

(1-48)

ESTUDIO DE CRUCES DE SUPERFICIES
DE POTENCIAL MOLECULAR

TRABAJO DE TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(FISICA)

Presentado por:

DARIO H. ROJAS AVELLANEDA

MEXICO D.F.

1973

1973



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| PREFACIO | 1 |
| I- INTRODUCCION | 2 |
| 1- Superficies de Potencial | 3 |
| 2- Importancia del problema de cruces. | 6 |
| II- FENOMENOS PROVENIENTES DE PROCESOS DE EMISION O ABSORCION DE RADIACION. | 8 |
| 1- Difusión de espectros moleculares | 9 |
| 2- Predisociación | 9 |
| 3- Preionización | 12 |
| 4- Predisociación accidental | 13 |
| III- FENOMENOS PROVENIENTES DE PROCESOS DE COLISION INELASTICA | 15 |
| 1- Procesos de Recombinación Electrónica | 15 |
| A- Recombinación Dielectrónica | 16 |
| B- Recombinación Disociativa | 17 |
| 2- Procesos de Recombinación Iónica | 19 |
| 3- Procesos de Colisión Atomo-Ión | 20 |
| 4- Procesos Atomo-Atomo | 20 |
| IV- REPRESENTACIONES ADIABATICA Y DIABATICA | 21 |
| V- ESTUDIO DE LA FUNCION DE ONDA NUCLEAR | 26 |
| 1- Descripciones para el estudio del movimiento Nuclear | 26 |
| A- Descripción Cuántica | 26 |
| B- Descripción Clásica | 26 |
| 2- Ecuaciones de la Trayectoria Clásica y el Problema de Cruces de Curvas Potencial | 30 |
| 3- Un método para obtener la Fórmula de Landau-Zener | 32 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| VI- FORMULACION GENERAL DEL PROBLEMA DE CRUCES USANDO OPERADORES DE PROYECCION | 36 |
| 1- Formalismo General | 36 |
| 2- Casos Particulares | 39 |
| VII- ANALISIS DETALLADO DEL CASO DE LANDAU Y ZENER | 42 |
| 1- Transición Continúa - Continúa | 42 |
| 2- Transición Continúa- Discreta | 46 |
| 3- Aplicación al Fenómeno de Predisociación | 47 |
| 4- Análisis del Elemento V | 49 |
| VIII- CONCLUSIONES | 54 |
| APENDICE 1 | 55 |
| APENDICE 2 | 58 |
| REFERENCIAS | 59 |

PREFACIO

En el presente trabajo hacemos una reformulación más apropiada y general del problema de cruces de curvas de energía potencial molecular para el caso diatómico, problema que se ha tratado con algún éxito por diferentes autores, desde su planteamiento original por Landau, Zener y Stöckelberg hace ya varias décadas.

Los tratamientos del problema existentes, en general imponen condiciones muy restrictivas desde el comienzo y por consiguiente conducen a resultados muy particulares. Usando para este caso la teoría de potenciales absorbentes y resonantes desarrollada por Feshbach en relación con estudios de reacciones nucleares, podemos tratar el problema en un marco más general que nos permite obtener ecuaciones exactas, aunque formales, a partir de las cuales podemos estudiar algunos casos particulares de interés. Cuando hacemos las aproximaciones y suposiciones apropiadas, obtenemos concordancia con los resultados teóricos obtenidos previamente.

En la primera parte de este trabajo se hizo un breve estudio de los fenómenos que han sido explicados, cuando menos cualitativamente, en términos del modelo de cruces y que hemos clasificado para su estudio en dos grupos. A, pesar de que el modelo cuantitativamente no da buenos resultados en algunos casos, su importancia desde el punto de vista cualitativo y como método de prueba es grande, muestras de esto es la cantidad de literatura existente y que continúa apareciendo en que se utiliza el modelo.

Quiero por último presentar mis agradecimientos al Dr. Manuel Berrondo de Valle quien me sugirió el tema de la presente Tesis y que ha tenido la gentileza de asesorarme durante su desarrollo. Así mismo a mi querida esposa Beatriz quien, con su paciencia y comprensión, ha hecho posible la terminación de este trabajo.

I- INTRODUCCION

1- SUPERFICIES DE POTENCIAL.

El estudio del comportamiento de una molécula es de gran complejidad y presenta muchas facetas. En este trabajo queremos concentrarnos en un aspecto particular que tiene muchas consecuencias prácticas en espectroscopía y en colisiones atómicas. El fenómeno que a continuación estudiaremos es el cruce de superficies de potencial.

El punto de partida es la llamada aproximación de Born-Oppenheimer (1,2). Esta se basa en el hecho de que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones debido a su gran diferencia de masas, o desde el punto de vista clásico, mientras los núcleos hacen una vibración alrededor de su posición de equilibrio cada electrón ha dado cientos de vueltas en su órbita particular. Esto significa que para el cálculo de la energía electrónica se pueden tratar a los núcleos como si estuvieran quietos, es decir que los movimientos rotacional y vibracional de una molécula están efectivamente bastante desacoplados del movimiento electrónico. Este hecho nos permite separar el Hamiltoniano molecular H en una parte que depende exclusivamente de las coordenadas nucleares R y otra parte que depende de las coordenadas electrónicas r y de las coordenadas

nucleares, llamado Hamiltoniano electrónico:

$$H = T(\underline{R}) + H_{el}(\underline{r} | \underline{R}) \quad (1)$$

donde $T(\underline{R})$ es el operador de energía cinética de la parte nuclear y en general $H_{el}(\underline{r} | \underline{R})$ está formado por el operador energía cinética electrónica más la interacción entre pares de electrones, la energía potencial de interacción entre electrones y núcleos, la interacción electrostática entre los núcleos y la interacción espín órbita.

Se puede de esta manera obtener las energías correspondientes al movimiento electrónico para cada valor de las coordenadas \underline{R} , al resolver la ecuación de onda correspondiente a H_{el} .

$$(\epsilon_e(\underline{R}) - H_{el}(\underline{r} | \underline{R})) \psi_e(\underline{r} | \underline{R}) = 0 \quad (2)$$

El conjunto completo de funciones propias $\psi_e(\underline{r} | \underline{R})$ en el espacio de coordenadas del electrón, genera la base electrónica para la representación ADIABÁTICA en la cual H_{el} es diagonal. Cada uno de los valores propios $\epsilon_e(\underline{R})$ define una SUPERFICIE DE POTENCIAL, que para el caso de una molécula diatómica se convierten en curvas que dependerán solo de $|\underline{R}|$ y son las llamadas "Curvas de energía potencial electrónico molecular". Cada estado electrónico está caracterizado por una curva de potencial que puede dar lugar a un estado molecular estable o inestable según que ésta tenga o no un mínimo.

Suponiendo válida la aproximación de Born-Oppenheimer y trabajando en la representación adiabática, (donde es válida la regla de no cruce (*) entre estados electrónicos de la misma especie) podríamos considerar a cada uno de los valores propios $\epsilon_e(\underline{R})$ de H_{el} actuando como un potencial para el movimiento nuclear y el problema nuclear se reduciría a resolver la ecuación:

$$(\epsilon_{\alpha e} - T(\underline{R}) - \epsilon_e(\underline{R})) \chi_{\alpha e}(\underline{R}) = 0 \quad (3)$$

Esta ecuación describe el movimiento de los núcleos en un campo de potencial $\epsilon_e(\underline{R})$ y para diferentes funciones electrónicas se obtienen diferentes curvas de potencial.

Para este tratamiento solo es válido para regiones donde los niveles de energía $\epsilon_e(\underline{R})$ están bien separados entre sí, porque entonces se puede imponer la

(*) Apéndice 1

condición de que cada una de las $\epsilon_i(R)$ varíe lentamente con R . En este caso podemos considerar que los núcleos se mueven sobre esta superficie. Esta exigencia es físicamente razonable pues para sistemas reales es muy improbable que haya un cambio grande repentino en la energía electrónica cuando hay una variación infinitesimal en la configuración nuclear, sin emisión de radiación. Sin embargo este argumento pierde validez cuando dos o más niveles electrónicos se cruzan o se aproximan mucho pues los niveles de energía electrónica $\epsilon_i(R)$ pierden el sentido original de energía potencial nuclear.

Un tratamiento general del problema nuclear debe basarse entonces en la solución de ecuaciones acopladas que incluyan todos los términos electrónicos y por consiguiente la ecuación (3) debe complementarse con términos correspondientes a los llamados "acoplamientos no adiabáticos" que aparecen debido a la dependencia en R de las funciones base ψ_i entre otras cosas.

El análisis y la solución del problema que surge cuando estos "cruces" o "pseudocruces" ocurren y las correspondientes transiciones electrónicas no radiativas a que dan lugar serán el objeto de estudio de este trabajo.

Esto pudiera estudiarse en el marco de referencia de representación adiabática, pero como ya se dijo anteriormente, las curvas de potencial adiabático cumplen con la regla de no cruce de Von Neumann y Wigner(3). Además, esta representación en sí misma no da una indicación obvia del parámetro que determina la probabilidad de transición inelástica ya que desde este punto de vista una transición de este tipo se origina en el caso en que la aproximación de Born-Oppenheimer pierde validez.

A pesar de ello esta representación ha sido muy utilizada por su facilidad de manejo para cálculos numéricos de funciones de onda electrónica y de niveles de energía. Pero por lo dicho anteriormente, no parece la más indicada para el análisis y estudio de las transiciones no radiativas que ocurren como consecuencia del cruce de dos curvas de potencial.

Esta es la razón principal por la cual varios autores han introducido otra representación en la cual H_{el} ya no es diagonal y es la llamada representación

DIABATICA. En esta representación los elementos matriciales de H_{e1} fuera de la diagonal representan el acoplamiento para las transiciones entre diferentes estados electrónicos.

Hemos visto pues que el concepto de curva de potencial aparece del hecho de que el movimiento electrónico y nuclear pueden ser separados. Que esta separación no es válida en la vecindad de un "cruce evitado" puesto que en esta región la función electrónica propia debe ser la mezcla de las dos que corresponden a los estados electrónicos originales y una transición de la una a la otra debe realizarse en un tiempo $\tau \approx \frac{\hbar}{\Delta E}$ siendo ΔE el corrimiento producido por la perturbación. Si este tiempo es del orden del tiempo de vibración nuclear no se puede considerar que el movimiento de los núcleos se efectúe en un campo promedio producido por los electrones y entonces sería más conveniente comenzar con una aproximación en la cual el cruce sí tenga lugar y en la cual los estados vibracionales de orden cero se obtienen fácilmente.

Si τ , el tiempo que se tarda en hacer una transición de un estado electrónico al otro, es mucho menor que el tiempo necesario para una vibración de los núcleos, la separación sí es apropiada. Sin embargo si τ es mucho mayor que el tiempo de una vibración, la transición de un estado a otro se realizaría después de muchas vibraciones. En este caso es mucho más apropiado describir la situación en la representación dada por la aproximación en que los estados electrónicos se cruzan, o sea la representación diabática.

Cuando se trata el problema de cruce o colisiones en el marco de referencia de la representación adiabática se sigue el método de las teorías perturbativas de estados estacionarios.

Varios autores han tratado este problema siguiendo este punto de vista(4-7) y es particularmente útil en transiciones en que no ocurre rearrreglo.

El caso más estudiado, por simplicidad, es el problema de cruces de superficies de potencial de dos estados. Es decir, se supone que solo dos curvas

- en el caso diatómico- se intersectan y que los dos estados electrónicos correspondientes son los que determinan la transición del sistema. Es claro que esta aproximación debe justificarse para cada caso particular dada la tendencia de los estados electrónicos a ser aproximadamente degenerados entre más cerca estén del límite de ionización. Esto limita la validez de su aplicación a casos en que se involucra la excitación de estados electrónicos bien aislados del sistema en cuestión, es decir, los niveles electrónicos correspondientes a bajas energías de colisión. La aproximación de dos estados también está limitada por efectos de excitación por impacto directo (8). Estos efectos no pueden ser estudiados en una base que utilice la aproximación, pero las ideas importantes del problema de cruces aparecen en su tratamiento. Solamente problemas en los que hay acoplamientos con momentos angulares requieren una mejor aproximación.

2- IMPORTANCIA DEL PROBLEMA DE CRUCES.

Muchos problemas de Química, (9), el análisis de procesos de colisiones atómicas y moleculares (8), teorías de predissociación, autoionización y conversión interna no radiativa (intercambio de carga) requieren para su completa comprensión una solución apropiada al problema de cruce de dos superficies de potencial molecular. La existencia misma de estos procesos se ha podido explicar gracias a que transiciones electrónicas entre los dos estados que normalmente son improbables, pueden llegar a tener alguna importancia en la región de cruce debido principalmente a la importancia del acoplamiento entre los niveles vibracionales y entre los niveles rotacionales pertenecientes a los dos estados electrónicos en la región de cruce. Esto implica que el factor de Franck-Condon (10) llega a ser muy grande en esta región.

Entre los procesos de conversión interna no radiativa podemos mencionar procesos de transferencia de excitación, transferencia de carga y neutralización mutua que son importantes en colisiones atómicas y moleculares.

Para un breve estudio de estos fenómenos, los podemos dividir en dos grupos. Un grupo que incluye la predissociación y la preionización, aparece como parte de los procesos que siguen a una absorción o emisión de radiación

por parte del sistema molecular y se manifiestan en la difusión de ciertos espectros de bandas y en la desaparición de la estructura rotacional en algunas bandas de emisión.

El otro grupo de fenómenos aparece en relación con fenómenos de colisiones atómicas o moleculares y bajo este punto de vista los trataremos posteriormente.

A la descripción de estos dos grandes grupos de fenómenos dedicaremos los dos siguientes capítulos, haciendo énfasis en su explicación cualitativa en términos del cruce de dos curvas de energía potencial molecular, problema éste que estudiaremos ampliamente en los capítulos subsecuentes.

II- FENOMENOS PROVENIENTES DE PROCESOS DE ABSORCION O EMISION DE RADIACION.

Los procesos de absorción de radiación por moléculas dan lugar en general a la aparición de un continuo en los espectros moleculares. La aparición de estos continuos se debe a que uno de los estados que intervienen en la transición es un estado que pueda corresponder (igual que para el caso atómico) a ionizaciones o captura electrónica. Además de esto, en el caso molecular estos rangos continuos pueden aparecer debido a una disociación de la molécula en sus componentes atómicos ya sea excitados, ionizados o en su estado base.

La ionización de una molécula da lugar a series de Rydberg, como en el caso atómico y las líneas o bandas convergen en un continuo a medida que el electrón se mueve alejándose del núcleo. El límite de grandes longitudes de onda del espectro continuo corresponde a algunos de los potenciales de ionización de la molécula. Para la mayoría de las moléculas diatómicas estos potenciales son mayores que 10 e.v. ($\lambda < 105 \text{ nm}$) y por consiguiente el límite del continuo caerá en el ultravioleta lejano donde es difícil la investigación experimental. Este proceso sin embargo adquiere gran importancia en la atmósfera exterior debido a que la radiación ultravioleta de pequeña longitud de onda proveniente del sol puede producir una ionización apreciable de los gases que allí se encuentran. Algunas sustancias como el NO han podido ser estudiadas por tener un límite de ionización menor, cayendo en la región posible de experimentación ($\lambda > 105 \text{ nm}$). Algunas moléculas excitadas también son susceptibles a investigación porque reducen su potencial de ionización con relación a su estado base.

La disociación de la molécula ocurre debido a transiciones ELECTRONICAS en que por lo menos uno de los estados es un continuo. El espectro correspondiente cae en la región visible o en el ultravioleta cercano y son más frecuentemente observadas.

El caso más interesante es el de la fotodisociación en que la transición

ocurre desde un estado estable a un estado continuo. Si al estado superior no es exactamente un estado repulsivo sino que tiene algunos estados vibracionales, junto con el espectro continuo aparecerán algunas series de bandas.

1- DIFUSION DE ESPECTROS MOLECULARES.

Hasta el momento hemos descrito la aparición de espectros moleculares continuos y discretos como consecuencia de transiciones radiativas entre diferentes estados electrónicos. Sin embargo estos espectros a veces se vuelven difusos en algunas partes de su estructura y desaparecen bandas provenientes de transiciones rotacionales radiativas. Estos fenómenos se han podido explicar como consecuencia de transiciones no radiativas tales como la preionización y la predisiociación entre otras y que describiremos brevemente a continuación para moléculas diatómicas.

2- PREDISOCIACION.

La absorción de radiación por moléculas puede excitar estados moleculares adyacentes a un continuo de disociación de la molécula, desde los cuales fácilmente pueden hacer una transición no radiativa a un estado perteneciente al continuo de disociación dando lugar a una PREDISOCIACION.

El espectro de absorción de moléculas simples muestra muy bien definidas las líneas provenientes de transiciones rotacionales; pero en algunos casos las líneas se hacen difusas y poco definidas en un cierto rango de longitudes de onda mayores que la correspondiente al límite de disociación, estando definidas todavía en un rango entre esta difusión y el límite de disociación.

Este fenómeno se ha explicado en términos de cruces de curvas de potencial molecular tal como se indica a continuación con referencia a la figura 1 en que se muestran dos curvas de potencial molecular con sus niveles vibracionales correspondientes a dos estados electrónicos excitados de una molécula diatómica.

Se supone que estando las moléculas en el estado electrónico base absorben radiación incidente y efectúan transiciones permitidas al estado A. Si el estado B no estuviera presente se observarían bandas de absorción correspondientes a las transiciones a los niveles vibracionales del estado A y más allá del límite de disociación se observará un espectro continuo.

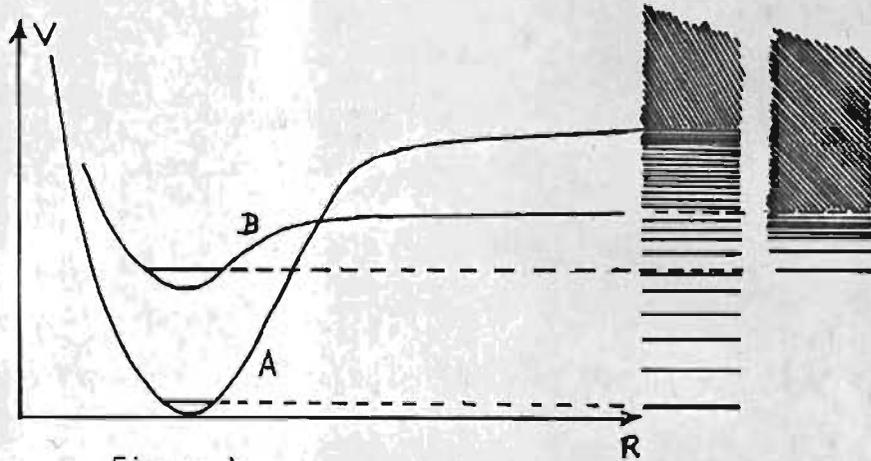


Figura 1

Ahora supongamos la existencia del estado B cuyo límite de disociación es más bajo que el del estado A. Se supone que la molécula está en un estado vibracional excitado de A con mayor energía que el límite de disociación de B. Si se cumplen ciertas reglas de selección puede ocurrir una transición no radiativa desde el estado A al estado B dando lugar a una disociación en el continuo de B antes de que el límite de disociación de A se alcance. De acuerdo con el principio de Frank-Condon, las transiciones desde A al continuo de B ocurren con mayor probabilidad en el punto de cruce. La probabilidad de desexcitación por predisociación reduce la vida media del estado vibracional excitado y por el principio de incertidumbre aumenta la anchura de los niveles de energía correspondientes a estas transiciones como se pueda ver de lo siguiente: De acuerdo con el principio de Heisenberg, se tiene que: $\Delta E \Delta t \sim \hbar$

Para esta clase de transiciones espectroscópicas $E = h\nu$

entonces $\Delta \nu \Delta t \approx (2\pi)^{-1}$

y $\Delta t \sim \tau_0$ donde τ_0 es el tiempo de vida media de una transición radiativa, que es del orden de 10^{-8} seg.

Además $d\nu = -c \frac{d\lambda}{\lambda^2}$ entonces $\Delta \lambda \sim \frac{\lambda^2}{2\pi c \tau_0}$

Cuando ocurre una predisiociación, Δt deja de ser τ_0 y se reduce en algunos casos del orden de 10^{-5} seg., dando lugar a una indeterminación en λ del orden o mayor que la separación de las líneas espectrales correspondientes a transiciones rotacionales; el espectro se vuelve difuso.

Por otra parte como consecuencia de la predisiociación las bandas de emisión disminuirán su intensidad, ya que la mayoría de las moléculas no permanecerán suficiente tiempo en su estado excitado para hacer la transición radiativa. Así la disminución de la intensidad de las bandas de emisión es una prueba más sensible de la existencia de predisiociación que la misma difusión de las bandas de absorción. Más aún la palabra predisiociación se refiere más a la transición que conduce a una disociación que al fenómeno de difusión del espectro de absorción.

La predisiociación puede deberse al acoplamiento entre niveles electrónicos, entre niveles vibracionales o entre niveles rotacionales. Correspondiendo a estos tres tipos de acoplamientos, Herzberg (10) ha enunciado tres casos posibles de predisiociación.

1- Por cruces de estados electrónicos, es decir, partiendo de sus niveles vibracionales y rotacionales hacia el continuo de disociación de un estado electrónico distinto. En este caso la predisiociación ocurre por una transición no radiativa a un estado electrónico repulsivo.

2- Por superposición de los niveles vibracionales más altos con estados del continuo de disociación pertenecientes al mismo estado electrónico. Origina el fenómeno de predisiociación por vibración.

3- Por superposición de los niveles rotacionales más altos de un nivel vibracional con estados del continuo de disociación pertenecientes al mismo estado electrónico. Origina el fenómeno de predisiociación por rotación.

Para el caso de moléculas diatómicas, el caso más frecuente de predisiociación es el primero y será el caso que cae enteramente dentro de nuestras consideraciones.

El segundo caso es importante solo en moléculas poliatómicas donde la gran

cantidad de niveles de energía que aparecen hace frecuente es tipo de pre-disociación.

El último caso es importante sólo en los niveles vibracionales que caen cerca de un continuo de disociación, pues sólo para ellos sus niveles rotacionales superiores pueden superponerse con niveles del continuo de disociación de la molécula. Los niveles rotacionales más altos son inestables mecánicamente (10) y la energía rotacional se transforma en energía vibracional.

3- PREIONIZACIÓN.

La preionización o autoionización se puede ver como uno de los mecanismos para la formación de iones negativos. La preionización se presenta algunas veces como el proceso inverso de una captura dielectrónica (11), (12)

Los átomos de muchos electrones pueden tener estados que corresponden a una doble excitación, esto es, dos electrones se encuentran en niveles excitados. Si la energía de esta doble excitación es mayor que la energía correspondiente a la ionización del átomo en su estado base, el átomo puede desexcitarse por una transición no radiativa, en donde uno de los electrones regresa a su estado base y la energía es utilizada por el otro electrón para abandonar el átomo sin emisión o absorción de radiación, dejándolo ionizado. A este fenómeno se le denomina PREIONIZACIÓN o AUTOIONIZACIÓN. El fenómeno de captura dielectrónica se presenta en la colisión de átomos con electrones aunque con menos probabilidad que la captura radiativa directa. (13)

Como consecuencia de la preionización se pueden observar los mismos fenómenos en los espectros de absorción y emisión que se observan en la pre-disociación. Estos son, el ensanchamiento de las líneas cuyos niveles iniciales están sujetos al efecto y la alteración en la intensidad de estas líneas. Es claro que para que exista la preionización, algunos de los niveles vibracionales y rotacionales pertenecientes a algún estado electrónico deben tener una energía más grande que la energía de ionización de la molécula.

Difusión de bandas en espectros de absorción han sido observadas por Panning para la molécula CO (14) y Beutler y Jünger han observado difusión en espectros de emisión y absorción de la molécula H₂ (15). Una discusión sobre la importancia de este fenómeno en la espectroscopía, especialmente en conexión con el espectro del HgI fué hecho por Shenstone (16).

4- PREDISOCIACION ACCIDENTAL.

Esta clase de fenómeno se manifiesta en los espectros en forma análoga a los fenómenos anteriormente descritos, pero en este caso el ensanchamiento en los espectros de absorción o la pérdida de intensidad para espectros de emisión aparecerá solamente en unas cuantas líneas.

En el caso de preionización normal, tal como ya lo hemos dicho, ocurre una transición no radiativa de un estado ligado a un estado del continuo, mientras que en este caso de predisociación accidental la transición desde el estado ligado al continuo se hace a través de un tercer estado, debido a que la transición directa no radiativa no está permitida por alguna de las reglas de selección que deben cumplirse en el caso de transiciones no radiativas. La situación puede representarse en un diagrama de curvas de potencial como el que se muestra en la figura.2.

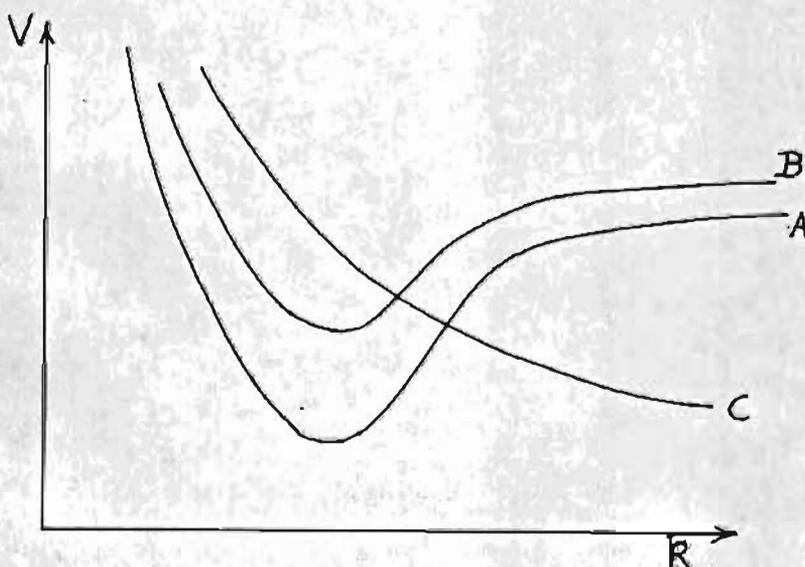


Figura 2

Las curvas A, B y C representan estados excitados de una molécula donde se supone que la interacción entre A y C es nula, quedando de esta manera excluida la predisociación directa, mientras que las transiciones de A a B y de B a C son posibles para algunos estados vibracionales. En esta forma es factible la predisociación de A al continuo C, solamente a través de B. Este tipo de fenómeno fúé observado por Rosen en la molécula de Te_2 (17).

III- FENOMENOS PROVENIENTES DE PROCESOS DE COLISION INELASTICA.

La variedad de fenómenos de colisión inelástica es enorme, tanto por la identidad misma de las partículas que chocan como por sus productos después de la colisión. Aquí estamos interesados sólo en algunos de ellos para los cuales el proceso seguido durante la colisión puede interpretarse como si tuviera su comienzo sobre una curva de energía potencial para el sistema y terminara en otra distinta, asegurando la existencia de por lo menos una transición durante el proceso. Esta tiene mayor probabilidad de ocurrir si existe un cruce o pseudo cruce de las curvas de potencial respectivas.

Fenómenos de esta clase aparecen en colisiones de sistemas atómicos a baja energía ($\lesssim 500$ e.v.). Por la enorme variedad de fenómenos su clasificación es difícil. Sin embargo aquí trataremos de presentarlos de acuerdo con la clase de partículas que intervengan en la colisión, electrones, iones, átomos, moléculas, y haremos referencia a los trabajos originales en que han sido tratados.

Comenzaremos estudiando procesos en que intervienen iones positivos atómicos o moleculares y electrones. Luego presentaremos fenómenos de colisión ión-ión e ión-átomo y finalmente mencionaremos algunos procesos átomo-átomo.

1- PROCESOS DE RECOMBINACION ELECTRONICA.

Los electrones y los iones positivos pueden recombinarse para formar sus átomos o moléculas neutras. El proceso puede efectuarse por una recombinación radiativa en que el exceso de energía sale en forma de radiación, importante en plasmas a baja densidad, o por una recombinación de choque en que el exceso de energía es utilizado por los átomos o iones para incrementar su energía cinética y que es importante en plasmas a altas densidades,

Sin embargo, procesos de recombinación también pueden efectuarse por medio de una transición no radiativa desde un estado libre a un estado ligado, como sucede en la recombinación dielectrónica o en la recombinación disociativa. Este último proceso puede verse como el inverso de la preionización.

A- RECOMBINACION DIELECTRONICA.

Sucede cuando una molécula o un átomo complejo tiene una serie de niveles cuyos potenciales de excitación convergen a los potenciales de ionización correspondientes a los diferentes niveles del ión positivo simplemente ionizado.

Consideremos la situación de la figura en que un nivel d asociado con un potencial de ionización I_j cae dentro del continuo del sistema $A_i^+ + e$, donde el estado de excitación i es tal que su potencial de ionización es $I_i < I_j$.

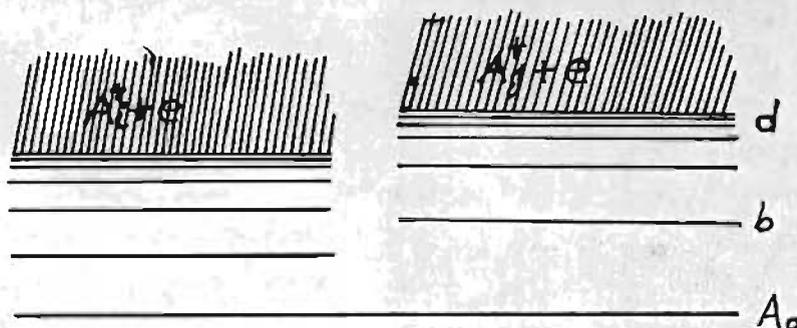
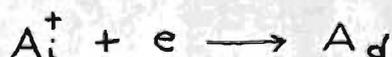
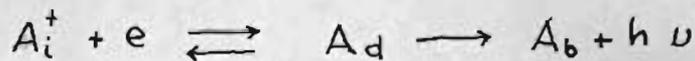


Figura 3

Si se cumplen las reglas de selección para transiciones no radiativas, ocurre la transición:



Este proceso en general no conduce a un estado estable porque el proceso inverso no radiativo, la autoionización, mantiene el cuasiequilibrio. Sin embargo si ocurre una transición radiativa del nivel d al nivel b que no está sujeto a la autoionización, se genera una estabilización. Este es el fenómeno denominado RECOMBINACION DIELECTRONICA :



La estabilización puede afectarse también mediante el choque con un electrón térmico:



La vida media asociada con la transición radiativa $d \rightarrow b$ es en general mucho más larga que la vida media asociada con la autoionización (18). Así que la rapidez de la recombinación dielectrónica será en general muy pequeña a bajas densidades donde la estabilización por choque no tiene mayor importancia.

Coefficientes de recombinación dielectrónica para N^+ y O^+ han sido calculados por Bates (19) donde se ven que son pequeños comparados con los coeficientes correspondientes a recombinaciones radiativas. Esto no obsta para que las recombinaciones dielectrónicas lleguen a ser importantes en algunos casos descritos en la referencia (18).

B- RECOMBINACION DISOCIATIVA.

Ocurre como consecuencia de una transición no radiativa a algún estado de la molécula en el cual los átomos que la constituyen se separan incrementando su energía cinética bajo la acción de su fuerza de repulsión mutua y su neutralización será permanente (20).

El proceso se puede indicar como:



Las primas indican posibles estados de excitación.

La recombinación disociativa puede ser importante aún en plasmas en que los iones atómicos predominan puesto que estos pueden ser convertidos en iones moleculares por intercambios de ión-átomo y por otros procesos de colisión. Un ejemplo se encuentra en la atmósfera exterior donde la carga eléctrica transportada por iones O^+ se neutraliza en los procesos (21):



Estos procesos de recombinación disociativa pueden ser interpretados en términos de cruces de superficies de potencial (22) tal como se muestra en la figura, 4, en que se representa esquemáticamente el proceso de recombi

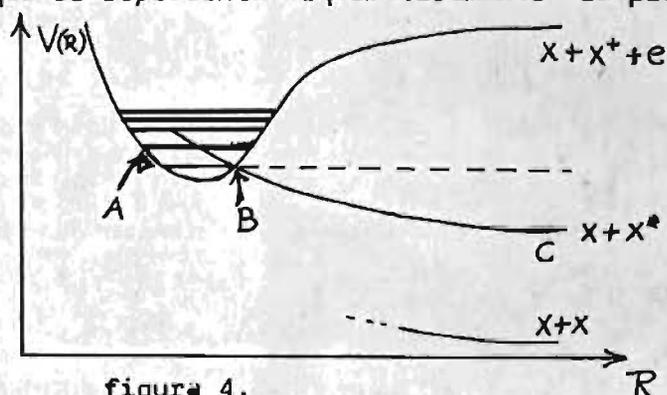
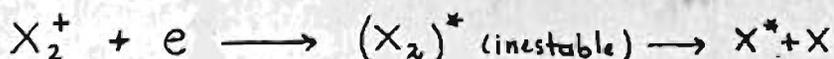


figura 4.

nación :



El sistema inicialmente se compone de un ión molecular y un electrón (estado A). Si un estado repulsivo (B-C) correspondiente a un estado excitado de la molécula cruza en un punto apropiado al estado ión- molecular más electrón, este puede saltar al estado repulsivo y comenzar a disociarse . Una vez que la separación intermolecular ha aumentado ligeramente, la autoionización se hace imposible, (principio de Frack Condon) y el sistema se disocia, (estado C).

La ocurrencia de este proceso fué sugerida primero por Bates y Messay (23) para explicar la magnitud de los coeficientes de recombinación efectiva de electrones durante la noche en la capa E de la ionosfera y más tarde aplicados con éxito por Bates (20) en el caso del decaimiento de plasmas de Hev

Investigaciones experimentales para los procesos de recombinación electrón-

ión se continúan realizando y los resultados obtenidos hasta el momento parecen estar de acuerdo con las hipótesis de Bates, (24).

2- PROCESOS DE RECOMBINACION IONICA.

Cuando dos iones de carga opuesta chocan, la transferencia electrónica entre los dos iones puede dar como consecuencia una recombinación. El proceso es energéticamente probable ya que la afinidad electrónica es menor generalmente, que el potencial de ionización en un ión negativo. La habilidad del sistema para disponer de la energía liberada en el proceso determinará la probabilidad de que el proceso ocurra. La forma en que sea utilizado este exceso de energía dará lugar a una de las siguientes recombinaciones:

Recombinación de tres cuerpos: $X^+ + Y^- + Z \rightarrow XY + Z$

que es mecanismo más importante a presiones por encima de unos cuantos mm. de Hg. (Recombinación radiativa: $X^+ + Y^- \rightarrow XY + h\nu$)

y recombinación por neutralización mútua: $X^+ + Y^- \rightarrow X^* + Y^*$

Si uno de los iones es molecular puede ocurrir la neutralización mútua disociativa que se puede representar por $XY^+ + Z^- \rightarrow X + Y + Z$

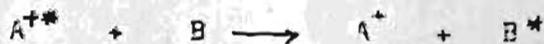
Para nuestro estudio de transiciones no radiativas son importantes los últimos dos mecanismos, la recombinación por neutralización mútua y la neutralización mútua disociativa, para los cuales se ha hecho una interpretación teórica en términos de los cruces de las curvas de energía potencial. Estos procesos requieren que al menos haya una transición entre las curvas asociadas con los estados inicial y final del sistema. En general las transiciones ocurren cerca del punto de pseudo cruce. Cálculos basados en esta aproximación fueron hechos por Bates y Boyd (25) para iones H^- y varios iones positivos B^+ , y a pesar de que los resultados que obtuvieron son poco aceptables, todavía se cree que el concepto del cruce de los estados es de gran importancia para el estudio de estos fenómenos. Aún en el caso más simple de choque de dos iones atómicos, la sección eficaz de recombinación no ha podido ser calculada desde el punto de vista puramente teórico sin hacer suposiciones muy restrictivas. La investigación tanto teórica como experi-

mental se continúa actualmente en este campo de neutralización mútua en que la experimentación presenta dificultades particulares.

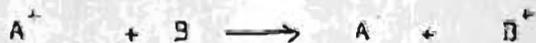
3- PROCESOS DE COLISION ATOMO - ION.

Para éste y el siguiente caso nos limitaremos a mencionar solamente algunos de los procesos de colisión a baja energía en que la aplicación de la teoría de cruces de curvas puede tener alguna importancia en la explicación por lo menos cualitativa de los fenómenos. Estos son:

i- Transferencia de excitación interna:



ii- Transferencia de carga simple o doble.



iii- Ionización simple o por transferencia:



Algunos fenómenos de estos ya han sido discutidos en términos de cruces de curvas de potencial por Bates y Massey (26). Dalgaard (27) demostró la utilidad del método para explicar ciertas reacciones a energías térmicas. Recientemente Tully y Preston reportaron una aplicación de la teoría en la colisión térmica del ión H^+ con D_2 con excelentes resultados. (28)

4- PROCESOS ATOMO-ATOMO.

A energías térmicas procesos de dispersión átomo-átomo han sido estudiados y explicados en términos del cruce de superficies de potencial. En particular el sistema que involucra un átomo halógeno o su molécula y un átomo alcalino ha sido estudiado por Child (9) quien presentó una teoría semiclásica sobre el efecto del cruce en la sección eficaz de dispersión elástica a energías térmicas.

Otro proceso importante en este caso es la ionización asociativa:



que es de la familia de la recombinación disociativa ya estudiada anteriormente.

IV- REPRESENTACIONES ADIABÁTICA Y DIABÁTICA

Una vez descritos los fenómenos en los que el cruce de potencial juega un papel preponderante, regresamos al estudio teórico del mismo. En primer lugar analicemos con más detalle las dos representaciones que hemos mencionado en la introducción.

Tal como allí se mencionó, a partir de la separación de los movimientos nuclear y electrónico, se puede trabajar con dos bases de funciones: la adiabática en la que el Hamiltoniano electrónico es diagonal, y la diabática, en la que los elementos de matriz no diagonales de este Hamiltoniano representan el acoplamiento.

En la representación adiabática, la base que se usa es la de las funciones propias $\Psi_l(\mathbf{r}|\mathbf{R})$ de H_{el} :

$$H_{el} \Psi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) = \int \Psi_l^*(\mathbf{r}|\mathbf{R}) H_{el} \Psi_m(\mathbf{r}|\mathbf{R}) d\mathbf{r} = \epsilon_l \delta_{lm} \quad (1)$$

De aquí se ve que la representación adiabática está definida por la condición de que H_{el} sea diagonal.

Las funciones $\epsilon_l(\mathbf{R})$ definen, como ya dijimos, las superficies de potencial molecular y pueden ser consideradas como los valores propios para el problema molecular en la aproximación de orden cero donde no se ha tomado en cuenta la interacción o acoplamiento entre los distintos estados electrónicos debido a la energía cinética nuclear, entre otras.

La introducción del término de interacción produce un corrimiento en los niveles de energía, calculados en la aproximación cero.

De la teoría de perturbaciones para estados no degenerados, (caso en que

las curvas de potencial adiabático se aproximan entre sí, sin llegar a cruzarse) sabemos (29) que ha segundo orden, los eigenvalores reales son:

$$E_n = E_n^{(0)} + W_{nn} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{\infty} \frac{|W_{ni}|^2}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \quad (2)$$

donde:
$$W_{ni} = \int \psi_n^{(0)*} W \psi_i^{(0)} dq \quad (3)$$

y los $E_n^{(0)}$ son los valores propios a la aproximación cero, es decir, las funciones $\psi_n^{(0)}$ que indicaremos como ψ_n ; W será la perturbación formada por los términos no incluidos en H_{e1} , es decir, $W = H - H_0$

También tenemos a primer orden que la teoría de perturbaciones da para las funciones propias:

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^{\infty} \frac{W_{in}}{E_n^{(0)} - E_i^{(0)}} \psi_i^{(0)} \quad (4)$$

De (2) es claro que el corrimiento de cada nivel es inversamente proporcional a su separación con los otros niveles de energía. Cada nivel E_i produce un corrimiento en cualquier otro E_n y contribuye a la función propia de los otros. Ambos efectos aumentan a medida que disminuye la separación entre los niveles no perturbados y aumenta la magnitud de la perturbación. Además se puede ver fácilmente de (2) que el corrimiento que produce $E_i^{(0)}$ en $E_n^{(0)}$ es igual en magnitud pero de signo opuesto al efecto que produce $E_n^{(0)}$ sobre $E_i^{(0)}$; es decir, que el corrimiento de los dos niveles es tal que aumenta la separación. En otras palabras hay siempre una repulsión aparente entre dos estados no perturbados y que es más fuerte entre más próximos en energía estén los estados.

En el caso en que los dos niveles no perturbados se aproximen mucho entre sí - o se cruzan- debemos estudiar el problema desde el punto de vista de perturbaciones de estados degenerados. Un análisis de este caso, para moléculas diatómicas y doblemente degenerado, da como valor propio de la energía, a primera aproximación (29) :

$$E = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + W_{11} + W_{22}) \pm \left[\frac{1}{4} (E_1 - E_2 + W_{11} - W_{22})^2 + |W_{12}|^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

donde E_1 y E_2 son valores de la energía en la proximidad del cruce, es decir son valores propios del H_{el} para una R dada en la vecindad del cruce. Para que haya cruce, se necesita que las condiciones siguientes se cumplan:

$$E_1 - E_2 + W_{11} - W_{22} = 0 \quad \text{y} \quad W_{12} = 0 \quad (6a), (6b)$$

Para que estas condiciones se satisfagan se necesita que W_{12} se anule idénticamente y esto se cumple, cuando los dos estados considerados son de diferente simetría, llegando de esta manera a la regla de no cruce para estados de la misma simetría[†].

Fue Lichten (30) quien primero sugirió la idea de abandonar la representación adiabática para tratar los problemas de colisiones y propuso que un punto de partida mejor sería tomar un conjunto de estados que tuvieran la propiedad de variar lentamente a través de los cruces y que denominó estados diabáticos. Lichten mostró que es posible definir una base diabática usando combinaciones de orbitales de un electrón para todos los valores de los parámetros internucleares.

Más tarde Smith (31) estableció una definición más rigurosa y satisfactoria de los estados diabáticos. Para establecerla formalmente debemos comenzar expresando el Hamiltoniano en la forma (I-1), para el caso diatómico, en que solamente tenemos que considerar la magnitud de la coordenada internuclear R , así que:

$$H = T(R) + H_{el}(\underline{r}|R) \quad (7)$$

y escribamos a la función de onda total en la forma:

$$\Psi(\underline{r}, R) = \sum_j \chi_j(R) \psi_j(\underline{r}|R) \quad (8)$$

donde se supone que $\psi_j(\underline{r}|R)$ es un conjunto completo de funciones ortonormales, que depende paramétricamente de $|R|$.

La ecuación de Schrödinger es:

$$(T(R) + H_{el}(\underline{r}|R)) \Psi(\underline{r}, R) = E \Psi(\underline{r}, R) \quad (9)$$

A continuación vamos a transformar esta ecuación a una en que las funciones sean solamente las $\chi_j(R)$, para lo que tendremos que definir algunos operadores más generales en que el efecto sobre las funciones $\psi_j(\underline{r}|R)$ ya haya sido considerado.

(†) Apéndice 1.

La ecuación (9) puede ser escrita análogamente como:

$$\sum_j (\Psi_k | T(R) | \Psi_j \chi_j) + \sum_j (\Psi_k | H_{el} | \Psi_j) \chi_j(R) = E \chi_k(R) \quad (9a)$$

En que ($\int \int$) indica integración sobre las variables electrónicas únicamente, Es decir, que: $(\Psi_k | H_{el} | \Psi_j) = \int \Psi_k^*(\underline{r}) H_{el} \Psi_j(\underline{r}) d\underline{r}$

además:
$$T(R) = \frac{1}{2M} (\underline{p}_R \cdot \underline{p}_R) \quad (10)$$

donde \underline{p}_R es el operador de momento nuclear, y definimos el operador matricial:

$$\underline{P}_{jk}(R) = (\Psi_j | \underline{p}_R | \Psi_k) \quad (10a)$$

Con estas definiciones calculamos el primer término de (9a)

$$(\Psi_k | T(R) | \Psi_j \chi_j) = \frac{1}{2M} \sum_e (\Psi_k | \underline{p}_R | \Psi_e) (\Psi_e | \underline{p}_R | \Psi_j \chi_j)$$

entonces:
$$= \frac{1}{2M} \sum_e (\Psi_k | \underline{p}_R | \Psi_e) [\underline{P}_{ej}(R) + \delta_{ej} \underline{p}_R] \chi_j(R)$$

$$(\Psi_k | T(R) | \Psi_j \chi_j) = \frac{1}{2M} \sum_j [\delta_{kj} \underline{p}_R \cdot (\underline{P}_{ej}(R) + \delta_{ej} \underline{p}_R) + \underline{P}_{ke} (\underline{P}_{ej} + \delta_{ej} \underline{p}_R)] \chi_j \quad (11)$$

o en forma matricial:

$$T \chi = \frac{1}{2M} [\mathbb{1} \underline{p}_R (\underline{P} + \mathbb{1} \underline{p}_R) + \underline{P} (\underline{P} + \mathbb{1} \underline{p}_R)] \chi \quad (12)$$

y definimos el operador energía cinética generalizada:

$$\underline{T} \equiv \frac{1}{2M} [(\underline{P}(R) + \mathbb{1} \underline{p}_R) \cdot (\underline{P}(R) + \mathbb{1} \underline{p}_R)] \equiv \frac{1}{2M} \underline{P} \cdot \underline{P} \quad (12a)$$

Si tenemos en cuenta la forma explícita de \underline{p}_R podemos darnos cuenta que la definición (12a) puede ser escrita como (31):

$$\underline{T} = \mathbb{1} T(R) + \frac{1}{2M} \underline{S}_R + \frac{1}{2MR^2} \underline{S}_\Omega \quad (12b)$$

donde $T(R)$ está definido en (10) y en la definición de \underline{S}_R aparece $\underline{P}_R(R)$ como factor que es la parte dependiente de R en la definición (10a), mientras que \underline{S}_Ω se define en términos de las componentes del momento angular electrónico \underline{L} , del sistema que gira con la molécula o de sus productos y es responsable del acoplamiento angular.

La representación diabática se define como aquella para la cual la parte que dependa de R del operador \underline{P} , es decir, \underline{P}_R se hace diagonal y más particularmente como aquella para la cual $\underline{P}_R(R)$ se anula para toda R de aquí que (12b) se reduce, para esta representación a:

$$\underline{T}^d = \mathbb{1} T(R) + \frac{1}{2MR^2} \underline{S}_\Omega \quad (13)$$

Es claro que en esta nueva representación la matriz $H_{el}(R)$ no será diagonal y los pseudo cruces se harán cruces reales, lo que lo hace más apropiada para tratar las interacciones, que dependan de R , cerca del punto de cruce.

La condición que $\underline{P}_R(R) = 0$ define una familia de representaciones diabáticas,

una transformación unitaria independiente de R , no cambiará los resultados.

Una representación diabática de utilidad en problemas de colisiones se halla al imponer la condición adicional, que la matriz $M_{el}^C(\infty)$, expresada en esta representación y calculada en $R \rightarrow \infty$, sea diagonal. Esto significa que ambas representaciones coinciden en el límite de R 's grandes y que ambas se disocian en los mismos estados.

V- ESTUDIO DE LA FUNCION DE ONDA NUCLEAR.

Una vez que hemos estudiado las posibilidades que tenemos para escoger el conjunto de funciones electrónicas y que generen las dos representaciones pasemos al estudio de las funciones $\chi(R)$ que nos describirán el movimiento nuclear en la representación correspondiente.

Para el estudio de la parte nuclear se comienza haciendo la aproximación más restrictiva en todos los modelos desarrollados hasta el momento y es la limitación a dos estados utilizada inicialmente por Landau, Zener y Stuckelberg. (2-3)

1- DESCRIPCIONES PARA EL ESTUDIO DEL MOVIMIENTO NUCLEAR.

Diferentes consideraciones se han hecho para tratar el movimiento nuclear dando lugar a las diferentes descripciones.

A- DESCRIPCION CUANTICA. - Una descripción completamente cuántica del problema nuclear se obtiene cuando se desarrolla la función de onda total $\Psi(r, R)$ en términos de una base $\varphi_n(r, \Omega)$ tal que generen el espacio de las variables electrónicas y variables nucleares angulares, es decir:

$$\Psi(r, R) = \sum_{\mathbb{F}} \chi_n(R) \varphi_n(r, \Omega) \quad (1)$$

Al utilizar esta forma en la ecuación de Schrödinger dependiente de t se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas para las funciones de onda nucleares $\chi_n(R)$ que nos dará una descripción completamente cuántica del problema nuclear, (4). La solución de ellas es un problema realmente difícil aún para los casos más simples, por lo cual es necesario considerar otras aproximaciones.

B- DESCRIPCION CLASICA. - En esta descripción se supone que los núcleos se mueven a lo largo de una trayectoria clásica $R(t)$ con sus posiciones y momentos completamente determinados en todo t . En este caso tanto el potencial nuclear como el potencial electrón-núcleo dependerán de t , por consiguiente la función de onda debe satisfacer la ecuación dependiente de t :

$$H_e(r|R(t)) \psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) \quad (2)$$

Esta ecuación pueda ser expresada en forma matricial si consideramos el desarrollo de $\Psi(r,t)$ en un conjunto discreto de funciones de onda electrónicas:

$$\Psi(r,t) = \sum d_n(t) \phi_n(r, R(t)) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{el})_{nn} dt \right] \quad (3)$$

llevando a (2) y multiplicando de la izquierda por $\phi_m^*(r,R)$ e integrando sobre r se obtiene la forma matricial de la ecuación de la trayectoria clásica:

$$(H_{el}(t) - \epsilon_{el}(t)) d(t) = i\hbar \frac{d}{dt} d(t) \quad (4)$$

donde

$$(H_{el})_{mn} = \int \phi_m^* H_{el} \phi_n d\tau \quad (5)$$

y

$$(\epsilon_{el})_{mn} = \int \phi_m^* i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi_n d\tau \quad (6)$$

La importancia de las ecuaciones de la trayectoria clásica estriba en que ellas pueden ser obtenidas a partir de las ecuaciones de la descripción cuántica haciendo algunas aproximaciones. Dos derivaciones que tienen diferentes rangos de validez han sido obtenidas, a saber, la derivación usando paquetes de ondas o aproximación clásica y la derivación semiclásica.

1- Derivación Clásica- En esta descripción de la colisión, se representa al estado inicial como una superposición de paquetes ondulatorios microscópicos, cada uno de los cuales es la función de onda de una partícula y por tanto de dimensión muy pequeña en relación con el alcance del potencial. Las condiciones necesarias para que estos paquetes satisfagan las ecuaciones de la trayectoria clásica son tan restrictivas que implican que deberían moverse a lo largo de la trayectoria clásica. Es decir, se obtiene la descripción clásica nuevamente.

Esta descripción sugiere que la trayectoria apropiada sea la del centro de masa del paquete ondulatorio. También sugiere que se deben hacer ciertas correcciones en la localización de la energía debidas a la expansión del paquete. Sin embargo cuando se tomaron en cuenta estas sugerencias en el cálculo exacto de un problema concreto, la excitación de los átomos de H al estado 2p por colisión de protones a 30 ev. (35) se obtienen resultados menos aproximados, lo cual indica que la aplicación de esta descripción se limita a procesos de energía de cientos de ev.

Las limitaciones de la descripción clásica fueron discutidas brevemente por Coulaon y Zalewski (36) quienes demostraron que la descripción clásica no es

válida a bajas energías y sugirieron que las ecuaciones de esta descripción tampoco son válidas a estas energías. Sin embargo por el uso de la aproximación semiclásica Delos, Thorson y Knudson (35), mostraron que estas ecuaciones son válidas en forma más general que la descripción en sí misma.

Entre las restricciones necesarias para que el paquete de ondas satisfaga las ecuaciones clásicas del movimiento, está el hecho de que la mínima anchura del paquete de onda que se mueve en el potencial $\Delta R(t_0)$ satisfaga la desigualdad $\Delta R(t_0) \ll a_0$ en que a_0 es el radio de Bohr.

Si el paquete se debe comportar clásicamente cerca de t_0 y debe permanecer angosto, entonces en el espacio momental $\Delta p \ll \bar{p}$ y como $|p| = \frac{h}{\lambda}$ y $\Delta p \gg \frac{h}{\Delta R}$ entonces $\Delta R \gg \lambda$, es decir $\lambda \ll \Delta R \ll a_0$ o en otra forma equivalente: $(\frac{\lambda}{a_0})^2 \ll 1$

Si se cumple esta condición es posible preparar microscópicamente al sistema y observar su desarrollo a lo largo de la trayectoria.

Para el caso en que hayan muchos canales involucrados en la dispersión, la expansión del paquete también se puede deber al hecho que los sistemas en diferentes estados electrónicos se propagan con distinta velocidad. La expansión debida a este hecho es pequeña solamente si la diferencia entre los elementos diagonales $(\Psi_e | H_{el} | \Psi_e) = H_{el}$ es pequeña en comparación con la energía cinética nuclear promedio. Por consiguiente todas las trayectorias deben coincidir aproximadamente en la región de acoplamiento inelástico.

2- Derivación Semiclásica- A diferencia de la derivación clásica, esta derivación de ninguna manera implica que los núcleos se puedan considerar como moviéndose a lo largo de una trayectoria clásica o que las amplitudes de los estados cuánticos de los electrones varíen en el tiempo.

Una derivación basada en una extensión simple de la aproximación semiclásica ordinaria (WKB) fué hecha por Delos, Thorson y Knudson (35). En esta derivación se hizo notar claramente que para la validez general de las ecuaciones de la trayectoria clásica se requieren tres condiciones físicas:

i) La aproximación semiclásica debe ser válida para describir la dispersión

elástica en cada canal en la ausencia de acoplamiento, es decir, la longitud de onda de de Broglie debe ser pequeña en comparación con la región de interacción, $\frac{\lambda}{a_0} \ll 1$.

ii) Las diferencias $(H_{d1}(R))_{mm} - (H_{d2}(R))_{nn}$ deben ser pequeñas comparadas con la energía cinética del sistema, al menos donde el acoplamiento inelástico debido a $(H_{d1}(R))_{mn}$ adquiere importancia.

iii) El acoplamiento inelástico debe ser despreciable cerca de los puntos de retorno clásico ó

iii') Las dos curvas de potencial deben tener pendientes del mismo signo (fuerzas del mismo signo) cerca del punto de retorno clásico (8).

La condición $\lambda/a_0 \ll 1$ requerida en esta derivación semiclásica es sin duda menos restrictiva que su análogo $(\lambda/a_0)^{1/2} \ll 1$ en el caso de la trayectoria clásica. De donde podemos concluir que estas ecuaciones tienen una validez más amplia que la representación clásica en sí misma.

Las ecuaciones de la trayectoria clásica son aproximadamente válidas en la mayoría de los casos, para tratar el problema de cruces. Hay solamente una excepción importante: si el punto de cruce está próximo al punto de retorno clásico y las pendientes de las dos curvas de potencial involucradas en el cruce tienen signos opuestos, la situación no puede ser descrita clásicamente y, por consiguiente, las ecuaciones de la trayectoria clásica no son aplicables. (8) En todos los demás casos las ecuaciones se pueden aplicar.

De lo anterior podemos concluir que se puede hacer el estudio del movimiento nuclear a partir de las ecuaciones de la trayectoria clásica, si se tienen en cuenta sus limitaciones de validez impuestas en su derivación a partir de la representación cuántica, excepto para el caso mencionado anteriormente.

De hecho todos los estudios del problema de cruces de curvas de potencial existentes o parten de ellas o las encuentran como consecuencia de sus hipótesis o aproximaciones.

2- ECUACIONES DE LA TRAYECTORIA CLÁSICA Y EL PROBLEMA DE CRUCES DE CURVAS DE POTENCIAL.

El problema de cruces de curvas de potencial se ha tratado usando las ecuaciones de la trayectoria clásica. El mismo tratamiento del problema lo hicieron Landau (32) y Zener (33) independientemente quienes, usando diferentes aproximaciones, obtuvieron la misma fórmula actualmente conocida como la fórmula de Landau y Zener para la probabilidad de transición entre dos curvas de energía potencial. Landau usó para su tratamiento la aproximación de onda distorsionada, punto de vista que ampliaron recientemente Chan y Watson (5). Zener usó el punto de vista clásico para el movimiento nuclear y por consiguiente ignoró los efectos de coherencia de fase. Casi simultáneamente Stueckelberg (34) utilizando una extensión del método WKB en el que se tomaban en cuenta los efectos ignorados por Zener, obtuvo una fórmula que en el límite apropiado se reducía a la obtenida por Landau y Zener.

Tanto estos tratamientos como los que han aparecido posteriormente en la literatura, tienen dos grandes limitaciones para su aplicabilidad. La primera se refiere a que las condiciones de validez de la fórmula de L.Z.S. no están suficientemente bien determinadas y la segunda es que todas las derivaciones hechas hasta el momento exigen condiciones en la práctica irrealizables, mientras que hay considerable evidencia de la validez de la fórmula en un amplio rango de condiciones.

Son hechos comunes a las descripciones existentes;

a- El suponer que sólo los estados correspondientes a las superficies que se cruzan, determinan la transición en la vecindad del cruce, lo cual limita la validez de la descripción tal como ya lo hicimos notar.

b- El tratamiento semiclásico se utiliza de una u otra forma para el estudio de la parte nuclear. Este tratamiento es de gran generalidad y obviamente su validez no se limita al cruce de dos estados.

c- La adopción de un modelo apropiado que permita obtener soluciones al problema. El modelo de LZS para el cruce de curvas de energía potencial en la representación diabática se caracteriza por las siguientes suposiciones:

i) Que los potenciales diagonales (H_{ii}) dependen linealmente de R.

ii) El acoplamiento entre los estados que se cruzan es aproximadamente constante.

iii) La velocidad nuclear relativa, v , se toma como constante cerca del cruce .

Los tres puntos anteriores se suponen válidos en un cierto rango en la vecindad del cruce.

3- UN METODO PARA OBTENER LA FORMULA DE LANDAU = ZENER.

Para aclarar los lineamientos generales seguidos en el tratamiento del problema de cruces de curvas de potencial y el sentido de cada una de las aproximaciones necesarias para llegar a la fórmula de LZ hacemos a continuación una síntesis del tratamiento hecho recientemente por Nikitin (37), que es uno de los más representativos y a partir del cual hemos trabajado.

Para este estudio, como ya lo hicimos notar, nos podemos basar en un punto de vista completamente cuántico o directamente empezar con el tratamiento semiclásico, tal como lo hace Nikitin en su tratamiento.

Comienza suponiendo un movimiento clásico de los núcleos, para los cuales introduce una trayectoria clásica $\underline{R} = \underline{R}(t)$ y considera que H_{el} depende de t :

$$H_{el}(\underline{r}, \underline{R}) \Psi(\underline{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\underline{r}, t) \quad (7)$$

Utiliza el conjunto completo de funciones electrónicas adiabáticas $\{\Psi_e\}$ eigenfunciones de H_{el} :

$$H_{el}(\underline{r}, \underline{R}) \Psi_e(\underline{r}, \underline{R}) = E_e(\underline{R}) \Psi_e(\underline{r}, \underline{R}) \quad (8)$$

en términos de las cuales desarrolla $\Psi(\underline{r}, t)$:

$$\Psi(\underline{r}, t) = \sum_e a_e(t) \Psi_e(\underline{r}, \underline{R}(t)) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t E_e(\underline{R}) dt\right] \quad (9)$$

y que al sustituir en (7) da:

$$i\hbar \dot{a}_e = \sum_{e'} a_{e'} \langle \Psi_e^* | (-i\hbar \frac{\partial}{\partial t}) \Psi_{e'} \rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (E_{e'} - E_e) dt\right] \quad (10)$$

que no es sino la ecuación de la trayectoria clásica en la representación adiabática. Al operador $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = W$ se le acostumbra llamar acoplamiento no adiabático.

A continuación considera dos curvas $E_1(\underline{R})$ y $E_2(\underline{R})$ que se aproximan en un punto \underline{R}_x , de modo que $(E_1(\underline{R}_x) - E_2(\underline{R}_x)) = \Delta E_{min}$ sea lo suficientemente pequeño para que el tratamiento perturbativo no sea válido, es decir que, $|W_{ee}| \gg (\Delta E_{min})_{ee}$ y además que sólo las eigenfunciones correspondientes a estas dos energías son las importantes para el desarrollo de $\Psi(\underline{r}, t)$ de donde,

$$\Psi(\underline{r}, t) = a_1(t) \Psi_1 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t E_1 dt\right] + a_2(t) \Psi_2 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t E_2 dt\right] \quad (11)$$

Se puede entonces hacer una transformación ortogonal a las funciones electrónicas adiabáticas Ψ_e por medio de la matriz $C(X) = \begin{pmatrix} c_X & -s_X \\ s_X & c_X \end{pmatrix}$ para obtener las funciones diabáticas correspondientes Ψ_1^0 y Ψ_2^0 base en la cual H_{el} ya no es diagonal (+). La condición necesaria para que Ψ_e^0 coincida con Ψ_e cuando

$$|R - R_x| \rightarrow 0 \text{ es que } \frac{H_{12}(R)}{H_{11}(R) - H_{22}(R)} \rightarrow 0 \quad (12)$$

(+) figura 5

cuando $|R - R_x| \rightarrow \infty$. Al desarrollar numerador y denominador en serie de Taylor y conservar los dos primeros términos, la condición (12) implica que:

$$H_{12}(R) \simeq H_{12}(R_x) \quad (13)$$

A H_{12} se le denomina acoplamiento adiabático. Como en el cruce se cumple que:

$$\Delta H(R_x) = H_{11}(R_x) - H_{22}(R_x) = 0$$

entonces: $\Delta H(R) \cong \Delta H'(R_x)(R - R_x)$ donde $\Delta H'(R_x) = \frac{\partial}{\partial R}(H_{11} - H_{22}) \Big|_{R=R_x}$

con lo cual se obtiene $H_{11}(R) = H_{11}(R_x) + \frac{\Delta H'(R_x)}{2}(R - R_x)$

y $H_{22}(R) = H_{22}(R_x) - \frac{\Delta H'(R_x)}{2}(R - R_x)$ (13a) es decir potenciales lineales en R.

El ángulo de rotación se puede expresar como: $\chi = \frac{1}{2} \arctg \frac{2H_{12}(R_x)}{\Delta H'(R_x)(R - R_x)}$

En términos de las funciones φ_1^0 y φ_2^0 se obtiene para $\underline{\Psi}(r, t)$:

$$\underline{\Psi}(r, t) = b_1(t) \varphi_1^0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{11} dt\right] + b_2(t) \varphi_2^0 \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t H_{22} dt\right] \quad (14)$$

De (10) se tiene:

$$i\hbar \dot{a}_1 = a_1 \langle \varphi_1^0 | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_1^0 \rangle + a_2 \langle \varphi_1^0 | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_2^0 \rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (E_2 - E_1) dt\right]$$

y como $\varphi_1 = \varphi_1^0 \cos \chi + \varphi_2^0 \sin \chi$ y $\varphi_2 = -\varphi_1^0 \sin \chi + \varphi_2^0 \cos \chi$

si se considera que: $\frac{\partial}{\partial t} \varphi_{1,2}^0 = \frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial R} \varphi_{1,2}^0 \sim 0$

$$\langle \varphi_1 | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_1 \rangle \simeq 0$$

y

$$\langle \varphi_1 | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_2 \rangle = i\hbar \dot{\chi}$$

entonces

$$\dot{a}_1 = \dot{\chi} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (E_2 - E_1) dt\right] a_2 \quad (15)$$

análogamente:

$$\dot{a}_2 = -\dot{\chi} \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int^t (E_2 - E_1) dt\right] a_1$$

Para encontrar ecuaciones análogas a las anteriores para los coeficientes de (14) comenzamos escribiendo (10) en la forma:

$$i\hbar \dot{b}_1 = b_1 \langle \varphi_1^0 | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_1^0 \rangle + b_2 \langle \varphi_1^0 | -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_2^0 \rangle \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{22} - H_{11}) dt\right]$$

y considerando que $\frac{\partial}{\partial t} \varphi_{1,2}^0 = \frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial R} \varphi_{1,2}^0 \sim 0$ y $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = \hat{H}_{e1} \Rightarrow \langle \varphi_1^0 | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_2^0 \rangle = H_{12}(R)$

con (13) entonces:

$$i\hbar \dot{b}_1 = H_{12}(R_x) \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{22} - H_{11}) dt\right] b_2 \quad (16)$$

y análogamente:

$$i\hbar \dot{b}_2 = H_{12}(R_x) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{22} - H_{11}) dt\right] b_1$$

Tenemos que resolver el conjunto de ecuaciones acopladas (15) o (16), y es aquí donde aparece la aproximación esencial de LZ al considerar que el movimiento relativo nuclear es uniforme, es decir

$$(R - R_x) = v t \quad \Rightarrow \quad \frac{d(R - R_x)}{dt} = v \quad (17)$$

con lo cual se puede calcular explícitamente el exponente en (16) porque

$$\exp\left[-\frac{i}{\hbar} \int^t (H_{11} - H_{22}) dt\right] \stackrel{(13a)}{=} \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \Delta H'(R_x) \int^t (R - R_x) dt\right] \approx \exp\left[-\frac{i}{\hbar} \Delta H'(R_x) \frac{v t^2}{2}\right] \quad (18)$$

Consideremos ahora que para $t = -\infty$ o sea $R \ll R_x$, el sistema se encuentra en el estado asociado con ψ_1^0 , es decir $b_1(-\infty) = 1$, $b_2(-\infty) = 0$.

En la primera de las ecuaciones (16), integrando de $(-\infty)$ a t , se obtiene:

$$b_1(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} H_{12}(R_x) \int_{-\infty}^t b_2 \exp \left[\frac{i}{\hbar} \Delta H'(R_x) \frac{v t^2}{2} \right] dt,$$

Si $H_{12}(R_x)$ es suficientemente pequeño, el tratamiento perturbativo vale para las ecuaciones en (16) y en primera aproximación $b_1(t) \approx 1$, luego:

$$\begin{aligned} b_2(+\infty) &= -\frac{i}{\hbar} H_{12}(R_x) \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \Delta H'(R_x) \frac{v t^2}{2} \right] dt \\ &= -\frac{i}{\hbar} H_{12}(R_x) \left[\frac{\pi}{\frac{i}{2\hbar} \Delta H'(R_x) v} \right]^{1/2} \end{aligned}$$

asi que :

$$P_{12}^0 = |b_2(+\infty)|^2 = \frac{2\pi H_{12}^2(R_x)}{\hbar v \Delta H'(R_x)} \ll 1 \quad (19)$$

Cuando el acoplamiento adiabático constante $H_{12}(R_x)$ en los estados diabáticos no es lo suficientemente pequeño (v pequeñas) el tratamiento perturbativo no tiene validez. Sin embargo todavía podría suponerse que el acoplamiento no-adiabático W_{12} , en la representación adiabática fuera lo suficientemente pequeño para que las ecuaciones en (15) pudieran ser resueltas por métodos perturbativos, con lo cual a primera aproximación, tomando las mismas condiciones iniciales, se obtendrá:

$$a_2(+\infty) = -\int_0^{\infty} \dot{\chi} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int^t (E_2 - E_1) dt_1 \right] dt \quad (20)$$

Sin embargo al efectuar las integrales se obtendría una expresión exponencialmente pequeña que pueda ponerse en la forma de una serie en la que todos los términos son del mismo orden. Para obtener el coeficiente apropiado del término exponencial se tendría que considerar un número infinito de términos, (38). Esto indica que el tratamiento perturbativo de las ecuaciones (15) no es válido aún cuando el acoplamiento no adiabático sea pequeño.

Usando variable compleja se puede calcular la integral de la exponencial (37) excepto por una constante de proporcionalidad de modo que:

$$|a_2(+\infty)|^2 \sim \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2(R_x)}{\hbar v \Delta H'(R_x)} \right] \quad (21)$$

Zener al resolver exactamente las ecuaciones (16) con la hipótesis (17), encontró (33) que para todo acoplamiento, la probabilidad P_{12} está dada por

$$P_{12} = \exp \left[-\frac{2\pi H_{12}^2(R_x)}{\hbar v \Delta H'(R_x)} \right] \quad (22)$$

De la figura (5) se puede observar que: $P_{12}^0 = 1 - P_{12}$

y si $\frac{2\pi H_{12}^2(R_x)}{h\nu \Delta H'(R_x)} \ll 1$
ser.

entonces (22) conduce a (19) tal como debe

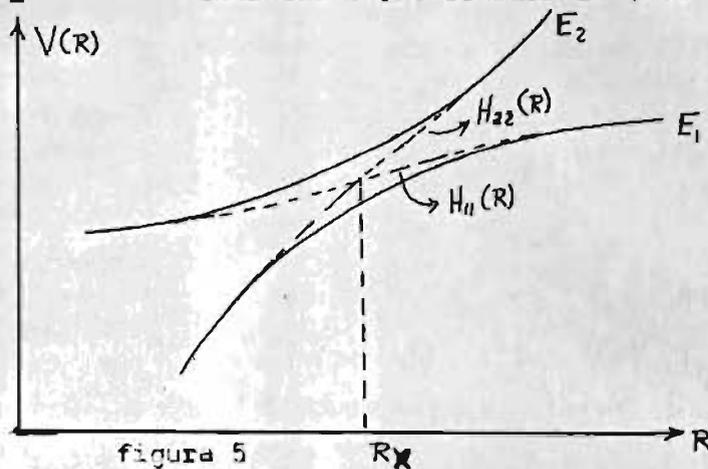


figura 5

$P_{12} = |d_2(+\infty)|^2$ determine la probabilidad de que, cuando los núcleos pasan por el cruce en $R = R_x$, la molécula haga una transición del estado electrónico asociado a Ψ_1 al estado electrónico asociado a Ψ_2 . La probabilidad que el sistema permanezca en el estado electrónico Ψ_1 es: $|a_1(+\infty)|^2 = 1 - P_{12} = P_{12}^0$

Durante una colisión atómica los núcleos pasan a través de la región de acoplamiento dos veces. Entonces la transición del estado 1 al estado 2 por doble paso a través del cruce puede ser efectuado de dos maneras distintas: El sistema hace la transición 1-2 cuando los núcleos se acercan y permanece en el estado 2 cuando se separan, o, si sistema permanece en el estado 1 cuando los núcleos se acercan y hace la transición a 2 cuando se separan. Así que la probabilidad total para la transición de 1 a 2 está dada por:

$$P = 2 P_{12} (1 - P_{12}) = 2 P_{12}^0 (1 - P_{12}^0) \quad (23)$$

y utilizando (22) obtenemos la conocida fórmula de LZ:

$$P = 2 \exp\left(-\frac{2\pi H_{12}^2(R_x)}{h\nu \Delta H'(R_x)}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{2\pi H_{12}^2(R_x)}{h\nu \Delta H'(R_x)}\right)\right] \quad (24)$$

que sin duda alguna es la fórmula más importante que ha podido calcularse en relación con la teoría de colisiones atómicas a baja energía.

Aplicaciones de esta fórmula se encuentran en la literatura, especialmente en relación con procesos de transferencia de carga o excitación en colisiones atómicas (25,39). Sin embargo se le han encontrado serias limitaciones debidas en parte a las hipótesis necesarias para llegar a las ecuaciones de la trayectoria clásica y a las suposiciones necesarias para resolverlas. Sobre estas limitaciones volveremos posteriormente.

VI- FORMULACION GENERAL DEL PROBLEMA DE CRUCES USANDO OPERADORES DE PROYECCION.

1- FORMALISMO GENERAL.

En nuestro tratamiento utilizaremos un método más general para abordar el problema. En él haremos uso tanto del formalismo de operadores de proyección, siguiendo la técnica desarrollada por Löwdin para la solución del problema de valores propios (40), como del formalismo utilizado por Feshbach para el estudio de reacciones nucleares (41).

Como consecuencia de esto, tenemos la ventaja de presentar una serie de casos particulares que aparecen dentro del mismo marco general. En el desarrollo de nuestro trabajo hacemos uso de resultados ya obtenidos en trabajos anteriores a los que nos referimos oportunamente.

Comenzamos con la separación del Hamiltoniano total del sistema en la energía cinética nuclear T_R y el Hamiltoniano electrónico H_{el} , así que

$$H = T(R) + H_{el} \quad (1)$$

y trabajamos en una base diabática $\{\varphi_k(r|R)\}$ que suponemos ortogonalizada para toda R fija:

$$(j|k) \equiv \int \varphi_j^*(r|R) \varphi_k(r|R) dr = \delta_{jk} \quad (2)$$

donde los paréntesis redondos indican integración sobre r solamente.

Podemos ahora desarrollar la función de onda total $\Psi(r,R)$ en el conjunto completo $\{\varphi_k(r|R)\}$ con coeficientes que dependen de la coordenada relativa nuclear R ,

$$\Psi(r,R) = \sum_j \chi_j(R) \varphi_j(r|R) \quad (3)$$

El desarrollo de Ψ se extiende a estados φ_j del continuo, en cuyo caso en (3) debemos considerar la integral sobre las funciones correspondientes.

La selección o partición en los subconjuntos apropiados al problema particular se puede hacer más apropiadamente por medio de los operadores de proyección. En problemas de colisiones atómicas los operadores de proyección pueden representarnos los canales abiertos y cerrados ó el canal de entrada y su comple-

mento. En predisiociación es útil hacer la proyección sobre el estado electrónico inicial desde el que la molécula se disocia.

Usando los operadores de proyección partimos el espacio de Hilbert de las coordenadas electrónicas, generado por el conjunto completo de funciones diabáticas, en los subespacios apropiados al problema particular.

Consideremos dos operadores de proyección P y Q complementarios, definidos por

$$P = \sum_{k=1}^N |\varphi_k\rangle\langle\varphi_k| = \sum_{k=1}^N |k\rangle\langle k| \quad (4)$$

$$Q = 1 - P \quad (5)$$

Es claro que P y Q son idempotentes : $P P = P^2 = P$; $Q^2 = Q$ y ortogonales : $P Q = Q P = 0$ (6)

Además se tiene que :

$$P \Psi = \sum_{k=1}^N \sum_j \chi_j |\varphi_k\rangle \langle\varphi_k|\varphi_j\rangle = \sum_{k,j} \chi_k |\varphi_k\rangle \delta_{kj}$$

de modo que:

$$P \Psi = \sum_{k=1}^N \chi_k \varphi_k \quad (7)$$

Las funciones φ_k y el número de ellas N en (4) se escogerán explícitamente en los problemas específicos que se discuten más adelante. Por ahora es más conveniente trabajar con P y Q tal cual.

Para comenzar consideremos la ecuación de Schrödinger de estados estacionarios

$$H \Psi = E \Psi \quad (8)$$

introduciendo Ψ en la forma (7) y multiplicando de la izquierda por φ_k^* e integrando sobre \underline{r} obtenemos la forma matricial

$$H \chi = E \chi \quad (9)$$

donde $(H)_{ij} = \int \varphi_i^* H \varphi_j d\underline{r} = (i|H|j)$ y χ es una matriz columna en el espacio de las coordenadas nucleares.

Ahora dividimos las funciones base $\{\varphi_k\}$ en dos subconjuntos P y Q de acuerdo con (4) y (5). Escogemos un subconjunto P que contenga un número finito de funciones N y los operadores matriciales en (9) se pueden escribir como:

$$H = \begin{pmatrix} H_{pp} & H_{pq} \\ H_{qp} & H_{qq} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \chi = \begin{bmatrix} \chi_p \\ \chi_q \end{bmatrix}$$

La ecuación matricial en (9) se separa en dos ecuaciones acopladas:

$$H_{pp} \chi_p + H_{pq} \chi_q = E \chi_p \quad (10)$$

y $H_{qp} \chi_p + H_{qq} \chi_q = E \chi_q$

para χ_p y χ_q . Podemos hacer la misma partición con operadores comenzando de la función Ψ y de la ecuación (8):

$$H(P+Q) \Psi = E \Psi$$

y multiplicando de la izquierda por P y Q obtenemos:

$$(PHP + PHQ) \Psi = E P \Psi \quad (11)$$

$$(QHP + QHQ) \Psi = E Q \Psi \quad (12)$$

que corresponden a las ecuaciones (10). De (12) se obtiene:

$$Q \Psi = (E - QHQ)^{-1} QHP \Psi \quad (13)$$

Suponiendo que exista el operador $(E - QHQ)^{-1}$ para los valores de E considerados.

Llevando (13) a (11) se obtiene una ecuación para la componente $P \Psi$ en términos de un Hamiltoniano efectivo:

$$(E - H_{eff}(R)) P \Psi = 0 \quad (14)$$

donde

$$H_{eff} \equiv PHP + PHQ(E - QHQ)^{-1} QHP \quad (15)$$

La ecuación (14) es una forma corta de escribir el conjunto de N ecuaciones acopladas para las funciones de onda nuclear escogidas, $\chi_j(R)$ con $j = 1, \dots, N$. Las ecuaciones explícitas se obtienen al multiplicar (14) por la izquierda por cada uno de los bra $\langle j |$.

El operador PHP , primer término del Hamiltoniano efectivo H_{eff} , está formado por elementos matriciales de la forma $\langle i | H | j \rangle$. Escribiendo $H = T(R) + H_{el}$ y recordando que estamos trabajando en la representación diabática obtenemos de (14-15):

$$\langle i | H | j \rangle = \delta_{ij} T(R) + \frac{1}{2MR^2} S_{ij} + \epsilon_{ij}(R) \quad (16)$$

donde M es la masa total del sistema. El último término $\epsilon_{ij}(R) = \langle i | H_{el} | j \rangle$ define el acoplamiento que produce la transición de la superficie de energía i a la superficie j.

El término de acoplamiento angular S_{ij} produce efectos tan interesantes como el desdoblamiento tipo Λ y como demostró Bates (42) invalida la fórmula de LZ. Nosotros nos limitamos al estudio de estados S para los cuales S_{ij} se anula, dejando solamente a ϵ_{ij} como el término que produce el acoplamiento en el operador PHP .

Por otro lado, el operador $PHQ(E-QHQ)^{-1}QH P$ que aparece en (15) representa el acoplamiento entre los estados del subespacio P y los estados del subespacio Q (41) y al cual nos referimos más adelante.

2- CASOS PARTICULARES.

En el problema de cruces de curvas de energía potencial, generalmente sólo están involucrados dos estados electrónicos. Cuando hay más de dos es conveniente subdividir el subespacio Q . Consideraremos dos casos interesantes:

i) Hay una interacción fuerte entre los dos estados P y los demás estados, pero sólo hay algunos cuantos estados de Q cuyas correspondientes curvas de potencial cruzan a las curvas de los estados P por debajo de la energía E es decir, en la región permitida clásicamente para el movimiento nuclear. Denotamos al operador de proyección correspondiente por q y al resto de estados de Q por N es decir:

$$Q = q + N \quad (18)$$

El acoplamiento entre los estados Q se supone muy débil en consecuencia, de modo que :

$$q \dagger N \sim 0 \quad (19)$$

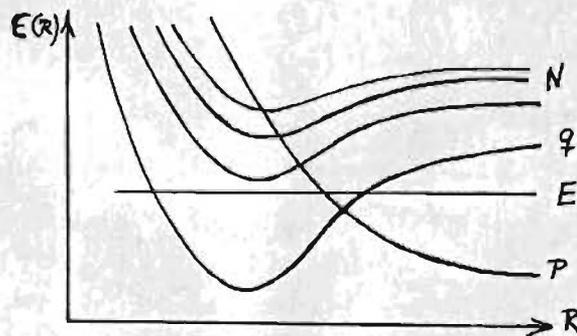


figura 6

ii) Se supone un acoplamiento débil entre los estados P y la mayoría de los estados del subespacio Q que definimos por N , mientras que el acoplamiento entre estos y resto de los estados de Q que definimos por d puede ser grande. Es decir, que en este caso hacemos:

$$Q = d + N \quad (20)$$

con $PHN \sim 0 \quad (21)$

Los estados definidos por d pueden estar fuertemente acoplados tanto a los estados N como a los estados P .

El primer caso ha sido discutido por O'Malley (43) en el estudio de colisiones atómicas lentas cuando aparece un estado repulsivo de baja energía. Se supone que la curva de potencial que corresponde a este estado repulsivo cruza a muchas de las curvas asociadas con otros estados. En este caso, asociaremos a este estado el operador P , mientras que q proyecta sobre los estados para los cuales el cruce se efectúa por debajo de la energía E y a N asociamos el resto de estados tal como se muestra en la figura 6.

Veamos a que se reduce la ecuación (14) para el primer caso:

Como $Q = q + N$, entonces:

$$[E - PHP - PHq(E - qHq)^{-1}qHP - PHN(E - NHN)^{-1}NHP]P\Psi = 0 \quad (22)$$

en donde en el operador inverso $(E - QHQ)^{-1}$ hemos tenido en cuenta (19). E^+ en el resolvente reducido $(E^+ - qHq)^{-1}$ debe entenderse en el sentido de:

$$E^+ = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} E + i\eta$$

y se introduce para especificar el carácter saliente de la solución en el caso en que q tenga canales abiertos, es decir, para $E \geq \epsilon_q(\infty)$.

En el caso ii) el estado intermedio d conecta el subespacio P con el subespacio N . Este acoplamiento indirecto es el único que existe entre ellos pues estamos suponiendo que PHN es despreciable.

A este estado intermedio d se le ha dado el nombre "doorway state" (44).

La situación se representa en la figura 7.

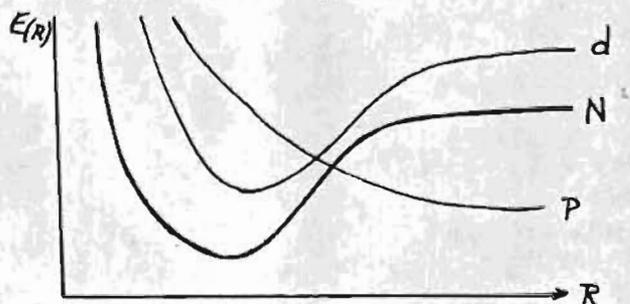


figura 7

Usando el hecho de que $Q = N + d$ obtenemos a partir de la ecuación de Schrödinger y de una manera completamente análoga al seguido para obtener (11) y (12) el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas, teniendo en cuenta (21):

$$(E - PHP) P\Psi = PHd\Psi \quad (a)$$

$$(E - dHd) d\Psi = dHP\Psi + dHN\Psi \quad (b) \quad (23)$$

$$(E - NHN) N\Psi = NHd\Psi \quad (c)$$

Despejando $N\Psi$ de (23-c) y llevándolo a (23-b) y reorganizando términos obtenemos $(E - dHd - dHN(E^+ - NHN)^{-1}NHd) d\Psi = dHP\Psi$

de aquí obtenemos $d\Psi$ que al llevar a (23-a) obtenemos para $P\Psi$:

$$\{E - PHP - PHd [E - dHd - dHN(E^+ - NHN)^{-1}NHd]^{-1}dHP\} P\Psi = 0 \quad (24)$$

que contiene una doble inversión. E^+ en $(E^+ - NHN)^{-1}$ de nuevo significa

$\lim_{\eta \rightarrow 0} E + i\eta$ para asegurar un comportamiento apropiado en los casos en que N puede tener canales de salida.

Dentro de este formalismo general se pueden considerar muchos casos particulares. Comenzaremos haciendo el estudio del caso más simple, el caso de LZ que como vimos involucra sólo los dos estados correspondientes a las curvas que se cruzan. De su estudio obtendremos resultados que podrán ser utilizados cuando se consideren situaciones más complicadas.

VII- ANALISIS DETALLADO DEL CASO DE LANDAU Y ZENER.

Como para este caso se considera la aproximación de dos estados, los operadores de proyección serán sencillamente $P = |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$ y $Q = |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|$ en la ecuación (VI-14). Además de (VI-16) se tiene que:

$$PHP = |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|H|\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| = H_i(\mathbf{R}) [T(\mathbf{R}) + \epsilon_{ii}(\mathbf{R})] \langle\varphi_i| \quad (1)$$

que se debe considerar operando sobre $P\psi$.

Para obtener una ecuación explícita, para la función de onda nuclear $\chi_i(\mathbf{R})$ debemos analizar el operador invertido $(E^+ - QHQ)^{-1}$.

Para esto consideremos primero la ecuación de valores propios

$$QHQ\Phi = E\Phi \quad (2)$$

que podemos escribir como: $(\varphi_j|H|\varphi_j)\tilde{\chi}_{j\nu} = \epsilon_{j\nu}\tilde{\chi}_{j\nu}$

donde $|\tilde{\chi}_{j\nu}\rangle = \int \varphi_j^* \phi_{j\nu} dr$

o con (VI-16) como: $(\epsilon_{j\nu} - T(\mathbf{R}) - \epsilon_{jj})\tilde{\chi}_{j\nu}(\mathbf{R}) = 0 \quad (2a)$

Las ecuaciones (2) describen el movimiento nuclear sobre la superficie de energía potencial $\epsilon_{jj}(\mathbf{R})$ sin considerar la existencia del cruce. Sus soluciones serán estados vibracionales discretos o estados del continuo.

De acuerdo con lo anterior ahora podemos considerar el resolvente completo desarrollado en una suma sobre los estados discretos más una integral sobre los estados del continuo, así:

$$PHP [E^+ - QHQ]^{-1} QHP = P \sum_{\nu} \frac{H_{ij}|\phi_{j\nu}\rangle\langle\phi_{j\nu}|H_{ji}}{E - \epsilon_{j\nu}} P + P \int d\epsilon \frac{H_{ij}|\phi_j(\epsilon)\rangle\langle\phi_j(\epsilon)|H_{ji}}{E - \epsilon + i\eta} P \quad (3)$$

La integral sobre la energía contiene una parte real y una parte imaginaria en el caso más general. Dos situaciones se pueden considerar.

1- TRANSICION CONTINUO-CONTINUO.

La energía E cae en el espectro continuo de la superficie de potencial j , como en el caso E_2 de la figura 8. En este caso el término importante en (3) es el correspondiente a la integral que se pueda calcular utilizando el valor principal, dado que us:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \int_a^b \frac{|\phi_j(\epsilon)\rangle\langle\phi_j(\epsilon)|}{E - \epsilon + i\eta} d\epsilon = \mathcal{P} \int_a^b \frac{|\phi_j(\epsilon)\rangle\langle\phi_j(\epsilon)|}{E - \epsilon} d\epsilon - i\pi |\phi_j(E)\rangle\langle\phi_j(E)| \quad (4)$$

y donde en general el valor principal junto con la sumatoria que aparece en (3) serán solamente una corrección pequeña a la superficie de potencial $E_{jj}(R)$.

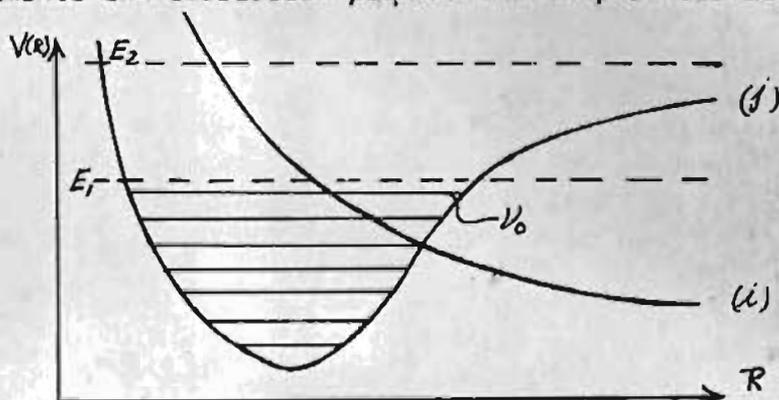


figura 8

Esto da lugar a un potencial efectivo complejo para la función nuclear $\chi_i(R)$ la ecuación para χ_i debe contener una parte absorbente. (45)

Si llamamos $M(R)$ a la parte real del potencial que aparece en (vi-iv) para este caso teniendo en cuenta (3) y (4) se obtiene:

$$M(R) = \mathcal{R} \left(\Psi_i \left[P H P + P H Q (E - Q H Q)^{-1} Q H P \right] \Psi_i \right)$$

entonces:

$$\mu(R) = \epsilon_{ii}(R) + \sum_{\nu} \frac{(\Psi_i | H_{i\nu} | \Phi_{j\nu}) (\Phi_{j\nu} | H_{\nu i} | \Psi_i)}{E - E_{j\nu}} + \mathcal{P} \int \frac{c \Psi_i | H_{i\ell} | \Phi_{\ell} \rangle \langle \Phi_{\ell} | H_{\ell i} | \Psi_i \rangle d\epsilon}{E - \epsilon} \quad (5)$$

Así que la ecuación explícita para la función de onda nuclear $\chi_i(R)$ será de (3) (4) y (5):

$$[E - T(R) - M(R)] |\chi_i(R)\rangle = -i\pi \langle \Psi_i | \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(\epsilon) \rangle \langle \tilde{\chi}_j(\epsilon) | \epsilon_{ji} | \chi_i \rangle \quad (6)$$

y debemos encontrar la solución a este problema de dispersión. Aquí podemos hacer notar que hemos reducido totalmente el problema al espacio nuclear, es decir, que los paréntesis $\langle | | \rangle$ se refieren a integraciones sobre R.

Puesto que la ecuación (6) describe la dispersión por un potencial, aunque complejo, podemos encontrar el corrimiento de fase δ , que debe ser complejo (*):

$$\delta = \rho + i\sigma \quad (7)$$

El corrimiento de fase (7) se puede calcular al considerar primero el problema homogéneo representado por el miembro izquierdo en (6):

$$[E - T(R) - M(R)] \psi_0^{\pm} = 0 \quad (8)$$

donde ψ_0^+ y ψ_0^- representan funciones de onda entrantes y salientes respectivamente y que satisfacen la ecuación integral:

$$\psi_0^{\pm} = \phi_{o.p.} + (E - T(R) \pm i\eta)^{-1} \mu \psi_0^{\pm} \quad (9a)$$

(*):

o equivalentemente (46) :

$$\psi_0^\pm = \phi_{o.p.} + (E - T(R) - \mu \pm i\eta)^{-1} M \phi_{o.p.} \quad (9b)$$

donde $\phi_{o.p.}$ son ondas planas.

Las representaciones espaciales de (9a-9b) se denominan funciones de onda distorsionadas, y la amplitud de transición (matriz T) T_0 para este primer proceso es:

$$T_0 = \langle \phi_{o.p.} | M | \psi_0^+ \rangle \quad (10)$$

Ahora podemos escribir una solución formal de (6), como una suma de la solución de (8) ψ_0^+ y una solución particular de (6):

$$|\chi_i^+\rangle = |\psi_0^+\rangle - i\pi (E + i\eta - T(R) - M(R))^{-1} \epsilon_{ij}(R) |\tilde{\chi}_j(E)\rangle \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji}(R) | \chi_i^+\rangle \quad (11)$$

y la amplitud de transición T para la ecuación (6) que incluye la suma del potencial real $M(R)$ y el potencial imaginario se calcula con la fórmula de potencial doble (46) y se obtiene:

$$T = T_0 - i\pi \langle \psi_0^- | \epsilon_{ij}(R) | \tilde{\chi}_j(E)\rangle \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji}(R) | \chi_i^+\rangle \quad (12)$$

donde la parte imaginaria indica una absorción.

Para obtener una expresión explícita para la amplitud de transición es necesario tener la forma de $|\chi_i^+\rangle$ solución de (6), lo cual no es siempre posible. Sin embargo si a $|\chi_i^+\rangle$ dado en (11) lo multiplicamos por la izquierda por $\langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji}$ obtenemos una ecuación algebraica para $\langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji}(R) | \chi_i^+\rangle$ y despejando se obtiene:

$$\langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji}(R) | \chi_i^+\rangle = \frac{\langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \psi_0^+\rangle}{1 + i\pi \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} (E^+ - T(R) - M(R))^{-1} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E)\rangle} \quad (13)$$

y la amplitud de transición T será:

$$T = T_0 - i\pi \frac{\langle \psi_0^- | \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E)\rangle \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \psi_0^+\rangle}{1 + i\pi \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} (E^+ - T(R) - M(R))^{-1} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E)\rangle} \quad (14)$$

La eigen función de (8) $\psi_0^{(+)}$ consta de una onda plana entrante más una onda dispersada que sale de la forma:

$$\psi_0^{(+)} = \exp(i\delta_0) \mathcal{R}_n(R) \phi_{o.p.} \quad (15)$$

donde δ_0 es el corrimiento de fase producido por el potencial $M(R)$.

Por el contrario la eigen función $\psi_0^{(-)}$ consta solamente de ondas que entran y entonces en general tendrá la forma:

$$\psi_0^{(-)} = \exp(-i\delta_0) \mathcal{R}_n(R) \phi_{o.p.} \quad (16)$$

de tal manera que:

$$\psi_0^{(+)} = \exp(2i\delta_0) \psi_0^{(-)} \quad (17)$$

de donde :

$$\langle \psi_0^{(+)} | \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E)\rangle \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \psi_0^{(+)}\rangle = \exp(2i\delta_0) |\langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \psi_0^{(+)}\rangle|^2 \quad (18)$$

además se tiene que:

$$i\pi \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} (E^+ - T(R) - \mu(R))^{-1} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E) \rangle =$$

$$i\pi \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} \left(\int \frac{|\Psi_i^{(A)}(E')\rangle \langle \Psi_i^{(A)}(E')|}{E^+ - T(R) - \mu(R)} dE' \right) \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E) \rangle = i\pi \left[\langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} \frac{\mathcal{P}}{E - T(R) - \mu(R)} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E) \rangle \right.$$

$$= i\pi \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} \frac{\mathcal{P}}{E - T(R) - \mu(R)} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E) \rangle + \pi^2 \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \Psi_i^{(A)}(E) \rangle \langle \Psi_i^{(A)}(E) | \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E) \rangle - i\pi \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} \left[\delta(E - T(R) - \mu(R)) | \Psi_i^{(A)}(E) \rangle \langle \Psi_i^{(A)}(E) | \right.$$

$$\left. \left. \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_j(E) \rangle \right] \right] \quad (20) \quad (19)$$

donde \mathcal{P} significa valor principal.

Llevando (18) y (20) a (14) se obtiene para T

$$T = T_0 - i\pi e^{2i\delta_0} \frac{|V|^2}{1 + \pi^2 |V|^2} \quad (21)$$

donde $V = \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \Psi_i^{(A)}(E) \rangle$ y donde en (19) se ha despreciado la parte imaginaria y que corresponde al valor principal de la integral del operador inverso.

El elemento matricial V juega un papel fundamental y depende del cruce de las superficies tal como estudiaremos posteriormente en detalle.

Podemos ahora identificar esto con la amplitud definida en términos del corrimiento de fase (7):

$$T \equiv -\frac{1}{\pi} \exp(i\delta) \sin \delta$$

y si definimos $\delta_1 = \delta - \delta_0$ para el caso de doble potencial, entonces:

$$T = -\frac{1}{\pi} [e^{i\delta_0} \sin \delta_0 + e^{2i\delta_0} e^{i\delta_1} \sin \delta_1] = T_0 + T_1 \quad (22)$$

y de (22) y (21) obtenemos que:

$$T_0 = -\frac{1}{\pi} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 \quad (23)$$

y de esta manera la parte real \mathcal{S} del corrimiento de fase complejo es δ_0 y

además: $\frac{1}{\pi} e^{i\delta_1} \sin \delta_1 = i\pi \frac{|V|^2}{1 + \pi^2 |V|^2}$

y si δ_1 es pequeño se obtiene:

$$\delta_1 = i\pi^2 \frac{|V|^2}{1 + \pi^2 |V|^2}$$

de donde la parte imaginaria σ que aparece en el corrimiento de fase es

$$\sigma = \frac{\pi^2 |V|^2}{1 + \pi^2 |V|^2} \quad (24)$$

y utilizando (A2-7) para la sección eficaz diferencial para la absorción, que en nuestro caso corresponde al paso de una superficie de potencial a la otra se obtiene:

$$\mathcal{Q} = 1 + e^{-4\sigma} \quad (25)$$

Es decir que ondas plamas incidentes desde el infinito con energía E, si vieran el potencial $\mu(R)$ se dispersarían como ondas distorsionadas $\Psi_i^{(A)}(E)$ pero con la contribución imaginaria de la superficie de potencial (j) aparece una absorción a esta superficie con una probabilidad dada por (25) donde

$V = \langle \tilde{\chi}_j(E) | \epsilon_{ji} | \Psi_i^{(A)}(E) \rangle$ y $\tilde{\chi}_j(E)$ es la función nuclear del potencial ϵ_{ij} y energía E.

2- TRANSICIONES CONTINUO-DISCRETO .

Si suponemos que inicialmente estamos en una energía correspondiente a un estado discreto de j , como E_j en la figura 9 el término importante en (3) será el que corresponde a $E_{j\nu} = E_j$ en el denominador de la sumatoria y sus vecinos. Los demás términos nuevamente darán sólo una pequeña corrección a la energía E_{ij} . Para este caso la ecuación para la función de onda nuclear es:

$$[E - T(R) - h(R) - \frac{\epsilon_{ij} \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \rangle}{E - E_{j\nu_0}}] \chi_i^{\pm}(R) = 0 \quad (26)$$

donde $h(R) = \epsilon_{ii}(R) + \sum_{\nu \neq \nu_0} \frac{\epsilon_{ij} \langle \tilde{\chi}_{j\nu} | \langle \tilde{\chi}_{j\nu} | \epsilon_{ji} \rangle}{E - E_{j\nu}} + \int \frac{\epsilon_{ij} \langle \tilde{\chi}_j(\epsilon) | \langle \tilde{\chi}_j(\epsilon) | \epsilon_{ji} \rangle}{E - \epsilon} d\epsilon \quad (27)$

es un potencial que varía lentamente con la energía en la vecindad de $E = E_{j\nu_0}$ y $\tilde{\chi}_{j\nu}$ satisface la ecuación: $(\Psi_j | E_{j\nu} - QHQ | \Psi_j) \tilde{\chi}_{j\nu}(R) = 0$

Como en el caso anterior consideramos la ecuación:

$$(E^{\pm} - T(R) - h(R)) \Psi_0^{\pm} = 0 \quad (28)$$

que permite obtener una solución para (26) de la forma:

$$\chi_i^{\pm}(R) = \Psi_0^{\pm} + (E^{\pm} - T(R) - h(R))^{-1} \epsilon_{ij} \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \chi_i^{\pm} \rangle \quad (29)$$

Ahora si definimos una amplitud de transición T_0 para el potencial $h(R)$ se tiene que

$$T_0 = \langle \phi_{o.p.} | h(R) | \Psi_0^{(+)} \rangle \quad (30)$$

y para la transición total producida por la suma de las dos interacciones

$h(R)$ y $\frac{\epsilon_{ij} \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \rangle}{E - E_{j\nu_0}}$ se tiene análogamente a (12): $T = \langle \phi_{o.p.} | h(R) | \Psi_0^{(+)} \rangle + \frac{\langle \Psi_0^{(+)} | \epsilon_{ij} | \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \chi_i^{\pm}(R) \rangle}{E - E_{j\nu_0}} \quad (31)$

y de (29) multiplicando a la izquierda por $\langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji}$ se obtiene una expresión algebraica para $\langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \chi_i^{\pm}(R) \rangle$ dada por:

$$\langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \chi_i^{\pm}(R) \rangle = \frac{\langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \Psi_0^{(+)} \rangle (E - E_{j\nu_0})}{E - E_{j\nu_0} - \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} (E^{\pm} - T(R) - h(R))^{-1} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle} \quad (32)$$

La expresión: $\langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \frac{1}{E^{\pm} - T(R) - h(R)} \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle$ que aparece formando parte del denominador en (32) la podemos descomponer nuevamente en una parte real y una parte imaginaria utilizando la identidad (4)

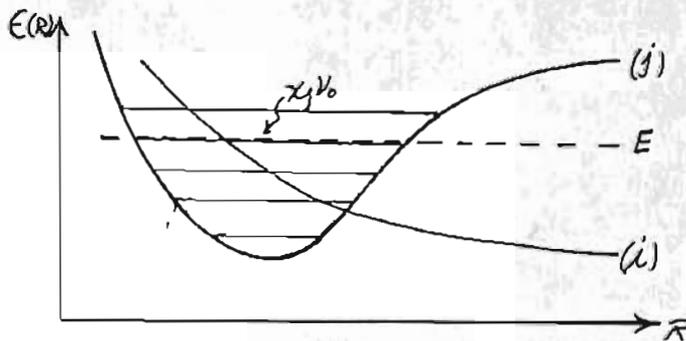


figura 9

$$\text{Así: } \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \frac{1}{E - T(R) - h(R)} \epsilon_{ij} \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle = \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \frac{Q}{E - T(R) - h(R)} \epsilon_{ij} \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle - i\pi \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \delta(E - T(R) - h(R)) | \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle$$

$$\text{donde } \Delta_D = \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \frac{Q}{E - T(R) - h(R)} \epsilon_{ij} \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle = \Delta_D - i\Gamma_D \quad (33)$$

$$\text{y } \Gamma_D = \pi \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \delta(E - T(R) - h(R)) | \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle = \pi |\langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} \psi_i^{(+)}(\epsilon) \rangle|^2 = \pi |V|^2 \quad (35)$$

Así que llevando (32) a (31) utilizando las igualdades (33) (34) y (35) se obtiene para T:

$$T = \langle \phi_{up} | h(R) | \psi_0^{(+)} \rangle + \frac{\langle \psi_0^{(-)} | \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \psi_0^{(+)} \rangle}{E - \epsilon_{j\nu_0} - \Delta_D + i\Gamma_D} \quad (36)$$

utilizando (17) y (23) en (36) obtenemos:

$$T = -\frac{1}{\pi} e^{i\delta_0} \sin \delta_0 + e^{2i\delta_0} \frac{\langle \psi_0^{(-)} | \epsilon_{ij} | \tilde{\chi}_{j\nu_0} \rangle \langle \tilde{\chi}_{j\nu_0} | \epsilon_{ji} | \psi_0^{(+)} \rangle}{E - \epsilon_{j\nu_0} - \Delta_D + i\Gamma_D} \quad (37)$$

donde δ_0 es el corrimiento de fase producido por el potencial real $h(R)$ y el factor $e^{2i\delta_0}$ aparece debido a la diferencia de fase entre $\psi_0^{(+)}$ y $\psi_0^{(-)}$. La expresión (37) tiene la forma típica de una amplitud de transición en la vecindad de una resonancia aislada obtenida por Breit-Wigner. (41) (47).

El elemento de matriz que aparece en Γ_D se refiere a un nivel vibracional U_Δ de la curva de energía potencial j . El hecho de que la dispersión de los dos átomos conduzca a una resonancia se puede ver en la figura 9 donde podemos observar al nivel vibracional $\epsilon_{j\nu_0}$ dentro del continuo correspondiente a la curva de potencial (i). Es decir que en este caso la existencia del acoplamiento entre el estado $|i\rangle$ y $|j\rangle$ cuyas respectivas curvas se encuentran representadas en la fig. 9, produce una resonancia para un proceso que se efectúa en el estado $|i\rangle$.

3- APLICACION AL FENOMENO DE PREDISOCIACION.

Si cambiamos de punto de vista podemos utilizar estas mismas ecuaciones para describir la predisiociación de la molécula diatómica considerada inicialmente en el estado vibracional $|j\nu_0\rangle$ y que se predisiocia al pasar a un estado del continuo correspondiente al estado electrónico (i) cuya correspondiente curva de potencial se dibuja en la figura 9.

Para este caso debemos considerar la ecuación:

$$[E - QHQ - QHP(E - PHP)^{-1}PHQ]Q\Psi = 0 \quad (38)$$

y que para el caso particular de dos estados se escribe explícitamente como:

$$[E - T(R) - \epsilon_{jj}(R) - \rho] \left\{ \frac{\epsilon_{ji} \tilde{\chi}_i(\epsilon) \langle \tilde{\chi}_i(\epsilon) | \epsilon_{ij} \rangle}{E - \epsilon} d\epsilon + i\pi \epsilon_{ji} | \tilde{\chi}_i(\epsilon) \rangle \langle \tilde{\chi}_i(\epsilon) | \epsilon_{ij} \right\} \chi_j = 0 \quad (39)$$

donde las χ_i son funciones de onda que satisfacen:

$$(E_i - PH P) \tilde{\chi}_i = 0$$

Esta ecuación (39) aunque tiene la misma forma de la ecuación (6) correspondiente a transiciones continuo-continuo, tiene una interpretación fundamentalmente distinta, pues esta es una ecuación de eigenvalores para las funciones de onda discretas χ_j , que describen estados vibracionales en la curva de potencial $|j\rangle$ de la figura 9.

La predissociación se refleja en la aparición de la parte imaginaria del potencial efectivo, que es absorbente, y que corresponde al decaimiento del estado vibracional $|\chi_j\rangle$ en un estado del continuo del estado electrónico $|i\rangle$ dando lugar a la predissociación de la molécula. Si el potencial efectivo fuera real el sistema permanecería en el estado electrónico $|j\rangle$ y por consiguiente la probabilidad de decaimiento de este estado sería cero.

De acuerdo con lo anterior podemos considerar a la parte imaginaria de (39) como una perturbación que produce el decaimiento del estado vibracional $|\chi_j\rangle$ y definir una probabilidad por unidades de tiempo ω de que el sistema decaiga, donde:

$$\begin{aligned} \omega &= 1 - \pi \langle \chi_j | \epsilon_{ji} | \tilde{\chi}_i(\epsilon) \rangle \langle \tilde{\chi}_i(\epsilon) | \epsilon_{ij} | \chi_j \rangle \\ &= 1 - \pi | \langle \tilde{\chi}_i(\epsilon) | \epsilon_{ij} | \chi_j \rangle |^2 \equiv 1 - \Gamma \end{aligned} \quad (40)$$

y donde $\Gamma = \pi | \langle \tilde{\chi}_i(\epsilon) | \epsilon_{ij} | \chi_j \rangle |^2 = \pi |V|^2 \quad (41)$

sería la probabilidad por unidad de tiempo de que el sistema permanezca en su estado vibracional.

Ahora supongamos que sabemos que el sistema se encuentra inicialmente en el estado vibracional $|\chi_j\rangle$ en el tiempo t . La probabilidad que el sistema haga una transición en el subsiguiente intervalo entre t y $t + dt$ es igual a $1 - \Gamma dt$. La probabilidad $P_j(t+dt)$ de encontrar el sistema en el estado $|\chi_j\rangle$ en el tiempo $t + dt$ es igual al producto de las probabilidades $P_j(t)$ de que el sistema estuviera en j en el tiempo t y Γ , probabilidad de que no decaiga en el intervalo dt , es decir:

$$P_j(t+dt) = P_j(t) (1 - \Gamma dt)$$

y con la condición inicial $P_j(t_0) = 1$, al resolver la ecuación anterior se obtie-

ne que la probabilidad de encontrar al sistema en cualquier tiempo t en su estado vibracional inicial es :

$$P_j(t) = e^{-\Gamma(t-t_0)}$$

y por consiguiente la probabilidad de decaimiento del nivel vibracional χ_j en el estado $\hat{\chi}_i$ del continuo es:

$$P = 1 - e^{-\Gamma T} \quad (42)$$

donde hemos considerado T la mitad del periodo de vibración en que el sistema pase una vez a través del punto de cruce de las superficies de potencial correspondientes a los dos estados. El hecho de que en (41) no aparezca el denominador que apareció en (24) está en correspondencia con los resultados anteriormente obtenidos por Coulson y Zalewski. (36).

4- ANALISIS DEL ELEMENTO V.

Tal como lo habíamos mencionado anteriormente el elemento matricial V juega un papel fundamental en la probabilidad de transición del sistema tanto en el caso continuo-continuo como en el caso resonante y en la predisiociación. Si en las ecuaciones (5) y (26) despreciamos las pequeñas correcciones a las superficies de potencial, es decir, si identificamos a $\mu(R) \sim \epsilon_{ii}(R)$ y $h(R) \sim \epsilon_{jj}(R)$ encontramos que la cantidad fundamental es el elemento de matriz

$$V = \langle \chi_j | \epsilon_{ji} | \chi_i \rangle \quad (43)$$

donde las funciones χ_i, χ_j representan funciones vibracionales, o funciones del continuo soluciones del problema de dispersión, según que analicemos transiciones continuo-discreto o continuo-continuo respectivamente.

El elemento matricial V puede ser evaluado directamente si las funciones

$\chi_i, \chi_j, \epsilon_{ij}$ se conocen. Sin embargo existen casos de interés en que alguna de estas funciones varía muy lentamente con respecto a las otras lo que simplifica mucho el cálculo.

Podemos suponer por ejemplo, que las funciones de onda nuclear χ_i, χ_j varían lentamente en comparación con la función de interacción $\epsilon_{ij}(R)$ o lo que es lo mismo que $\Delta R \ll \lambda = \frac{h}{p}$ donde ΔR es el rango de la interacción $\epsilon_{ij}(R)$ y λ es la longitud de De Broglie semiclásica. En este caso la interacción

es determinante en el cálculo.

Pero si $\epsilon_j(R)$ varía muy lentamente en comparación con las funciones de onda nuclear, puede considerarse como constante en el elemento V lo que conduce a la factorización de un factor de Franck-Condon $\int \psi_j^*(R) \chi_i(R) dR$ en la probabilidad de transición. Este factor de Franck-Condon tiene un máximo en la vecindad del cruce de las superficies de potencial donde la superposición de las funciones de onda nuclear es grande. Si las funciones tienen longitudes de onda similares en un amplio rango, la existencia del cruce puede perder su importancia.

Consideremos explícitamente las funciones de onda en la aproximación semiclásica (29) que tal como lo hemos dicho anteriormente tiene un amplio rango de validez $\left(\frac{d\chi(R)}{dR} \ll 1 \right)$. En esta aproximación la función de onda nuclear $\chi_i(R)$ en la región permitida clásicamente - donde $U(R) < E$ - puede escribirse como:

$$\chi_i(R) = \frac{c}{(p_i(R))^{1/2}} \cos \left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_i}^R p_i dR - \frac{\pi}{4} \right) \quad (44)$$

donde el momento clásico p_i y el punto de retorno clásico a_i , pueden ser obtenidos de la ecuación:

$$\frac{p_i^2}{2M} + \epsilon_{ii}(R) = E$$

Si χ_i representa un estado discreto, el valor de c se obtiene de la normalización de la función a la unidad: $\int |\chi_i(R)|^2 dR = 1$

La contribución esencial a esta integral proviene del intervalo entre los puntos de retorno a y b ya que fuera de este rango la función decrece exponencialmente.

Si tomamos en cuenta que para el caso semiclásico el argumento de la función coseno en (44) varía muy rápidamente se puede sustituir por su promedio:

$$\cos^2 \left[\frac{1}{\hbar} \int_a^R p dR + \frac{\pi}{4} \right] \longrightarrow \frac{1}{2}$$

y si $2T$ es el periodo del movimiento, se obtiene $c = \sqrt{\frac{2M}{T}}$ (45)

Si χ_i representa un estado del continuo en donde no podemos definir un periodo finito, debemos considerar una normalización de función delta para este caso, se tiene entonces que: $\int \chi_i^*(E) \chi_i(E') dE' = \delta(E-E')$

lo que se logra al tomar en (44); $C = \sqrt{\frac{2M}{\pi}}$ (45a)

y llevando (44) a (43) se obtiene:

$$V = C_i C_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{ij}(R)}{(P_i P_j)^{1/2}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_i}^R P_i dR - \frac{\pi}{4}\right) \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_{a_j}^R P_j dR - \frac{\pi}{4}\right) dR \quad (46)$$

Si utilizamos la identidad trigonométrica: $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)]$

se obtiene:
$$V = C_i C_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{ij}(R)}{(P_i P_j)^{1/2}} \cos\left[\frac{1}{\hbar} \left(\int_{a_i}^R P_i dR + \int_{a_j}^R P_j dR\right) - \frac{\pi}{2}\right] dR + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{ij}(R)}{(P_i P_j)^{1/2}} \cos\left[\frac{1}{\hbar} \left(\int_{a_i}^R P_i dR - \int_{a_j}^R P_j dR\right)\right] dR$$

La primera de los integrales en esta expresión se promedia a cero puesto que en la aproximación semiclásica se suponen variaciones rápidas del argumento del coseno, así que esta expresión se reduce a:

$$V = C_i C_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\epsilon_{ij}(R)}{(P_i P_j)^{1/2}} \cos\left[\frac{1}{\hbar} \left(\int_{a_i}^R P_i dR - \int_{a_j}^R P_j dR\right)\right] dR \quad (47)$$

Si todavía $|P_i - P_j|$ es grande, V se anula, pero si no es así podemos definir nuevas variables que nos transforman la ecuación (47) en una forma mucho más conveniente.

Siguiendo el procedimiento de Delos y Thorson (48) definimos una variable de tiempo τ tal que:

$$M \frac{dR}{d\tau} = P \quad \text{con la condición} \quad \tau(R_0) = 0 \quad (48)$$

donde $P = (P_i P_j)^{1/2}$ es la media geométrica y R_0 es el valor más grande de los dos puntos de retorno involucrados a_i ó a_j .

Además definimos una variable de "acción inelástica" $S(\tau)$ en la forma:

$$S(\tau) = \int_0^\tau \epsilon_{ij}(\tau') d\tau' \quad (49)$$

o lo que es igual: $\epsilon_{ij}(\tau) = dS/d\tau$ (49-a)

Ahora, como:
$$E = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2M} + \epsilon_{ii}(R) = \frac{\hbar^2 k_j^2}{2M} + \epsilon_{jj}(R)$$

entonces:
$$\hbar^2 k_i^2 - \hbar^2 k_j^2 = \frac{2M}{\hbar^2} (\epsilon_{jj}(R) - \epsilon_{ii}(R))$$

Suponiendo que la media aritmética coincide con la geométrica:

$$k = (k_i k_j)^{1/2} \approx \frac{1}{2} (k_i + k_j)$$

se tiene que:
$$k_i - k_j = \frac{2M}{\hbar^2} (\epsilon_{jj} - \epsilon_{ii})$$

y definiendo
$$\alpha \equiv (\epsilon_{jj}(R) - \epsilon_{ii}(R)) / \epsilon_{ij}(R) \quad (50)$$

obtenemos
$$(k_i - k_j) = \frac{M}{\hbar^2} \alpha \frac{dS}{d\tau} \quad (51)$$

y como de (48):
$$dR = \frac{\hbar k}{M} d\tau \quad (52)$$

Sustituyendo (49a) (51) y (52) en (47) se obtiene:

$$V = C_i C_j \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\hbar k} \frac{dS}{d\tau} \cos\left[\int_0^\tau \frac{M}{\hbar k^2} \alpha(\tau') \frac{dS}{d\tau'} \frac{\hbar k}{M} d\tau'\right] \frac{\hbar k}{M} d\tau \quad (53)$$

$$V = \frac{C_i C_j}{M} \int \cos \left[\frac{1}{\lambda} \int^S \alpha(s') ds' \right] ds \quad (53)$$

En esta ecuación no escribimos el límite inferior en la integral del argumento del coseno que es equivalente a una fase proveniente de la integral de $\int_{a_i}^{R_0} P_i dR$ si $a_i < a_j = R_0$.

La utilidad de la ecuación (53) se sigue al notar las propiedades de la función $\alpha(s)$: (48).

Ante todo con la definición de S en (49) mapeamos el rango de integración infinito de R en un rango finito de S , ($0 < S < S_\infty$) siempre y cuando $\epsilon_{ij}(R)$ decaiga más rápido que R^{-1} cuando $R \rightarrow \infty$.

De la definición (50) podemos ver que:

- i) $\alpha(s)$ se anula en el punto de cruce s_x .
- ii) $\alpha(s)$ cambia de signo al pasar a través del punto s_x .
- iii) En el punto de retorno R_0 en que ($S=0, \tau=0$) la función $\alpha(s)$ tiene un valor finito negativo puesto que $\epsilon_{ij}(R_0) \neq 0$.
- iv) La pendiente de $\alpha(s)$ en R_0 vale cero puesto que:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{ds} \Big|_{s=0} &= \left(\frac{d\alpha}{ds} \right)_{s=0} \left(\frac{ds}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_{R_0} \left(\frac{dR}{ds} \right)_{s=0} \left(\frac{ds}{d\tau} \right)_{\tau=0} \\ &= \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_{R=0} \left(\frac{dR}{d\tau} \right)_{\tau=0} = \left(\frac{d\alpha}{dR} \right)_{R=0} \frac{P(R_0)}{M} = 0 \end{aligned}$$

y el valor de $P(R_0)$ es cero por definición.

- v) $\alpha(s) \rightarrow \infty$ en S_∞ puesto que $\epsilon_{ij}(\infty) \rightarrow 0$.

De acuerdo con esto la forma de $\alpha(s)$ es la dada en la figura 10.

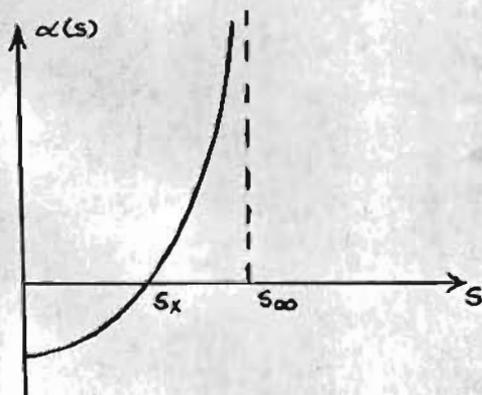


Figura 10.

Cuando el valor s_∞ en que $\alpha(s)$ diverge está distante del valor s_x correspondiente al punto de cruce, hablamos del modelo de "cruce cercano" en el

cual podemos desarrollar a la función $\alpha(s)$ en serie de Taylor alrededor del punto s_x .

La aproximación lineal de esta expansión conduce al modelo de LZ puesto que si $\epsilon_{ii}(R)$ y $\epsilon_{jj}(R)$ son lineales en R , $\epsilon_{ij}(R)$ es constante y $v = \frac{dR}{dt}$ también es constante implica que la función α tal como se define en (50) sea lineal en s .

En el caso en que s_x y s_ω estén próximos entre sí hablamos del modelo de "cruce lejano". En este caso el desarrollo de $\alpha(s)$ en serie de Taylor no es válido y precisamente es aquí donde falla el modelo de LZ. (42). Para este caso aproximamos la función $\alpha(s)$ como:

$$\alpha(s) = a \frac{s-s_0}{s_\omega-s} \quad (54)$$

que tiene un cero en $s = s_0$ y un polo en $s = s_\omega$ aunque su pendiente en el origen es diferente de cero. En este caso obtenemos:

$$|V|^2 \propto \left| \int_{s_0}^{s_\omega} \cos \left\{ a \left[-s + (s_\omega - s_0) \ln \left(\frac{s_\omega}{s_\omega - s} \right) \right] \right\} ds \right|^2 \quad (55)$$

donde $s_\omega = \int \frac{m^2}{p^2} \epsilon_{ij}(R) dR$ (56)

y a se obtiene de $\frac{d\alpha}{ds}$ evaluada en el punto de cruce:

$$a = (s_\omega - s_0) \frac{F_i - F_j}{[\epsilon_{ij}(R_0)]^2} \frac{p}{M} \quad (57)$$

F_i y F_j son las fuerzas correspondientes a los potenciales ϵ_{ii} y ϵ_{jj} evaluadas en R_0 .

Hacemos notar que si hubieramos expresado V en términos de T en lugar de s como en (53) hubieramos obtenido:

$$V = c c_j \int \frac{\epsilon_{ij}(t)}{M} \left[\cos \int^t (\epsilon_{ii} - \epsilon_{jj}) d\tau' \right] dt$$

y desarrollando la exponencial en (42) obtendríamos un resultado que coincide con el de Batas (42) en primera aproximación.

VIII- CONCLUSIONES.

Con la formulación utilizada hemos logrado describir el comportamiento cualitativo de las colisiones resonantes y de predisociación haciendo uso de la imagen de estados vibracionales con anchura.

La formulación de las ecuaciones en términos de operadores de proyección hace posible la obtención de expresiones generales exactas, aunque formales, por métodos algebraicos sencillos.

A partir de expresiones generales se pueden estudiar dos casos particulares uno de los cuales corresponde al fenómeno físico de la predisociación accidental, despreciando como aproximación términos apropiados para cada caso. Estas aproximaciones se pueden hacer en la evaluación última de los parámetros y no en las ecuaciones iniciales como en Landau, Zener y Stueckelberg.

También es de notar la ventaja de la representación diabática en que aparece un cruce real entre las superficies y que puede corresponder más a procesos reales de colisión en que es probable que el movimiento no sea adiabático sino que pase de una superficie a la otra.

Para la evaluación del elemento matricial V se utilizó el punto de vista semiclásico, para el movimiento nuclear, pero esta aproximación no es muy restrictiva pues tal como se mencionó en el capítulo V a ella se reduce la descripción cuántica en la aproximación semiclásica apropiada, y en cambio es mucho menos restrictiva que el punto de vista puramente clásico adoptado por otros autores, y por consiguiente obtenemos un resultado de más amplia validez para el caso de LZS, que a pesar de sus limitaciones debidas a la aparición, en algunos casos, de máximos secundarios para la probabilidad de transición fuera del punto de cruce (Gates) para otros muchos, debido a la importancia del factor de Franck-Condon en el cruce, es una buena aproximación.

APENDICE 1

PROPIEDADES DE SIMETRÍA DE LOS ORBITALES MOLECULARES.

1- Los orbitales moleculares con diferente simetría no pueden combinarse.

Para demostrar esta propiedad consideremos que un orbital molecular Ψ está compuesto de dos funciones ψ_1 y ψ_2 que se comportan como orbitales moleculares de diferente simetría, por ejemplo, como los orbitales σ_g^+ y σ_u^+ respectivamente. Como se sabe, para moléculas diatómicas, σ indica simetría bajo rotación por un ángulo φ alrededor del eje internuclear, el signo +, simetría por reflexión de la molécula en el plano que contiene al eje principal, y g y u indican simetría y antisimetría por una inversión con respecto al centro de la molécula.

Construyamos la combinación lineal siguiente:

$$\Psi = a \psi_1 + b \psi_2 \quad (1)$$

y tratamos de encontrar la energía correspondiente a este orbital, donde a y b son los parámetros variables.

Por conveniencia normalizamos Ψ a la unidad, entonces:

$$N^2 \int (a \psi_1 + b \psi_2) (a \psi_1 + b \psi_2) d\tau = 1 \quad (2)$$

y asumiendo que los orbitales ψ_1 y ψ_2 están normalizados se obtiene que la función Ψ normalizada es:

$$\Psi = \frac{1}{(a^2 + b^2 + 2abS)^{1/2}} (a \psi_1 + b \psi_2) \quad (3)$$

donde S es la integral de traslape:

$$S = \int \psi_1 \psi_2 d\tau \quad (4)$$

y la energía de Ψ será entonces:

$$W = N^2 \int \Psi H \Psi d\tau \quad (5)$$

y al considerar (3) se obtiene:

$$W = \frac{a^2 H_{11} + b^2 H_{22} + 2ab H_{12}}{a^2 + b^2 + 2abS} \quad (6)$$

donde los términos H_{ij} son números que se obtienen al calcular las integrales

$$H_{ij} = \int \psi_i H \psi_j d\tau \quad (7)$$

Estamos interesados en encontrar los valores de a y b que minimizan la energía W para funciones ψ_1 y ψ_2 dadas. Este valor de W siempre es mayor o igual

a la solución correcta del problema.

Al hacer en (6) : $\frac{\partial W}{\partial a} = 0$

se obtiene: $a(H_{11} - W) + b(H_{12} - WS) = 0$

y de $\frac{\partial W}{\partial b} = 0$ se obtiene:

$$a(H_{12} - WS) + b(H_{22} - W) = 0$$

y para encontrar una solución no trivial hacemos el determinante de los coeficientes igual a cero:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - W & H_{12} - WS \\ H_{21} - WS & H_{22} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (8)$$

Ahora demostraremos que $S = H_{21} = H_{12} = 0$

y por consiguiente que $W = H_{11}$ ó $W = H_{22}$ así que las energías no se alteran, es decir los orbitales Ψ_1 y Ψ_2 no se pueden combinar.

Haremos sólo la prueba para H_{12} , que puede extenderse de manera obvia para S .

$$H_{12} = \int \Psi_1 H \Psi_2 d\tau = \int \sigma_1^+ H \sigma_2^+ d\tau$$

este valor de H_{12} no debe depender del sistema de coordenadas que se escoja para evaluarlo puesto que H en sí mismo es independiente del sistema de coordenadas, entonces, si usamos el operador de inversión \hat{I} con respecto al centro de la molécula se obtiene que:

$$\begin{aligned} H_{12} &= \hat{I} H_{12} = \hat{I} \int \sigma_1^+ H \sigma_2^+ d\tau = \int (\hat{I}\sigma_1^+) (\hat{I}H) (\hat{I}\sigma_2^+) d\tau \\ &= \int \sigma_1^+ H (-\sigma_2^+) d\tau = -H_{12} \end{aligned} \quad (9)$$

entonces : $H_{12} = 0$.

Es decir, cuando se tienen orbitales de diferente simetría, los elementos de fuera de la diagonal en (8) siempre serán cero y los orbitales no se combinan.

2- Regla de no cruce para estados de la misma simetría.

Cuando los orbitales Ψ_1 y Ψ_2 son de la misma simetría, la fase en (9) desaparecerá y así H_{12} y S serán diferentes de cero. Esto significa que estos niveles de energía se repelerán y nunca podrán cruzarse.

Esta regla importante se hace evidente al considerar la ecuación algebraica para W que se obtiene de (8) al considerar el caso más sencillo en que

$$S = 0 : (H_{11} - W)(H_{22} - W) - (H_{12})^2 = 0 \quad (10)$$

La mínima separación entre W_1 y W_2 se logra cuando $H_{11} = H_{22}$ en que,

$$W_{1,2} = H_{11} \pm H_{12}$$

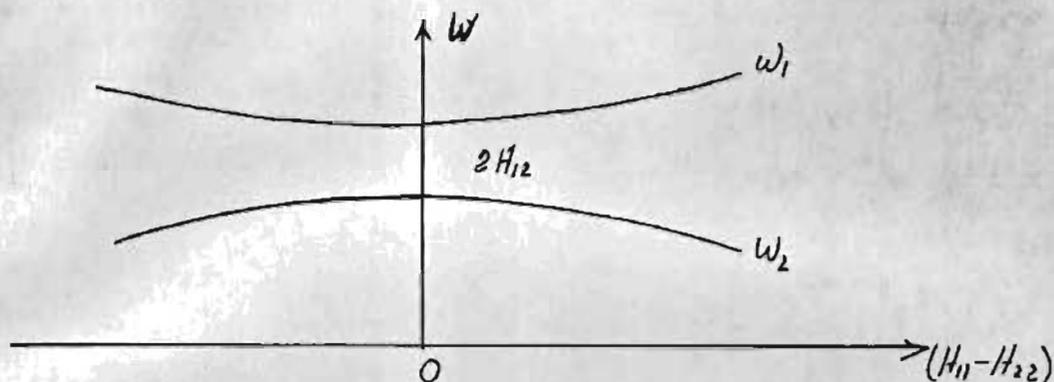


figura 11.

Por consiguiente, podríamos decir, que por ejemplo el estado $1\sigma_g^+$ disminuye su energía por la interacción con todos los otros orbitales σ_g^+ . A este efecto se le denomina "interacción de configuración".

De (10) obtenemos que: $W_1 - W_2 = \Delta W = [(H_{11} - H_{22})^2 + 4H_{12}^2]^{1/2}$

De tal manera que los dos niveles se repelen entre sí y las curvas de energía para W_1 y W_2 definen una hipérbola con $(H_{11} - H_{22})$, como variable. La mínima distancia entre ellas se encuentra en $|H_{11} - H_{22}| = 0$.

APENDICE II

OBTENCIÓN DE LA SECCIÓN EFICAZ DE ABSORCIÓN.

La ecuación (VII-6) que aparece en el texto es un caso particular de

$$\nabla^2 \Psi + [k^2 - U(R) + iW(R)] \Psi = 0 \quad (1)$$

La solución de esta ecuación puede desarrollarse en ondas parciales:

$$\Psi = \frac{1}{R} \sum_{\ell} G_{\ell}(R) P_{\ell}(\cos \theta) \quad (2)$$

y la ecuación (VII-6) corresponde a $l=0$. El comportamiento asintótico de

$$(2) \text{ es: } \Psi \sim \sum_{\ell} \left[\frac{1}{kR} i^{\ell} (2\ell+1) \sin(kR - \frac{\ell\pi}{2}) + c_{\ell} \frac{e^{ikR}}{R} \right] P_{\ell}(\cos \theta) \quad (3)$$

La corriente de probabilidad se define como:

$$\vec{j}_R = \frac{\hbar}{2m\dot{c}} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*)$$

y usando la forma asintótica de Ψ se obtiene que el flujo neto radial para ℓ dado es:

$$\vec{j}_R = \frac{\hbar}{mR^2} \left\{ -\frac{1}{2} i (2\ell+1) (c_{\ell}^* - c_{\ell}) + k |c_{\ell}|^2 \right\} \left\{ P_{\ell}(\cos \theta) \right\}^2 \quad (4)$$

Si no hay absorción de partículas, \vec{j}_R debe ser cero, de donde:

$$\frac{|c_{\ell}|^2}{2\ell+1} = \frac{(c_{\ell} - c_{\ell}^*)}{2k\ell}$$

y si suponemos η_{ℓ} real c_{ℓ} puede ser escrito como:

$$c_{\ell} = (e^{2i\eta_{\ell}} - 1) \left(\frac{2\ell+1}{2k\ell} \right) \quad (5)$$

Sin embargo en este caso para poder escribir c_{ℓ} en esta forma debemos suponer η_{ℓ} complejo y por consiguiente \vec{j}_R será ahora diferente de cero por que si introducimos (5) en (4) y utilizamos $\eta_{\ell} = \rho_{\ell} + iQ_{\ell}$ se obtiene:

$$\vec{j}_R = \frac{\hbar}{4mR^2 k} (2\ell+1)^2 (e^{-4Q_{\ell}} - 1) \left\{ P_{\ell}(\cos \theta) \right\}^2 \quad (6)$$

de donde se vé que si $Q_{\ell} > 0$ entonces $\vec{j}_R < 0$ lo cual nos indica una absorción y esto conduce a una sección eficaz de absorción de partículas para el caso $l=0$ de (49):

$$Q_0 = \frac{\pi}{k^2} (1 - e^{-4Q_0}) \quad (7)$$

y al multiplicarla por el flujo incidente obtenemos la rapidez de transición w_{fi} :

$$w_{fi} = Q_0^a \quad \times \text{ flujo incidente}$$

y como el flujo incidente es $\frac{\hbar k}{m}$ entonces: $w_{fi} = \frac{\pi \hbar}{m k^2} (1 - e^{-4Q_0})$

REFERENCIAS

- 1- Born M. y Oppenheimer R., Ann. Phys. 04, 457 (1927)
- 2- Dalgarno y Mc. Carrrol, Proc. Roy. Soc. A237, 383 (1956)
- 3- Von Neumann T. y Wigner E. , Z. Physik 30, 467 (1929)
- 4- Thorson W. R., J. Chem. Phys. 42, 3878 (1965)
- 5- Chen y Watson., Phys. Rev. 174 , 152 (1968)
- 6- Barry y Nielsen Phys. Rev. A 1, 395 (1970)
- 7- Riess I., J Chem. Phys. 52 , 871 (1970)
- 8- Delos J. y Thorson W., Phys. Rev. A6 , 720 (1972)
- 9- Child M. S., Mol. Phys. 16 , 313 (1969)
- 10- Herzberg G., Molecular Spectra and Molecular Structure. Vol. 1, 2^a Ed., D. Van Nostrand, Co. N.Y. London (1950)
- 11- Condon y Shortley : The Theory of Atomic Spectra, Cambridge at Univ. Press. (1959)
- 12- Massey. H. S. W. , Negative ions 2^a Ed., Cambridge University Press. (1950)
- 13- Bates D. R. and Massey, Phil. Trans. Royal Soc. (London) A239, 269 (1943)
- 14- Penning H. Ann. Physik 13 , 599 (1932)
- 15- Beutler y Junger, Z. Physik 100 , 80 y 101 , 205 (1936)
- 16- Shenstone , Phys. Rev. 38 , 873 (1931)
- 17- B. Rosen, Phys. Rev. 68 , 124 (1945)
- 18- Bates D. D. y Dalgarno A. Atomic and Molecular Processes. Ac. Press, N.Y. (1962)
- 19- Bates D. R. , Planetary Space. Sci. 9 , 77 (1962)
- 20- Bates D. R. , Phys. Rev. 77 , 718 ; 492 (1950)
- 21- Bates D. R. y Mc. Dowell, H.Z. atmosf. terrestre Phys. 10 , 96 (1957)
- 22- Biondi M. A. y Hollstein T., Phys Rev. 02 962 (1951)
- 23- Bates D. R. y Massey H. S., Proc. Roy Soc. (London) A. 192 , 1 (1947)
- 24- Mc Danis} E. , Yn Collision Phenomena in Ionized gases. Sec. 12-7, John Wiley and Sons, Inc N.Y. (1964)
- 25- Bates D. R. y Boyd T. J. , Proc. Phys. Soc. A69, 910 (1956)

- 26- Bates D. R. y Massey H. S. W. , Phil Mag 45 , 111 (1954)
- 27- Dalgarno H. , Annal. Geophys. 17 , 16 (1961)
- 28- Tully J. C. y Preston R. , J. Chem. Phys. 55 562 (1971)
- 29- Landau- Lifchitz, Physique Théorique , Tome III , Mécanique Quantique, Eds Mir, Moscou (1967)
- 30- Lichten W. , Phys. Rev. 131 , 229 (1963); 164 , 131 (1967)
- 31- Smith F. T. , Phys. Rev. 179 , 111 (1969)
- 32- Landau L. , Phys. Z. Sowjetunion 1 , 46 (1932)
- 33- Zener C. , Proc. Roy. Soc. (London) A177 , 696 (1932)
- 34- Stueckelberg E. , Helv. Phys. Acta 5 , 369 (1932)
- 35- Delos J. , Thorson y Knudson, Phys Rev. A6 , 709 (1972)
- 36- Coulson C. A. , y Zaleski K. , Proc. Roy. Soc. A268 , 437 (1962)
- 37- Nikitin, in Chemische Elementarprozesse , Ed. Hartmann (Springer-Verlag, Berlin 1968)
- 38- Pokrovskii V. L. , Soviet Physics JETP 13 , 1207 (1961)
- 39- Boyd T. y Molisevitch B. , Proceedings Phys. Soc. A70 , 1809 (1957)
- 40- Löwdin P.O. , Journal of Math. Phys. 3 969 (1962)
- 41- Feshbach , Ann. Phys. , N. Y. 19 , 287 (1962)
- 42- Bates D. R. , Proc. Roy Soc. London 4257 (1960)
- 43- Malley T. F. , Phys Rev. 162 , 98 (1967)
- 44- Feshbach- Kerman y Lemmer. , Annals of Physics 41 , 230 (1969)
- 45- Newton R. CT. , Scattering Theory of Waves and Particles (Mc. Graw Hill, N.Y.)
- 46- Rodberg y Thaler R. M. , "The Quantum Theory of Scattering" (1967)
- 47- Breit G y Wigner E. , Physics Rev. 40 , 519 (1936)
- 48- Delos J. Thorson W. R. , Phys. A6 , 728 (1972)
- 49- Mott N. F. y Massey H. , Theory of Atomic Collisions. 3rd Ed. Oxford (1965)
pp 184 - 186.