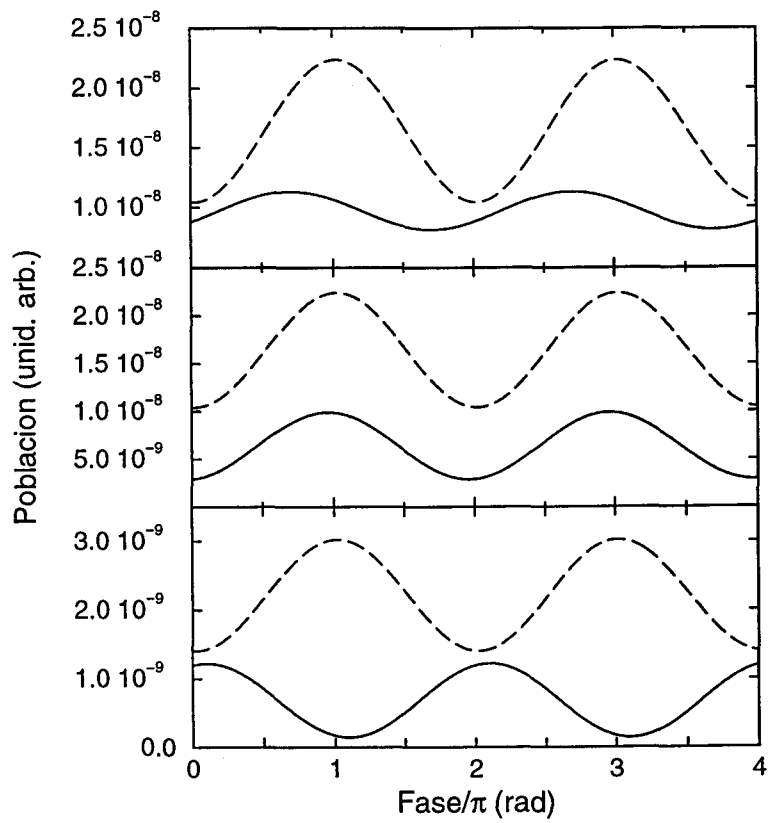


Figura 6.6: Modulación de la población en los continuos de ionización (línea continua) y disociación (línea discontinua) para diferentes detuning; (a)  $\delta = -\Gamma$ , (b)  $\delta = 3\Gamma$  y (c)  $\delta = -3\Gamma$ .

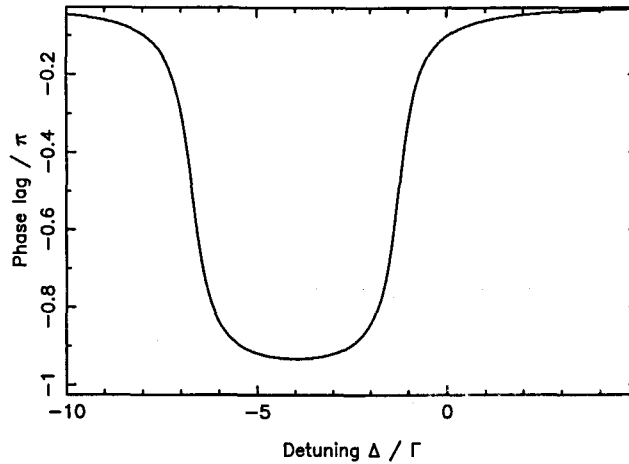


Figura 6.7: Desfase frente a detuning. La resonancia es el estado  $9^1\Sigma_{u,\nu=12}$ , el estado iónico es  $1^1\Sigma_{u,\nu=9}$  y el disociativo  $Q(1)^1\Sigma_u$ .

detuning elevados. Se puede demostrar que el desfase  $0^\circ$  ó  $180^\circ$  para valores altos del detuning depende del signo relativo entre los elementos de matriz de las transiciones de uno y tres fotones. En el sistema HI se observó un desfase de  $180^\circ$  para valores altos del detuning, cuando se aleja del centro de la resonancia.

Para ver que esta estructura del desfase no responde a una transición específica, sino que es general, hemos estudiado el desfase correspondiente a otras resonancias y los resultados se han representado en la figura 6.8. Las estructuras de dichos desfases muestran la asimetría y el desplazamiento hacia la parte de detuning negativo. Se observa que el salto de  $180^\circ$  en el desfase aparece en todos los casos. Hay que mencionar que, aunque no esté representado, el desfase *vuelve* a cero para detuning negativos altos, pero a dichos detuning otros estados vibracionales vecinos son energéticamente accesibles y habría que tomarlos en cuenta en el proceso de excitación. La estructura del desfase obtenida parece ser general para resonancias autoionizantes pre-disociativas y su estructura está conectada con el hecho de que la transición directa en el continuo de disociación es prácticamente cero. Si aumentamos de forma artificial la probabilidad de la transición directa al continuo de disociación se observa que la asimetría del desfase se atenúa y se pierde el salto abrupto de  $180^\circ$  recuperándose el caso atómico, donde se ha demostrado que la condición necesaria para que exista desfase es la inclusión del acoplamiento directo entre los dos continuos [138]. En conclusión se puede decir que un requerimiento mínimo para obtener un desfase con una asimetría tan pronunciada respecto del detuning es que la transición directa a uno de los continuos sea prácticamente nula, situación posible en los sistemas moleculares. Esta situación es, sin embargo, muy difícil de encontrar en sistemas atómicos,

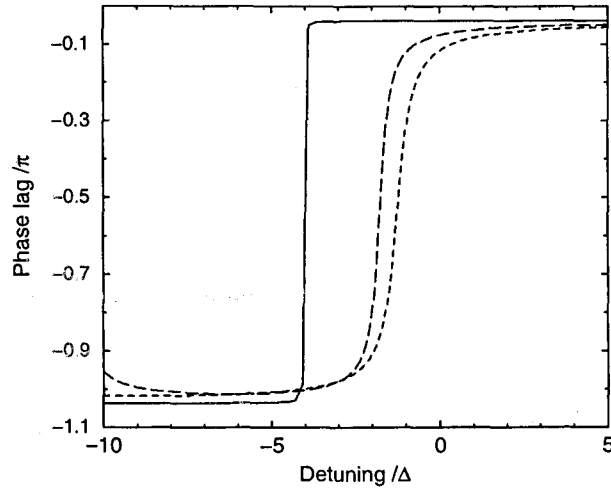


Figura 6.8: Desfase frente a detuning. Línea continua: el estado resonante es  $9^1\Sigma_{u,\nu=7}$ , el estado iónico  $^1\Sigma_{u,\nu=6}$  y el disociativo  $Q(1)^1\Sigma_u$ . La línea discontinua de trazos: el estado resonante es  $9^1\Sigma_{u,\nu=12}$ , el estado iónico,  $^1\Sigma_{u,\nu=11}$ , y el disociativo,  $Q(1)^1\Sigma_u$ . La línea discontinua de puntos: el estado resonante es  $9^1\Sigma_{u,\nu=9}$ , el estado iónico  $^1\Sigma_{u,\nu=8}$  y el disociativo  $Q(1)^1\Sigma_u$ .

donde acoplamiento entre los continuos parece ser el elemento necesario para obtener un desfase distinto de cero [138]. Estos resultados no son directamente aplicables a la interpretación del desfase observado en HI, ya que la naturaleza del (los) estado(s) repulsivo(s) es desconocida. Así por ejemplo, cuando Zhu *et al* estudiaron el origen del desfase aislando la fase introducida midiendo la fase relativa entre los canales de ionización de los sistemas  $\text{HI}^+$  y  $\text{DI}^+$ , obtuvieron un desfase prácticamente nulo [125]. Los sistemas HI y DI son isótopos y si intentamos describirlos dentro de la aproximación Born-Oppenheimer, nos damos cuenta que la parte electrónica es idéntica y sin embargo la parte nuclear es diferente. Por tanto, si se pudiera aplicar los resultados y conclusiones que hemos obtenido en el sistema  $\text{H}_2$ , se entiende que  $\Delta\phi = \phi(\text{HI}^+) - \phi(\text{DI}^+)$  es cero.

### 6.3 Conclusiones

En este capítulo hemos presentado el primer cálculo *ab initio* en sistemas moleculares que aborda el problema del origen del desfase molecular. El esquema propuesto por Brummer y Shapiro conocido como control coherente de fase se ha adoptado en diversas disciplinas, tales como la física atómica y molecular, física de semiconductores o la óptica cuántica.

El hecho de que hayamos descrito el sistema  $\text{H}_2$  completamente con el mismo método *ab initio* y no recurriendo a ajustes experimentales es de gran impor-



tancia. Las funciones de onda poseen una fase y por tanto los elementos de matriz, que juega un papel relevante en el estudio del origen del desfase molecular. Por esta razón es crucial que las funciones de onda se calculen de forma consistente y dentro del mismo cálculo, para no perder dicha información. El método *ab initio* que hemos desarrollado reproduce resultados con precisión comparados con los más actuales de la literatura.

Las conclusiones a las que hemos llegado acerca del origen del desfase molecular han sido expuestas extensamente. Hemos visto que la estructura del desfase está estrechamente relacionada con la no existente transición directa al continuo de disociación debido a que el factor Franck-Condon es prácticamente cero. Ésta es una condición mínima para que exista un desfase distinto cero en las vecinidades de una resonancia (estado autoionizante predisociativo), mientras que en sistemas atómicos se demostró que la condición requerida era el acoplamiento directo entre los distintos continuos que entran en juego en el proceso de excitación.

La estructura del desfase con respecto del detuning obtenido guarda similitud con el observado en la molécula HI: asimetría respecto del detuning con un desplazamiento hacia la zona de detuning negativos y es una estructura abrupta con un salto de desfase  $0^\circ$  a  $180^\circ$ . Los resultados obtenidos en  $H_2$  son consistentes con los resultados observados en HI.

# Capítulo 7

## Resumen y conclusiones

En la presente memoria de tesis doctoral se han presentado los siguientes aspectos del estudio de procesos multifotónicos y su control en los sistemas  $H_2^+$  y  $H_2$ :

- Desarrollo de un conjunto de programas escritos en FORTRAN que nos permiten realizar cálculos *ab initio* en sistemas moleculares diatómicos homonucleares, especialmente para la descripción del continuo electrónico molecular. Se ha superado la dificultad introducida por el aumento de grados de libertad y el potencial multicentral típicos de los sistemas moleculares, respecto a la descripción del continuo atómico.
- Dichos programas resuelven la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en la aproximación de Born-Oppenheimer, y para determinados fines, se ha ido más allá de dicha aproximación, incluyendo de forma aproximada términos no adiabáticos. El continuo se ha descrito mediante un procedimiento de discretización, transformando el continuo en un continuo discreto denso. Esto hace posible que podamos describir el continuo mediante funciones  $L^2$  integrables (funciones con norma finita), que desde el punto de vista computacional son muy convenientes. Se utiliza una base unicentral, donde la parte radial está compuesta de funciones polinómicas *Bsplines*.
- Estudio de procesos de ionización multifotónicos en los sistemas  $H_2^+$  y  $H_2$  en el contexto de Teoría de Perturbaciones en el orden más bajo (LOPT, *Lowest Order Perturbation Theory*). Se han calculado las probabilidades por unidad de tiempo, considerando que el pulso es infinito, es decir, no se tiene en cuenta ni el encendido (*turn on*) ni el apagado (*turn off*) del pulso, ya que estamos interesados en conocer la población de los productos finales *después* de que el láser interactúe con la molécula pero no durante. El uso de LOPT está limitado por el valor de la intensidad del campo aplicado. Esta aproximación funciona bien

---

hasta intensidades del orden de  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>, como se ha demostrado al comparar con resultados obtenidos con cálculos no perturbativos.

- Estudio de dos aspectos típicamente moleculares en procesos de ionización multifotónica en H<sub>2</sub><sup>+</sup>. El primero consiste en el estudio de la dependencia orientacional en procesos de ionización con dos, tres y cuatro fotones. Para ello hemos calculado las probabilidades de transición en dos situaciones extremas: cuando el vector de polarización del campo eléctrico del láser es paralelo al eje internuclear y cuando es perpendicular. Este estudio ha venido motivado por la necesidad de separar dos efectos importantes a la hora de interpretar observaciones realizadas en experimentos de alineamiento molecular: una posible dependencia orientacional de la tasa de ionización y el alineamiento del sistema. En los resultados obtenidos se observa además un comportamiento interesante con respecto al comportamiento encontrado en el régimen de ionización por efecto túnel. El segundo aspecto que hemos estudiado es cómo afecta la inclusión del movimiento vibracional a la dependencia orientacional anteriormente estudiada para el caso de dos fotones. Se observa que el efecto permanece e incluso se intensifica. La inclusión del movimiento vibracional se ha realizado utilizando la aproximación de reflexión, cuya validez se estudia en el caso de un proceso con dos fotones. También se ha llegado a importantes conclusiones sobre la validez de LOPT en sistemas moleculares cuando se tiene en cuenta el movimiento vibracional. Debido a que H<sub>2</sub><sup>+</sup> se obtiene experimentalmente previa ionización de H<sub>2</sub>, la distribución de la población en los estados vibracionales del estado electrónico fundamental es normalmente desconocida. Esto nos ha motivado para estudiar dichos procesos cuando el sistema inicialmente se encuentra en estados vibracionales excitados. Este estudio pretendió también observar la generalidad del comportamiento encontrado.
- Estudio de procesos de ionización multifotónicos en la molécula H<sub>2</sub>. El cálculo del continuo electrónico se ha realizado según un procedimiento CI (*Configuration Interaction*). Cálculos *ab initio* realizados en el continuo electrónico molecular de sistemas con más de un electrón son relativamente nuevos. Hemos introducido un método para realizar la normalización de la función de onda del continuo. Siguiendo la línea de estudio de la dependencia orientacional, se han estudiado procesos de ionización con dos, tres y cuatro fotones en la situación paralela y perpendicular en el contexto de la aproximación de núcleos fijos. Los resultados obtenidos en el caso paralelo se han comparado con los resultados obtenidos con un método *ab initio* totalmente diferente y desarrollado de forma independiente al nuestro para diversas distancias internucleares. La comparación muestra un acuerdo satis-

factorio. Las tasas de ionización multifotónica con dos, tres y cuatro fotones en el caso perpendicular también se han calculado para diversas distancias internucleares. La comparación de las situaciones límite (paralela y perpendicular) muestran una dependencia orientacional similar a la observada en el sistema  $H_2^+$ .

- Estudio de la ionización multifotónica con dos fotones de una distribución aleatoria de moléculas  $H_2$ . En este caso se consideran todas las orientaciones posibles del eje internuclear con respecto al vector de polarización. Se han comparado las tasas de ionización correspondientes al caso en que las moléculas se alineen al campo externo (caso paralelo) o no lo hagan (caso de distribución aleatoria de moléculas). Confiamos haber contribuido a separar dos efectos importantes que tienen lugar en los experimentos de alineamiento de moléculas en campos intensos. Estos dos efectos son: una posible dependencia orientacional de la tasa del proceso que tiene lugar (en nuestro estudio, ionización) y un posible alineamiento de los fragmentos durante o después del proceso de fragmentación debido al campo.
- Investigación *ab initio* del origen del desfase molecular en el control coherente de fase en el sistema  $H_2$ . El proceso de excitación es el siguiente: el sistema se encuentra inicialmente en el estado vibrónico fundamental y es excitado simultáneamente mediante dos láser de frecuencias  $\omega$  y  $\omega_3$ , induciendo una transición de tres fotones y de un fotón, respectivamente, de forma que se producen interferencias entre ambos caminos, dependiendo ésta de la fase electromagnética relativa, parámetro externo controlable experimentalmente. El sistema es excitado a un estado vibracional de un estado electrónico Rydberg, desde el que se produce la ionización mediante un proceso de autoionización y la disociación, mediante predisociación. Ambos procesos son internos y se deben al acoplamiento de los movimientos vibracionales y electrónicos, por lo que para su descripción hay que ir más allá de la aproximación de Born-Oppenheimer. Por tanto, el esquema de excitación propuesto da la posibilidad de controlar la población en los canales de ionización y disociación manipulando la fase electromagnética relativa.
- Presentamos el primer cálculo *ab initio* realizado en moléculas que intenta explicar el origen del desfase observado en HI [6]. Este proyecto ha requerido cálculos muy diversos, cuyos resultados se han ido comparando con los resultados más actuales de la literatura, encontrándose un buen acuerdo. Los resultados obtenidos son consistentes con las observaciones experimentales realizadas.

# Apéndice

En este apéndice presentamos un esquema del conjunto de programas escritos en FORTRAN desarrollados a lo largo de la tesis para realizar cálculos *ab initio* de sistemas moleculares diatómicos homonucleares con uno y dos electrones. Los cálculos realizados se refieren fundamentalmente al grado de libertad electrónico. Dividimos el conjunto de programas según la función que cumplen, describiendo ésta brevemente y señalando las principales características.

## Cálculo de los orbitales: $H_2^+$

### 1. Cálculo de autovalores y autovectores de $H_2^+$

Cálculo de los elementos de matriz del Hamiltoniano  $H$  y de solapamiento  $B$  para resolver la siguiente ecuación de autovalores:

$$Hc = EBc$$

donde  $E$  es la matriz de autovalores y  $c$  es la matriz de los coeficientes de los autovectores. La parte radial de los elementos de matriz están compuestos por integrales entre funciones *Bsplines*. Para calcular las funciones *Bsplines* y su primera derivada se utiliza la subrutina BSPLVD introducida por DeBoor [42]. Las integrales se resuelven mediante un procedimiento de cuadratura de Gauss.

### 2. Desarrollo de las funciones de onda de $H_2^+$ sobre una malla radial

En esta parte se evalúan los orbitales calculados anteriormente sobre una malla radial, multiplicando los valores de las funciones *Bsplines* en esos puntos de la malla por el coeficiente del orbital correspondiente.

### 3. Cálculo de los elementos de matriz dipolar

Calcula los elementos de matriz dipolar entre orbitales. En este programa hay dos parámetros importantes en el input: el gauge (de distancias o de velocidades) y la regla de selección de la transición (paralela o perpendicular). El cálculo en el gauge de velocidades requiere la derivada

---

de la función de onda del orbital desarrollada en una malla (ver fórmula A.37 de la página 349 de [162]).

4. Normalización de la función de onda de los orbitales

En esta parte del programa se calcula la fase y el factor o constante de normalización mediante un procedimiento de empalme: comparando la función de onda del orbital con la solución de dispersión para  $r \rightarrow \infty$ .

5. Cálculo de las secciones eficaces generalizadas en el contexto de LOPT

Esta es la parte final de la serie de programas que hemos desarrollado para  $H_2^+$ . En este programa se calcula el camino del proceso de excitación determinado por la regla de selección. Se requiere el cálculo de energías, elementos de matriz dipolares y normalización de la función de onda final del continuo. Se utilizan las subrutinas ZGEMUL, ZGEMV y ZDOTU de la librería ESSL para la multiplicación de matrices (recordar la expresión del elemento de matriz dipolar para una transición de  $N$  fotones).

## Cálculos en $H_2$

1. Cálculo de los autovalores y autovectores de  $H_2$

Se evalúan los elementos de matriz del Hamiltoniano desarrollado en la base CI. Esta parte del programa requiere las energías y las funciones de onda evaluadas en una malla radial de los orbitales. En una segunda parte se realiza la diagonalización de la matriz del Hamiltoniano usando la subrutina DEVESF de la librería IMSL.

2. Cálculo de los elementos de matriz dipolares

Esta parte del programa requiere el cálculo previo de los elementos de matriz dipolares entre los orbitales que componen la base CI. El gauge y la regla de selección de la transición son parámetros a elegir en el input.

3. Normalización de la función de onda del continuo

Esta parte del programa evalúa las amplitudes (factores de renormalización) y las fases de las funciones de onda del continuo de dos electrones. El algoritmo se basa en la comparación con la función de onda iónica de dispersión para  $r \rightarrow \infty$ . Este programa sólo funciona para el caso de un canal abierto permaneciendo el otro electrón en el estado fundamental.

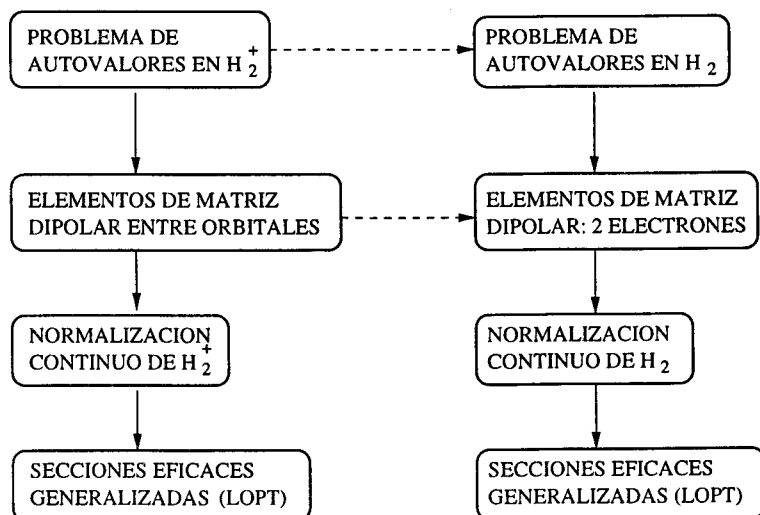


Figura 7.1: Representación esquemática de la serie de programas desarrollados para cálculos *ab initio* en los sistemas  $H_2^+$  y  $H_2$ .

#### 4. Cálculo de transiciones multifotónicas en el contexto de LOPT

Al igual que en el caso de  $H_2^+$ , se calculan secciones eficaces generalizadas correspondientes a procesos de ionización multifotónicos. Esta parte del programa requiere las energías de los estados, los elementos de matriz dipolares y la normalización de las funciones de onda del continuo. Se utilizan las subrutinas ZGEMUL, ZGEMV y ZDOTU de la librería ESSL para la multiplicación de matrices.

La serie de programas para  $H_2^+$  se han desarrollado de forma que el INPUT está formado por el siguiente conjunto de parámetros:

- Parámetros que determinan el cálculo de los orbitales: parámetros referidos a la base radial de funciones *Bspline*s, como el orden  $k$ , dimensión  $N$ , número cuántico orbital máximo  $l_{\max}$  y la secuencia de nodos (los parámetros del input dependerán del tipo elegido). Otros parámetros del input son el radio de la caja  $r_{\max}$  y el tipo de malla de integración.
- Parámetros que determinan las transiciones dipolares: el gauge (de distancias o de velocidades) y la regla de selección (transiciones paralelas o perpendiculares).
- Parámetros que determinan las transiciones multifotónicas: número de fotones, rango de frecuencia de los fotones y polarización del campo.

---

Para el cálculo de secciones eficaces en  $H_2$  se requiere el cálculo previo de funciones de onda, energías y elementos de matriz dipolares de los orbitales. El INPUT específico del problema de dos electrones es el referente a la base CI.

- Parámetros que determinan la base CI. El número de series que contribuyen y la especificación de cada serie. Una configuración queda determinada por una configuración fija y otra que *corre*, incluyendo distintos orbitales, determinando la dimensión de dicha serie. Por ejemplo, para el cálculo del estado fundamental electrónico,  $1^1\Sigma_g^+$ , la configuración principal es  $1\sigma_g 1\sigma_g - 1\sigma_g n\sigma_g$ , donde  $n$  es variable.



# Publicaciones

1. A. Apalategui, B. S. Mecking and P. Lambropoulos. *Coherent excitation and manipulation of discrete states embedded in continua* Laser Physics, (1999), **9**, 773
2. A. Apalategui, A. Saenz and P. Lambropoulos. *Effect of vibration and internuclear axis orientation on multiphoton ionization of  $H_2^+$*  J. Phys. B, (2000), **33**, 2791
3. A. Apalategui, A. Saenz and P. Lambropoulos. *An initio investigation of the phase lag in coherent control of  $H_2$*  Phys. Rev. Lett., (2001), **84**, 5454
4. A. Apalategui and A. Saenz. *Multiphoton ionization in  $H_2$* . Para enviar a J. Phys. B.

# Bibliografía

- [1] S. Pedersen, J. L. Herek, and A. H. Zewail. The validity of the di-radical hypothesis: direct femtosecond studies of the transition-state structures. *Science*, 266:1359, 1994.
- [2] S. A. Rice. Optical control of reactions. *Nature*, 403:496–497, 2000.
- [3] L. J. Fransinski, K. Codling, P. Hatherly, J. Barr, I. N. Ross, and W. T. Toner. Femtosecond dynamics of multielectron dissociative ionization by use of a picosecond laser. *Phys. Rev. Lett*, 58:2424–2427, 1987.
- [4] T. Seidemann, M. Y. Ivanov, and P. B. Corkum. Role of electron localization in intense-field molecular ionization. *Phys. Rev. Lett*, 75:2819–2822, 1995.
- [5] P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, and D. W. Schumacher. Softening of the  $H_2^+$  molecular bond in intense laser fields. *Phys. Rev. Lett*, 64:1883–1886, 1990.
- [6] L. Zhu, V. Kleiman, X. Li, S. P. Lu, K. Trentelman, and R. Gordon. Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation of HI. *Science*, 270:77–80, 1995.
- [7] P. Salières, A. L’Huillier, P. Antoine, and M. Lewestein. . *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 41:83, 1999.
- [8] P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, and N. K. Rahman. Free-free transitions following six-photon ionization of xenon atoms. *Phys. Rev. Lett*, 42:1127–1130, 1979.
- [9] A. Giusti-Suzor, X. He, and O. Atabek. Above-threshold dissociation of  $H_2$ . *Phys. Rev. Lett*, 64:515–518, 1990.
- [10] P. Corkum. Laser physics: attosecond pulses at last. *Nature*, 403:845–846, 2000.
- [11] A. Apalategui, A. Saenz, and P. Lambropoulos. Effect of vibration and internuclear axis orientation on multiphoton ionization of  $H_2^+$ . *J. Phys. B*, 33:2791–2807, 2000.

- [12] A. Apalategui and A. Saenz. Multiphoton ionization of  $H_2$ . *submitted to J. Phys. B*, 2001.
- [13] A. Apalategui, A. Saenz, and P. Lambropoulos. Ab initio investigation of the phase lag in coherent control of  $H_2$ . *Phys. Rev. Lett*, 84:5454–5457, 2001.
- [14] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Quantum Mechanics (Non-relativistic theory)*. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [15] E. Cormier and P. Lambropoulos. Optimal gauge and gauge invariance in non-perturbative time-dependent calculation of above-threshold ionization. *J. Phys. B*, 29:1667–1680, 1996.
- [16] R. N. Zare. *Angular momentum*. Wiley-Interscience Publication, 1988.
- [17] P. R. Monsson and W. M. McClain. Polarization dependence of the two-photon absorption of tumbling molecules with application to liquid 1-Chloronaphthalene and Benzene. *J. Chem. Phys*, 53:29–37, 1970.
- [18] S. N. Dixit and V. McKoy. Theory of resonantly enhanced multiphoton processes in molecules. *J. Chem. Phys*, 82:3546–3553, 1985.
- [19] J. A. Pople. Nobel lecture: Quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, 71:1267–1274, 1999.
- [20] O. K. Rice. *J. Chem. Phys*, 1:375, 1933.
- [21] U. Fano. *Nuovo Cimento*, 12:156, 1935.
- [22] E. A. Hylleras and B. Undheim. Numerische berechnung der  $2S$ -Terme von ortho- und par-helium. *Z. Phys*, 65:759–772, 1930.
- [23] W. P. Reinhardt.  $L^2$  discretization of atomic and molecular electronic continua: moment, quadrature and J-matrix techniques. *Computer Physics Communications*, 17:1–21, 1979.
- [24] C. F. Fischer and M. Idrees. Spline algorithms for continuum functions. *Comput. Phys*, 3:53–58, 1989.
- [25] H. W. Joy and G. S. Handler. On one-centre expansions in  $H_2^+$ . *J. Chem. Phys.*, 42:3047–3051, 1965.
- [26] I. Cacelli, V. Carravetta, and R. Moccia. Molecular photoionization cross sections and asymmetry parameters by  $L^2$  basis functions calculations:  $H_2O$ . *J. Chem. Phys*, 85:7038–7045, 1986.

- [27] I. Cacelli, V. Carravetta, A. Rizzo, and R. Moccia. The calculation of photionization cross sections of simple polyatomic molecules by  $L^2$  methods. *Phys. Rep*, 205:283–351, 1991.
- [28] R. Moccia I. Cacelli and A. Rizo. Gaussian type orbital basis sets for the calculation of continuum properties in molecules: the photoionization of  $H_2$ . *J. Chem. Phys*, 98:8742–8748, 1993.
- [29] I. Cacelli, V. Carravetta, A. Rizzo, and R. Moccia. Calculation of the differential two-photon ionization cross section of  $H_2S$ . *J. Chem. Phys*, 102:1230–1237, 1995.
- [30] M. Brosolo and P. Decleva. Variational approach to continuum orbitals in a spline basis: An application to  $H_2^+$  photoionization. *Chem. Phys*, 159:185–196, 1992.
- [31] I. Sánchez and F. Martín. Representation of the electronic continuum of  $H_2$  with Bspline basis. *J. Phys. B*, 30:679–692, 1997.
- [32] I. Sánchez and F. Martín. The doubly excited states of  $H_2$  molecule (Numerical values taken from the auxiliary tables provided from AIP). *J. Chem. Phys*, 106:7720–7730, 1997.
- [33] I. Sánchez and F. Martín. Doubly excited autoionizing states of  $H_2$  above the second ionization threshold: the  $Q_2$  resonance series. *J. Chem. Phys*, 110:6702–6713, 1999.
- [34] F. Martín. Ionization and dissociation using B-splines: photoionization of the hydrogen molecule. *J. Phys. B*, 32:R197–R231, 1999.
- [35] J. A. Kemp and S. P. Goldman. Accurate modified configuration interaction single-centered calculations for  $H_2^+$ . *J. Chem. Phys.*, 108:7679–7683, 1998.
- [36] M. Brosolo, P. Decleva, and L. Lisini. Accurate variational determination of continuum wavefunctions by one-centre expansion in a spline basis. an application to  $H_2^+$  and  $HeH^{2+}$ . *J. Phys. B*, 25:3345–3356, 1992.
- [37] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, volume I and II. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1969.
- [38] H. Bachau, E. Cormier, P. Decleva, J. E. Hansen, and F. Martín. Applications of Bsplines in atomic and molecular physics. *en preparación*, 2001.
- [39] I. J. Schoenberg. *Quart. Appl. Math*, 4:45, 1946.

- [40] B. W. Shore. *J. Chem. Phys*, 58:3855, 1973.
- [41] B. W. Shore. Use of the Rayleigh-Ritz-Galerkin method with cubic splines for constructing single-particle bound-state radial wavefunctions: the hydrogen atom and its spectrum. *J. Phys. B*, 6:1923–1932, 1973.
- [42] C. DeBoor. *A practical guide to splines*. New York : Springer, 1978.
- [43] T. E. Sharp. Potential energy curves for molecular hydrogen and its ions. *Atomic Data*, 2:119–169, 1971.
- [44] A. Burgess. The determination of phases and amplitudes of wave functions. *Proc. Phys. Soc*, 81:442, 1963.
- [45] P. Lambropoulos, P. Maragakis, and Jian Zhang. Two-electron atoms in strong fields. *Physics Reports*, 305:203–294, 1998.
- [46] I. Sánchez and F. Martín. Resonant dissociative photoionization of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>. *Phys. Rev A*, 57:1006–1017, 1998.
- [47] W. Kolos and L. Wolniewicz. Potential-energy curves for the X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, B<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, and C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub><sup>+</sup> states of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 43(7):2429–2441, 1965.
- [48] W. Kolos and L. Wolniewicz. Vibrational and rotational energies for the B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>, C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>, and a<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 48(8):3672–3680, 1968.
- [49] W. Kolos and L. Wolniewicz. Improved theoretical ground-state of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys*, 49:404–410, 1968.
- [50] L. Wolniewicz and K. Dressler. Adiabatic potential curves and nonadiabatic coupling functions for the first five excited <sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys*, 100:444–450, 1994.
- [51] L. Wolniewicz. Nonadiabatic energies of the ground state of the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys*, 103:1792–1799, 1995.
- [52] K. Dressler and L. Wolniewicz. Experiment and theory of high resolution spectra of rovibronic molecular states. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 99:146–150, 1995.
- [53] P. Quadrelli, K. Dressler, and L. Wolniewicz. Nonadiabatic coupling between the EF + GK + H<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>, I<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>, and J<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub> states of the hydrogen molecule. Calculation of rovibronic structures in H<sub>2</sub>, HD and D<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys*, 92:7461–7476, 1990.

- [54] L. Wolniewicz. Theoretical investigation of the transition probabilities in the hydrogen molecule. *J. Chem. Phys.*, 51:5002–5008, 1969.
- [55] K. Kirby, S. Guberman, and A. Dalgarno. Resonant dissociative photoionization of  $H_2$ . *J. Chem. Phys.*, 70:4635–4639, 1979.
- [56] S. L. Guberman. The doubly excited autoionizing states of  $H_2$ . *J. Chem. Phys.*, 78:1404–1413, 1983.
- [57] I. Borges and C. Bielschowsky. Doubly excited states of molecular hydrogen: theoretical absorption and photoionization cross sections. *J. Phys. B*, 33:1713–1724, 2000.
- [58] Y. M. Chung, E. M. Lee, T. Masuoka, and J. A. R. Samson. Dissociative photoionization of  $H_2$  from 18 to 124 eV. *J. Chem. Phys.*, 99:885–889, 1993.
- [59] J. A. R. Samson and G. N. Haddad. Total photoabsorption cross section of  $H_2$  from 18 to 113 eV. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11:277–279, 1994.
- [60] J. Zhang and P. Lambropoulos. Non-perturbative time-dependent theory and ATI in two-electron atoms. *J. Phys. B*, 28:L101–L107, 1995.
- [61] K. Codling and L. J. Fransinski. Dissociative ionization of small molecules in intense laser fields. *J. Phys. B*, 26:783–809, 1993.
- [62] B. L. G. Bakker, D. H. Parker, P. C. Samartzis, and T. Kitsopoulos. Multiphoton dynamics of  $H_2$  with 248 nm picosecond and femtosecond pulses. *J. Chem. Phys.*, 113:9044–9050, 2000.
- [63] P. Lambropoulos. Topics on multiphoton processes in atoms. *Advances in atomic and molecular physics*, 12:87–164, 1976.
- [64] M. L. Goldberger and K. M. Watson. *Collision Theory*. Structure on matter series. John Wiley and Sons, 1965.
- [65] A. D. Bandrauk. Intense field ionization of molecules by ultra-short laser pulses - charge resonance enhanced ionization and coulomb explosion. *Comm. on At. and Mol. Phys. (Comm. on Mod. Phys. Part D)*, 1:97, 1999.
- [66] L. V. Keldysh. *Sov. Phys. JETP*, 20:1307, 1965.
- [67] A. D. Bandrauk and J. Ruel. Charge-resonance-enhanced ionization of molecular ions in intense laser pulses: Geometric and orientational effects. *Phys. Rev. A*, 59:2153–2162, 1999.

- [68] G. N. Gibson, M. Li, C. Guo, and Neva J. Strong-field dissociation and ionization of  $\text{H}_2^+$  using ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2022–2025, 1997.
- [69] Z. Mulyukov, M. Pont, and R. Shakeshaft. Ionization, dissociation, and level shifts of  $\text{H}_2^+$  in a strong dc or low-frequency ac field. *Phys. Rev. A*, 54:4299–4308, 1996.
- [70] L. B. Madsen and M. Plummer.  $\text{H}_2^+$  in intense laser fields: mechanisms for enhanced ionization in the multiphoton regime. *J. Phys. B*, 31:87–104, 1998.
- [71] D. Normand, L. A. Lompré, and C. Cornaggia. Laser-induced angular alignment probed by a double-pulse experiment. *J. Phys. B*, 25:L497–L503, 1992.
- [72] J. H. Posthumus, J. Plumridge, M. K. Thomas, K. Codling, L. J. Fransinski, A. J. Langley, and P. F. Taday. Dynamic and geometric laser-induced alignment of molecules in intense laser fields. *J. Phys. B*, 31:L553–L562, 1998.
- [73] J. H. Posthumus, J. Plumridge, L.J. Fransinski, K. Codling, A. J. Langley, and P. F. Taday. Double-pulse measurements of laser-induced alignment of molecules. *J. Phys. B*, 31:L985–L994, 1998.
- [74] J. H. Posthumus, J. Plumridge, P. F. Taray, J. H. Sanderson, A. J. Langley, K. Codling, and W. A. Bryan. Sub-pulse-length time resolution of bond softening and coulomb explosion using polarization control of laser-induced alignment. *J. Phys. B*, 32:L93–L101, 1999.
- [75] J. J. Larsen, H. Sakai, C. P. Safvan, I. Wendt-Larsen, and H. Stapelfeldt. Aligning molecules with intense nonresonant laser fields. *J. Chem. Phys.*, 111:7774–7781, 1999.
- [76] Ch. Ellert and P. B. Corkum. Disentangling molecular alignment ionization in intense laser fields. *Phys. Rev. A*, 59:R3170–R3173, 1999.
- [77] S. Chelkowski, T. Zuo, O. Atabek, and A. Bandrauk. Dissociation, ionization, and Coulomb explosion of  $\text{H}_2^+$  in an intense laser field by numerical integration of the time-dependent Schrödinger equation. *Phys. Rev. A*, 52:2977–2983, 1995.
- [78] I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura. Electronic and nuclear correlation dynamics of  $\text{H}_2^+$  in an intense femtosecond laser pulse. *Chem. Phys. Lett.*, 289:546–552, 1998.

- [79] I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura. Adiabatic and diabatic responses of  $\text{H}_2^+$  to an intense femtosecond laser pulse: Dynamics of the electronic and nuclear wave packet. *J. Chem. Phys.*, 110:11152–11165, 1999.
- [80] M. Plummer and J. F. McCann. Orientational dependence of field ionization of the hydrogen molecular ion. *J. Phys. B*, 30:L401–L441, 1997.
- [81] H. Yu and A. D. Bandrauk. Three-dimensional cartesian finite element method for the time dependent Schrödinger equation of molecules in laser fields. *J. Chem. Phys.*, 102:1257–1265, 1995.
- [82] M.G. Baik, M. Pont, and R. Shakeshaft. Multiphoton ionization of  $\text{H}_2^+$ . *Phys. Rev. A*, 54:1570–1576, 1996.
- [83] M. Plummer and J. F. McCann. Complex-basis-function floquet calculations of multiphoton ionization rates in hydrogen systems. *J. Phys. B*, 28:4073–4089, 1995.
- [84] K. E. McCulloh. Franck-condon calculations for double ionization of molecular hydrogen. *The journal of Chemical Physics*, 48:2090–2093, 1968.
- [85] E. J. Heller. Quantum corrections to classical photodissociation models. *J. Chem. Phys.*, 68:2066–2075, 1978.
- [86] K. Sändig, H. Figger, and T. W. Hänsch. Dissociation dynamics of  $\text{H}_2^+$  in intense fields - investigation of photofragments from single vibrational levels. *Phys. Rev. Lett.*, 85:4876–4879, 2000.
- [87] T. E. Sharp. Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions. *Atomic Data*, 2:119–169, 1971.
- [88] D. M. Bishop. Ab initio calculations of harmonic force constants. An exact calculation of the  $\text{H}_2^+$  force constant. *J. Chem. Phys.*, 53:1541–1542, 1970.
- [89] A. Saenz. Molecular hydrogen exposed to a suddenly turned-on strong electric field or low-frequency laser. *J. Phys. B*, 33:3519–3530, 2000.
- [90] A. Saenz. Enhanced ionization of molecular in very strong fields. *Phys. Rev. A*, 61:R051402, 2000.
- [91] P. Dietrich, D. T. Strickland, M. Laberge, and P. B. Corkum. Molecular reorientation during dissociative multiphoton ionization. *Phys. Rev. A*, 47:2305–2311, 1993.



- [92] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Charge-resonance-enhanced ionization of diatomic molecular ions by intense lasers. *Phys. Rev. A*, 52:R2511–R2514, 1995.
- [93] I. D. Williams, P. McKenna, B. Srigengan, I. M. G. Johnston, W. A. Bryan, and J. H. Sanderson. Fast-beam study of  $H_2^+$  ions in an intense femtosecond laser field. *J. Phys. B*, 33:2743–2752, 2000.
- [94] C. Shellmacher, H. Helm, S. Chelkowski, and A. D. Bandrauk. *To be published*, 2001.
- [95] K. Harumiya, I. Kawata, H. Kono, and Y. Fujimura. Exact two-electron wave packet dynamics of  $H_2$  in an intense laser field: Formation of localized ionic states  $H^+H^-$ . *J. Chem. Phys.*, 113:8953–8960, 2000.
- [96] P. G. Burke, J. Colgan, D. H. Glass, and K. Higgins. R-matrix-Floquet theory of molecular multiphoton processes. *J. Phys. B*, 33:143–168, 2000.
- [97] P. G. Burke and V. M. Burke. Time-dependent R-matrix theory of multiphoton processes. *J. Phys. B*, 30:L383–L391, 1997.
- [98] P. Froelich, B. Jeziorski, W. Kolos, H. Monkhorst, A. Saenz, and K. Szalewicz. Probability distribution of excitations to the electronic continuum of  $HeT^+$  following the beta decay of the  $T_2$  decay. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2871–2874, 1993.
- [99] M. A. C. Nascimento. The polarization dependence of two-photon absorption rates for randomly orientated molecules. *Chem. Phys.*, 74:51–66, 1983.
- [100] F. Metz, W. E. Howard, L. Wunsch, H. J. Neusser, and E. W. Schlag. *Proc. R. Soc. London A*, 363:381, 1978.
- [101] P. Froelich, K. Szalewicz, B. Jeziorski, W. Kolos, and H. Monkhorst. Electronic resonances of  $HeT^+$  resulting from the beta decay of the tritium molecule. *J. Phys. B*, 20:6173–6188, 1987.
- [102] B. Simon. *Phys. Lett.*, 71A:211, 1979.
- [103] A. Saenz and P. Lambropoulos. Theoretical two-, three- and four-photon ionization cross sections of helium in the XUV range. *J. Phys. B*, 32:5629–5637, 1999.
- [104] B. Ritchie and E. J. McGuire. Two-photon ionization of  $H_2$ . *Phys. Rev. A*, 24:2532–2540, 1981.

- [105] W. S. Warren, H. Rabitz, and M. Dahleh. Coherent control of quantum dynamics: the dream is alive. *Science*, 259:1581–1589, 1993.
- [106] A. Sinh, J. D. Thoemke, and F. F. Crim. Controlling bimolecular reactions: mode and bond selected reactions of water with translationally excited chlorine atoms. *J. Chem. Phys.*, 96:372–376, 1992.
- [107] D. J. Tannor and S. A. Rice. Coherent pulse sequence control of product formation in chemical reactions. *Adv. Chem. Phys.*, 70:441–523, 1988.
- [108] T. Braumer and M. Grosser, R. Thalweiser, and G. Gerber. Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization: The Na<sub>2</sub> system. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3753–3756, 1991.
- [109] H. Rabitz, T. Kobayahi, R. W. Field, and D. J. Tannor. Ramifications of feedback control of quantum dynamics. *Adv. Chem. Phys.*, 101:315–325, 1997.
- [110] A. Assiou, T. Baumert and M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, and G. Gerber. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *Science*, 282:919–922, 1998.
- [111] J. L. Herek, A. Materny, and A. H. Zewail. Femtosecond control of an elementary reaction from the transition-state region. *Chem. Phys. Lett.*, 228:15–26, 1994.
- [112] P. Brummer and M. Shapiro. Controlling chemical reactions with lasers. *Acc. Chem. Res.*, 22:407–413, 1989.
- [113] A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, and T. Kawasaki. Demonstration of single-electron buildup of an interference pattern. *Am. J. Phys.*, 57:117–120, 1989.
- [114] E. Charron, A. Giusti-Suzor, and F. H. Mies. Coherent control of isotope separation in HD<sup>+</sup>. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2815–2818, 1995.
- [115] A. Szöke, K. C. Kulander, and J. N. Bardsley. Simple calculations on two-colour multiphoton ionization. *J. Phys. B*, 24:3165–3171, 1991.
- [116] T. Zuo and A. D. Bandrauk. Phase control of molecular ionization: H<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sub>3</sub><sup>2+</sup> in intense two-color laser fields. *Phys. Rev. A*, 54:3254–3260, 1996.
- [117] M. Shapiro and P. Brummer. Laser control of unimolecular decay yields in the presence of collisions. *J. Chem. Phys.*, 90:6179–6186, 1989.

- [118] E. Dupont, P. B. Corkum, H. C. Liu, M. Buchanan, and Z. R. Wasilewski. Phase-controlled currents in semiconductors. *Phys. Rev. Lett*, 74(3596-3599), 1995.
- [119] R. J. Gordon, S. Lu, S. M. Park, K. Trenelman, Y. Xie, and L. Zhu. The use of coherent phase control of multiphoton ionization to measure the refractive indices of H<sub>2</sub> and Ar between 1100 and 1150 amstrongs. *J. Chem. Phys*, 98:9481–9486, 1993.
- [120] D. Petrosyan and P. Lambropoulos. Phase control of photoabsortion in optically dense media. *Phys. Rev. Lett*, 85:1843–1846, 2000.
- [121] S. M. Park, S. Lu, and R. J. Gordon. Coherent laser control of the resonance-enhanced multiphoton ionization of HCl. *J. Chem. Phys*, 94:8622–8624, 1991.
- [122] S. Lu, S. M. Park, Y. Xie, and R. J. Gordon. Coherent laser control of bound-to-bound transitions of HCl and CO. *J. Chem. Phys*, 96:6613–6620, 1992.
- [123] V. D. Kleiman, L. Zhu, X. Li, and R. J. Gordon. Coherent phase control of the photoionization of H<sub>2</sub>S. *J. Chem. Phys*, 102:5863–5866, 1995.
- [124] B. Sheehy, B. Walker, and L. F. DiMauro. Phase control in the two-color photodissociation of HD<sup>+</sup>. *Phys. Rev. Lett*, 74:4799–4802, 1995.
- [125] L. Zhu, K. Suto, J. A. Fiss, R. Wada, T. Seideman, and R. J. Gordon. Effect of resonances on the coherent control of the photoionization and photodissociation of HI and DI. *Phys. Rev. Lett*, 79:4108–4111, 1997.
- [126] J. A. Fiss, L. Zhu, and R. J. Gordon. Origin of the phase lag in the coherent control of photonionization and photodissociation. *Phys. Rev. Lett*, 82:65–68, 1999.
- [127] X. Wang, R. Bersohn, K. Takahashi, M. Kawasaki, and H. L. Kim. Phase control of absorption in large polyatomic molecules. *J. Chem. Phys*, 105:2992–2997, 1996.
- [128] C. Chen, Y. Y. Yin, and D. S. Elliot. Interference between optical transitions. *Phys. Rev. Lett*, 64:507–510, 1990.
- [129] N. E. Karapanagioti, D. Xenakis, D. Charalambidis, and C. Fotakis. Coherent control in four-photon excitation schemes. *J. Phys. B*, 29:3599–3609, 1996.
- [130] F. Wang and D. S. Elliot. Product-state control through interfering two-photon ionization routes. *Phys. Rev. A*, 56:3065–3076, 1997.

- [131] S. Cavalieri, R. Eramo, and L. Fini. Phase-controlled quantum interference in the two-color atomic photoionization. *Phys. Rev. A*, 55:2941–2944, 1997.
- [132] D. Xenakis, N. E. Karapanagiotis, O. Faucher, E. Hertz, and D. Charalambidis. Observation of field phase dependent autoionization. *J. Phys. B*, 32:341–348, 1999.
- [133] T. Nakajima, P. Lambropoulos, S. Cavalieri, and M. Matera. Modulating ionization through phase control. *Phys. Rev. A*, 46:7315–7318, 1992.
- [134] T. Nakajima and P. Lambropoulos. Effects of the phase of a laser field on autoionization. *Phys. Rev. A*, 50:595–610, 1994.
- [135] A. Apalategui, B. S. Mecking, and P. Lambropoulos. Coherent excitation and manipulation of discrete states embedded in continua. *Laser Physics*, 9:773–787, 1999.
- [136] R. A. Blank and M. Shapiro. Phase and intensity control of integral and differential above-threshold ionization rates. *Phys. Rev. A*, 52:4278–4281, 1995.
- [137] T. Nakajima, J. Zhang, and P. Lambropoulos. Phase control through channels involving multiple continua and multiple thresholds. *J. Phys. B*, 30:1077–1095, 1997.
- [138] P. Lambropoulos and T. Nakajima. Origin of the phase lag in the modulation of photoabsorption products under two-color fields. *Phys. Rev. Lett*, 82:2266–2269, 1999.
- [139] R. J. Gordon, L. Zhu, and T. Seideman. Coherent control of chemical reactions. *Acc. Chem. Res*, 32:1007–1016, 1999.
- [140] H. Lefebvre-Brion, T. Seideman, and R. J. Gordon. Multichannel Quantum Defect calculation of the phase lag in the coherent control of HI. *J. Chem. Phys*, 114:9402–9407, 2001.
- [141] H. Lefebvre-Brion. Study of the origin of the phase lag between signals in coherent laser control. *J. Chem. Phys*, 106:2544–2546, 1997.
- [142] S. Lee. On the molecular phase in coherent control. *J. Chem. Phys*, 107:2734–2737, 1997.
- [143] S. Lee. Variation of photofragment angular distributions near the isolated lorentzian resonances: Influence of the continuum-continuum interaction. *Phys. Rev. A*, 58:4981–4984, 1998.

- [144] S. Lee. Theory of diatomic photodissociation involving several atomic term limits: Quantum interference and product control in OH photodissociation. *J. Chem. Phys*, 103:3501–3509, 1995.
- [145] S. Lee. Phase lag near the resonances in  $\omega_1, \omega_3$  coherent control. *J. Chem. Phys*, 108:3903–3908, 1998.
- [146] T. Seideman. The role of a molecular phase in two-pathway excitation schemes. *J. Chem. Phys*, 108:1915–1923, 1998.
- [147] T. Seideman. Phase-sensitive observables as a route to understanding molecular continua. *J. Chem. Phys*, 111:9168–9182, 1999.
- [148] D. J. Hart and J. W. Hepburn. *J. Chem. Phys*, 129:51, 1989.
- [149] A. Mank, M. Drescher, T. Huth-Fehre, N. Boewering, U. Heinzmann, and H. Lefebvre-Brion. Photoionization of jet-cooled HI with coherent vacuum ultraviolet radiation: Evidence for Hund's case (e). *J. Chem. Phys*, 95:1676–1687, 1991.
- [150] P. M. Regan, D. Ascenzi, E. Wrede, P. A. Cook, M. N. R. Ashfold, and A. J. Orr-Ewing. Photodissociation and photoionization of highly excited HI molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2:5364–5374, 2000.
- [151] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev*, 124:1866–1878, 1961.
- [152] J. W. J. Verschuur and H. B. Van Linden van den Heuvell. Dissociation and autoionization of the lowest doubly excited state in  $H_2$ . *Chem. Phys*, 129:1–10, 1989.
- [153] L. A. Collins, B. I. Schneider, C. J. Noble, C. W. McCurdy, and Y. Yabushita. Interfering resonances: avoided crossings of autoionizing states in molecules. *Phys. Rev. Lett*, 57:980–983, 1986.
- [154] A. Matzkin, Ch. Jungen, and S. C. Ross. Multichannel-Quantum-Defect-Theory treatment of preionized and predissociated triplet gerade levels of  $H_2$ . *Phys. Rev. A*, 62:062511, 2000.
- [155] R. S. Berry. Ionization of molecules at low energies. *J. Chem. Phys*, 4:1228–1245, 1966.
- [156] V. Sidis. Simple expression for the off-diagonal matrix elements of the  $d/dr$  operator between exact electronic states of a diatomic molecule. *J. Chem. Phys*, 55:5838–5839, 1971.
- [157] I. L. Cooper. On the determination of radial coupling matrix elements for non-adiabatic transitions. *J. Phys. B*, 24:1517–1528, 1991.

- [158] S. Jonsell, A. Saenz, and P. Froelich. Non-adiabatic couplings between the final states of tritium beta decay. *Polish J. Chem*, 72:1323–1333, 1998.
- [159] L. Wolniewicz and K. Dressler. The  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $B'^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Pi_u$ , and  $D^1\Pi_u$  states of the  $H_2$  molecule. Matrix elements of angular and radial non-adiabatic coupling and improved *ab initio* potential energy curves. *J. Chem. Phys*, 88:3861–3870, 1988.
- [160] R. S. Berry and S. E. Nielsen. Dynamic coupling phenomena in molecular excited states. II autoionization and predissociation in  $H_2$ , HD and  $D_2$ . *Phys. Rev. A*, 1:395–411, 1970.
- [161] H. B. Bebb and A. Gold. . *Phys. Rev*, 143:1, 1966.
- [162] Bethe and Salpeter. *Quantum Mechanics of one- and two-electron Atoms*. Plenum, Press New York, 1977.

# UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de

D.<sup>a</sup> AMALIA APALATEGUI REBOLLO

titulada "PROCESOS MULTIFOTÓNICOS Y SU CONTROL EN  $H_2^+$  y  $H_2$ "

acordó otorgarle la calificación de SOBRESALIENTE CUM LAUDE  
POR UNANIMIDAD

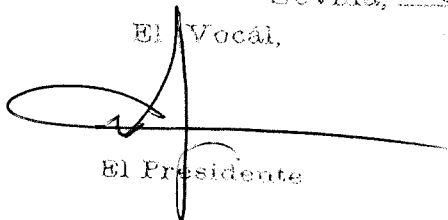
Sevilla, 15 de Octubre

2001

El Vocal,

El Vocal,

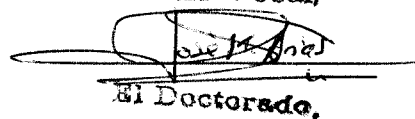
El Vocal,



El Presidente



El Secretario,



El Doctorado,

