

2 of
72



Rosario Lidema Samargo

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD
DE
CIENCIAS

ESTUDIO DE POTENCIALES EN
SISTEMAS TRIATÓMICOS
CASO H_2-He

EN LA REGION DE INTERACCION

FUERTE

TESIS
DE LICENCIATURA EN FISICA



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 está 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

INTRODUCCION.

CAPITULO I.

FUNDAMENTOS TEORICOS.

- a) Naturaleza de las fuerzas de interacción.
- b) Separación de los movimientos nuclear y electrónico.
Aproximación Born-Oppenheimer.

CAPITULO II.

REPRESENTACION DE SUPERFICIES DE POTENCIAL.

- a) Representación Gráfica.
- b) Representación Funcional.
 - 1.- Procedimiento London-Eyring-Sato.
 - 2.- Formas empíricas para $V(r)$.
 - 3.- Modelo de Gordon y Kim.

CAPITULO III.

PARAMETRIZACION.

- 1.- Antecedentes.
- 2.- Método Hartree-Fock.
- 3.- Resultado del cálculo.
- 4.- Nueva parametrización.

CAPITULO IV.

APLICACIONES Y CONCLUSIONES.

- 1.- Aplicaciones.
- 2.- Conclusiones.

INTRODUCCION.

El objetivo de la teoría de colisiones moleculares con siste en entender y correlacionar las variables involucradas en las propiedades de las interacciones que tienen lugar cuando un sistema atómico o molecular choca con sistemas moleculares.

La dinámica de los procesos de colisión tienen como punto de partida a la ecuación de Schrödinger en donde se incluye el potencial de interacción que gobierna al sistema involucrado y que permite conocer, después de resolver la mencionada ecuación, estados inherentes al sistema.

El conocer la forma del potencial implica disponer de la mitad de la solución de la ecuación de Schrödinger y el presente trabajo muestra las diferentes alternativas y métodos para evaluar el potencial.

Se hace notar que es importante la presentación del caso molecular diatómico, ya que para situaciones poliatómicas, la construcción del potencial asociado, depende de la forma analítica que se tenga para las parejas atómicas.

Casi todos los trabajos dedicados a relacionar los fenómenos de colisiones moleculares con funciones de potencial se han realizado dentro del marco de la mecánica clásica; algunos resultados pueden analizarse cualitativamente, tan pronto se disponga de las curvas de potencial.

Desde el punto de vista experimental, la información de los potenciales se puede obtener a partir de los métodos de: luminiscencia química y colisiones con haces moleculares.

La técnica de haces moleculares, es de particular interés para este trabajo, la cual consiste en medir la distribución angular de los productos emergentes de la dispersión, así como la distribución de velocidades. Es decir, determinar el número de partículas dispersadas en función del ángulo observado.

De la combinación de éstas y otras técnicas relativas, es posible el cálculo de secciones transversales diferenciales, para la formación de moléculas con cantidades determinadas de energía interna y de dispersión, en regiones angulares específicas, en niveles determinados de vibración y rotación, siendo posible la determinación de la orientación de las moléculas y sus estados selectivos, así como los Potenciales de interacción.

Los reactantes y productos pueden existir en muchos estados electrónicos, por lo que los sistemas pueden interactuar con potenciales diferentes, siendo posible también el paso de un potencial a otro, comportamiento que puede producir confusiones al hacer suposiciones sobre el proceso, que no son las mismas cuando se cambia de potencial. Como consecuencia de la influencia de varios potenciales, resulta importante la estructura electrónica del sistema de colisión para la colisión misma, cuando involucra procesos como por ejemplo: transiciones electrónicas entre superficies de energía poten

cial. Por otra parte, también es importante la estructura electrónica en colisiones a energía térmica cuando las superficies no se tocan, ya que los procesos son no adiabáticos y el movimiento nuclear involucra un salto entre las curvas de energía potencial.

Con objeto de enmarcar el presente trabajo, se da en el Primer Capítulo, una discusión breve de la naturaleza de las fuerzas de interacción, así mismo, se plantea la aproximación adiabática en sus alcances y limitaciones.

En el capítulo dos, se presentan las formas generales de superficie de potencial, haciendo hincapié al caso diatómico, ya que es básico para la construcción de potenciales de sistemas poliatómicos.

En el Capítulo tres, se especializa la discusión en la formulación, evaluación y parametrización del potencial triatómico para el caso específico del sistema de HeH_2 . Se presenta una extensión ⁽¹⁵⁾ del conjunto de parámetros estudiados anteriormente.

En el Capítulo cuatro, se dan aplicaciones a hechos experimentales reportados y se discuten los alcances de la fórmula para el potencial discutido.

CAPITULO I.

a) NATURALEZA DE LAS FUERZAS DE INTERACCION.

Dado que cualquier átomo está formado por un núcleo cargado central y electrones orbitales, las fuerzas de interacción entre sistemas atómicos son de naturaleza coulombiana.

Sin tomar en cuenta los efectos de componentes nucleares, la fuerza entre dos núcleos considerados como cuerpos sólidos de 10^{-12} cm de diámetro, con Z_1 y Z_2 , respectivamente es:

$$F_N(r) = Z_1 Z_2 \frac{e^2}{r^2} \quad (1)$$

donde r es la distancia de separación entre los centros.

Al tomar en cuenta la presencia de los electrones que constituyen un átomo, el efecto es neutralizar y apantallar parcialmente la carga de los núcleos, lo cual puede ignorarse a distancias grandes de separación entre los dos átomos, pero a distancias comparables a sus diámetros, las interacciones entre los electrones y los núcleos tienen efectos significantes, lo que resulta especialmente importante y complicado cuando las nubes electrónicas se traslapan, como en el caso de una colisión fuerte.

Esta dificultad en algunos casos puede resolverse proponiendo fórmulas analíticas o valores numéricos que revelen lo más realista posible la situación física en consideración. Las bases físicas de esta situación empieza proponien

do la fuerza entre dos átomos en término del potencial de interacción, y si se quiere conocer la fuerza a la distancia ρ , usar:

$$F(r) = - \frac{\partial}{\partial \rho} V(r) \quad (2)$$

Desde luego que el potencial para el sistema ya constituido, es el trabajo requerido para traer todos los componentes de una distancia infinita a su posición de equilibrio, de manera que un átomo de número atómico Z y en aproximación de fuerzas centrales, la interacción electrónica independiente es:

$$\phi(r) = \sum_{i=1}^Z \left[- \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (3)$$

Al considerar la repulsión mutua entre electrones la energía potencial es:

$$\phi(r) = \sum_{i \neq j=1}^Z \left[- \left(\frac{Ze^2}{r_i} \right) + \frac{e^2}{2r_{ij}} \right] \quad (4)$$

La repulsión electrón-electrón se considera como una perturbación frente al potencial nuclear, y en efectos muy refinados hay que tomar en cuenta el efecto del spin a través del principio de exclusión de Pauli, lo cual determina una distribución de energía electrónica en el átomo.

En el caso de dos átomos o iones con cargas nucleares Z_1e

y Z_2e separados una distancia r_{12} con un total de n electrones, que interactúan de forma coulombiana, la energía potencial total es:

$$\phi(r_{12}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n \left[\frac{Z_1 e^2}{r_{i1}} + \frac{Z_2 e^2}{r_{i2}} \right] + \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{12}} \quad (5)$$

El primer término representa la repulsión electrónica, el segundo la interacción de los núcleos y los electrones respectivos y el tercero, la repulsión nuclear.

Para resolver la dinámica de los sistemas multielectrónicos bajo el potencial anterior, es conveniente el uso de aproximaciones, dentro de las cuales destaca la de Born-Oppenheimer que se discute en la siguiente sección.

b) SEPARACION DE LOS MOVIMIENTOS NUCLEAR Y ELECTRONICO.
APROXIMACION BORN-OPPENHAIMER.

Al considerar el movimiento de las partículas atómicas en el campo de potencial de la sección anterior, resulta difícil predecir los estados del sistema en forma exacta por la simple solución de la ecuación de Schrödinger. Una posibilidad se presenta cuando el movimiento nuclear es lento, comparado con el movimiento de los electrones, pues por la diferencia de masa es posible plantear una aproximación que es válida para muchas situaciones reales de baja energía. Naturalmente que para casos de alta energía se requiere de consideracio-

nes más estrictas para la solución de la ecuación de Schrödinger.

La idea central de la aproximación es:

sea el Hamiltoniano de un sistema de núcleos y electrones

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}(r,R) \quad (6)$$

donde T_e es la suma de las energías cinéticas de los electrones, T_n la suma de las energías cinéticas de los núcleos y $V(r,R)$ es la energía potencial de interacción para los electrones y los núcleos, denotando por r y R la colección de coordenadas de los electrones y los núcleos, respectivamente.

La ecuación de Schrödinger correspondiente al Hamiltoniano anterior es:

$$H\psi(r,R) = E_T\psi(r,R) \quad (7)$$

donde E_T es la energía total del sistema.

Si las coordenadas R se suponen fijas, se puede tratar el movimiento de los electrones como:

$$\left[T_e + V(r,R) \right] \phi_n(r,R) = U_n(R) \phi_n(r,R) \quad (8)$$

donde U_n son los eigenvalores electrónicos.

De acuerdo al Teorema de Hellman-Feynman, $T_e + V(r,R)$ depende paramétricamente de R , entonces $U_n(R)$ es la energía potencial que media entre los núcleos y determinará la dinámica de éstos. Por tanto:

$$\left[T_n + U_n(R) \right] X_n(R) = \epsilon_0 X_n(R) \quad (9)$$

para los núcleos.

Si la interacción núcleo-electrón es muy débil, se puede proponer:

$$\psi(r, R) = \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) \quad (10)$$

que al sustituirse en la ecuación (7) y multiplicarse por ϕ^* e integrarse con respecto a r , se tiene:

$$\begin{aligned} & \left[T_e + T_n + V(r, r) \right] \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) = E \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) \\ & \int \left[T_e \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) \phi_n^*(r, R) + T_n \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) \phi_n^*(r, R) + \right. \\ & \left. + V(r, R) \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) \phi_n^*(r, R) \right] dr = \int \left[E \sum_n X_n(R) \phi_n(r, R) \phi_n^*(r, R) \right] dr \\ & \sum_n X_n(R) \left[T_e \int \phi_n(r, R) \phi_n^*(r, R) dr + T_n \sum_n X_n(R) + \sum_n X_n(R) \int V(r, R) \phi_n(r, R) \phi_n^*(r, R) dr \right] \\ & = E \sum_n X_n(R) \\ & \left[T_n + U_n(R) - E \right] X_n(R) + \sum_{j \neq n} C_{nj} X_j(R) = 0 \end{aligned}$$

donde C_{nj} son sumas de las integrales sobre r que involucran a ϕ_n ; el término C_{nj} se incluyó en $U_n(R)$.

$$\tilde{U}_n(R) = U_n(R) + C_{nn}(R) \quad (11)$$

Si el término de acoplamiento C_{nj} es despreciado, $U_n(R)$ juega el papel de función potencial para el núcleo,

$$\tilde{U}_n(R) \approx U_n(R) \quad (12)$$

De la discusión anterior, se ve que para obtener la función de energía potencial se trata separadamente el movimiento de los núcleos y de los electrones bajo esta aproximación, obteniéndose dos ecuaciones: una para el núcleo y otra para los electrones. La ecuación electrónica se resuelve para posiciones fijas de los núcleos obteniéndose un conjunto de eigenfunciones y eigenvalores para el sistema molecular que dependen de las coordenadas nucleares en forma paramétrica. El conjunto de eigenvalores $U_n(R)$ constituyen las funciones de energía potencial para el sistema.

Usando $U_n(R)$ como la función de energía potencial en un tratamiento clásico, la razón del cambio del momento con respecto al tiempo es igual a menos el gradiente de la función de potencial, lo que indica que la influencia del potencial será grande en regiones donde el momento sea pequeño, o donde el proceso atraviese por estados críticos, que es el caso donde $C_{nj} \approx 0$.

La importancia de conocer $U_n(R)$, radica en que se puede relacionar las propiedades después de la colisión con las propiedades antes de la colisión; y a su vez, establecer una relación entre la teoría con las medidas experimentales.

La excitación vibracional y los productos moleculares están íntimamente relacionadas con la masa, la energía total y el fraccionamiento de los reactantes; más no directamente con la función potencial, ya que para el mismo potencial varios sistemas tendrán diferentes estados vibracionales y se fragmentarán de distinta forma.

c) INTERACCION A GRANDES DISTANCIAS.

Para grandes distancias de separación interatómica comparada con las dimensiones de la colisión átomo-átomo, donde uno o los dos átomos pueden estar ionizados, los efectos del traslape de las nubes electrónicas son ignorados contribuyendo al potencial interatómico tres efectos principalmente: electrostático, inducción y dispersión.

$$V(R) = V_c(R) + V_i(R) + V_d(R) \quad (13)$$

para algún estado electrónico específico y $V(R) \rightarrow 0$ cuando $R \rightarrow \infty$ donde $V_c(R)$ es el potencial de los momentos multipolares permanentes de la distribución de carga; $V_i(R)$ resulta de la interacción de los momentos multipolares permanentes de un sistema con momentos inducidos del otro, sumados sobre ambos y $V_d(R)$ proviene de la interacción mutua de los momentos inducidos en uno de los átomos con los inducidos en el otro.

Colocando una carga unitaria de prueba a una distancia R fuera del centro de la distribución de carga de densidad $\rho(x)$, la energía potencial $\phi(R)$ es:

$$\phi(R) = \int \frac{\rho(x)}{|R - x|} dx \quad (14)$$

que al desarrollar en armónicos esféricos el denominador de la integral, la expresión anterior queda: ⁽³¹⁾

$$\phi(R) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=\ell}^{\ell} \left(\frac{4\pi}{2\ell+1} \right) q_{\ell m} R^{-(\ell+1)} y_{\ell m}(\hat{R}) \quad (15)$$

donde $y_{\ell m}(\Omega)$ es el armónico esférico normalizado y $q_{\ell m}$ función que involucra $\rho(x)$.

Si ahora se considera la distribución de carga $\rho_B(x_B)$ de B a una distancia R de la distribución $\rho_A(x)$ de A, la energía potencial mutua $V_C(R)$ se puede expresar como un desarrollo en serie de Taylor:

$$V_C(R) = q_B \phi_A(R) - p_B \cdot E_A(R) - \frac{1}{6} \phi_{ij} Q_{ij}^{(B)} \frac{\partial E_A^j(R)}{\partial x_i} + \dots \quad (16)$$

donde $\phi_A(R)$, $E_A(R)$ son el potencial y el campo eléctrico de A debido a B, etc.

Si ambos sistemas tienen carga diferente de cero con cargas netas q_A y q_B respectivamente; para R grandes, la interacción Coulombiana es la dominante y la expresión anterior se reduce a:

$$V_C(R) = \frac{q_A q_B}{R} + \phi(R^{-2}) \quad (17)$$

si una carga, por ejemplo, q_A es nula, entonces la contribu-

ción importante es:

$$V_C(R) = \frac{q_B p_A \cdot R}{R^2} + \phi(R^{-3}) \quad (18)$$

Si ahora q_A y q_B son cero y además el sistema tiene un momento dipolar permanente, entonces el término que aparece en V_C es del orden de R^{-3} siendo comparable con V_d y V_i . Si ambos sistemas son neutros y tienen un momento dipolar permanente, entonces la contribución a $V_C(R)$ son del orden de R^{-6} .

Tomando en cuenta que el dipolo tiende a conservar las líneas del campo, ante el efecto de colisiones, sufrirán en general perturbaciones y entonces la contribución a V_C resulta dependiente de la temperatura; por lo que la contribución en promedio esférico de todas las orientaciones de los dipolos será⁽¹⁾:

$$V_C(R) = \left(\frac{2}{3k_0 T} \right) \frac{p_A^2 p_B^2}{R^6} \quad (19)$$

donde k_0 es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta.

La contribución a la inducción $V(R)$ proviene de la interacción de un sistema cargado con la capa polarizable del otro. La evaluación de este término sigue el mismo método que se usa en el caso (H^+, H) y no se expondrá en este trabajo.⁽²⁾

En el caso general donde $q_B=0$ y $q_A \neq 0$ y solamente aparece p_B el momento dipolar inducido en B y $E_A(B)$ es el campo eléctrico sobre B debido a A; el término que contribuye a V_i , de-

bido a la carga de A es:

$$V_i(A) = -\frac{1}{2} E_A(B) \cdot \alpha_B \cdot E_A(B) \quad (20)$$

con α_B la polarizabilidad; y $E_A(B) = -\nabla_R \phi_A(R)$

cuya dependencia asintótica de $\phi_A(R)$, en el caso de simetría azimutal es:

$$\phi_A(R) = \sum_{\ell=0}^{\infty} Q_{\ell}^A R^{-(\ell+1)} P_{\ell}(\cos \theta_R) \quad (21)$$

con

$$Q_{\ell}^A = \int r_A^{\ell} \rho_A(r_A) P_{\ell}(\cos \tilde{r}_A) dr_A \quad (22)$$

siendo \tilde{r}_A el vector de posición de un elemento ρ_A . En el caso cuántico⁽²⁾ si el sistema A en un estado definido por una función de onda ψ^*

$$Q_{\ell}^A = \left\langle \psi_0^{(A)}, \sum_{i=1}^{N_A} r_i^{\ell} P_{\ell}(\cos \theta_i) \psi_0^{(A)} \right\rangle \quad (23)$$

donde $\psi_0^{(A)}$ es la función de onda no perturbada de A y la suma corre sobre los N_A electrones de A, con vector de posición $r_i = (r_i, \theta_i, \phi_i)$ con respecto al núcleo A.

En el caso aplicable a la colisión átomo-átomo, la polarizabilidad es un escalar α_B .

$$V_i(R) = -\frac{1}{2} \alpha_B |E_A(B)|^2 \quad (24)$$

$$V_i(R) = -\frac{1}{2} \alpha_B |\nabla_B \phi_A(R)|^2 \quad (25)$$

Para la colisión ión-átomo es costumbre elegir la línea internuclear como eje z coordinado y para ángulos pequeños de deflexión es válida la aproximación $\theta_R \approx 0$ entonces:

$$V_i(R) = \frac{1}{2} \alpha_B \left(\frac{d}{dR} \phi_A(R) \right)^2 \quad (26)$$

$$= \frac{1}{2} \alpha_B \left\langle \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{\ell+1}{R^{\ell+2}} Q_{\ell}^A \right\rangle^2$$

y para R suficientemente grande, desarrollando el cuadrado del paréntesis de la suma, reteniendo los términos de menor orden da:

$$V_i(R) = \frac{1}{2} \alpha_B \left\{ \frac{\bar{q}_A^2}{R^4} + \frac{6q_A Q_1^1}{R_1^5} + \dots \right\} \quad (27)$$

Para átomos Q_1^1 , es cero y entonces:

$$V_i(R) = -\frac{1}{2} \alpha_B \frac{q_A^2}{R^4} + O(R^{-8}) \quad (28)$$

La contribución de la dispersión V_d se conoce también como la interacción de London, dando la mayor contribución a la interacción de Van der Waals, aunque no son idénticos; no obstante el término principal no nulo de $V_d(R)$ es llamado coeficiente de Van der Waals. El efecto es de segundo orden debido a una interacción entre dos conjuntos de multipolos inducidos.

Si $V(R)$ es el potencial de interacción entre los sistemas A y B, $V_d(R)$ es el valor de expectación entre las funciones no perturbadas y

$$\psi_{AB}(R) = \psi_{AB}^{(0)}(R) + \psi_{AB}^{(1)}(R) + \dots + \psi_{AB}^{(2)}(R) \quad (29)$$

$$\text{es decir, } V_d(R) = \langle 0 | V(R) | \psi_{AB}(R) \rangle$$

donde ψ_{AB} es la función de onda cuando $V(R)=0$, cuando no hay interacción

$$\psi_{AB}^{(0)} = \psi_A^{(0)} \psi_B^{(0)} = |0\rangle \quad (30)$$

es la aproximación a primer orden de $V(R)$ entre el estado $|n\rangle$ y $|0\rangle$, donde $|n\rangle$ representa un estado no perturbado del sistema, en el cual los átomos A y B están en los estados $\phi_A^{(0)}(n_1)$, $\phi_B^{(0)}(n_2)$ con energías $E_A^{(0)}(n_1)$, $E_B^{(0)}(n_2)$ y $E_{AB}^{(0)}(n) = E_A^{(0)}(n_1) + E_B^{(0)}(n_2)$ $|n\rangle = |\phi_A^{(0)}(n_1)\phi_B^{(0)}(n_2)\rangle$

Finalmente al permitir la interacción del dipolo inducido sobre A con el inducido en B, (pero no el inverso) el valor del potencial dado en (a) queda: $V_d(R) = \langle 0 | V(R) | \psi_{AB}^{(0)} + \psi_{AB}^{(1)} \rangle$.

Recolectando la forma de los potenciales para diferente separación y suponiendo que alguno se encuentre en su estado base, reteniendo solamente los términos principales en cada caso, se tiene

$$V(R) = \begin{cases} \frac{q_A q_B}{R} & q_A \neq 0, \quad q_B \neq 0 \\ -\frac{1}{2} \frac{\alpha_B q_A^2}{R^4} & q_A \neq 0, \quad q_B = 0 \\ -\frac{C_{vw}}{R^6} & q_A = 0, \quad q_B = 0 \end{cases} \quad (31)$$

donde C_{VW} son los coeficientes de Van der Waals, cuyas correcciones a primer orden son equivalentes a incluir efectos relativistas al Hamiltoniano, cuya contribución es del orden de estructura fina $\alpha=1/137$.

En los casos en que la aproximación de Born-Oppenheimer no se cumple debido a que no se puede hacer la separación del movimiento nuclear del electrónico, el primero y segundo caso, requiere correcciones y ocurre frecuentemente si uno de los sistemas no está en el estado base.

CAPITULO II

REPRESENTACION DE SUPERFICIES DE ENERGIA POTENCIAL,

Los estudios de superficies de energía potencial se han llevado a cabo fundamentalmente en dos formas:

a) Representación gráfica. Forma necesaria para la descripción topológica de las superficies, ya que al representarse gráficamente se hacen depender de la geometría del sistema involucrado. Frecuentemente se pueden dar funciones analíticas simples para generar las superficies.

b) Representación funcional.- Consiste en ajustar alguna fórmula analítica a valores numéricos del potencial, obtenidos en forma exacta que tome en cuenta la dinámica del problema.

a). REPRESENTACION GRAFICA.

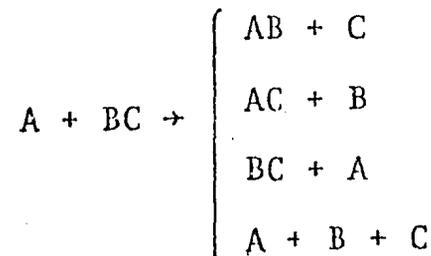
Para estudios en colisión, cualquiera que sea la forma de representar el potencial, es importante conocer el comportamiento topológico de la dinámica del proceso, por lo cual el modelo usado debe poseer atributos esenciales del potencial real.

Las funciones de energía potencial que gobiernan una colisión molecular son en general superficies multidimensionales, de $3N-6$ variables independientes para un sistema de N átomos descritos desde su centro de Masa. Se acostumbra tomar a estas

variables independientes a las distancias internucleares del sistema considerado.

Las superficies se representan comúnmente, por una serie de mapas de contorno, tomando para cada una de ellas, dos variables de las que depende el potencial, manteniendo a las demás variables fijas con valores específicos. Al lugar geométrico $V(X_i, X_j)$ de valor constante $V_1, V_2, V_3, V_4, \text{etc.}$ formarán los contornos de equipotenciales, al graficar cada una se obtiene una familia de curvas de potencial que resultan como un corte de hipersuperficies multidimensionales en un plano (X_i, Y_i) .

En el caso de interés de éste trabajo, la colisión triatómica del tipo



tiene como coordenadas independientes a las distancias AB, CB, AC, que se denotan como r_1, r_2, r_3 respectivamente y la función de potencial $U(r_1, r_2, r_3)$ tiene como límites asintóticos a:

$$U_1(r_1) \equiv U(r_1, \infty, \infty) \text{ para } AB + C \quad (32)$$

$$U_2(r_2) \equiv U(\infty, r_2, \infty) \text{ para } CB + A \quad (33)$$

$$U_3(r_3) \equiv U(\infty, \infty, r_3) \text{ para } AC + B \quad (34)$$

$$U_\infty \equiv U(\infty, \infty, \infty) \text{ para } A + B + C \quad (35)$$

el conjunto de coordenadas independientes r_1, r_2, r_3 tiene su aplicación importante en el estudio de reacciones químicas. Para problemas físicos de colisiones se ha encontrado que el conjunto adecuado para expresar la dinámica del proceso es (r, R, θ) que se muestra en la figura 1.

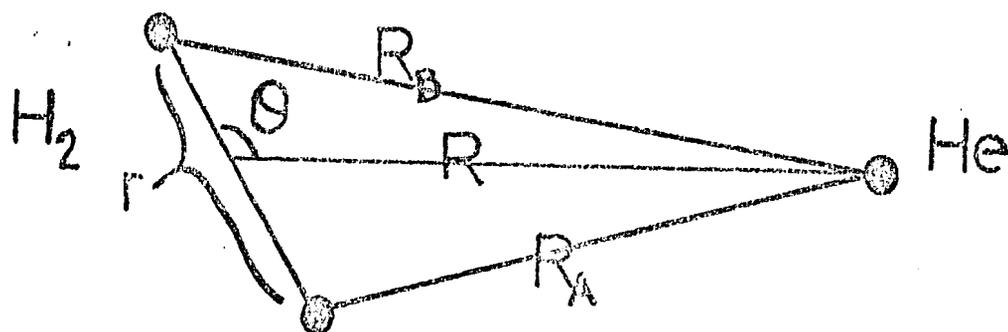


Figura 1.

En el caso precedente si la molécula mantiene fija su distancia intermolecular (puede rotar, pero no vibrar) mientras el tercer átomo se acerca o se aleja; el conjunto de superficies generadas para ese caso se llama FMS (Superficies con Molécula Fija), éste último vocablo significa que la molécula es del mismo tipo durante la colisión. La evaluación práctica de las superficies de potencial para la interacción $A + BC$ consiste esencialmente en la evaluación de la función $U(r_1(x,y), R_M, r_3(x,y))$ donde $r_2 = R_M$ es la distancia internuclear de la molécula BC referido al centro de masa como origen. Esta función describe óptimamente una colisión reactiva, así como la dependencia de la orientación de la molécula, es decir, los estados rotacionales del sistema. Normalmente, es necesario disponer de varios equipotenciales asociados con

las variables mencionadas.

Por otro lado, si se varían las distancias intermoleculares y se mantiene fijo un ángulo comprendido por un par de estas distancias, las superficies generadas para estas geometrías se llaman FAS (Superficies a Angulo Fijo).

En el caso de haber seleccionado al conjunto de coordenadas (r, R, θ) las superficies FMS se generan al variar R y θ , manteniendo r fija y las superficies FAS se obtienen al variar r y R manteniendo θ fija. Es importante notar que las superficies FAS asociadas al conjunto (r, R, θ) no corresponden a la misma geometría de las superficies FAS asociadas a r_1, r_2, r_3 ; en tanto que las FMS en ambos casos describen la misma geometría. En problemas prácticos de cálculo de energía potencial de sistemas triatómicos resulta natural y útil, elegir al conjunto (r, R, θ) , por razones de identificación directa de elementos de la molécula (orientación y distancia intermolecular, así como acercamiento de ión o átomo).

En el caso de la colisión $A + BC$ el método anterior ofrece una buena descripción de los procesos de transición entre las componentes de la colisión antes, durante y después de la interacción; siendo los contornos asintóticos los que pueden describir los llamados canales de entrada y de salida.

Si en la representación gráfica las distancias internucleares r_1 y r_2 se toman como ejes coordenados, las superficies de potencial en estos planos presentarán las siguientes características.

a) Haciendo un corte a lo largo de una línea paralela al eje que representa r_1 , se obtienen un conjunto de valores de energía potencial para la interacción de las componentes de entrada. La curva obtenida con los valores del corte se llama la línea de entrada, si el conjunto de valores pertenece al camino mínimo (más baja energía).

b) Una línea paralela a lo largo de r_2 generará un conjunto de valores que al graficarse producen el potencial o línea de salida, si el conjunto de valores pertenecen nuevamente al camino mínimo.

c) Las regiones alejadas de las dos anteriores representan las regiones de disociación.

b). REPRESENTACION FUNCIONAL.

En la discusión anterior, la información de la dinámica de la colisión, está disponible en forma panorámica y cualitativa. Una desventaja que se tiene con la representación gráfica, está en que no se puede incorporar directamente a las ecuaciones de movimiento en forma exacta para la evaluación de propiedades dinámicas de la colisión. Una alternativa en el manejo cuantitativo de los potenciales se consigue proponiendo funciones simples analíticas, que reproduzcan valores del potencial en los intervalos de la colisión, para lo cual deben satisfacer las siguientes condiciones:

1. Que describan correctamente las regiones asintóticas,

o sea que las energías de los fragmentos de colisión sean correctas.

2. La función debe representar con precisión los valores del potencial en las regiones de interacción donde cálculos o información, no es disponible.

3. El comportamiento de la función en regiones donde no se dispone de información, el potencial debe de comportarse físicamente aceptable y reproducir cualquier resultado teórico o empírico.

4. La función de potencial propuesta debe conectar en forma suave, la región asintótica y la región de interacción.

5. Debe reflejar propiedades de simetría del sistema que se tiene. Puede suceder que la función propuesta satisfaga los requisitos discutidos anteriormente y que describa solamente algunas de las regiones de la colisión. Ante esta limitación, es frecuente proponer otras funciones que describan las partes restantes del proceso. Estas descripciones locales deben conectarse suavemente en un mismo sistema colisional.

Aparte de los lineamientos generales descritos anteriormente, existen proposiciones universales,⁽³⁾ derivadas de modelos semiempíricos para las interacciones. Estas no deben utilizarse en sistemas de interacción diatómica (el inverso no necesariamente).

Cuando se carece de información suficiente tanto experimental como teórica en algunos casos o algunas regiones, es conveniente combinar tanto el método de representación gráfica como el funcional resultando una representación híbrida con el consiguiente riesgo de la precisión. También en ese mismo caso, es posible que cualquier algoritmo que se ajuste pueda utilizarse y que sea compatible con la observación y efectos dinámicos principales.

FUNCIONES ARBITRARIAS.

Las superficies de potencial a ángulos fijos (FAS) se pueden obtener generalmente utilizando expresiones analíticas cuyos parámetros se ajustan localmente, como es el caso de las funciones de Blais-Bunker^(4,5,6) que describen la interacción $A + BC \rightarrow AB + C$ en la siguiente forma: para la región asintótica $A + BC$ y $AB + C$; la representación apropiada se consigue con las funciones de Morse:

$$U_i(r_i) = D_i \left\{ 1 - \exp \left[-B_i (r_i - r_i^o) \right] \right\}^2 - D_i \quad i=1,2 \quad (36)$$

Los parámetros D_i, B_i y r_i^o toman valores para representar exactamente energías moleculares de AB y BC respectivamente.

En la región de interacción la energía potencial se propone como la suma de los términos asintóticos más un término que acopla la parte dependiente de r_1 y r_2 y otro que contiene la repulsión entre los átomos A y C

$$U(r_1, r_2, r_3) = U(r_1) + U(r_2) + D_2 \left[1 - \tanh(ar_1 - b) \right] \exp \left[-B_2 (r_2 - r_2^o) \right] + \quad (37)$$

$$+ D \exp \left[-B (r_3 - r_3^o) \right]$$

a) En la región A + B + C r_1, r_2, r_3 son de valor infinito y la función vale cero, indicando que no hay interacción y corresponde a la situación física de una total disociación.

b) La situación física AB + C corresponde a $U(r_1^{\circ}, \infty, \infty) = U_1(r_1^{\circ}) = -D_1$.

c) La situación A + BC corresponde a $U(\infty, r_2^{\circ}, \infty) = U_2(r_2^{\circ}) = -D_2$

El $\Delta U = U_2(r_2^{\circ}) - U_1(r_1^{\circ}) = D_1 - D_2$ es el cambio del potencial entre el canal entrante y los productos finales, siendo mayor que cero para reacciones exotérmicas.

d) La región de interacción se describe por el tercero y cuarto término donde los parámetros a, b, d, B y r_3° se ajustan adecuadamente. Se debe notar que es una situación física no aplicable a casos donde BC fuera una molécula homonuclear, porque se obtienen resultados espureos.

1.- PROCEDIMIENTO LONDON-EYRING-SATO.

El procedimiento London-Eyring-Sato es apropiado para obtener modelos de potencial para sistemas poliatómicos a partir de cálculos diatómicos (DIM), consiste en evaluar las superficies de potencial de todas las parejas diatómicas en sus estados base tanto para las regiones asintóticas como para las de interacción, los cuales determinan unívocamente los valores de los estados excitados involucrados que se ajustan convenien

temente lo mejor posible.

Si la molécula posee un mínimo de energía potencial, es frecuente que en casos triatómicos la interacción por parejas (DIM) se represente para el estado base por el potencial de Morse:

$${}^1E_i(p_i) = {}^1D_i \{1 - \exp[-{}^1B_i(r_i - r_i^0)]\} - {}^1D_i \quad (38)$$

y los estados excitados por una curva de potencial anti-Morse

$${}^3E_i(r_i) = {}^3D_i \{1 + \exp[-{}^3B_i(r_i - {}^3r_i^0)]\} - {}^3D_i \quad (39)$$

de los nueve parámetros ${}^3D_i, {}^3B_i, r_i$, $i=1..3$ sólo 3D_i son ajustables en la región de interacción, los otros seis a los correspondientes estados base ${}^3B_i = {}^1B_i$ y ${}^3r_i^0 = {}^1r_i^0$; permitiendo especificar el potencial triatómico en términos de los parámetros espectroscópicos ${}^1D_i, {}^1B_i, {}^1r^0$ y los ajustables 3D_i . Este procedimiento puede aplicarse análogamente en sistemas de cuatro átomos, con la ventaja de disponer directamente de una función potencial del sistema en términos de dos átomos de manera que en forma directa se dispone de un potencial para un sistema de muchos cuerpos y es equivalente al método anterior.

Uno de los inconvenientes prácticos de aplicación de este método a una variedad de sistemas, estriba en que en algunos casos es más difícil que en otros, dependiendo de la geometría involucrada.

Como ejemplo se tiene el cálculo ab initio de superficies colineales (7,8,9,10) de H_3 ; el de HeH_2^+ colineal (11) y no simétrico; el estudio de trayectorias del sistema H_3^+ donde se requieren dos superficies de potencial para seguir la dinámica de la colisión.

2.- FORMAS EMPIRICAS PARA $V(r)$.

Suponiendo al átomo en su forma más simple como esfera impenetrable de radio σ , se tiene un potencial del tipo:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (40)$$

que se puede usar en primera aproximación.

Una modificación se consigue suponiendo una parte atractiva que rodea a la parte rígida del átomo con una profundidad ϵ y una anchura $\gamma(R-1)$.

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon\sigma & \sigma < r < R\sigma \\ 0 & r > R\sigma \end{cases} \quad (41)$$

Aquí los parámetros ϵ y R se ajustan a los resultados experimentales.

POTENCIAL DE BORN.

Puede mejorar el modelo anterior al considerar que los átomos no son enteramente duros, sino que se repelen con una fuerza cuyo potencial varía como

$$V(r) = \frac{\lambda}{r^n} \quad (42)$$

donde n toma valores⁽¹²⁾ entre 9 y 15. La fórmula anterior es conocida como potencial de Born, el cual es fácilmente diferenciable en los órdenes de interés.

POTENCIAL DE SUTHERLAND.

Otra modificación al modelo de esfera rígida toma en cuenta una fuerza atractiva:

$$V(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\left(\frac{\lambda}{r^n}\right) & r > \sigma \end{cases} \quad (43)$$

aquí $n=5$ o 6 , llamado potencial de Sutherland y λ se ajusta adecuadamente.

POTENCIAL DE BUCKINGHAM.

En este modelo se incluyen interacciones inducidas, dipolo-dipolo, cuadrupolo-cuadrupolo y una parte repulsiva tipo exponencial dominante sobre las anteriores. $V(r) = A e^{-Br} - \frac{\lambda}{r^6} - \frac{\lambda'}{r^8}$

Para remover la singularidad en el origen se tiene el potencial Buckingham-Corner, que además presenta mayor fineza en los cálculos.

$$V(r) = \begin{cases} A \exp \left\{ -\alpha \left(\frac{r}{r_m} \right) \right\} - \left(\frac{\lambda}{r^6} + \frac{\lambda'}{r^8} \right) \exp \left\{ -4 \left(\frac{r}{r_m} - 1 \right)^3 \right\} \\ A \exp \left\{ -\alpha \left(\frac{r}{r_m} \right) \right\} - \left(\frac{\lambda}{r^6} + \frac{\lambda'}{r^8} \right) \end{cases} \quad r < r_m \quad (44)$$

aquí:

$$A = \left\{ -\epsilon + (1-\beta) \frac{\lambda}{r_m^6} \right\} e^\alpha$$

$$\lambda = \frac{\epsilon \alpha r_m^6}{\alpha (1+\beta) - 6 - 8\beta}$$

$$\lambda^4 = \beta r_m^2 \lambda$$

donde ϵ es la profundidad del potencial de energía y r_m es el valor correspondiente a ese mínimo, la pendiente del potencial se mide por α ; β es la razón inversa de las contribuciones de las potencias 6 y 8 en $r=r_m$.

Una forma simplificada del potencial modificado de Buckingham es la expresión llamada función de exponencial 6.

$$V(r) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r}{r_m} \right)^6 \right\} \quad (45)$$

Aquí los parámetros tienen el mismo significado que en el caso anterior. La expresión presenta un máximo en la separación r_{\max} cuando se satisface la ecuación:

$$\left(\frac{r_{\max}}{r} \right)^7 \exp \left\{ \alpha \left(1 - \frac{r_{\max}}{r} \right) \right\} = 1 \quad (46)$$

Para $r \leq r_{\max}$ el átomo se comporta como esfera dura y si r es pequeño, estos valores concuerdan con las dimensiones atómicas.

MODELO DE POTENCIAL DE LENNARD-JONES.

Fue desarrollado para tratar principalmente interacciones

de gases inertes y se ha extendido en metales y líquidos. La forma general es:

$$V(R) = \frac{m\epsilon}{n-m} \left[\left(\frac{R_0}{R}\right)^n - \frac{n}{m} \left(\frac{R_0}{R}\right)^m \right] \quad (47)$$

donde R_0 es la posición del mínimo cuyo valor es ϵ . Es frecuente que el potencial reproduzca aceptablemente los valores de interacción diatómica cuando $n=12$ y $m=6$ y en este caso, el potencial obtenido se llama simplemente potencial 12-6 de L.J.

Si no son necesarios los parámetros de tamaño R_0 y ϵ , la expresión general de Lennard-Jones se reduce a la forma simple:

$$V(R) = \frac{\lambda_n}{R^n} - \frac{\lambda_m}{R^m} \quad (48)$$

donde λ_n y λ_m dependen de la posición de equilibrio y del mínimo de energía.

Un comentario adicional a esta sección es que el modelo de L.J. fue desarrollada para gases inertes; su aplicación se ha extendido en interacciones donde se requiera solamente que los sistemas diatómicos tengan capas electrónicas cerradas, sin que necesariamente fueran gases nobles.

FUNCIÓN POTENCIAL DE MORSE.

Esta función es propuesta para evaluar la interacción entre átomos de una molécula diatómica. Tiene la forma

$$V(r) = D e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2 D e^{-\alpha(r-r_0)} \quad (49)$$

y se construye con dos funciones de Morse mencionadas anteriormente, para una pareja de átomos, α es característico y D , el valor mínimo de interacción localizado a la distancia internuclear r_0 . Además $V(r) \rightarrow 0$ cuando $r \rightarrow \infty$ y $V(r) \rightarrow \infty$ cuando $r \rightarrow 0$.

Es importante notar que al resolver la ecuación de Schrödinger para este potencial, los niveles de energía vibracionales asociados son:

$$\omega(n) = -D + h\omega_0 \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) - X \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \right] \quad (50)$$

La información espectroscópica de una pareja diatómica se consigue cuando se parametriza adecuadamente los valores de D, α, r_0, ω_0 y X .

MODELO DE POTENCIAL DE ALTA ENERGÍA.

Las expresiones analíticas de potenciales utilizados en colisiones atómicas de alta energía, están basadas en situaciones de baja energía o de equilibrio debido a la dificultad de extraer información durante el proceso, lo cual refleja inexactitud conforme aumenta la energía.

Desde luego que el método más importante, es el caso inverso de colisiones que consiste esencialmente en analizar los resultados experimentales de una distribución angular y ajustar un modelo de potencial que los reproduzca.

En aplicaciones de alta energía, es frecuente tomar el efecto de los electrones en una función de apantallamiento $F(r)$ para la repulsión nuclear de manera que el potencial

de interacción toma la forma:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2}{r} e^2 f(r) \quad (51)$$

Bohr sugiere la forma de $f(r)$ como: $f(r) = e^{-\frac{r}{a}}$ (52)

con un radio efectivo de $a = a_0 (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{-\frac{1}{2}}$ y a_0 radio de Bohr.

Este término contribuye fuertemente a $f(r)$ si $r < a$, es decir para alta energía (100 keV); y $f(r)$ decae cuando r crece. En este sentido, a representa un radio efectivo.

Para la colisión entre dos átomos o iones, la función $f(r)$ es una generalización de la anterior y toma la forma sugerida por Brinkam⁽¹³⁾:

$$f(r) = \frac{a_1^2 e^{-\frac{r}{a_2}} - a_2^2 e^{-\frac{r}{a_1}}}{a_1^2 - a_2^2} \quad (53)$$

donde a_1 y a_2 son los radios efectivos de cada átomo o ión, de distinta especie, para átomos o iones idénticos:

$$f(r) = \left(1 - \frac{1}{2a}\right) e^{-\frac{r}{n}} \quad (53')$$

que presenta una región atractiva para $r > 2a$ y contribución puramente Coulombiana para $r < a$.

Usando el modelo estadístico de Thomas-Fermi, Firsov⁽¹²⁾ encontró que $f(r)$ es la solución de $X\left(\frac{r}{a}\right)$ de apantallamiento de la ecuación de Thomas-Fermi

$$f(r) = X\left(\frac{r}{a}\right) \quad \text{con } a = 0.885 a_0 \left[Z_1^{\frac{1}{2}} + Z_2^{\frac{1}{2}} \right]^{-\frac{2}{3}}$$

y a_0 radio de Bohr, además $X(\frac{r}{a}) \rightarrow 0$ si $r \rightarrow \infty$ y $X(\frac{r}{a}) \rightarrow 1$ si $r \rightarrow 0$.

Debido al carácter estadístico de $f(r)$ los sistemas presentarán aspectos rígidos y los efectos de estructura no aparecerán en los resultados, sino solo contribuciones promedio y el potencial no es útil en colisiones que presentan reacciones o efectos oscilatorios de las secciones diferenciales de dispersión.

Huntington⁽³⁰⁾ introduce un refinamiento en la fórmula anterior al considerar la separación r_0 de equilibrio

$$V(r) = A' \exp\left\{ \frac{\rho (r-r_0)}{r_0} \right\} \quad (54)$$

con A' el mínimo de energía.

POTENCIAL DE BORN-MAYER.

Para interacciones de energía moderada entre dos átomos o iones donde se traslapa la capa electrónica, la repulsión entre los electrones es importante debido que el principio exclusión no permite esta superposición. La evaluación para ésta repulsión está dada por la fórmula Born-Mayer:

$$V(r) = Ae^{-\alpha r} \quad (55)$$

con A y α parámetros por ajustar.

Para un intervalo de separación internuclear grande que incluya cortos y largos acercamientos de los átomos; un planteamiento mixto de modelos de potencial es apropiado dado que

a separaciones pequeñas, las fuerzas de Coulomb son dominantes y una combinación de potenciales tipo Born-Mayer y Morse, describirán satisfactoriamente todo el intervalo.

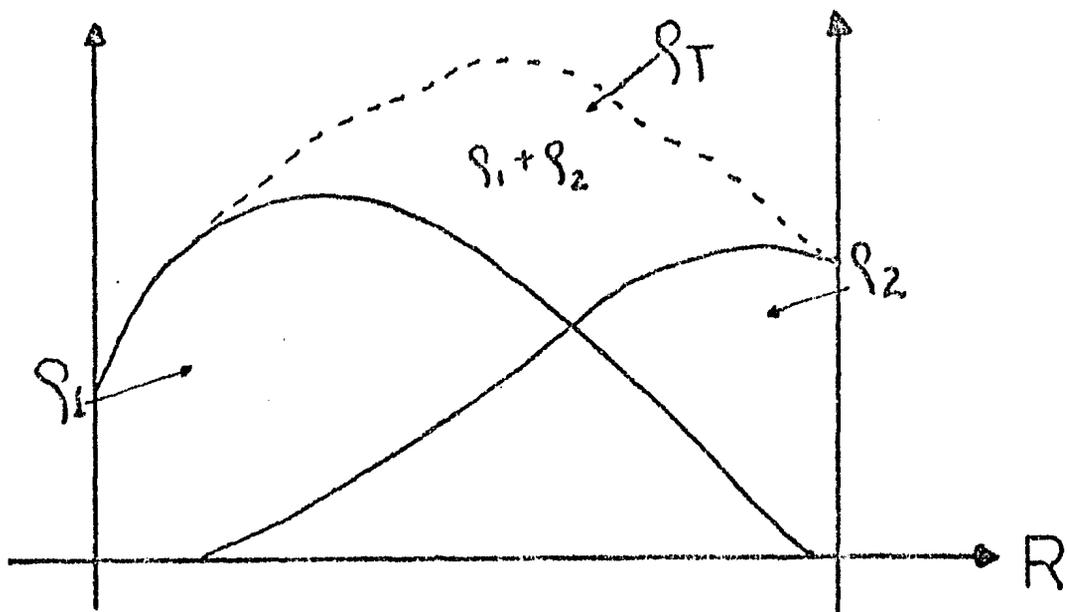
MODELO DE GORDON Y KIM.

El conocimiento del potencial en la región repulsiva es sumamente útil para el estudio de las colisiones atómicas; es aquí, donde el modelo Thomas-Fermi cobra importancia ya que es válido para distancias cortas y medianas.

La energía de interacción está definida como la diferencia entre la energía total $E(R)$ a la distancia R de los átomos y la energía total cuando están separados infinitamente.

$$\Delta E = E(R) - E(\infty) \quad (56)$$

A la luz de la teoría de Thomas-Fermi para evaluar $E(R)$, se supone un traslape rígido de cargas electrónicas de cada átomo y si ρ_1 es la densidad del átomo Z_1 y ρ_2 la densidad del Z_2 , la densidad total es $\rho_T = \rho_1 + \rho_2$ en un arreglo para las densidades de la siguiente forma:



y si ψ_{ℓ} es el potencial electrostático, Lens-Jensen⁽⁷⁾ demuestran que:

$$E(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{1}{2} \int (\rho_1 + \rho_2) \psi_{\ell} d\zeta_{12} \quad (57)$$

$$- \int \left[\frac{Z_1 \ell}{r_1} + \frac{Z_2 \ell}{r_2} \right] (\rho_1 + \rho_2) + K \int (\rho_1 + \rho_2)^{5/3} d\zeta_{12}$$

En 1972 R. G. Gordon y Y.S. Kim⁽¹⁴⁾ empleando ésta expresión y haciendo $\rho_i = |\psi_i|^2 e$ donde ψ_i es la función de onda electrónica, evaluaron la energía de interacción ΔE , bajo los siguientes supuestos:

- 1) No hay reacomodo o distorsión de las densidades de carga.
- 2) La interacción se evalúa tomando en cuenta la aditividad de las densidades electrónicas.
- 3) Usar ψ_i como funciones Hartree-Fock-Slater, de esta manera, se obtienen resultados semiclásicos para el potencial en el sentido de utilizar una imagen electrostática y funciones de onda para la densidad de carga.⁽¹⁴⁾

POTENCIAL DE HARTREE-FOCK-SLATER.

Bajo la validez de la aproximación Born-Oppenheimer (Capítulo I), el movimiento nuclear es separable del movimiento electrónico cuyo Hamiltoniano depende paramétricamente de

la separación internuclear. De acuerdo al teorema Hellman-Peynman, las variaciones de los eigenvalores electrónicos, respecto de la separación nuclear, dan una medida de la fuerza actuando sobre los núcleos. Este resultado conduce a considerar a la energía electrónica como un potencial de un sistema molecular. Como consecuencia, es importante resolver la ecuación del movimiento electrónico para lo cual se utiliza el método autoconsistente, que esencialmente tiene por objeto, minimizar la energía del sistema al variar funciones electrónicas burdas en forma iterativa, es decir, se parte inicialmente de soluciones prueba y en cada paso, se optimizan hasta que la energía sea un mínimo. Este es el procedimiento H.F y el mismo nombre reciben la energía y la función de onda optimizadas. Debido a que éste método parte de fundamentos, la solución del potencial obtenido es la de mayor exactitud en la medida que se presente correctamente, a las funciones de onda asociadas y la minimización involucrada.

CAPITULO III

En este capítulo se presenta la parametrización de las superficies de potencial en la región repulsiva de la colisión entre la molécula de H_2 y un átomo de He, siguiendo la referencia 15 y la discusión de los capítulos anteriores.

Es importante notar que los resultados presentados en los capítulos I y II están vinculados con esta sección en lo referente a la construcción del potencial del sistema triatómico estudiado.

El cálculo tomado como referencia se obtiene⁽¹⁵⁾ por autoconsistencia (SCF) y la fórmula propuesta por la referencia mencionada (50) se ajusta al variar los parámetros involucrados.

La contribución de este trabajo, extiende la aplicación de la fórmula propuesta por Russek⁽¹⁵⁾ et. al. a diferentes regiones de la superficie de potencial, obteniendo nuevos parámetros y mejores ajustes de los reportados.

1.- ANTECEDENTES.

Tang y Toenis⁽¹⁶⁾ propusieron un modelo de potencial del sistema H₂-He para la separación intermedia y grande entre la molécula y el átomo, incluyendo la región del mínimo de energía de Van der Waals. El método consiste en tomar para el potencial una combinación de polinomios de Legendre y ajustar los coeficientes; los cuales, son funciones de R solamente, distancia entre la molécula y el átomo. Los coeficientes asociados V₀ y V₂ se descomponen en una contribución del tipo autoconsistente, una de dispersión y un término de acoplamiento:

$$V_n(R,r) = V_{h_{SCF}}(R) + V_{n_{disp}}(R) + V_{n_{corr}}(R) \quad (58)$$

La contribución SCF es repulsiva, siendo suficiente para describir la región para R pequeñas. La contribución de dispersión se debe a la interacción de la configuración, dependiendo de la correlación electrón-electrón que se expresa como una serie de la forma:

$$\sum_{i \geq 3} \frac{C_{ni}}{R^{2i}} \quad (59)$$

y toman en cuenta efectos puramente repulsivos.

Al tomar en cuenta el intervalo de R de 0 a 3a₀, los términos V_{disp} y V_{corr} no contribuyen notoriamente a la región de interés, siendo V_{SCF}, el término dominante y la expansión de los polinomios de Legendre es inadecuada ya que

el vector columna e tiene como componentes a los coeficientes C_s . La integral de traslape $S_{st} = \langle \phi_s | \phi_t \rangle$ es unitaria si el conjunto base de $\{\phi_s\}$ es ortonormal.

La ecuación (60) conduce al determinante secular de $\tau | H_{nu}^o - E_i \int_{nv} | = 0$ y da una ecuación en E de grado N (número de funciones base) que al resolverse general el espectro de energías $E_1 < E_2 < E_3 \dots < E_n$, asociadas con los estados base y excitados accesibles del sistema multielectrónico. Para cada E_i hay un conjunto de C_{sp} elementos de e que satisfacen

$$\hat{H}e = E_i e \quad (62)$$

de donde se pueden obtener, y con ellos construir, la función propuesta como combinación lineal de las funciones base.

Desde luego que para un sistema multielectrónico ψ se escribe como producto antisimetrizado de funciones spin-orbitals, (funciones monoeléctricas dependientes del espín y de las coordenadas espaciales), que al volver a aplicar el principio variacional y manteniendo su ortogonalidad, se obtienen las ecuaciones integrodiferenciales de Hartree-Fock.

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (63)$$

donde \hat{F} es el operador de Fock y está definido como:

$$\hat{F} = \hat{h}_i(1) + \sum_j (\hat{2}j_j(1) - \hat{k}_j(1)) \quad (64)$$

con $\hat{h}_i, \hat{j}, \hat{k}$, los operadores monoeléctricos de Coulomb y de

intercambio respectivamente, dadas en unidades atómicas, éstos operadores tienen la forma:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{n} \quad (65)$$

$$\hat{j}_j(1) = \langle \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(2) \rangle \quad (66)$$

$$\hat{k}_j(1)\phi_j(1) = \langle \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(2) \rangle \phi_j \quad (67)$$

donde r_1 , es la distancia al núcleo del electrón y r_{12} la distancia entre el electrón 1 y 2.

Para resolver (63) se usa un método iterativo que consiste en proponer un conjunto de funciones de las cuales se determina el operador de Fock (64) para resolver (63) que proporciona un nuevo conjunto de orbitales que son eigenfunciones de éste operador, resultando diferente del propuesto, hasta que las funciones obtenidas difieran de las funciones precedentes una cantidad con precisión antes fijada (10^{-4}).

La función obtenida se llama orbital molecular expresada como combinación lineal de funciones atómicas (LCAO-MO) de capa cerrada.

CALCULO DE LAS SUPERFICIES DE POTENCIAL DE $(H_2He)^0$ MEDIANTE EL METODO HARTREE FOCK.

La geometría empleada para este cálculo⁽¹⁵⁾ es la de la figura 1 y se toman inclinaciones del eje molecular con respecto al átomo incidente de 0° , 30° , 60° y 90° para una sepa

ración intermolecular de $r=1.2, 1.4, 1.6$ a.u. y la separación átomo-molécula entre 0 y 3 a.u.

El conjunto de funciones base para describir adecuadamente la contribución de polarización a la superficie de energía es sugerida por Brown y Hayes⁽¹⁷⁾ y contiene 5 funciones gaussianas de tipo s contraídas a cuatro de tipo s y dos gaussianas de tipo p; todas centradas en cada átomo de Hidrógeno. Seis gaussianas de tipo s contraídas a cuatro orbitales atómicos tipo s y dos gaussianas tipo p; todas centradas en el átomo de He.

Los valores de los exponentes y coeficientes de las gaussianas se muestran en la TABLA I.

Los cálculos de la energía electrónica y las funciones de onda para el sistema $(\text{HeH}_2)^0$ fueron llevados a cabo en los programas IBMOL y GVB con la geometría y conjunto base de funciones mencionadas anteriormente.

3.- RESULTADO DEL CALCULO.

La representación gráfica de los cálculos se muestran en la fig. 5, en donde el eje horizontal es la separación R de He respecto del C.M. de la molécula H_2 ; y el eje vertical, la energía de interacción dada por $E_{\text{int}} = V_{\text{SCF}} - (E_{\text{He}} + E_{\text{H}_2})$ donde V_{SCF} es el valor calculado ab-initio y $(E_{\text{He}} + E_{\text{H}_2})$ es la energía de estructura del He y la de la molécula H_2 , separados entre sí una distancia infinita; es decir, E_{int} , representa la energía de configuración a un valor de (r, R, θ) .

TABLA I
Coeficientes y Exponentes.

Se considera que el eje Z coincide con el eje molecular H₂.

	Función Simétrica	Exponentes	Coeficientes
Para cada átomo de Hidrógeno	S	32.3935	0.03154
		4.9598	0.22826
	S'	1.1478	1.000
	S''	0.3258	1.000
	S'''	0.1030	1.000
	2Py 2Pz	0.2530	1.000
	and 2Py' 2Pz'	0.8170	1.000
Para el átomo de Helio		142.51600	0.03141
	S	21.4436	0.23384
		4.8586	1.0000
	S'	1.3584	1.000
	S''	0.4323	1.000
	S'''	0.1525	1.000
	2Py 2Pz	0.5180	1.000
and 2Py' 2Pz'	2.2280	1.000	

$r=16$

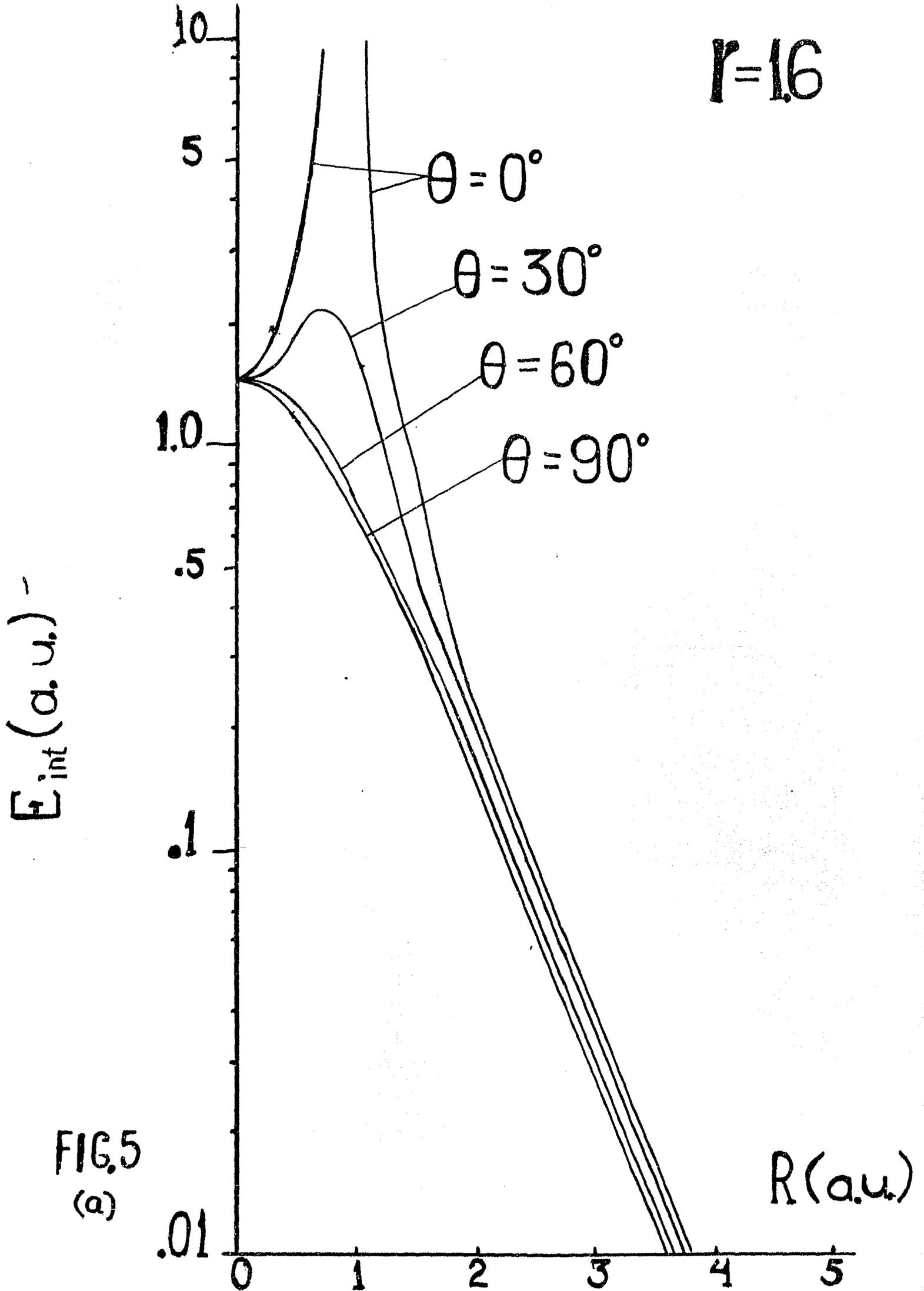


FIG.5
(a)

R (a.u.)

$r=1.4$

$E_{\text{int}}(\text{a.u.}) =$

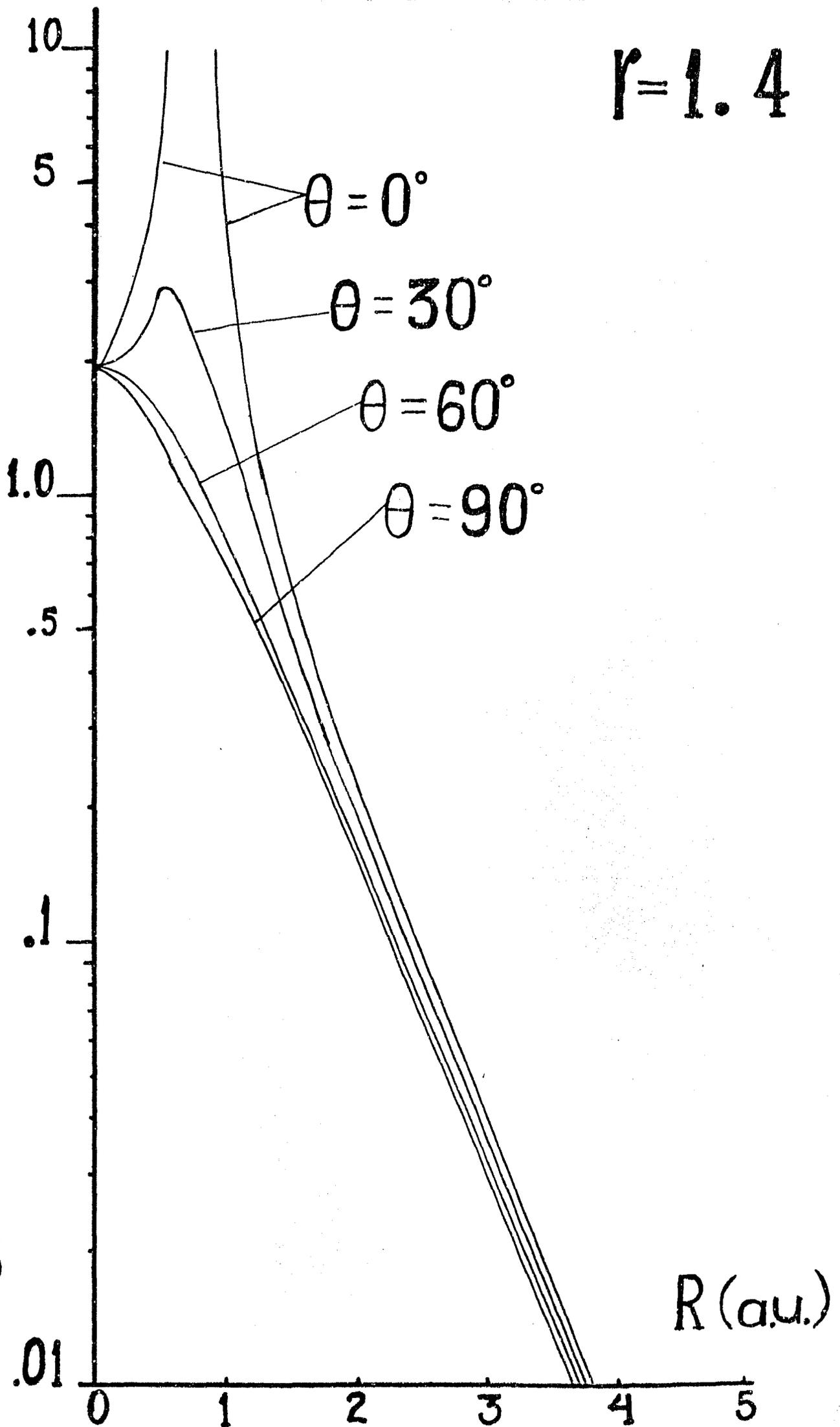


FIG. 5
(b)

$r=1.2$

$E_{int}(a.u.)$

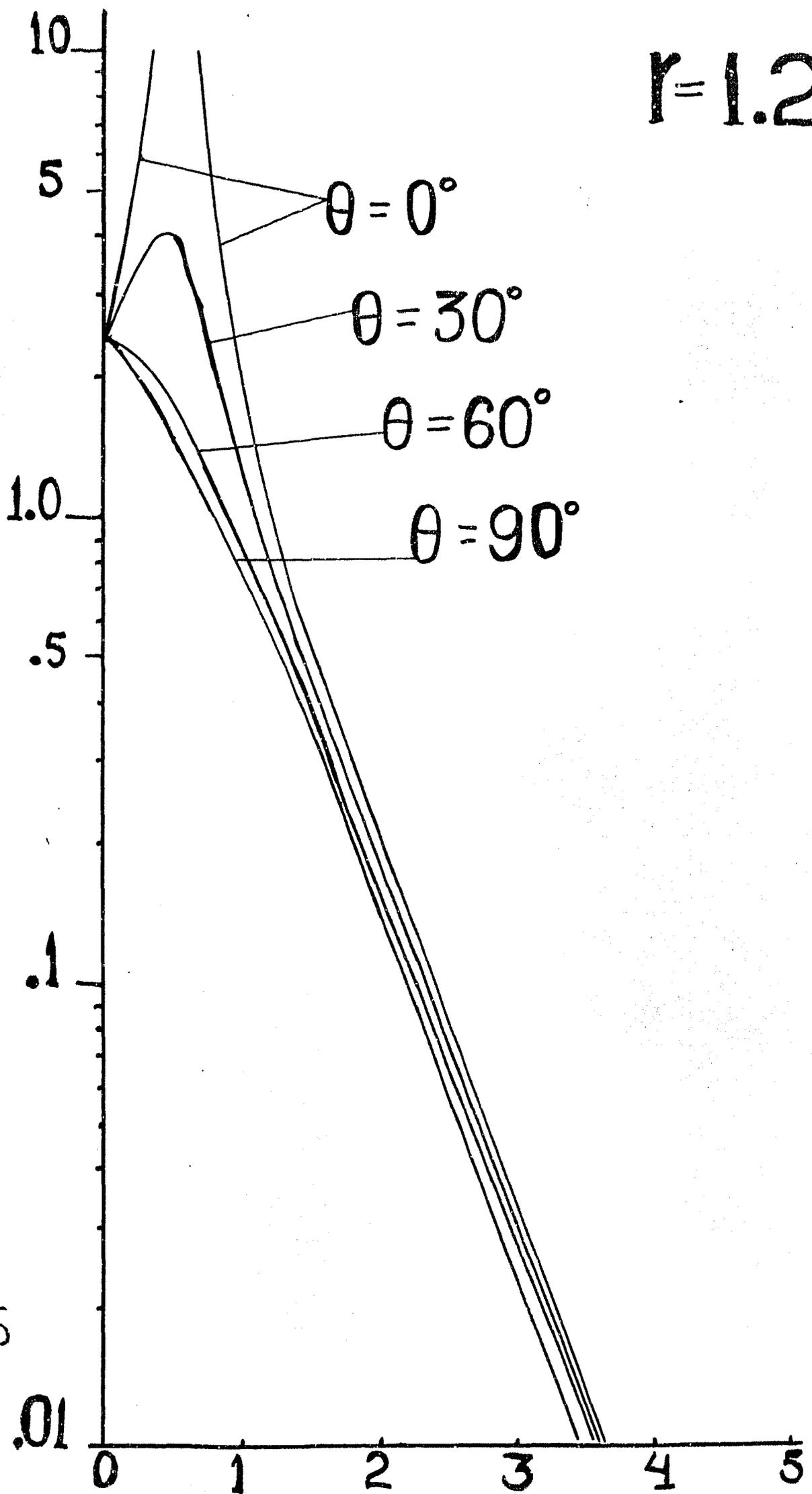


FIG. 5

(c)

la orientación y la distancia intermolecular de H_2 cobra importancia, razón por la cual es necesaria la aplicación del método que se menciona a continuación.

2.- METODO DE HARTREE-FOCK.

Tiene como fundamento el principio variacional, el cual, esencialmente impone sobre un sistema cuántico, que el valor esperado de su energía sea un mínimo. Así de esta manera, al principio proporciona una forma para poder evaluar funciones de onda asociadas al sistema de manera que al hacerlas depender paramétricamente puedan ser variadas hasta que la energía sea un mínimo.

Para aplicar las ideas anteriores, el método H.P. parte de una función ψ expresada como combinación lineal de un conjunto de funciones cuyos coeficientes se varían para que el cambio en el valor esperado sea estacionario; o sea que

$$\psi_i = \sum_S C_S^i \phi_S \text{ y se requiere que } \delta E = \text{cte.}$$

Al aplicar el principio variacional a ψ se obtiene una matriz en la ecuación de eigenvalores

$$\hat{H}e = E\|e \tag{60}$$

donde los elementos de $\|$ son los valores esperados del Hamiltoniano para las funciones correspondientes. Para dos estados ϕ_S y ϕ_T , éstos elementos son:

$$H_{st} = \langle \phi_S | \hat{H} | \phi_T \rangle \tag{61}$$

De acuerdo a la ref. (15) los fragmentos toman un valor específico y

$$E_{\text{int}} = V_{\text{SCF}} + \begin{cases} 3.984 \text{ Hartree para } r=1.2a \\ 3.994 \text{ Hartree para } r=1.4a \\ 3.988 \text{ Hartree para } r=1.6a \end{cases}$$

La superficie de energía obtenidas⁽¹⁵⁾ se construyeron con 63 puntos asociados a los distintos valores de (r, R, θ) y con la ayuda de los programas IBMOL y GVB.

A cortas distancias de R , el potencial exhibe una fuerte dependencia angular; mientras que para R grandes, el comportamiento es isotrópico.

Para incidencias del átomo de Helio a lo largo de la perpendicular del eje molecular ($\theta = 90^\circ$), el potencial es repulsivo y el gradiente de la superficie es negativo para valores grandes de R ; para pequeños valores de R , el gradiente toma valores positivos y nulos.

Si el átomo de Helio incide a lo largo del eje de la molécula ($\theta = 0^\circ$), siente un potencial repulsivo con un gradiente positivo, cuya fuerza repele a uno de los átomos de la molécula. Para ángulos intermedios la situación es ambigua.

El potencial obtenido es útil para problemas de dispersión en el régimen de baja energía, en donde los átomos de He y la molécula de H_2 , chocan en sus respectivos estados base. La velocidad de colisión permite considerar el potencial an-

terior como un potencial efectivo, dado que el tiempo de colisión es del orden de 10^{-16} seg y es muy corto comparado con el orden de vibración (10^{-14} seg) y el de rotación (10^{-12} seg), lo cual significa que r se mantiene constante en magnitud y dirección durante el tiempo de colisión.

PARAMETRIZACION.

Fundamentos físicos. Los fundamentos físicos que sugieren la forma paramétrica para la superficie de potencial pueden considerarse como básicas las suposiciones del método DIM (capítulo anterior), en donde la separación molecular es importante.

Para pequeñas distancias la energía de interacción es de tipo Coulombiano apantallado que se describe con un potencial de Bohr; donde se evalúa el efecto de apantallamiento de una nube electrónica que a su vez distorsiona ligeramente la nube del átomo incidente.

Para la interacción átomo-átomo a distancias más grandes, la energía de dispersión es de tipo Born-Mayer, la cual toma en cuenta la contribución de Pauli a la energía para el traslape de las dos nubes electrónicas, siendo ésta una contribución de polarización; la forma de Born-Mayer es para la interacción He-H es:

$$V_{\text{He-H}} = \frac{Z_1 Z_2}{R_{12}} e^{-\lambda c R_2} + A e^{-\lambda p R_{12}} \quad (68)$$

de la cual se hizo referencia en el capítulo anterior; donde se espera que λ_c sea mayor que λ_p porque la interacción nuclear coulombiana apantallada es de más corto alcance que la interacción de polarización de Born-Mayer.

Para la interacción átomo molécula, la pareja He-H se toma en cuenta dos veces y la expresión para el potencial aditivo es:

$$V_{2 \text{ cuerpos}} = Z_H Z_{He} \left[\frac{e^{-\lambda_c R_A}}{R_A} + \frac{e^{-\lambda_c R_B}}{R_B} \right] + A(e^{-\lambda_p R_A} + e^{-\lambda_p R_B}) \quad (69)$$

aquí R_A y R_B representan la distancia desde el núcleo He a los respectivos protones. El segundo término del lado derecho, caracteriza el término de polarización, debido al traslape de las nubes electrónicas y al principio de exclusión. Cuando se forma una molécula con dos átomos de Hidrógeno, existe un exceso de distribución electrónica entre los dos protones, entonces la expresión anterior no representa completamente la situación; se puede esperar una reducción de los términos de polarización para el sistema He-H₂, a través de un término adicional de la forma $A' \exp(-\lambda R)$ quedando el centro en el punto medio de las distancias entre los dos protones. Aquí $R=0$ es un punto ordinario en la ecuación de eigenvalor de la función de onda electrónica. Dependiendo la polarización de R la forma es: $A_3 e^{-\lambda_p R} - B e^{-bR}$ con $A_3 \lambda_p = Bb$ tomando en cuenta la continuidad de la derivada en $R=0$.

Entonces se sugiere para la contribución SCF, la expresión:

$$V_{SCF} = Z_H Z_{He} \left[\frac{e^{-\lambda_c R_A}}{R_A} + \frac{e^{-\lambda_c R_B}}{R_B} \right] + A_2 (e^{-\lambda_p R_A} + e^{-\lambda_p R_B}) + A_3 e^{-\lambda_p R} - B e^{-bR} \quad (70)$$

Aquí A_2 describe las fuerzas de la contribución aditiva de dos cuerpos a la interacción de polarización; A_3 es al término de corrección de tres cuerpos y B y b representan la saturación cuando $R=0$ ya que el potencial es ordinario y no existe singularidad, la polarización dependiente de R es de la forma:

$$A_3 e^{-\lambda_p R} - B e^{-bR} \quad (71)$$

que toma en cuenta la formación de la molécula de Hidrógeno y es el término no aditivo de la expresión propuesta.

Esta forma paramétrica que se da al potencial reproduce con buena aproximación las curvas teóricas obtenidas con cálculos exactos dados anteriormente, al proponer los parámetros con los siguientes valores: $Z_{He} Z_{H_2} = 2$, $\lambda_c = 3.2$, $A_2 = 1.2$, $\lambda_p = 1.742$, $A_3 = 2.76$, $B = 2.18$ y $b = 2.2$ en unidades atómicas. Se puede observar que $\lambda_c > \lambda_p$. La energía de interacción He-H₂ como función de (R , r y θ) en comparación con la energía de cálculos ab-initio se muestra en la tabla II y la figura 6 muestra las gráficas obtenidas para estos datos.

4.- NUEVA PARAMETRIZACION.

A partir de la parametrización anterior, donde se encon

TABLA II

Energía de interacción del sistema H₂-He como función de R,r y θ , comparando la parametrización con los valores AB-INITIO.

R	r	$\gamma=0^\circ$		$\gamma=30^\circ$		$\gamma=60^\circ$		$\gamma=90^\circ$	
		E _{int}	V _{par}	E _{int}	V _{par}	E _{int}	V _{par}	E _{int}	V _{par}
0	1.2	2.41	2.40	2.41	2.40	2.41	2.40	2.41	2.40
	1.4	1.88	1.89	1.88	1.89	1.88	1.89	1.88	1.89
	1.6	1.53	1.56	1.53	1.56	1.53	1.56	1.53	1.56
0.5	1.2	16.70	16.19	4.00	3.93	1.81	1.81	1.58	1.46
	1.4	6.87	6.73	2.90	2.96	1.44	1.53	1.36	1.26
	1.6	3.76	3.84	2.06	2.23	1.24	1.30	1.18	1.10
1.0	1.2	2.35	2.31	1.36	1.36	0.84	0.77	0.78	0.64
	1.4	3.64	3.57	1.47	1.50	0.78	0.73	0.73	0.59
	1.6	6.59	6.42	1.51	1.59	0.70	0.69	0.68	0.55
1.5	1.2	0.52	0.53	0.45	0.43	0.37	0.32	0.36	0.28
	1.4	0.60	0.64	0.47	0.47	0.37	0.32	0.35	0.27
	1.6	0.74	0.80	0.49	0.52	0.35	0.31	0.34	0.26
2.0	1.2	0.20	0.19	0.18	0.17	0.16	0.14	0.15	0.12
	1.4	0.22	0.22	0.19	0.18	0.16	0.14	0.15	0.12
	1.6	0.23	0.25	0.20	0.20	0.17	0.14	0.16	0.12
3.0	1.2	0.030	0.033	0.029	0.030	0.025	0.026	0.024	0.024
	1.4	0.036	0.036	0.033	0.032	0.028	0.026	0.026	0.023
	1.6	0.042	0.040	0.038	0.034	0.032	0.026	0.029	0.023

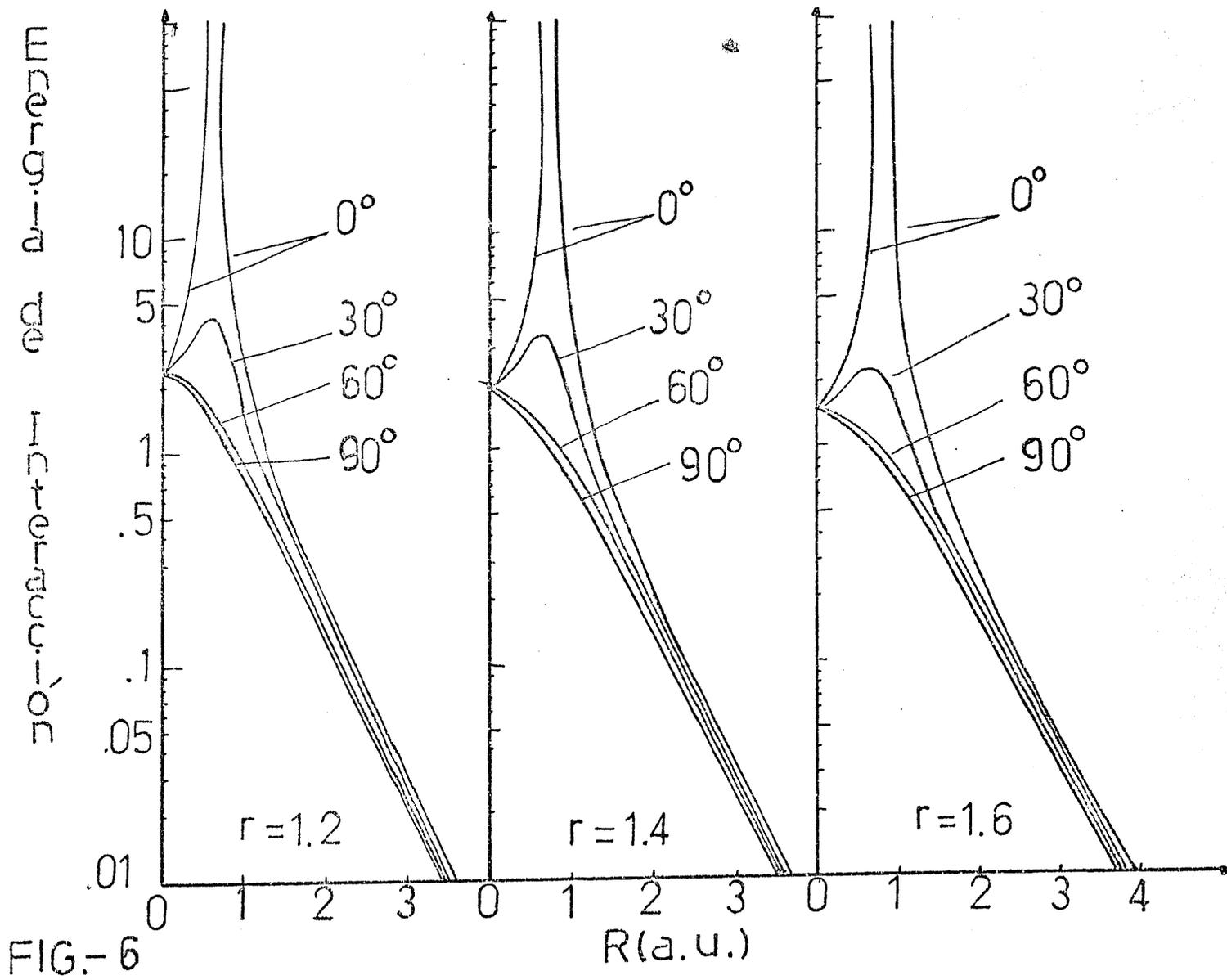


FIG.-6

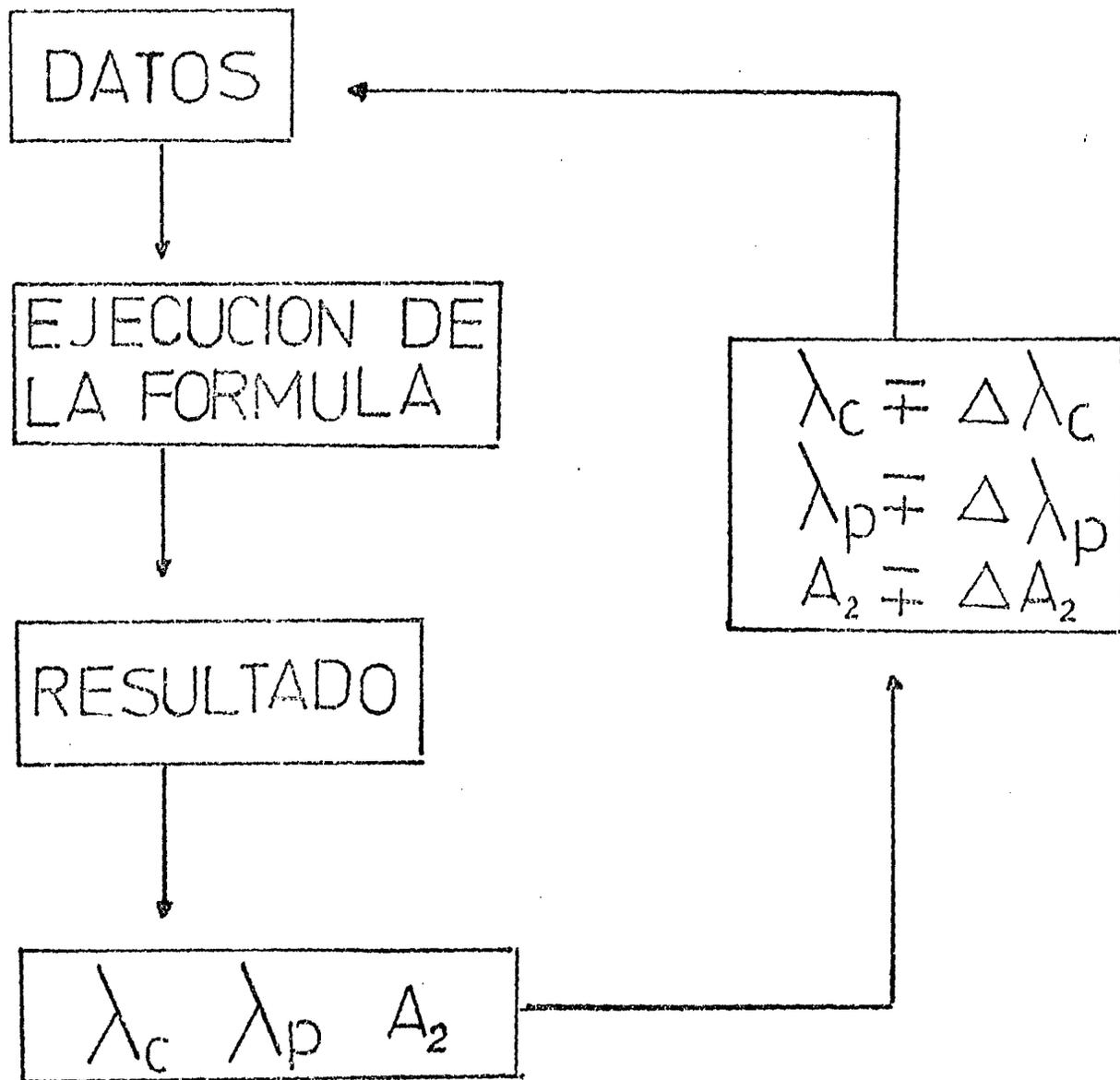
traron los valores mencionados, lo primero que surge es la pregunta en cuanto a su unicidad y relación de sus valores con cantidades físicas, además del alcance de validez en cuanto a la geometría empleada, por lo cual el presente trabajo tiene como objeto hacer ese análisis.

Para ésto, se buscaron nuevos conjuntos de números que mejoraron la parametrización de cada caso; a continuación se extendió la geometría usada para analizar el alcance de validez de los parámetros.

El método de obtención de los parámetros, consiste en proponer un conjunto burdo inicial de parámetros con los cuales se obtiene la energía de interacción dada por la fórmula (70). El resultado se compara con el cálculo exacto, si la diferencia es muy grande, se cambian los parámetros iniciales hasta que se disminuya esa diferencia. Este procedimiento se optimiza a mínimo con un programa de cómputo RAMI que fue escrito para la máquina Burrough B-6700 de la UNAM, y sigue el diagrama de flujo de la figura 7.

Los conjuntos de valores para los parámetros encontrados, presentaron comportamiento concordante con las consideraciones físicas discutidas anteriormente. Nunca se logró para λ_p un valor mayor que λ_c , siendo esto razonable, ya que la interacción coulombiana apantallada es de más corto alcance que la de polarización. Las variaciones de estos parámetros llevaron a un valor definido de λ_p que oscila alrededor de

FIG.- 7 PROGRAMA RAMI



$$V_{SCF} = Z_{H_2} Z_{He} \left(\frac{e^{-\lambda_c R_A}}{R_A} + \frac{e^{-\lambda_c R_B}}{R_B} \right) + A_2 \left(e^{-\lambda_p R_A} + e^{-\lambda_p R_B} \right)$$

$$+ A_3 e^{\lambda_p R} - B e^{-bR}$$

$$A_3 = 5.75 - A_2 (2.0 + 3333(5 R_M \text{EQL} \cdot \lambda_p)^2)$$

$$B = \lambda_p A_3 / 3.0$$

$$b = 3.0$$

1.742-1.70 incluyendo los resultados del trabajo anterior⁽¹⁵⁾ lo cual es significativo al tratarse del exponente del término de polarización.

Los conjuntos de valores se muestran en la tabla III. En estos conjuntos se puede observar que el exponente de la contribución coulombiana puede tener un valor grande pero no comparable con el valor de λ_p .

Con respecto al parámetro A_2 , su comportamiento queda confinado entre 1.2 y 1.43 con lo cual la contribución de la polarización proviene fundamentalmente de la parte exponencial ya que A_2 es sólo un coeficiente. Para A_3 y B no se requieren valores iniciales ya que son dados en términos de A_2 , λ_p . Finalmente, b es una constante que se obtiene de la condición de finitez del potencial en el origen. Todos los parámetros están listados en la tabla III y los resultados del cálculo en las figuras 8-22.

Cabe mencionar que la nueva parametrización da valores para la energía de interacción en regiones alrededor de $r=1.6$, 1.4, 1.2 que concuerdan con los cálculos exactos del tipo H.F. (fig.23, dada por R. García antes de su publicación), en una geometría donde ninguna fórmula analítica había reportado estimación para el potencial. Por otro lado, para valores de r grande, la fórmula requiere de algún reajuste en los parámetros o de las consideraciones de equilibrio, pues aparecen discrepancias con respecto del cálculo exacto.

TABLA III.

Conjunto de valores de los parámetros encontrados.

Parámetros	a	b	c	d	e
λ_C	6.5	6.3	5.6	5.1	4.85
λ_P	1.7	1.7	1.705	1.71	1.72
A_2	1.2	1.2	1.45	1.4	1.43
A_3	2.78	2.66	2.162	2.281	2.19
B	1.57	1.507	1.228	1.3	1.26
b	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

$r=1.6$

$E_{int} (a.u.)$

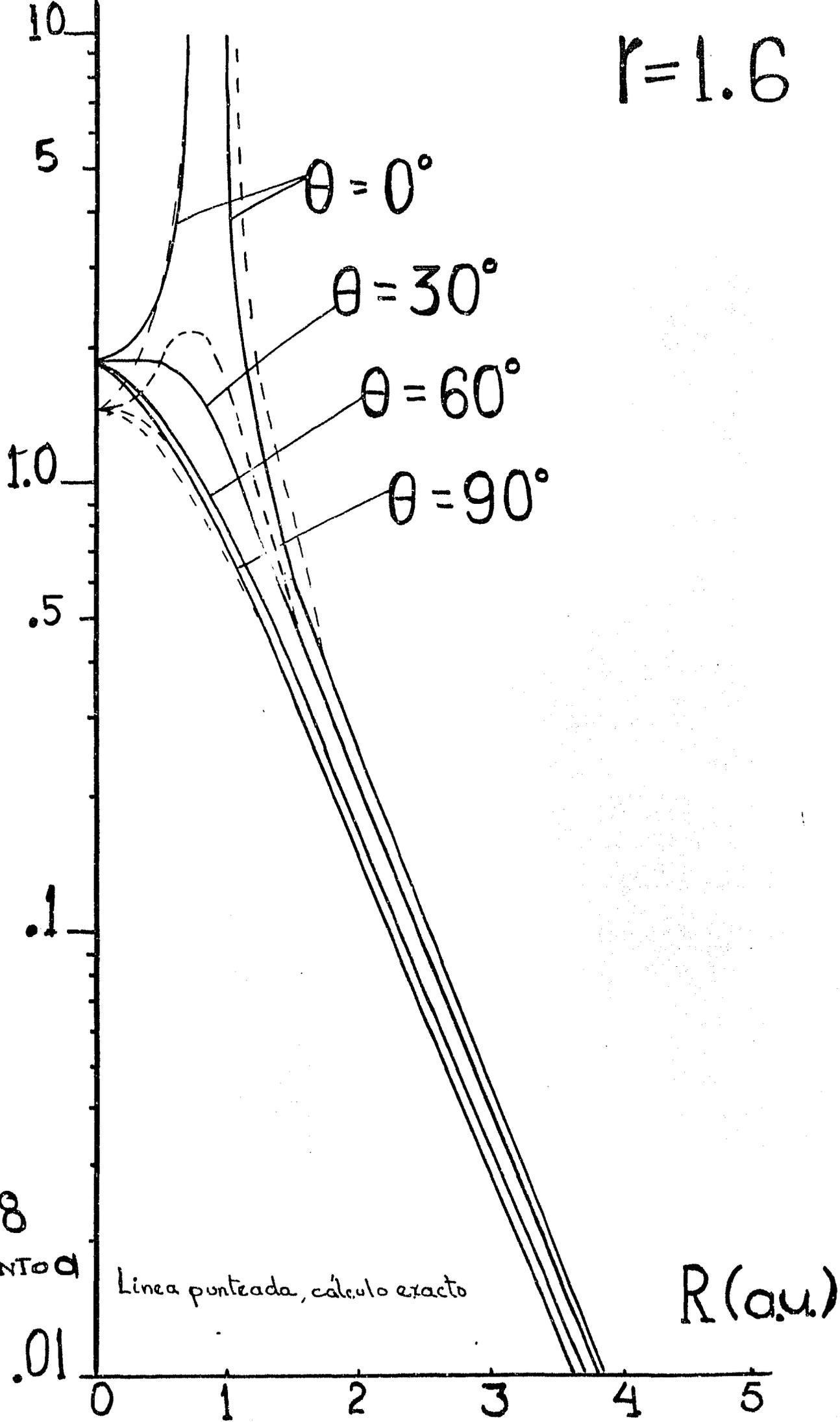


FIG. 8
CONJUNTO a

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.4$

$E_{int} \text{ (a.u.)}$

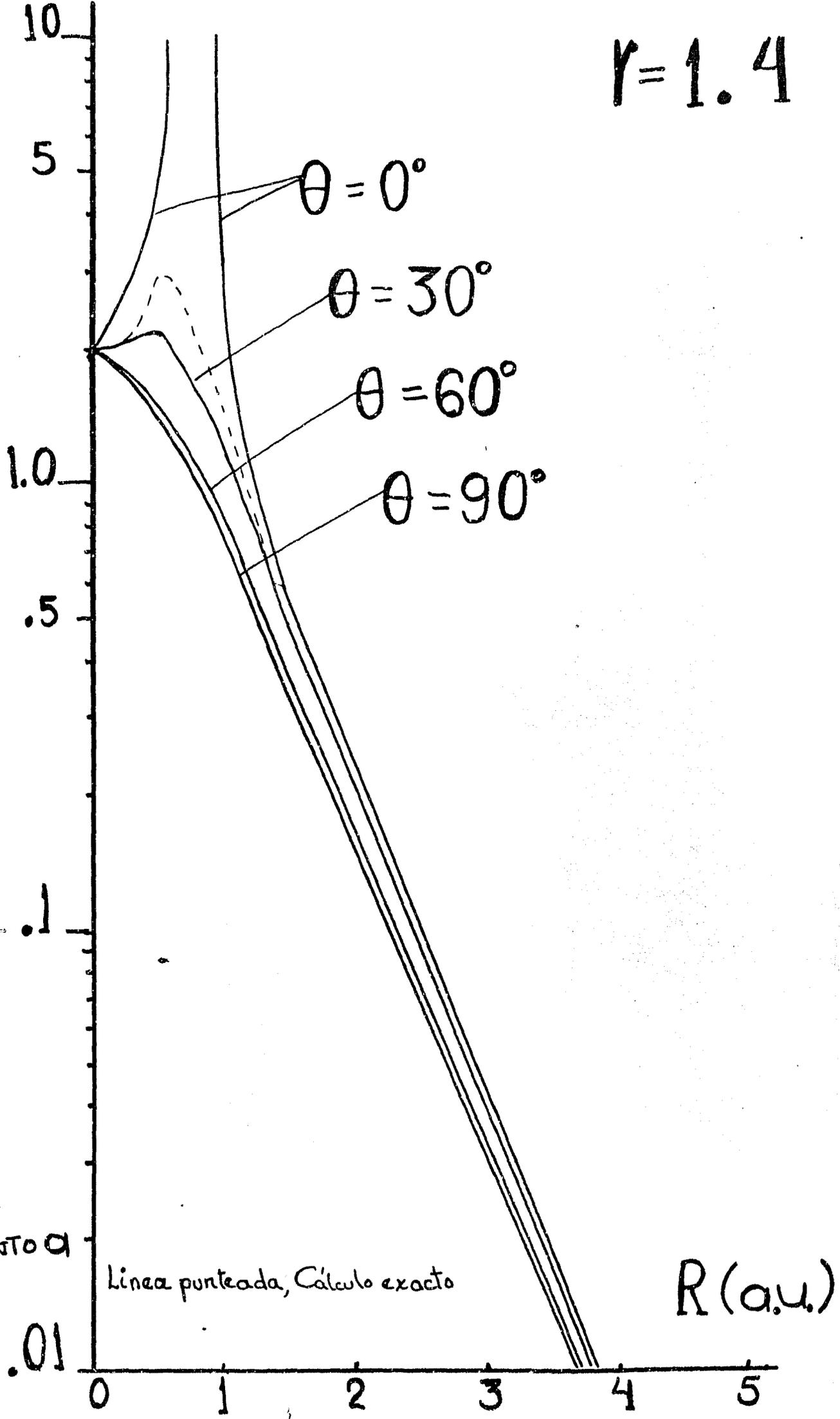


FIG 9
CONJUNTO a

Linea punteada, Cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.2$

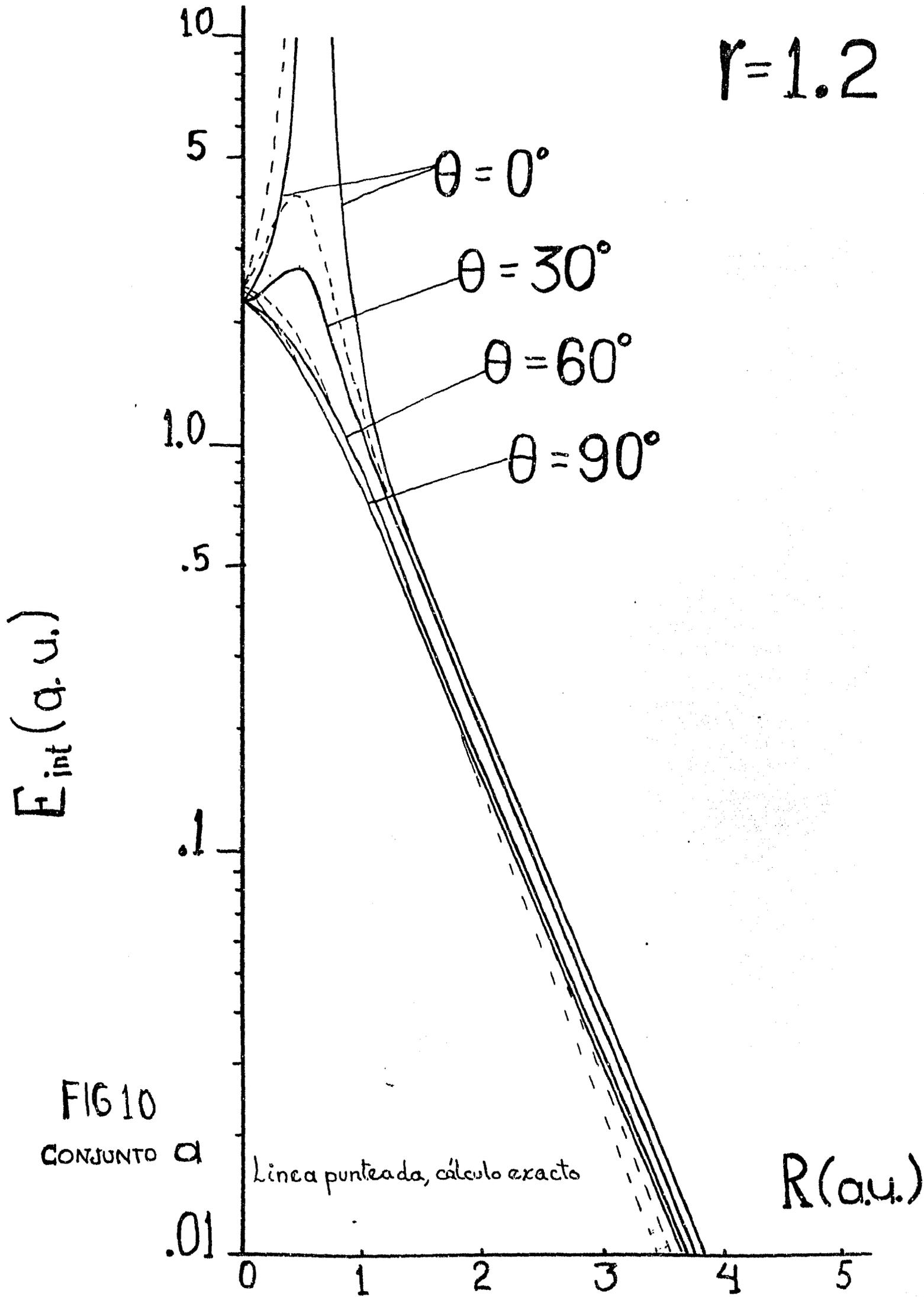


FIG 10
CONJUNTO a

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.6$

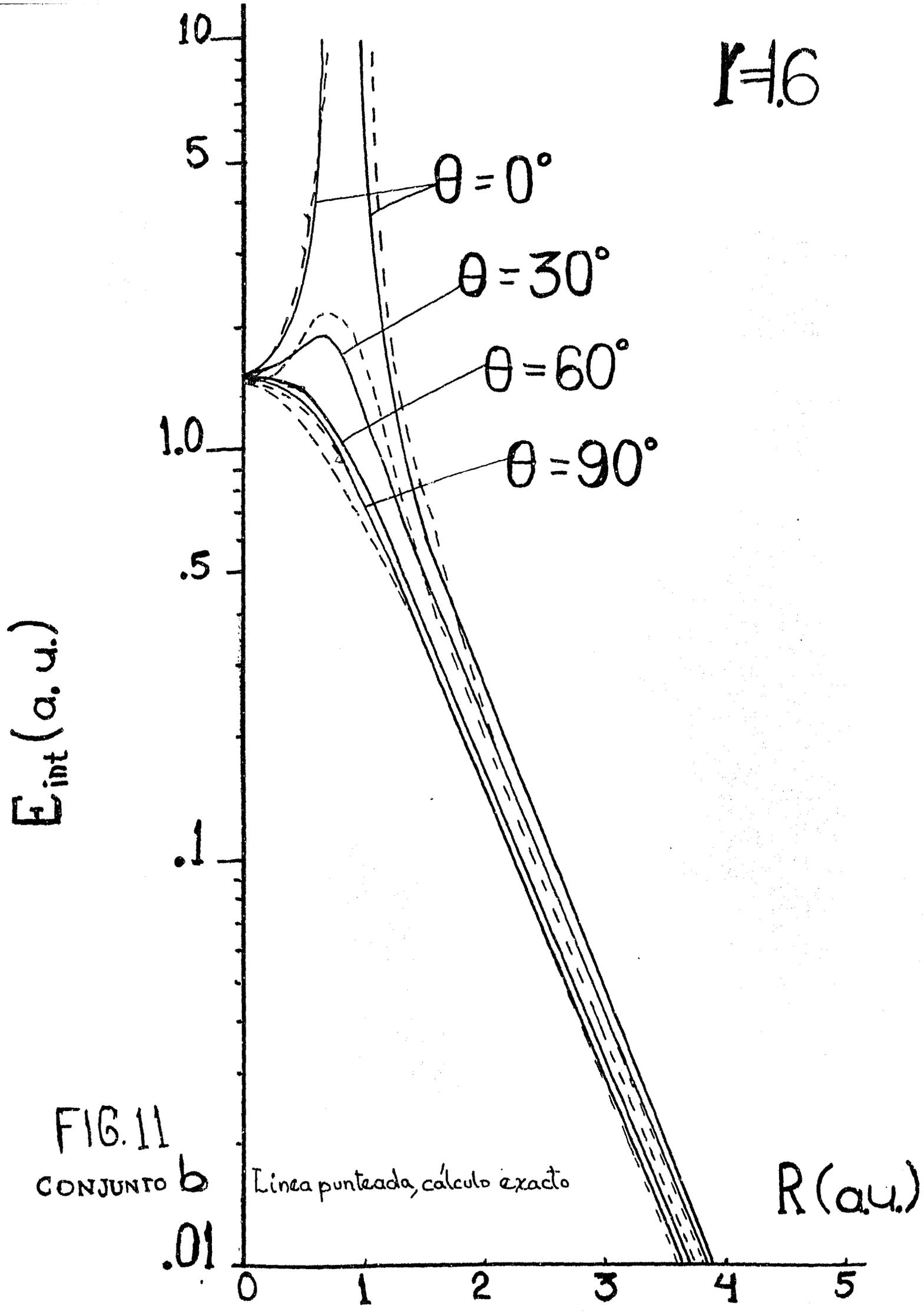


FIG. 11
CONJUNTO b

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.4$

$E_{int} \text{ (a.u.)}$

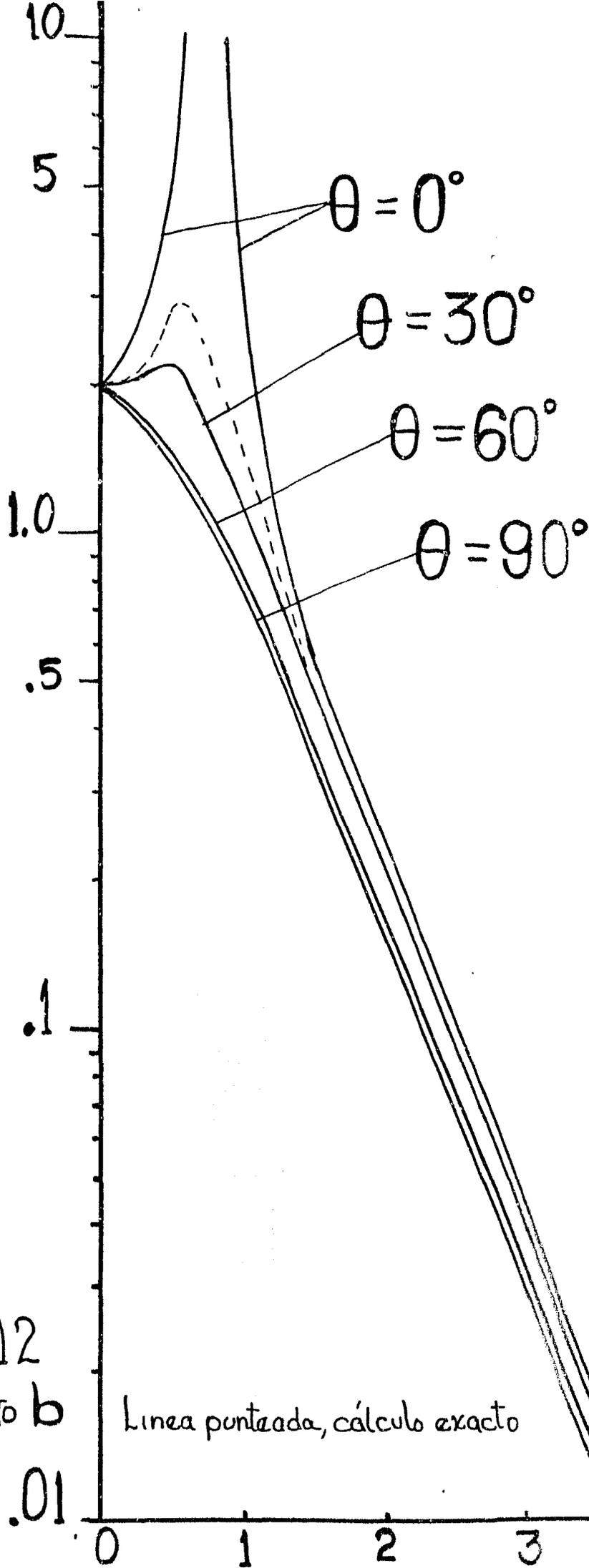


FIG 12
CONJUNTO b

Linea punteada, cálculo exacto

$R \text{ (a.u.)}$

$r=1.2$

$E_{int} (a.u.)$

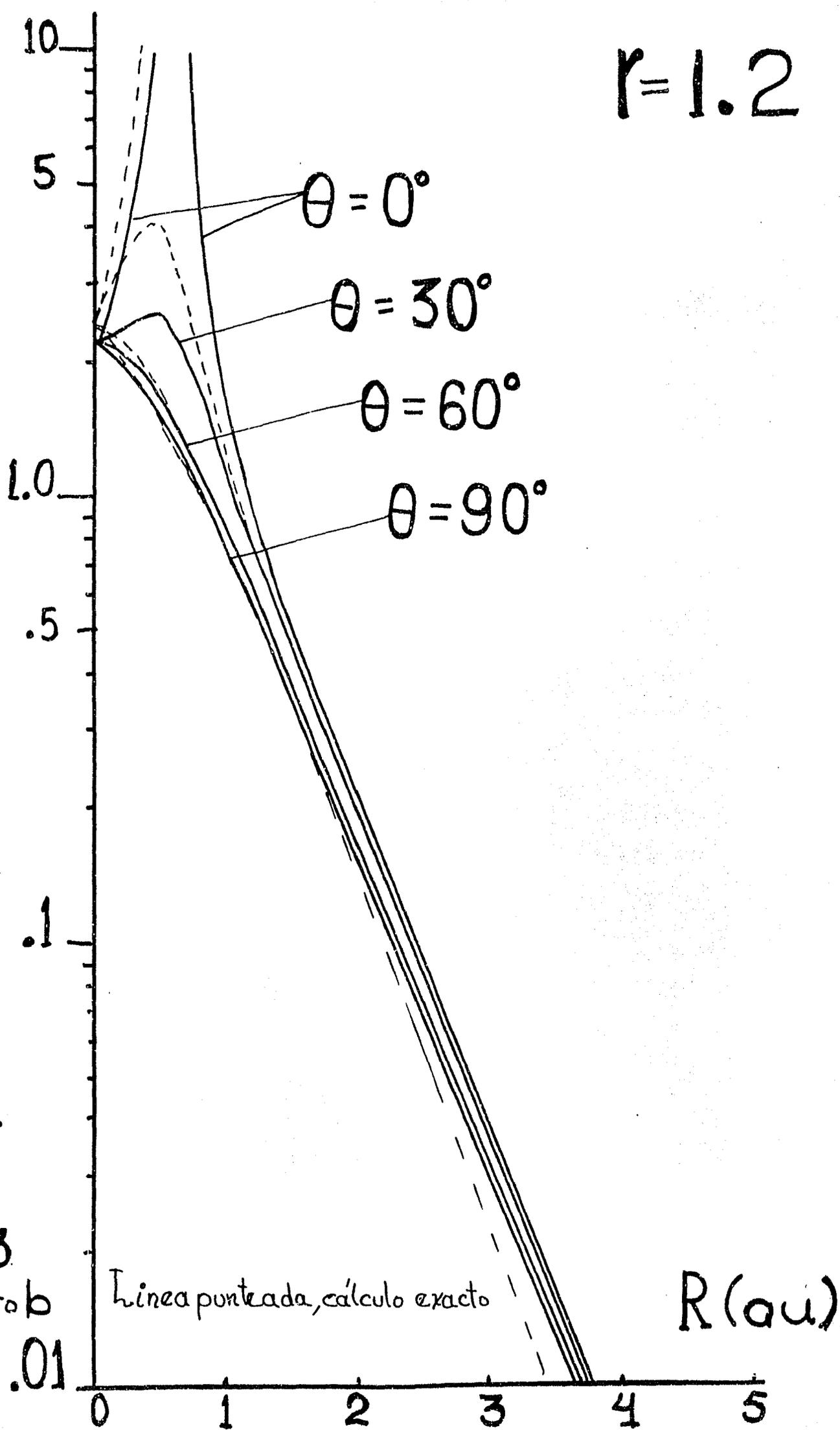


FIG. 13
CONJUNTO b

línea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.6$

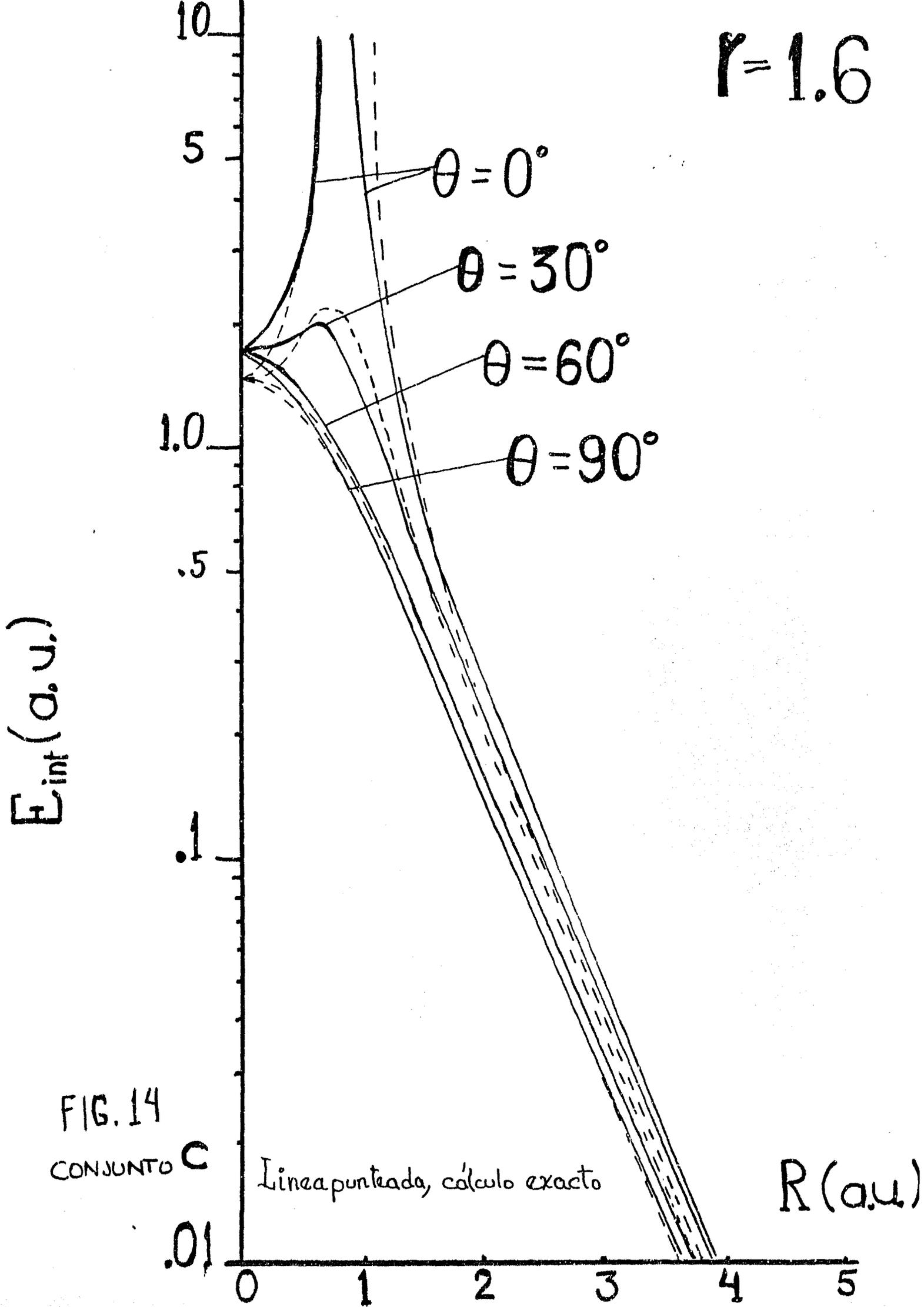


FIG. 14
CONJUNTO C

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.4$

E_{int} (a.u.)

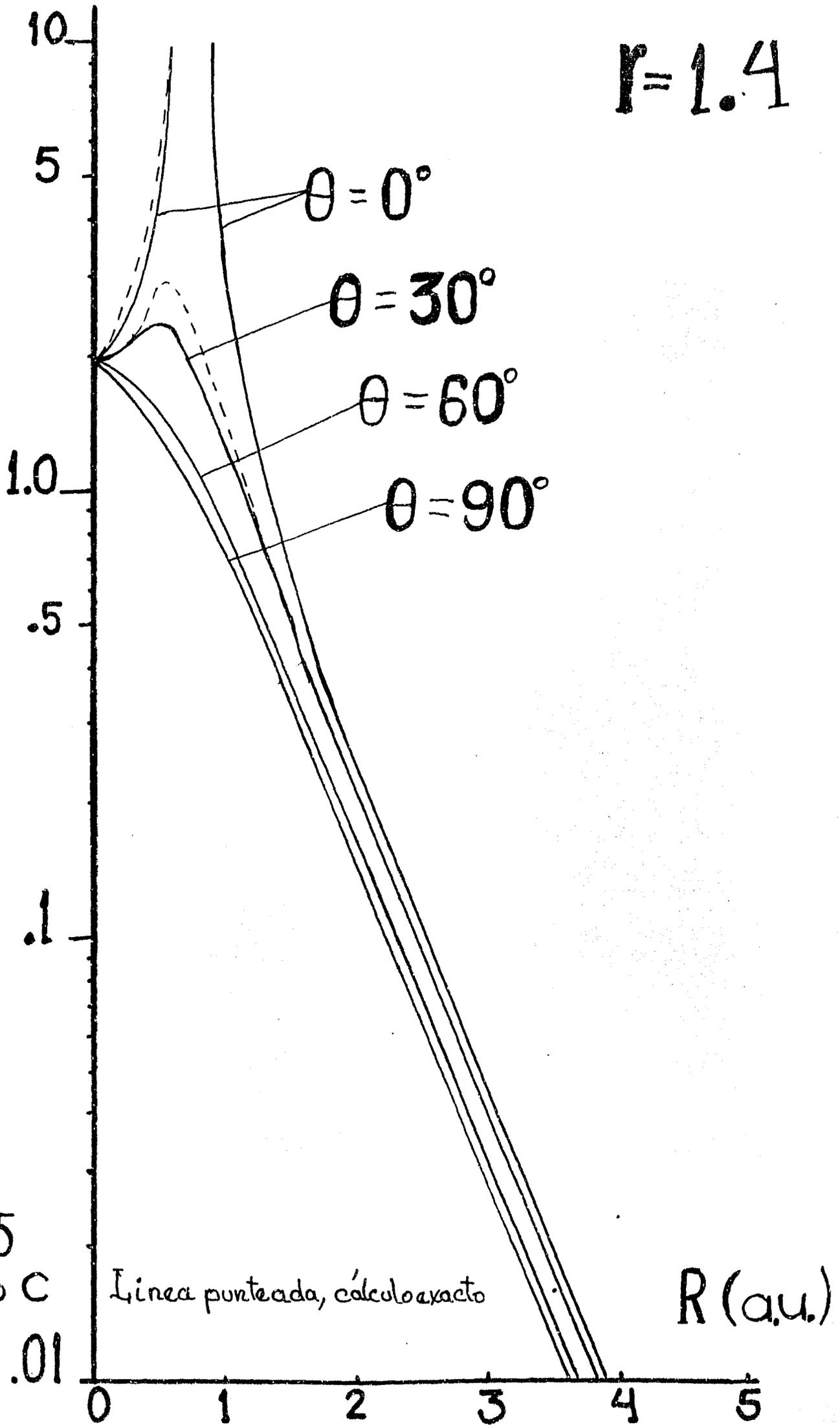


FIG. 15
CONJUNTO C

Línea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.2$

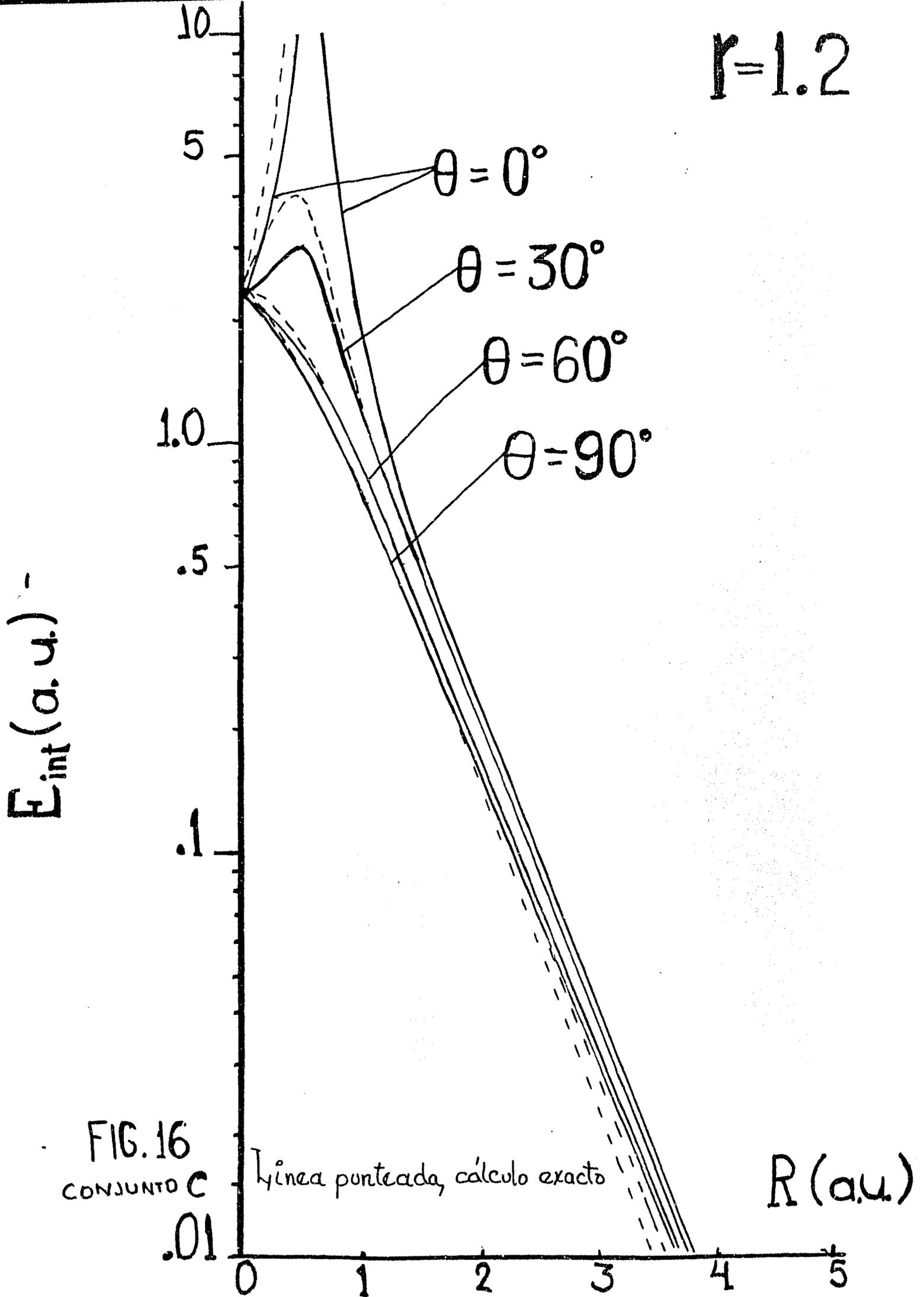


FIG. 16
CONJUNTO C

Línea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.6$

$E_{int}(a.u.)$

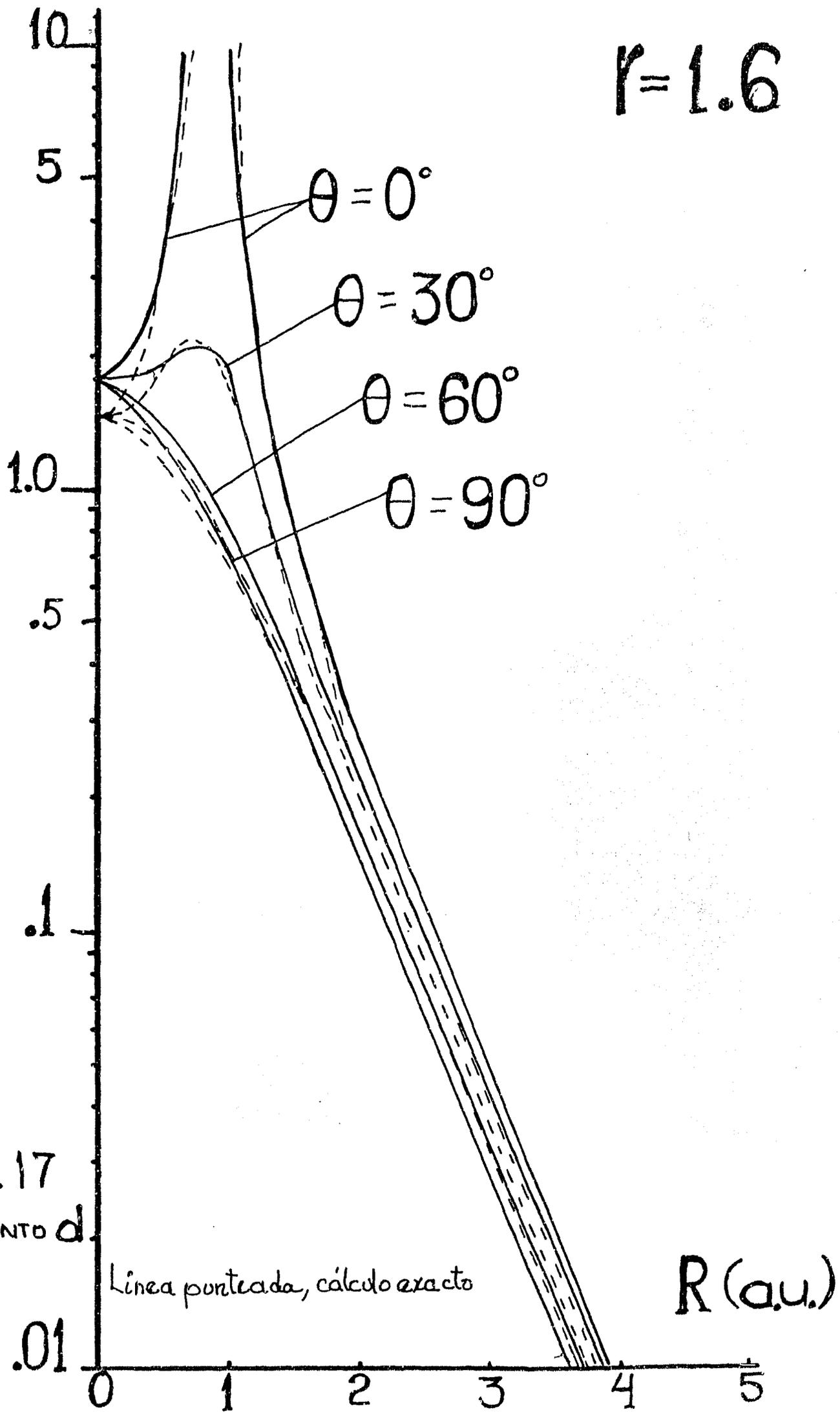


FIG. 17
CONJUNTO d

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.4$

$E_{int} (a.u.)$

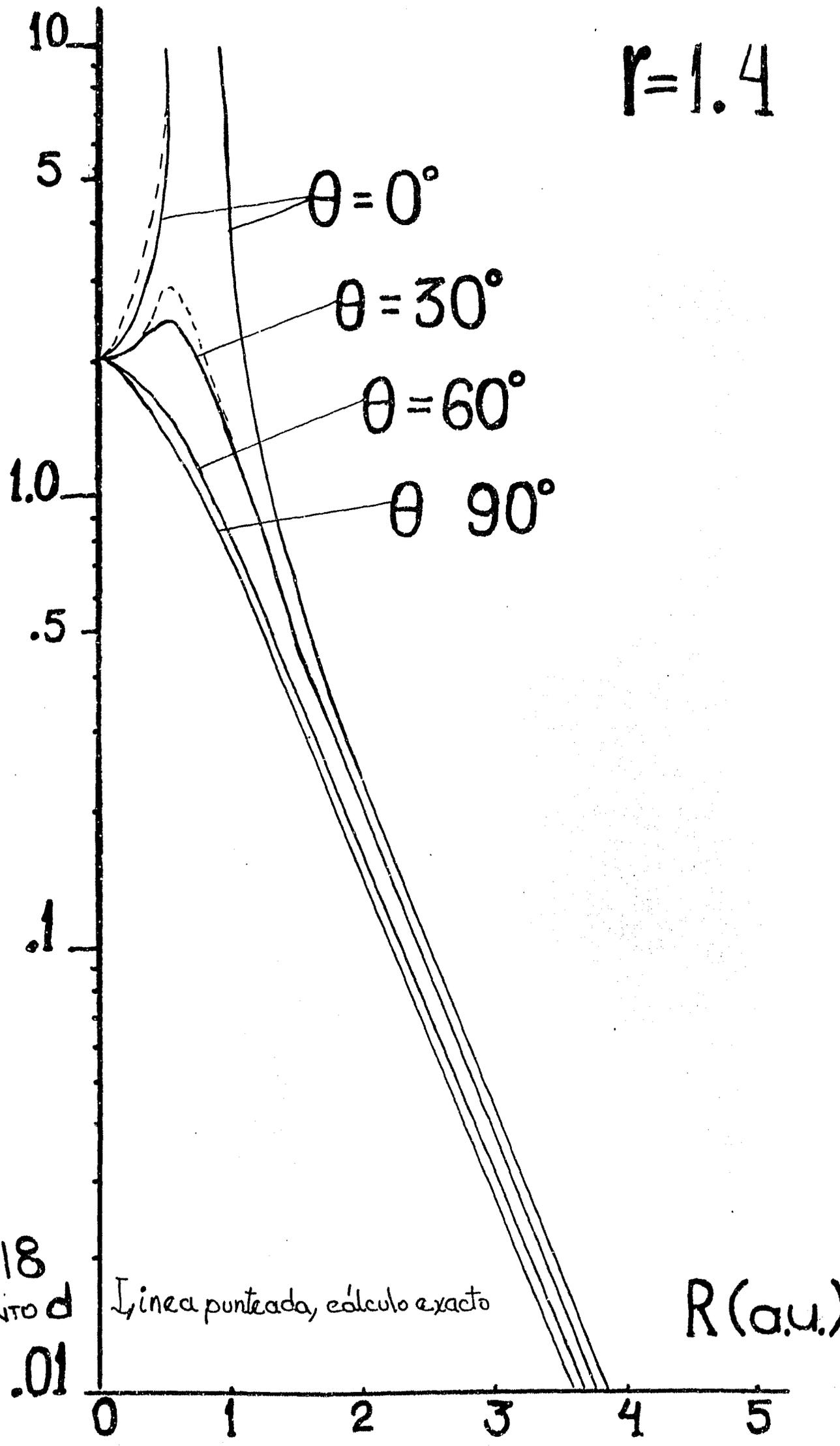


FIG. 18
CONJUNTO d

Linea punteada, cálculo exacto

$R (a.u.)$

$r=1.2$

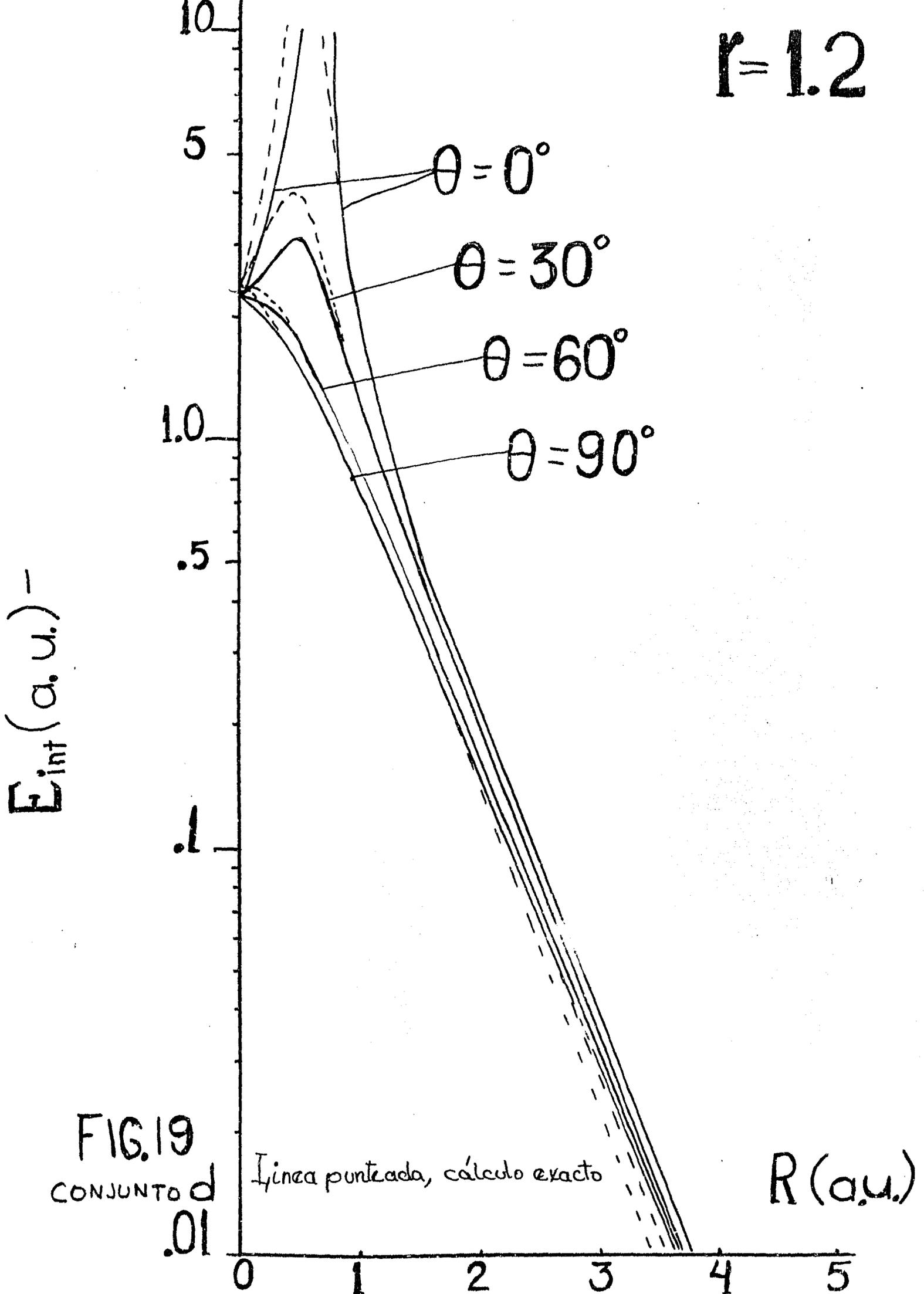


FIG. 19

CONJUNTO d

.01

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

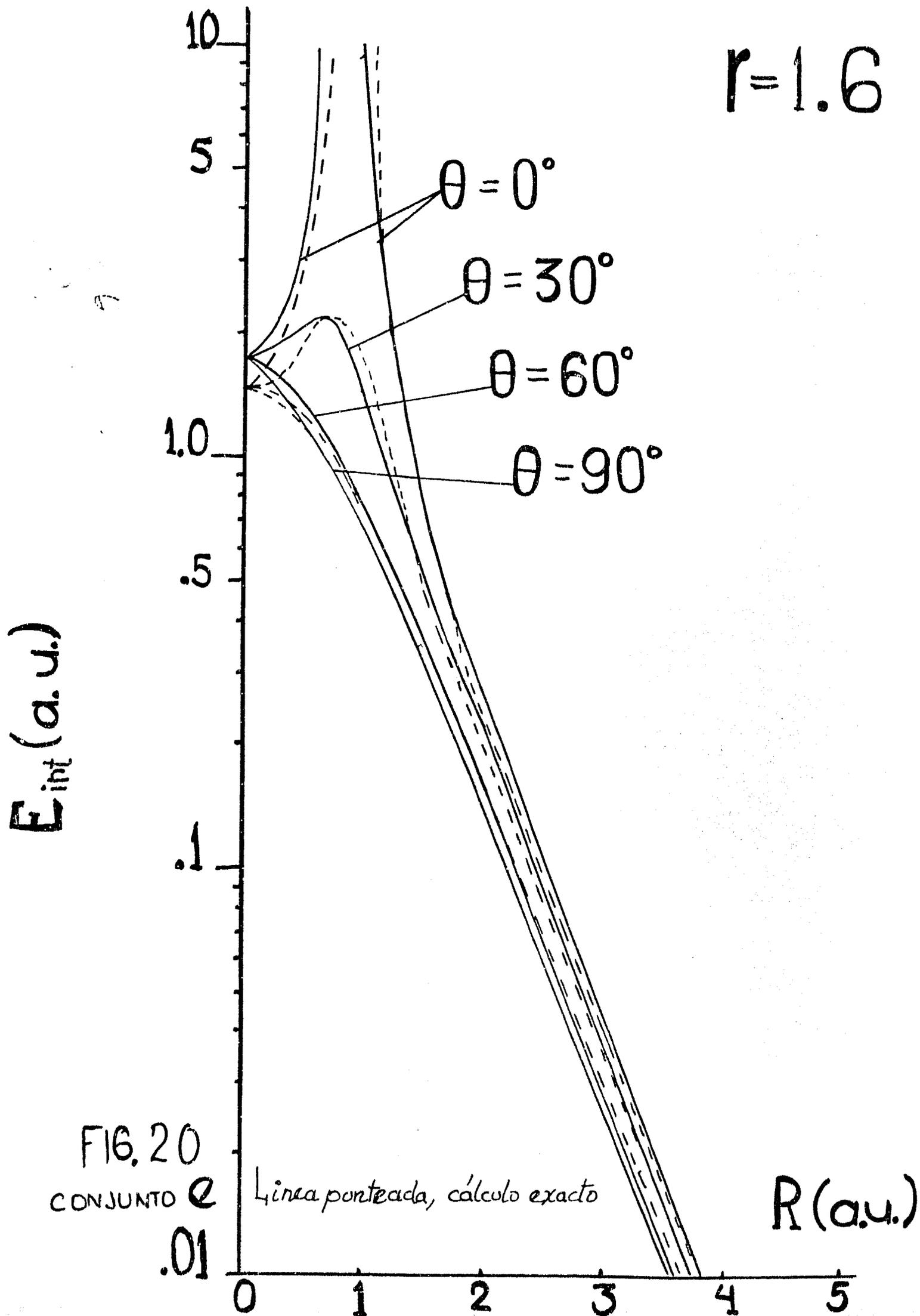


FIG. 20
 CONJUNTO Θ

$r=1.4$

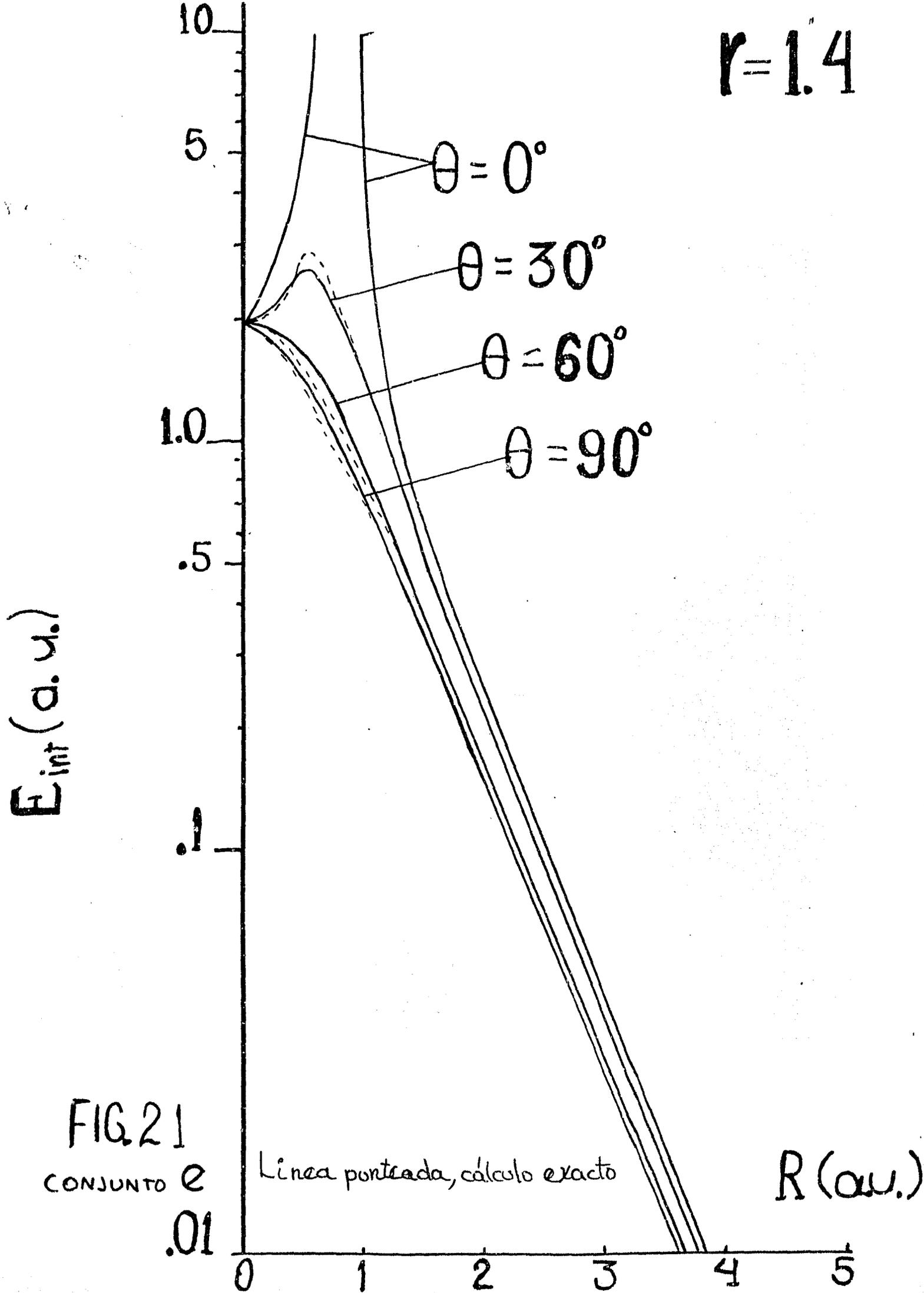


FIG. 21

CONJUNTO e

.01

Línea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

$r=1.2$

$E_{int} (a.u.)$

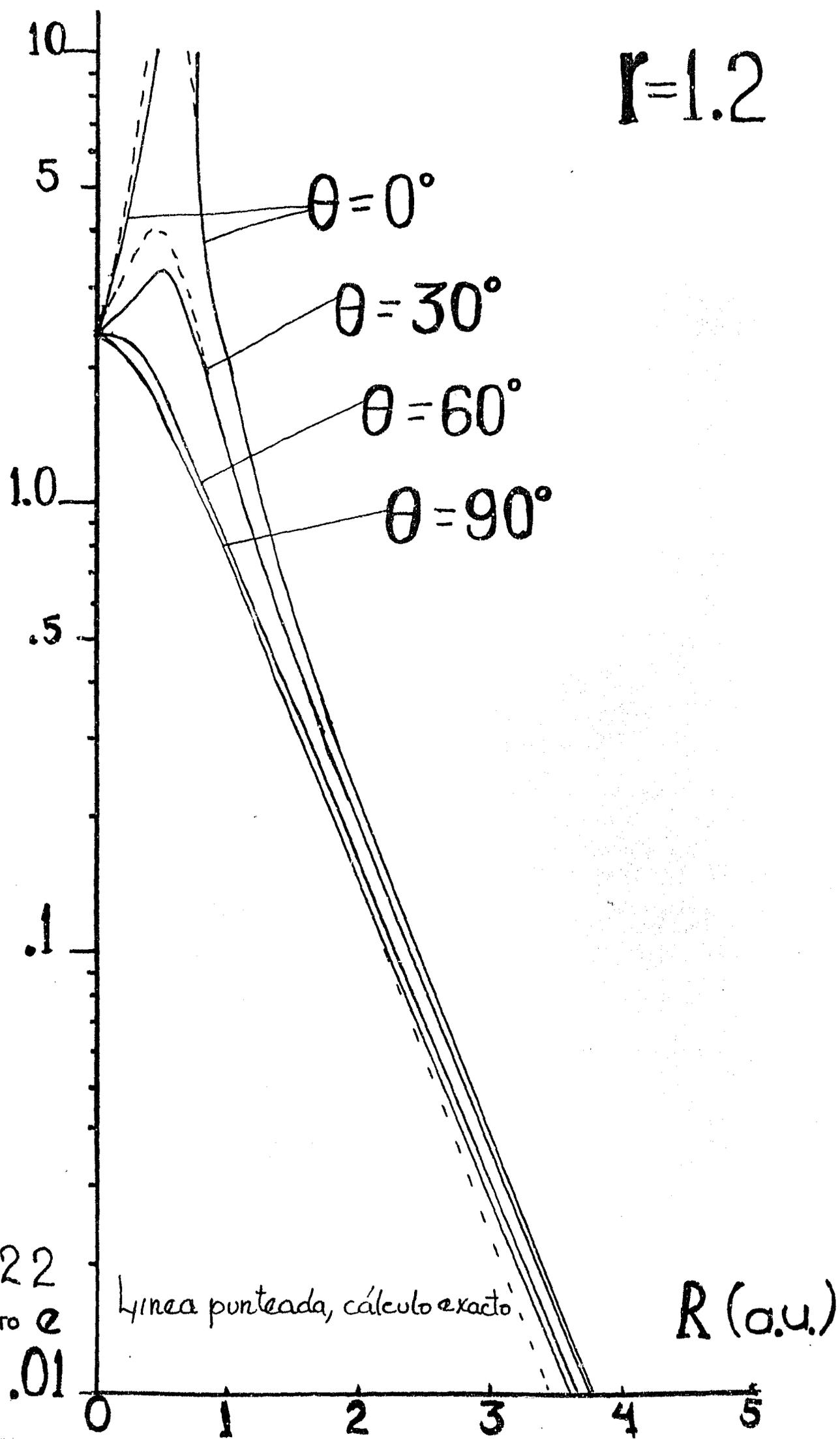


FIG. 22

CONJUNTO e

.01

Linea punteada, cálculo exacto

R (a.u.)

0 1 2 3 4 5

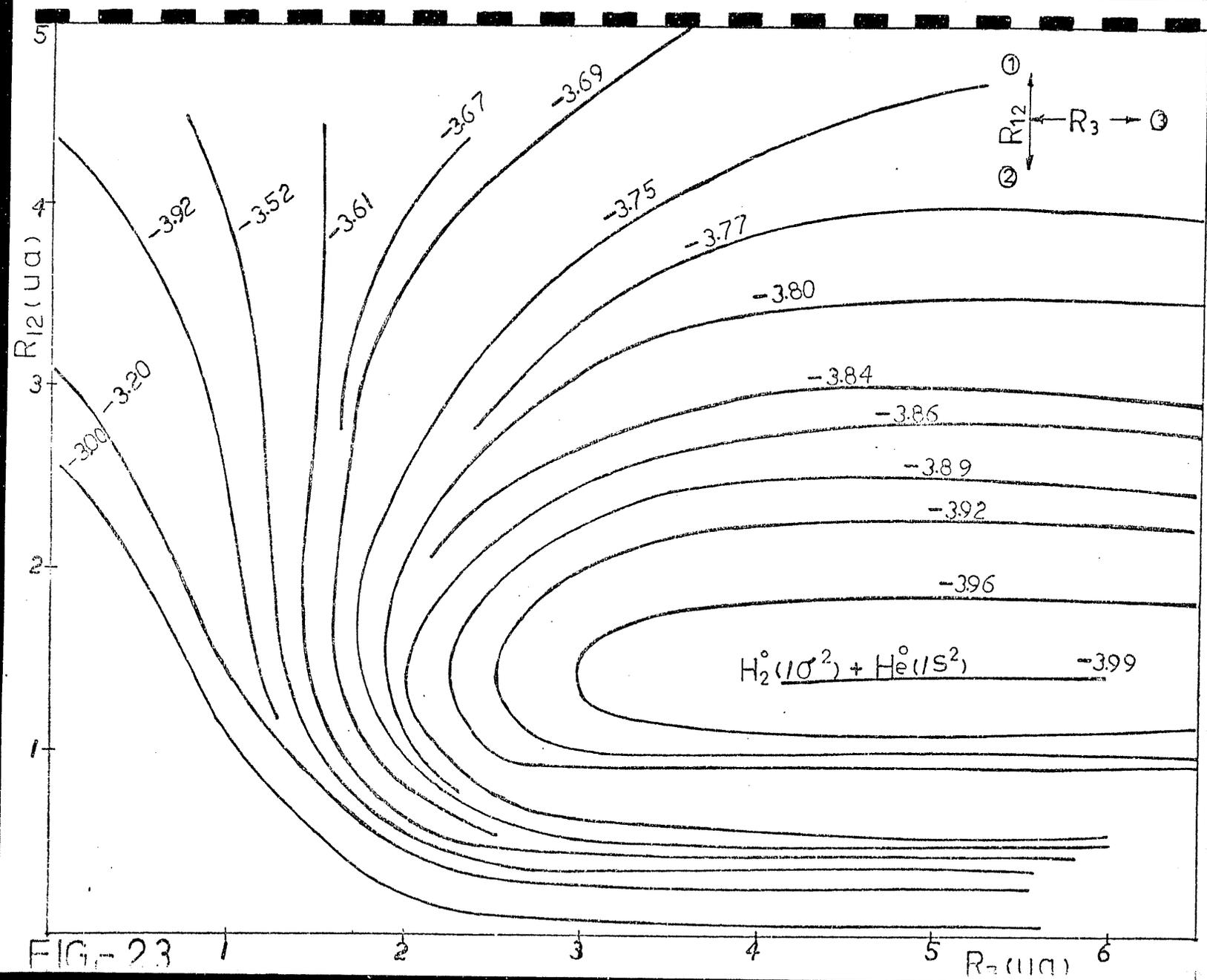


FIG-23

CAPITULO IV

APLICACIONES Y CONCLUSIONES

En esta sección se pretende hacer notar el alcance de la fórmula analítica desarrollada de los capítulos anteriores, aplicándose a hechos experimentales conectados con el problema de pérdida de energía de un haz de partículas al pasar por un sistema molecular estudiado por Andersen⁽¹⁸⁾ et. al. y otros.^(19,20,21,22,23,24,25) Asimismo, se discute la obtención de una expresión analítica para las fórmulas de dispersión estudiadas por Jakas⁽⁷⁾ y finalmente se presentan modificaciones y sugerencias en la sección de conclusiones.

EFFECTO DIRECCIONAL EN LA COLISION ION-MOLECULA DIATOMICA,
APLICACIONES.

Niels Andersen et.al.²⁶ y otros^(19,20,21,22,23,24,25) han reportado las medidas de pérdida de energía de un haz monoatómico de gas noble (Ne^+ , He^+ , Ar^+ al interaccionar con un sistema de moléculas diatómicas (H_2 , N_2 , D_2), encontrando una dependencia angular al ser graficado de acuerdo a un escalamiento sugerido por P. Sigmund,^(26,27) quien evaluó la pérdida de energía T de un proyectil atómico dispersado por una molécula diatómica, bajo las siguientes suposiciones:

- 1.- La colisión es elástica y se puede describir en términos clásicos.
- 2.- La velocidad relativa es alta para justificar una aproximación repentina, ignorando los movimientos de rotación y de vibración durante la colisión.
- 3.- La colisión es gobernada por una ley de fuerza central.
- 4.- La colisión es binaria.

el resultado obtenido es:

$$\frac{T_0 M_t}{E \phi^2 M_p} = f(E\theta) \quad (72)$$

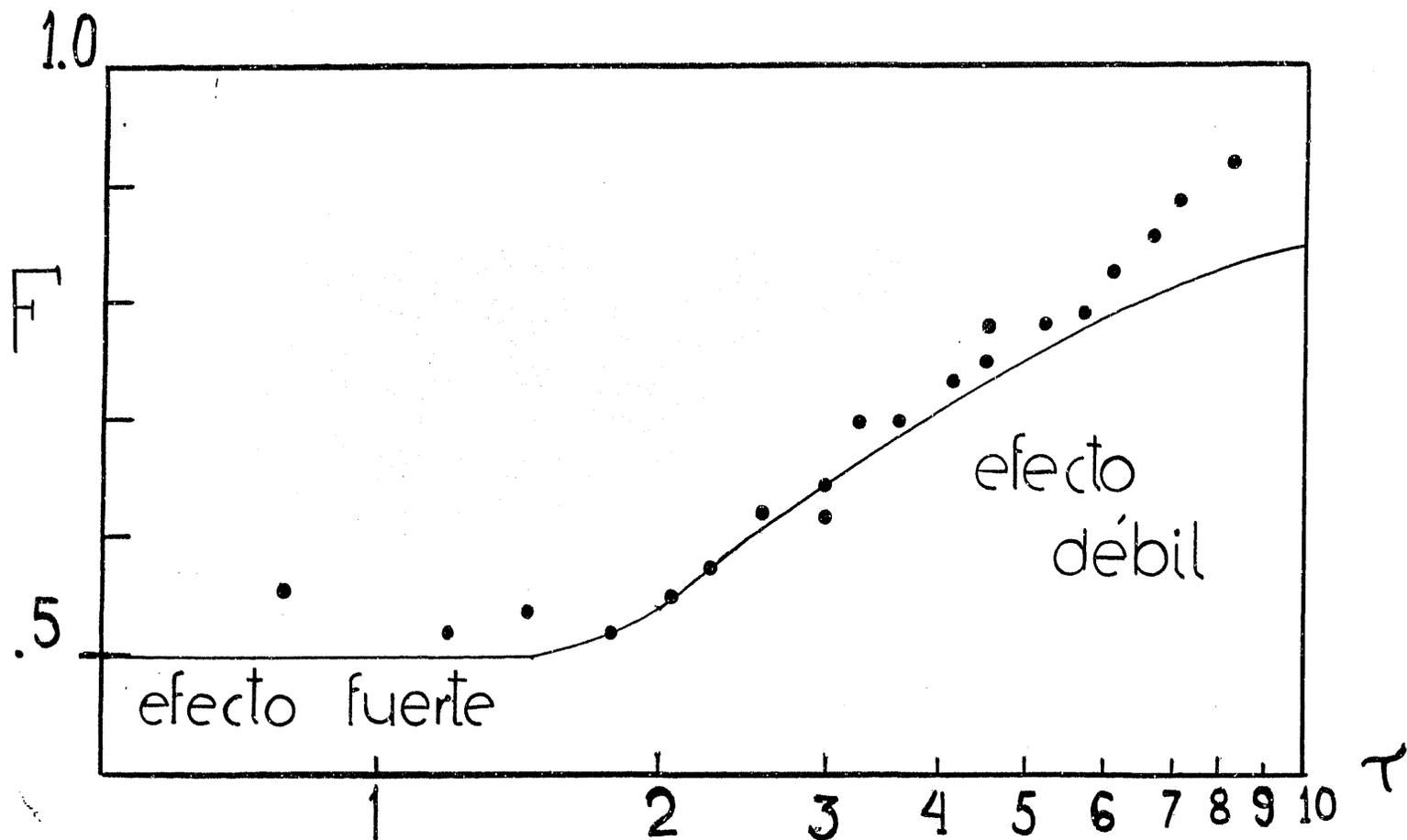
donde E es la energía de bombardeo, T_0 , la pérdida de energía,

M_p masa del proyectil, M_T masa del blanco, ϕ el ángulo de dispersión. Aquí todas las cantidades son medibles experimentalmente en tanto que en el segundo miembro, representan una expresión analítica no conocida y sugerida por el experimento. Esta expresión es utilizada en el experimento de la gráfica que se muestra en la figura 23, en donde se puede observar que para valores de $t=E\theta$ pequeños, el ión colisiona con la masa efectiva de toda la molécula en tanto que para $t=E\theta$ grandes el ión colisiona con una masa efectiva de solo un átomo de la molécula. A energía fija, este efecto corresponde a una dependencia angular directamente.

INTERPRETACION FISICA DEL EFECTO DIRECCIONAL.

De las gráficas reportadas en este trabajo, el comportamiento experimental observado se ve directamente, al venir el ión a lo largo de la perpendicular bisectriz la molécula repele simétricamente al ión, produciendo un efecto inercial de toda la molécula contra el ión, esto corresponde al hecho experimental para $E\theta$ pequeñas. Sin embargo, cuando el ión se acerca a lo largo del eje de la molécula, el potencial es fuertemente repulsivo cuya pendiente, que representa la fuerza, supera la fuerza de amarre de la molécula misma, interactuando con solo uno de los átomos, situación que se observa para $E\theta$ grandes.

La expresión parametrizada para el potencial fue utilizada por R. Snyder⁽²⁹⁾ et.al. para evaluar las pérdidas de



$$F = \frac{\tau M_{\tau}}{M E \phi^2}$$

$$\tau = E \theta$$

N. Anderson M. Veder, et al

energía de los experimentos discutidos, encontrando un excelente ajuste con los parámetros iniciales de esta investigación, como se muestra en la figura (23) de trazo continuo, aunque este experimento consiste de la interacción de Ne-H₂, el cálculo es aceptable ya que el problema electrónicamente es equivalente, ésto es, la interacción de los sistemas ocurre entre capas cerradas lo que indica una probable extensión de la fórmula para el potencial.

RELACION DE $f(E\theta)$ CON EL POTENCIAL PARAMETRIZADO.

De la sugerencia de Sigmund^{29,28} discutida anteriormente (ecuación 72) conecta medidas experimentales (T_0, E, M_p, M_T, ϕ) con una función indeterminada que gráficamente corresponde a la curva de la figura 23, la cual debe ser reproducida con un potencial que tenga que ver con el proceso estudiado. M. Jakas⁽²⁷⁾ ha utilizado un potencial de Born modificado que toma en cuenta la interacción de dos cuerpos y obtiene una expresión funcional $f(E\theta)$ que reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales. Se hace notar que se pierde la estructura de la molécula diatómica debido al potencial seleccionado, que no es aplicable a un sistema triatómico ya que la molécula se sustituye como un todo y la situación se presenta como una interacción entre dos cuerpos y físicamente ésto significa un promedio de la situación real, olvidando el efecto direccional.

Este trabajo recomienda el uso del potencial analítico discutido, el cual involucra correctamente la situación física triatómica. Se espera una buena concordancia con los resultados medidos y además la exclusión de parámetros sin significado físico que aparecen en los ajustes de Jakas.

CONCLUSIONES.

1. En todos los cálculos de la parametrización λ_c se comporta mayor que λ_p cuyo significado físico corresponde a que el potencial apantallado de Coulomb decae más rápidamente que el de polarización. Esto es válido mientras las capas de los sistemas sean cerradas.
2. λ_p en todos los casos de variación en forma automática adoptó un solo valor: 1.7, lo cual significa que la polarización del sistema es invariante para sus componentes en respectivos estados base.
3. La variación que se hizo de los parámetros tuvo como objeto optimizar la energía. En este sentido, el método de optimización tiene un carácter variacional.
4. La fórmula del potencial parametrizada en el presente trabajo describe bien la energía de interacción en regiones alrededor de la geometría de equilibrio de la molécula diatómica, esto significa, que la función de onda asociada al proceso de colisión es confiable mientras la estructura del siste-

ma diatómico permanezca estable.

Por otro lado, se ha intentado reproducir valores de E cuando las tres partículas están libres con resultados hasta el momento no confiables; pero prometedores en el sentido de ser mejorados, ya que los valores no están lejos de los exactos. Se sugiere cambiar el punto de equilibrio o reparametrizar la fórmula.

5. Otra aplicación útil en el problema de colisiones, estriba en poder estimar la amplitud de dispersión; corrimientos de fase, canales de salida, probable predicción de resonancias (captura) en términos del potencial en forma analítica, para compararse con los experimentales. Se puede decir que la fórmula presenta un puente entre la teoría y experimento.

6. La interpretación experimental de los resultados en el trabajo de Snyder⁽²⁹⁾ et.al. se sugiere que el potencial para He-H₂ se pueda aplicar a la interacción (gas-noble)⁺ + H₂ con alguna modificación de los parámetros físicos como son: carga, masa, etc.. Esto indica que la fórmula encontrada tiene carácter general en interacciones de sistema con capa cerrada, ya que éste es el común entre los casos estudiados experimentalmente y los casos estudiados con el potencial.

Esto sugiere en un trabajo futuro darle carácter universal a una fórmula en los sistemas triatómicos.

7. La ventaja de disponer de una fórmula, ofrece posibilidades de cómputo, al poder resolver una fórmula simple en lugar del

método exacto. El método de Hartree-fock para un sistema triatómico como los estudiados requiere de 30-40 min. C.P.U. por cada punto; en tanto que la fórmula de potencial programada consume un tiempo de 2-3 seg. C.P.U. para casi toda la superficie.

8. La formulación de potencial triatómico se garantiza en situaciones adiabáticas. Esto es, donde el movimiento electrónico gobierna el movimiento nuclear y a cualquier cambio de los núcleos los electrones disponen de suficiente tiempo de reacomodo en el ambiente molecular.

9. La fórmula ofrece una alternativa a determinar $f(E_0)$ sugerida por Sigmund en una forma realista.

10. La fórmula (70) es el punto de partida para la obtención del potencial analítico de cualquier sistema triatómico incluyendo casos con mínimos en el potencial.

REFERENCIAS

- 1.- Hirschfelder, J.O. Curtis, C.F. and Bird, Mol. Theory of Liquids and Gases. (WILEY N.Y.), (1954).
- 2.- Dalgarno and Lewis. Proc. Phys. Soc. a 69 57 (1956).
- 3.- Miller Editor. Dynamics of Molecular Collisions Part.B 63 (1976).
- 4.- D.L. Bunker, Methods Compts. Phys. 10 287-325 (1971).
- 5.- N. C. Blais and D. L. Bunker, J. Chem. Phys. 37 2713-2720 (1962).
- 6.- L. M. Raff and M. Karplus. J. Chem. Phys. 44 1212-1229 (1966).
- 7.- P.J. Robinson and K.A. Holbrook John Wiley & Sons Inc. (Interscience division), New York (1972).
- 8.- W. Forst Chem. Rev. 71 339-356 (1971).
- 9.- W. L. Hase J. Chem. Phys. 57 730-733 (1972).
- 10.- H.S. Johnston. The Ronald Press Company, New York (1966).
- 11.- P. Jeffers, D. Lewis and M. Sarr. Phys.Chem. 77 3077 - 3041 (1973).
- 12.- Torrens. Interatomic Potentials. Academic Press, New York and London (1972).
- 13.- J.A. Brinkam J. Appl. Phys. 25 961 (1954).
- 14.- Gordon and Kim. J. Chem. Phys. 56 3122 (1972):

- 15.- A. Russek and Ramiro García. Phys. Rev, A26 1924 (1982).
- 16.- K.T. Tang and Toennies, J. Chem. Phys, 68 5501 (1978).
- 17.- P.J. Brown and E.F. Hayes, J. Chem. Phys, 55 922 (1971).
- 18.- N. Andersen, M. Vedder, A. Russek and E. Pollack. J. Phys. B11 L493 (1978).
- 19.- A.V. Bryan, D.S. Newman and E. Pollack. Phys. Rev. A15 2261 (1977).
- 20.- W. L. Hodge Jr., A. L. Goldberger, M. Vedder and E. Pollack. Phys. Rev. A16 2360 (1977).
- 21.- E. Grant Jones. Phys. Rev. A26 1938 (1982).
- 22.- Charles S. Robert. Phys. Rev. A131 203 (1963).
- 23.- Donald R., McLaughlin and L. Thompson. The Journal of Chemical Physics 59 4393 (1973).
- 24.- Charles S. Robert. Phys. Rev. A131 209 (1963).
- 25.- Thakkar Chemical Physics Letters 46 453 (1977).
- 26.- Jakas. Phys. Rev. A25 1782 (1982).
- 27.- P. Sigmund. J. Phys. B Atom. Molec. Phys., 11 L145 (1982).
- 28.- P. Sigmund. J. Phys. Atom Mol. Phys. 14 L321-L323 (1981).
- 29.- R. Snyder and Russek. Phys. Rev. A26 (1982).
- 30.- McDowell and Collman. North-Holland Publishing Company. Amsterdam-London (1970).
- 31.- J.D. Jackson. Classical Electrodynamics. John Wiley and Sons, Inc. New York (1962).