

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

APROXIMACION HIBRIDA ADIABATICA-BORN
PARA COLISIONES ATOMO-MOLECULA A BAJA ENERGIA

Tesis que para obtener el
título de Físico presenta:
PATRICIA RAQUEL AVILES MANDUJANO

Noviembre de 1985



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.

CONTENIDO

I	INTRODUCCION	1
II	APROXIMACION DE BORN	3
III	APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER	11
IV	TEORIA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO Y SU RELACION CON LA DISPERSION	20
V	APROXIMACION HIBRIDA	35
VI	SECCION TRANSVERSA	53
	1) DISPERSION ELASTICA	56
	2) INTERACCION INELASTICA	59
	a) Excitación vibrarotacional	60
	b) Excitación electrónica	63
VII	CONCLUSIONES	69
VIII	APENDICE	A1
IX	BIBLIOGRAFIA	B1

INTRODUCCION

Cuando se plantea el problema de estudiar la interacción de dos partículas, sean átomos, iones o moléculas, es necesario resolver el hamiltoniano asociado al problema. Sin embargo no es posible obtener una solución analítica exacta, excepto para casos contados, y hay que utilizar un método de aproximación

Para el caso de interacciones a altas energías, la primera aproximación de Born constituye una herramienta muy utilizada, la que resulta de la teoría de perturbaciones estacionarias.

Cuando el problema es a bajas energías, el movimiento nuclear es lento comparado con el electrónico y puede ser tratado con una aproximación adiabática, que, separa el hamiltoniano del movimiento electrónico del nuclear.

En el intervalo de energías moderadas se utilizan diferentes métodos para su descripción, que más bien son complementarios dependiendo del caso particular a tratar. Dentro de estos, se puede construir una aproximación mezclando las dos anteriores.

En el presente trabajo se desarrolla una aproximación mezclando la primera aproximación de Born, para tratar el movimiento nuclear, con la aproximación de Born-Oppenheimer, para describir el movimiento electrónico.

En la primera parte, se sintetizan las teorías para la primera aproximación de Born y para la, de Born-Oppenheimer, así como la relación que existe entre la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo con la dispersión, con lo cual, se plantean las condiciones e intervalos de validez para cada una.

En una segunda parte, se desarrolla la teoría para la aproximación híbrida, planteando el problema de encontrar la expresión para la sección diferencial y los elementos de la matriz de dispersión.

A continuación, en una tercera parte, se plantean los casos de dispersión elástica e inelástica, deduciendo los elementos de matriz vibra-rotacional y electrónica.

Finalmente, se presentan las conclusiones y aplicaciones para esta teoría.

APROXIMACION DE BORN

La aproximación de Born es un método para resolver la ecuación de Schrödinger por medio de teoría de perturbaciones para los casos donde la energía de colisión es alta o el potencial de interacción es pequeño en cada punto.

Cuando una partícula, ya sea un electrón, ión, átomo, etcétera, colisiona con una velocidad suficientemente alta, las fuerzas eléctricas entre el proyectil y el blanco son fuertes, pero sólo un tiempo muy corto, por lo que existe poca probabilidad de que se produzcan efectos notoriamente observables. En este caso, el efecto de la colisión puede ser tratado como una perturbación independiente del tiempo.

Lo anteriormente expuesto, nos indica que en una colisión podemos considerar la excitación del blanco al pasar de un estado inicial a otro estado final del mismo tipo, como el resultado de la interacción con un potencial que sólo afecta ligeramente al estado descrito por la eigenfunción incidente y casi conserva su forma de onda plana.

Sabemos que la ecuación de Schrödinger para un problema en general, será

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1)$$

Por otro lado, el hamiltoniano para dos sistemas colisionantes A y B se puede representar en la forma

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{T}_R + V_{AB} \quad (2)$$

donde los subíndices A y B representan a las dos partículas que interactúan, \hat{T}_R representa la energía de traslación de las partículas en movimiento relativo y V_{AB} , el potencial de interacción.

Consideremos el caso en el que la energía potencial entre las partículas interactuantes puede considerarse como una perturbación del sistema. Entonces, el hamiltoniano se puede agrupar en un hamiltoniano no perturbado más un potencial

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_{AB} \quad (3)$$

de donde, sustituyendo en la ecuación (1), se obtiene

$$(\hat{H}_0 + V_{AB})\psi = E\psi$$

considerando que la configuración propia de los sistemas A y B no influye en la descripción se tiene

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi - V_{AB} \psi = E \psi$$

que despejando y llamando,

$$k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2} \quad \text{y} \quad V(\vec{r}) = V_{AB}(\vec{r}), \text{ se obtiene}$$

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\vec{r}) \psi \quad (4)$$

Una solución que satisface esta ecuación y cumple con las condiciones a la frontera cuando $\vec{r} \rightarrow \infty$, es

$$\psi \approx \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + f(\vec{k}, \vec{k}') \frac{e^{ikr}}{r} \quad (5)$$

o sea, cuando \vec{r} es suficientemente grande.

La función $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ representa la onda incidente como una onda plana armónica con vector de propagación \vec{k} ; $f(\vec{k}, \vec{k}')$ es la amplitud de dispersión en dependencia de \vec{k} y \vec{k}' , vectores de propagación de magnitud k , donde \vec{k}' representa al dispersado.

Con lo anterior, la solución queda formada por la función de onda incidente más el término de dispersión

$$\psi = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) + \psi_{\text{dis}} \quad (6)$$

esto es, la solución es la suma de una parte incidente y una parte dispersada.

La onda $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ es la solución al hamiltoniano no perturbado, esto es, con potencial cero

$$\hat{H}_0 \psi = E \psi$$

$$(\nabla^2 + k^2) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = 0 \quad (7)$$

Para encontrar la expresión de la función de onda dispersada hay que resolver la ecuación de Schrödinger

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = \frac{2m}{\hbar^2} V(\bar{r})\psi$$

toda solución de esta ecuación, es la solución de la ecuación homogénea más la solución particular

$$(\nabla^2 + k^2)[\exp(i\bar{k}\cdot\bar{r}) + \psi_{\text{dis}}] = \frac{2m}{\hbar^2} V(\bar{r})\psi$$

$$(\nabla^2 + k^2)\exp(i\bar{k}\cdot\bar{r}) + (\nabla^2 + k^2)\psi_{\text{dis}} = \frac{2m}{\hbar^2} V(\bar{r})\psi$$

que con la ecuación (7), se obtiene

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_{\text{dis}} = \frac{2m}{\hbar^2} V(\bar{r})\psi \quad (8)$$

Llamemos

$$\frac{2m}{\hbar^2} V(\bar{r})\psi = -4\pi\rho(\bar{r})\psi \quad (9)$$

de tal forma que, ahora la ecuación (8) se puede expresar como

$$(\nabla^2 + k^2)\psi_{\text{dis}} = -4\pi\rho(\bar{r})\psi \quad (10)$$

la cantidad $\rho(\bar{r})$ se puede considerar como una densidad de ondas esféricas divergentes al punto \bar{r} .

la función ψ_{dis} para una densidad $\rho(\bar{r})$ será calculada por,

$$\psi_{\text{dis}} = \int G(\bar{r}, \bar{r}') \rho(\bar{r}') d\bar{r}' \quad (11)$$

con

$$G(\bar{r}, \bar{r}') = \frac{\exp(i k |\bar{r} - \bar{r}'|)}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \quad (12)$$

conocida como la función de Green^{2,8}

Si ahora, sustituimos la ecuación (12) en (11), se obtiene

$$\psi_{\text{dis}} = \int \frac{\exp(i k |\bar{r} - \bar{r}'|)}{|\bar{r} - \bar{r}'|} \rho(\bar{r}') d\bar{r}' \quad (13)$$

que sustituyendo en la ecuación (9),

$$\psi_{\text{dis}} = - \frac{2m}{4\pi \hbar^2} \int \frac{\exp(i k |\bar{r} - \bar{r}'|)}{|\bar{r} - \bar{r}'|} V(\bar{r}') \psi(\bar{r}') d\bar{r}' \quad (14)$$

por lo que, la solución será,

$$\psi(\bar{r}) = \exp(i \vec{k} \cdot \bar{r}) - \frac{2m}{4\pi \hbar^2} \int \frac{\exp(i k |\bar{r} - \bar{r}'|)}{|\bar{r} - \bar{r}'|} V(\bar{r}') \psi(\bar{r}') d\bar{r}' \quad (15)$$

Esto quiere decir que, la solución esta formada por una parte de ondas esféricas ordinarias en cada punto de r' y la amplitud de cada distribución es proporcional al producto $V(\bar{r}') \psi(\bar{r}')$.

La solución dada por la ecuación (15), no es una solución explicita, ya que la función $\psi(\bar{r})$ depende de conocer inicialmente $\psi(\bar{r}')$ e integrar en forma iterativa; lo cual genera las series de Born, lo que se obtiene al remplazar \bar{r} por \bar{r}' y sustituir en (15),

$$\psi(\bar{r}') = \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}') - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int G(\bar{r}', \bar{r}'') V(\bar{r}'') \psi(\bar{r}'') d\bar{r}'' \quad (16)$$

que al sustituir en la ecuación (16), se obtiene

$$\begin{aligned} \psi(\bar{r}) &= \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int G(\bar{r}, \bar{r}') V(\bar{r}') \times \\ & \left[\exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}') - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int G(\bar{r}', \bar{r}'') V(\bar{r}'') \psi(\bar{r}'') d\bar{r}'' \right] d\bar{r}' \quad (17) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi(\bar{r}) &= \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}') G(\bar{r}, \bar{r}') V(\bar{r}') d\bar{r}' + \\ & + \left[\frac{2m}{4\pi\hbar^2} \right]^2 \int G(\bar{r}, \bar{r}') V(\bar{r}') G(\bar{r}', \bar{r}'') V(\bar{r}'') \psi(\bar{r}'') d\bar{r}'' d\bar{r}' \quad (18) \end{aligned}$$

la que representa la primera iteración.

Este proceso puede ser continuado indefinidamente, provocando como resultado una serie infinita, que si es convergente, puede ser utilizada como solución.

Si la onda dispersada no es grande, se espera que, la serie de Born converja rápidamente, y el primer término de esta serie será una buena aproximación. Este primer término es la llamada aproximación de Born, la cual queda expresada por

$$\psi = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) - \frac{2m}{4\pi\hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') d\vec{r}'$$

Una discusión alternativa en la obtención de esta expresión puede consultarse en libros estandard de Mecánica Cuántica.

APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER

Para la mayoría de los casos reales una solución analítica exacta a la ecuación de Schrödinger no es posible, por lo que, estos deben ser tratados por métodos aproximados, de ahí la importancia del alcance de estos métodos.

Para los casos atómicos y moleculares, mientras las interacciones sean a bajas energías, los sistemas pueden tratarse como sistemas electrónicos únicamente, en los cuales los núcleos se consideran fijos a un tiempo dado. Este método es conocido como la aproximación de Born-Oppenheimer.^{3,4,5}

Escencialmente, el método consiste en separar el hamiltoniano del sistema en, el hamiltoniano del movimiento electrónico más el hamiltoniano del movimiento nuclear

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (21)$$

con

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{T}_i + V(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_i)$$

y

$$\hat{H}_n = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha + \frac{Z_A Z_B}{\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta}$$

donde \hat{T}_e y \hat{T}_n son los operadores de energía cinética de los electrones y núcleos, respectivamente; $V(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_i)$ son todas las interacciones electrostáticas de los electrones. El término restante en \hat{H}_n representa las repulsiones nucleares.

Si \hat{H}_e tiene solución de eigenvalores,

$$\hat{H}_e \phi = E_e(\bar{R}_\alpha) \phi$$

entonces de acuerdo con el teorema de Helman-Feynman^{4,5}

$$\frac{\partial \hat{H}_e}{\partial \bar{R}_\alpha} = \frac{\partial E_e(\bar{R}_\alpha)}{\partial \bar{R}_\alpha} \quad (22)$$

resultado importante para lo siguiente.

Si \hat{H}_n tiene como solución χ , se cumple la ecuación

$$\hat{H}_n \chi = E_n \chi$$

La aproximación, básicamente, consiste en suponer que la solución de (21) es $\phi \chi$, se \hat{H}_e y \hat{H}_n son independientes o de baja interacción, además

$$\hat{H}(\phi\chi) = [\hat{H}_n + \hat{H}_e](\phi\chi)$$

$$\hat{H}(\phi\chi) = [\hat{H}_n + E_e(\bar{R}_\alpha)] \phi\chi$$

por otro lado

$$\hat{H} \psi_{\text{total}} = E_{\text{total}} \psi_{\text{total}} = E_{\text{total}} \phi \chi$$

entonces, de acuerdo con (22), $E_e(\bar{R}_\alpha)$ es el potencial de los núcleos.

El hamiltoniano molecular, \hat{H} , de la sección precedente considera a los núcleos y electrones como masas puntuales y desprecia las interacciones espín-órbita y relativistas. Este hamiltoniano se expresa como⁴

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} \\ & - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (23)$$

donde α y β son índices que se refieren a los núcleos y donde i y j se refieren a los electrones. El primer término de la relación anterior representa la energía cinética de los núcleos; el segundo, la energía cinética de los electrones; el tercero, las repulsiones entre los núcleos; el cuarto, las atracciones

entre los núcleos y electrones; y el último, las repulsiones entre los electrones.

Notando la dependencia que cada término tiene respecto a las coordenadas electrónicas, el hamiltoniano lo podemos sintetizar de la siguiente forma

$$\hat{H}(\bar{r}_i, \bar{R}_\alpha) = \hat{T}_n(\bar{R}_\alpha) + \hat{T}_e(\bar{r}_i) + V_{n-n}(\bar{R}_\alpha) + V(\bar{r}_i, \bar{R}_\alpha) \quad (24)$$

Si como se dijo, el movimiento electrónico se puede considerar por separado del movimiento nuclear para cada estado nuclear dado, el hamiltoniano electrónico viene dado por

$$\hat{H}_e(\bar{r}_i, \bar{R}_\alpha) = \hat{T}_e(\bar{r}_i) + V(\bar{r}_i, \bar{R}_\alpha) \quad (25)$$

queda por tanto resolver la ecuación de Schroedinger electrónica

$$\hat{H}_e \phi_m(\bar{r}_i, \bar{R}_\alpha) = E_{em}(\bar{R}_\alpha) \phi_m(\bar{r}_i, \bar{R}_\alpha) \quad (26)$$

donde m representa el conjunto de números cuánticos electrónicos necesarios para identificar una solución única.

Una vez resuelta la ecuación (26), y seleccionado

un estado electrónico m particular, combinamos la energía electrónica con la repulsión nuclear, de acuerdo a la sección precedente, y así formar la energía potencial nuclear total, que a su vez es usada para definir el hamiltoniano nuclear

$$\hat{H}_n(\bar{R}_\alpha) = \hat{T}_n(\bar{R}_\alpha) + V_{n-n}(\bar{R}_\alpha) + E_{em}(\bar{R}_\alpha) \quad (27)$$

con el que se construye la ecuación de Schroedinger estacionaria nuclear

$$\hat{H}_n \Psi_{m\nu}(\bar{R}_\alpha) = E_{m\nu} \Psi_{m\nu}(\bar{R}_\alpha) \quad (28)$$

donde el índice ν representa el número cuántico requerido para especificar únicamente un estado nuclear.

Bajo la suposición anterior, los estados de la función de onda de estado estacionario de la molécula, pueden ser aproximados por los productos de las soluciones de los problemas electrónico y nuclear

$$\Psi_{m\nu}(\bar{r}_i, \bar{R}) \approx \phi_m \chi_\nu(\bar{R}_\alpha) \quad (29)$$

La energía $E_{m\nu}$, encontrada en la ecuación (28), es aproximadamente, igual a la energía total de la molécula para el estado descrito por la función de onda correspondiente.

La dependencia de las energías y funciones de onda nucleares y electrónicas en diferentes conjuntos de coordenadas y para diferentes números cuánticos, es complicada.

Para determinar el grado de aproximación de las condiciones bajo las cuales, las soluciones $\Psi_{m\nu}$ y ϕ_m , son solución de la ecuación (28), se hará la siguiente discusión, partiendo de la ecuación de Schrödinger exacta

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n})\Psi = E\Psi \quad (30)$$

donde

$$\Psi \approx \phi \chi \quad (31)$$

en donde $\phi = \phi(\bar{r}_\lambda, \bar{R}_\alpha)$ es solución del problema electrónico y $\chi = \chi(\bar{R}_\alpha)$ es la función nuclear, que multiplicada por ϕ nos da la solución de (30).

Sustituyendo esta función de onda en la ecuación

de Schrödinger (30), se tiene,

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n}) \phi \chi = E \phi \chi \quad (32)$$

separando, se obtiene

$$(\hat{T}_e + V_{e-e} + V_{e-n}) \phi \chi + (\hat{T}_n + V_{n-n}) \phi \chi = E \phi \chi \quad (33)$$

por otro lado, si multiplicamos ambos lados de la ecuación de Schrödinger electrónica por χ , se obtiene

$$(\hat{T}_e + V_{e-e} + V_{e-n}) \phi \chi = E \phi \chi \quad (34)$$

de la cual, se puede notar, que forma parte de la ecuación (33), por lo que, esta queda

$$E_e \phi \chi + (\hat{T}_n + V_{n-n}) \phi \chi = E \phi \chi$$

$$(E_e + \hat{T}_n + V_{n-n}) \phi \chi = E \phi \chi \quad (35)$$

ya que, el operador \hat{T}_n actúa sobre ϕ y χ , se tiene que considerar que el conmutador de dos operadores \hat{A} y \hat{B} es, $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$

por lo que,

$$\hat{T}_n \phi = \phi \hat{T}_n + [\hat{T}_n, \phi]$$

y de ahí

$$\hat{T}_n \phi \chi = \phi \hat{T}_n \chi + [\hat{T}_n, \phi] \chi$$

que sustituyendo en la ecuación (35), da

$$\phi (\hat{T}_n + V_{n-n} + E_e) \chi + [\hat{T}_n, \phi] \chi = E \phi \chi \quad (36)$$

Si consideramos que, $[\hat{T}_n, \phi] \chi = 0$, la ecuación (36) se reduce a

$$\phi (\hat{T}_n + V_{n-n} + E_e) \chi = E \phi \chi$$

que nos conduce a que

$$(\hat{T}_n + V_{n-n} + E_e) \chi = E \chi \quad (37)$$

que es precisamente la ecuación de Schrödinger nuclear independiente del tiempo, (28).

Analizando lo anterior, podemos concluir que las condiciones para que sea válida la aproximación de Born Oppenheimer, es que el conmutador $[\hat{T}_n, \phi]$ sea cero, y así los movimientos nucleares y electrónicos serán completamente separables.

En general, este conmutador no es cero, pero para muchos casos es pequeño, para los cuales la aproximación de Born-Oppenheimer constituye una buena aproximación, y que se fundamenta en el hecho de que la masa del núcleo es mucho mayor que la masa del electrón ($m_e \ll m_n$), por esto, los electrones se mueven mucho más rápidamente que los núcleos como respuesta al mismo estímulo. Esto quiere decir, que durante el tiempo de un ciclo del movimiento electrónico, el cambio de la configuración nuclear es despreciable; y una buena aproximación en el límite es considerar el núcleo como fijo.

TEORIA DE PERTURBACIONES DEPENDIENTE DEL TIEMPO Y SU RELACION CON LA DISPERSION

Para encontrar una expresión para la sección diferencial, debemos resolver el hamiltoniano dependiente del tiempo. Este hamiltoniano queda formado por una parte no perturbada más un término de perturbación, esto es,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (38')$$

tal que

$$\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (39)$$

donde \hat{H}_0 representa el hamiltoniano estacionario y \hat{H}' es una pequeña perturbación dependiente del tiempo. \hat{H}' tiene el efecto de causar las transiciones entre los eigenestados de \hat{H}_0 , de tal manera que, en ausencia de \hat{H}' el hamiltoniano permanece estacionario.

La ecuación (39), es la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo y su eigenfunción Ψ , la podemos expresar

como un desarrollo de las eigenfunciones $\psi_n e^{\frac{-i E_n t}{\hbar}}$ del estado no perturbado dependiente del tiempo

$$\Psi = \sum_n a_n(t) \psi_n e^{\frac{i E_n t}{\hbar}} \quad (40)$$

Si sustituimos (40) en la ecuación de Schrödinger (39), obtenemos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_n a_n(t) \psi_n e^{\frac{i E_n t}{\hbar}} = H \left(\sum_n a_n(t) \psi_n e^{\frac{-i E_n t}{\hbar}} \right) \quad (41)$$

derivando y sustituyendo el hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad (42)$$

con $\lambda \in [0,1]$ la ecuación (41) queda

$$\sum_n i\hbar \dot{a}_n \psi_n e^{-i E_n t/\hbar} + a_n E_n \psi_n e^{-i E_n t/\hbar} = \sum_n a_n (H_0 + \lambda H') \psi_n e^{-i E_n t/\hbar}$$

como $\hat{H}_0 \psi_n = E_n \psi_n$, finalmente obtenemos

$$\sum_n i\hbar \dot{a}_n \psi_n e^{-i E_n t/\hbar} + \sum_n a_n E_n \psi_n e^{-i E_n t/\hbar} = \sum_n a_n (E_n + \lambda H') \psi_n e^{-i E_n t/\hbar} \quad (43)$$

Multiplicando por la izquierda por a_n^* , e integrando sobre todo el espacio, obtenemos

$$i\hbar \dot{a}_{n'} e^{-i E_{n'} t / \hbar} = \sum_n a_n e^{-i E_n t / \hbar} \langle \psi_{n'} | \lambda H' | \psi_n \rangle \quad (44)$$

de donde despejando

$$\dot{a}_{n'} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \langle \psi_{n'} | \lambda H' | \psi_n \rangle a_n e^{-i\omega_{n'n} t} \quad (45)$$

con

$$\omega_{n'n} = \frac{E_{n'} - E_n}{\hbar} \quad (46)$$

que es la frecuencia angular de Born.

Cambiando los índices de la ecuación (45), obtenemos

$$\dot{a}_k = (i\hbar)^{-1} \lambda \sum_n \langle \psi_k | H' | \psi_n \rangle a_n e^{i\omega_{kn} t} \quad (45a)$$

desarrollando cada coeficiente en términos de potencias de λ ,

$$a_n = a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \dots + \lambda^j a_n^{(j)}$$

y derivando

$$\dot{a}_n = \dot{a}_n^{(0)} + \lambda \dot{a}_n^{(1)} + \dots + \lambda^j \dot{a}_n^{(j)}$$

que sustituyendo en la ecuación de coeficientes (45a)

$$\dot{a}_k^{(0)} + \lambda \dot{a}_k^{(1)} + \lambda^2 \dot{a}_k^{(2)} + \dots = (i\hbar)^{-1} \lambda \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle a_n e^{i\omega_{kn} t}$$

$$\dot{a}_k^{(0)} + \lambda \dot{a}_k^{(1)} + \dots =$$

$$\begin{aligned} & (i\hbar)^{-1} \lambda \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle (a_n^{(0)} + \lambda a_n^{(1)} + \lambda^2 a_n^{(2)} + \dots) e^{i\omega_{kn}t} \\ & = (i\hbar)^{-1} \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle (\lambda a_n^{(0)} + \lambda^2 a_n^{(1)} + \lambda^3 a_n^{(2)} + \dots) e^{i\omega_{kn}t} \end{aligned}$$

igualando coeficientes para λ del mismo grado, obtenemos

$$\dot{a}_k^{(0)} = 0$$

$$\dot{a}_k^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle a_n^{(0)} e^{i\omega_{kn}t}$$

$$\dot{a}_k^{(2)} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle a_n^{(1)} e^{i\omega_{kn}t}$$

(46)

$$\dot{a}_k^{(j)} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle a_n^{(j-1)} e^{i\omega_{kn}t}$$

La ecuación de orden cero nos indica que el coeficiente $a_k^{(0)}$ es constante en el tiempo y representa las condiciones iniciales del problema antes de que se produzca la perturbación. La ecuación de primer orden es

$$\dot{a}_k^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \sum_n \langle \psi_k | \hat{H}' | \psi_n \rangle a_n^0 e^{i\omega_{kn}t} \quad (47)$$

que integrando se obtiene

$$a_k^{(1)} = (i\hbar)^{-1} \int \hat{H}'_{kn}(t') e^{i\omega_{kn}t'} dt' \quad (48)$$

El tiempo comprendido entre $t = -\infty$ a $t=0$ es el correspondiente, al anterior al de aplicación de la perturbación, por lo que, la constante es cero y solo queda integrar desde el momento en que se produce la colisión, esto es, de $t=0$ hasta un tiempo t arbitrario después de ella, esta integración nos conduce al resultado

$$a_k^{(1)} = \left(\frac{-1}{\hbar}\right) \hat{H}'_{kn} \left(\frac{e^{i\omega_{kn}t} - 1}{\omega_{kn}}\right) \quad (49)$$

De donde se puede obtener la probabilidad de encontrar al sistema en el estado k en un instante t a partir de un estado inicial n , dada por la relación,

$$|a_k^{(1)}|^2 = \left(\frac{1}{\hbar^2}\right) |\hat{H}'_{kn}|^2 \left(\frac{e^{i\omega_{kn}t} - 1}{\omega_{kn}}\right)^2 \quad (50)$$

como
$$e^{i \omega_{kn} t} = \cos \omega_{kn} t + i \operatorname{sen} \omega_{kn} t ,$$

$$e^{i \omega_{kn} t} - 1 = (\cos \omega_{kn} t - 1) + i \operatorname{sen} \omega_{kn} t$$

que multiplicando por su conjugado, queda

$$(e^{i \omega_{kn} t} - 1)^2 = 4 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\omega_{kn} t}{2} \right)$$

que sustituyendo en la ecuación (50), se obtiene,

$$|a_k^{(1)}|^2 = \frac{4 |\hat{H}'_{kn}|^2 \operatorname{sen}^2 \left(\frac{\omega_{kn} t}{2} \right)}{\hbar^2 \omega_{kn}^2} \quad (51)$$

Pero además, nos interesa calcular la probabilidad de transición por unidad de tiempo, la cual se da cuando la perturbación está presente en un tiempo t . Lo anterior, nos conduce a encontrar una densidad de probabilidad ρ .

Para obtener esta densidad de probabilidad, consideremos que el sistema se encuentra contenido en una caja de dimensiones L , y que presenta condiciones de frontera en sus paredes. Considerando un grupo particular de estados k cercanos a un estado inicial m , los elementos de matriz perturbados son

H'_{km} , por lo que, definimos la densidad de probabilidades por unidad de tiempo como

$$p(k) = \left(\frac{1}{t}\right) \sum_k |a_k^{(1)}(t)|^2 \quad (52)$$

Definiendo una densidad de estados finales $\rho(k)$, tal que, por un elemento de estado dE_k , sea al número de estados en el intervalo de energías dE_k , por lo que,

$$p(k) = \left(\frac{1}{t}\right) \int_{-\infty}^{\infty} |a_k^{(1)}(t)|^2 \rho(k) dE_k \quad (53)$$

considerando que la caja de dimensiones L es suficientemente grande para que la suma sobre k se pueda remplazar por una integral sobre E_k .

Sustituyendo (51) en (53), obtenemos

$$p = \frac{1}{t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{4 |\hat{H}'_{km}|^2 \text{sen}\left(\frac{\omega_{km} t}{2}\right)}{\omega_{km}^2} \rho(k) dE_k \quad (54)$$

pero sabemos de la ecuación (46) que $\hbar \omega_{km} = E_k - E_m$, por lo que, $\hbar d\omega_{km} = dE_k$, que sustituyendo en (54), origina

$$p = \frac{4}{\hbar t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{|H'_{km}|^2 \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{km} t}{2}\right)}{\omega_{km}^2} \rho(k) d\omega_{km}$$

si consideramos que H'_{km} y $\rho(k)$ varían lentamente en el tiempo, sus contribuciones pueden ser consideradas como constantes, por lo que la densidad de probabilidades es

$$p = \frac{4|H'_{km}|^2}{\hbar t} \rho(k) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{km} t}{2}\right)}{\omega_{km}^2} d\omega_{km} \quad (55)$$

con el cambio de variable $x = \frac{\omega_{km} t}{2}$, la integral anterior se resuelve

$$\int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sen}^2\left(\frac{\omega_{km} t}{2}\right) d\omega_{km} = \frac{t}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x^{-2} \operatorname{sen}^2 x dx = \frac{\pi}{2} t$$

que sustituyendo en (55), obtenemos

$$p = \frac{2\pi}{\hbar} |H'_{km}|^2 \rho(k) \quad (56)$$

Esta probabilidad la vamos a relacionar con la amplitud de dispersión y, por tanto, con la sección transversa; pero antes de eso necesitamos tener en forma explícita la densidad $\rho(k)$ y los elementos de matriz H'_{km} .

Para encontrar la expresión de H'_{km} , que representa el operador que transforma la función de onda del estado inicial m a otra función en el estado final k , por medio del potencial $V(r, \theta, \phi)$

$$H'_{km} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(\bar{k}_f - \bar{k}_i) \cdot \bar{r}} V(r, \theta, \phi) d\bar{r} \quad (57)$$

si llamamos

$$\bar{k} = \bar{k}_f - \bar{k}_i, \quad (58)$$

$$H'_{km} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} V(r, \theta, \phi) d\bar{r} \quad (59)$$

que por unidad de volumen queda

$$\dot{H}'_{km} = \frac{1}{L^3} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}} V(\bar{r}) d\bar{r}$$

La densidad final de estados la podemos encontrar conociendo los valores de \bar{k} permitidos en la caja, esto es, saber cual es el número de estados permitidos para esta caja. Estos valores los obtenemos resolviendo la ecuación de Schrödinger para una caja de dimensiones L . La solución de este problema

nos dice que por cada dirección, los estados serán $k_x = \frac{2\pi n_x}{L}$ donde n_x es un número entero, en forma análoga para las direcciones y y z; por lo que el cubo estará formado por

$$n_x n_y n_z = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 k_x k_y k_z \quad (61)$$

la cual es la transformación del espacio n al espacio k.

Cambiando la ecuación anterior a coordenadas esféricas

$$n_x n_y n_z = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 k^2 dk \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (62)$$

que es el número de estados en el intervalo del espacio comprendido en $d\tau = dk \, d\Omega$, que será lo mismo que la densidad de estados por el elemento de estado, o sea,

$$\rho(k) \, dE_k = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 k^2 dk \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad (63)$$

La energía la podemos expresar como, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$; con μ como la masa reducida del sistema y por tanto, $dE = \left(\frac{\hbar^2 k}{\mu} \right) dk$, que sustituyendo en (63) y eliminando el subíndice, nos da

$$\rho \left(\frac{\hbar^2 k dk}{\mu} \right) = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 k^2 dk \sin\theta d\theta d\phi$$

$$\rho = \frac{L^3 k^2}{8\pi^3 \hbar^2} \sin\theta d\theta d\phi \quad (64)$$

sustituyendo (64) en (56)

$$\rho = \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} \mu k | \hat{H}'_{km} |^2 \sin^2\theta d\theta d\phi \quad (65)$$

La diferencial de la sección transversa de dispersión está definida como la dispersión por unidad de flujo incidente

$$d\sigma = \frac{\text{dispersión}}{\text{unidad de flujo incidente}} \quad (66)$$

La ecuación (65) representa la densidad de probabilidad por ángulo sólido, lo que quiere decir, que es el número de partículas dispersadas en un elemento de ángulo sólido por unidad de tiempo. La unidad de flujo incidente la podemos calcular, ya que, por un volumen L^3 pasan un número v/L^3 de partículas con velocidad v , por lo que,

$$d\sigma = \frac{p}{\left(\frac{v}{L^3} \right)} = \frac{p L^3}{v_m} \quad (67)$$

sustituyendo el valor de la densidad ρ (ec.65) en la ecuación (66), obtenemos

$$\begin{aligned} d\sigma &= \frac{L^3}{v_m} \frac{L^3}{4\pi^2 \hbar^3} \mu k_n |\hat{H}'_{km}|^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= \frac{L^6 \mu k_n}{v_m 4\pi^2 \hbar^3} |\hat{H}'_{km}|^2 d\Omega \end{aligned}$$

cambiando el subíndice del estado final k por n y como $v_m = \frac{\hbar k_m}{\mu}$

$$d\sigma = \left(\frac{L^3}{2\pi} \right)^2 \frac{\mu}{\hbar^3} \frac{k_n}{k_m} |\hat{H}'_{nm}|^2 d\Omega$$

si manejamos unidades atómicas, $\hbar = 1$ y por tanto,

$$d\sigma = \left(\frac{L^3 \mu}{2\pi} \right)^2 \frac{k_n}{k_m} |\hat{H}'_{nm}|^2 d\Omega \quad (68)$$

Por otro lado de la ecuación (60) y llamando

$$\hat{M}_{nm} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\vec{r},$$

$$\hat{M}_{nm} = L^3 \hat{H}'_{nm}$$

sustituyendo esta en la ecuación (68), obtenemos,

$$d\sigma = \left(\frac{\mu}{2\pi} \right)^2 \frac{k_n}{k_m} |\hat{M}_{nm}|^2 d\Omega \quad (69)$$

como
$$\mu = \frac{k_m}{v_m}$$

$$d\sigma = \frac{k_m k_n}{(2\pi v_m)^2} |\hat{M}_{nm}|^2 d\Omega \quad (70)$$

integrando sobre todo el espacio se obtiene la sección total.

$$\sigma = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (2\pi v_m)^{-2} k_m k_n |\hat{M}_{nm}|^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (71)$$

como no existe dependencia del ángulo ϕ , tiene simetría asimutal y $\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$, de donde la sección total queda

$$\sigma = \int_0^\pi \frac{1}{2\pi v_m^2} k_m k_n |\hat{M}_{nm}|^2 \sin\theta d\theta \quad (72)$$

Representemos gráficamente estos vectores de propagación \bar{k} , sin olvidar que, m representa un estado inicial y n un estado final, anterior y posterior a la colisión respectivamente. Los vectores \bar{k}_m y \bar{k}_n son los momentos relativos y k representa el momento de transferencia, esto es, $\bar{k} = \bar{k}_n - \bar{k}_m$ (fig.1)

con magnitud $k = |\bar{k}_n - \bar{k}_m|$.

Para una dispersión elástica $|\bar{k}_m| = |\bar{k}_n| = |\bar{k}|$,
 por lo que, de la figura 1, se tiene $k = |\bar{k}| = 2\kappa \sin \frac{\theta}{2}$ y
 diferenciando $dk = \kappa \cos(\frac{\theta}{2}) d\theta$, esto es,

$$k d\kappa = \kappa^2 \sin \theta d\theta \quad (73)$$

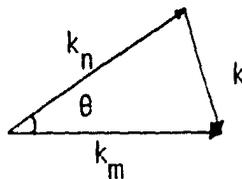


Figura 1

Sustituyendo (73) en la ecuación (72) se obtiene la sección transversa

$$\begin{aligned} \sigma &= \int \frac{1}{2\pi v_m^2} k_m k_n |\hat{M}_{nm}|^2 \frac{kdk}{\kappa^2} \\ &= \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{1}{2\pi v_m^2} |\hat{M}_{nm}|^2 kdk \end{aligned}$$

Para finalmente obtener la sección transversal total

$$\sigma = \frac{1}{2 \pi v_m^2} \int_{k_{m'n}}^{k_{m'a}} |\hat{M}_{nm}|^2 k dk \quad (74)$$

APROXIMACION HIBRIDA

Introducción.

Como se mencionó anteriormente, la primera aproximación de Born, es un desarrollo en teoría de perturbaciones a altas energías. Por otro lado, la aproximación de Born Oppenheimer o adiabática, es ideal para la descripción de sistemas en los cuales el movimiento electrónico se ajusta continuamente, esto es, para sistemas a bajas energías.

Sin embargo, existen colisiones que, aun cuando pueden ser consideradas a bajas energías ya se encuentran fuera del intervalo estricto de validez de la aproximación adiabática, pero sin pertenecer al de la primera aproximación de Born. Encontrándose una colisión dentro de este intervalo, es conveniente considerar las ventajas de ambas aproximaciones y así, construir una aproximación híbrida de ellas.

Por lo anterior, esta aproximación híbrida, consistirá en una modificación de la primera aproximación de Born, de tal forma que, el movimiento nuclear sea descrito por la aproximación de Born y el, electrónico con la, de Born-Oppenheimer.⁶

Supongamos que, tenemos un sistema en el cual se produce una colisión; donde el blanco lo constituye un átomo, A, y el proyectil un ión molecular, B. Para tratar este sistema es necesario escoger una geometría adecuada, sea esta la mostrada en la figura 2.

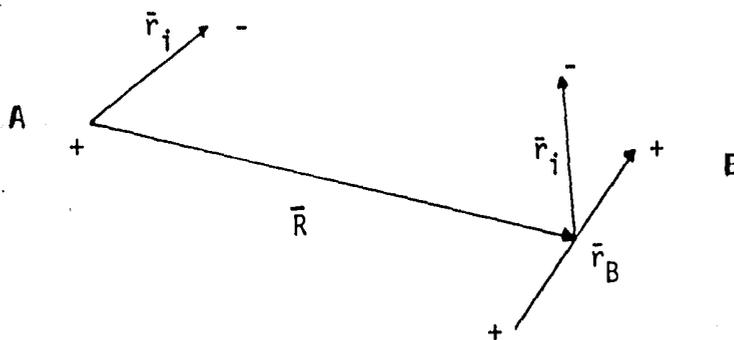


Figura 2.

donde, el origen se coloca en el centro de masas de los dos sistemas, el vector \bar{R} representa la separación relativa, del centro de masas del sistema B con el centro de masas del sistema A; \bar{r}_i , las posiciones de los electrones respecto al centro de masas de cada sistema y; \bar{r}_B , la separación internuclear en la molécula.

Consideremos el hamiltoniano propio para este sistema, expresado por la ecuación,

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{H}_A + \hat{H}_B + V_{AB} \quad (75)$$

donde \hat{T}_R es la energía cinética traslacional del movimiento relativo de los dos sistemas; \hat{H}_A y \hat{H}_B son los hamiltonianos propios de cada sistema, cuando se consideran aislados respecto a su centro de masas y: V_{AB} , el potencial de interacción entre el sistema A y B.

Utilizando la primera aproximación de Born podemos distribuir el hamiltoniano en una parte no perturbada más el potencial V_{AB} , considerado como la perturbación, esto es,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + V_{AB} \quad (76)$$

con

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{T}_R$$

cuya solución ψ , es de acuerdo a la primera aproximación de Born,

$$\psi = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) - \frac{2m}{4\pi \hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}') d\vec{r}' \quad (77)$$

como se mostró en el capítulo anterior.

Por otro lado, si utilizamos la aproximación de Born-Oppenheimer, este mismo hamiltoniano lo podemos distribuir en la forma,

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n \quad (78)$$

donde \hat{H}_e es el hamiltoniano electrónico y \hat{H}_n , el hamiltoniano nuclear, discutidos en la sección anterior.

Para poder distinguir las contribuciones de cada parte de este hamiltoniano, es necesario conocer la composición del potencial de interacción V_{AB} .

El potencial V_{AB} estará formado por tres diferentes interacciones: de repulsión entre electrones de los dos sistemas, V_{e-e} ; de atracción entre los electrones de un sistema con los protones del otro y viceversa, V_{e-p} ; y de repulsión entre protones de un sistema y protones del otro, V_{p-p} , esto es,

$$V_{AB} = V_{e-e} + V_{e-p} + V_{p-p} \quad (79)$$

Y a su vez, el hamiltoniano de cada sistema estará formado por su parte nuclear más su parte electrónica, esto es ,

$$\hat{H}_A = \hat{H}_{Ae} + \hat{H}_{An} \quad (80)$$

$$\hat{H}_B = \hat{H}_{Be} + \hat{H}_{Bn} \quad (81)$$

por lo que, el hamiltoniano electrónico total será

$$\hat{H}_e = \hat{H}_{Ae} + \hat{H}_{Be} + V_{e-e} + V_{e-p} \quad (82)$$

y los términos restantes formarán el hamiltoniano nuclear

$$\hat{H}_n = \hat{H}_{Bn} + \hat{T}_R + V_{p-p} \quad (83)$$

el término \hat{H}_{An} es cero para el caso considerado.

Conocer los eigenestados y las eigenfunciones para el caso electrónico, implica resolver la ecuación de onda por el método de Hartre-Fock³⁴

$$\hat{H}_e \phi_n(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B) = E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) \phi_n(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B) \quad (84)$$

Además, según esta aproximación adiabática, a cada eigen estado electrónico le corresponde un eigenestado nuclear, que podemos encontrar resolviendo el hamiltoniano

$$\hat{H} \chi_m = \left[\hat{H}_n + E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) \right] \chi_m = E_{nm}(\bar{r}_B) \chi_m \quad (85)$$

y donde la función de onda adiabática será

$$\Psi(\bar{R}, \bar{r}_B) = \chi_m(\bar{R}, \bar{r}_B) \phi_n(\bar{R}, \bar{r}_B) \quad (86)$$

Una vez determinada la energía electrónica, esta puede usarse como potencial nuclear debido a la contribución electrónica y como se demostró en el capítulo anterior, entonces el movimiento nuclear se describe por la solución a la ecuación:

$$\left[\hat{H}_n + E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) \right] \chi_m(\bar{R}, \bar{r}_B) = E_{nm} \chi_m(\bar{R}, \bar{r}_B) \quad (87)$$

cabe notar que, la dependencia electrónica dada por el subíndice no es explícita, sino que, queda como parámetro.

Aproximación Híbrida.

La base de esta aproximación, toma en cuenta la adaptación de los electrones durante su movimiento y desecha la adiabaticidad de los núcleos, y en su lugar la representa por la descripción dada por Born para el movimiento violento de los núcleos. Cabe notar que esta descripción elude el movimiento adiabático de los electrones. La incorporación de las dos aproximaciones en sus correspondientes intervalos de aplicación, representa la aproximación estacionaria dada por;

$$\psi_{kn}(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_\nu(\bar{r}_B) \phi_n(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B) \quad (88)$$

donde el factor $e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}}$, es el factor de movimiento total del sistema B relativo al sistema A, que representa una onda plana, la cual es la idea fundamental de la primera aproximación de Born. Las eigenfunciones ϕ_n y χ_ν representan los estados electrónicos y los estados vibra-rotacionales del ión molecular, respectivamente, en sus propios sistemas.

En la presentación anterior, notamos que χ_ν no ha sido calculada consistentemente con la función electrónica $\phi_n(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B)$, ya que, una se calcula con la primera aproximación

de Born y la otra con la aproximación adiabática, en cambio la mencionada función corresponde a $\phi_n(\bar{r}_A, \infty, \bar{r}_B)$; esto es, que los estados vibra-rotacionales del ión molecular se calculan a una separación $\bar{R} = \infty$ entre el sistema A y el sistema B.

Esto nos dice que, no se permite, que χ_ν se deforme cuando A y B se están aproximando, ya que, los protones o núcleos son lentos para ajustarse en un tiempo muy corto.

Con las eigenfunciones de la ecuación (88) se construye un conjunto completo ortonormal, que constituye, de hecho, la base de la aproximación híbrida.

Esta base está formada por tres funciones

$$\Psi_{knv}(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B) = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_\nu(\bar{r}_B) \phi_n(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B)$$

de las cuales, los factores $e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_\nu(\bar{r}_B)$ describen el movimiento nuclear y son la contribución de la primera aproximación de Born, y el tercer factor, $\phi_n(\bar{r}_A, \bar{R}, \bar{r}_B)$, describe el movimiento electrónico y constituye la contribución de la aproximación adiabática. La eigen función χ_ν representa los estados vibracionales y rotacionales del ión molecular y es necesario calcularla en forma consistente con la función electrónica ϕ_n .

La función Ψ_{knv} constituye la eigenfunción independiente del tiempo, y nos da los eigenestados estacionarios. Para obtener la descripción que dependa del tiempo, es necesario agregar el factor temporal,

$$\exp(i E_{knv} t) \quad (89)$$

donde E_{knv} es la energía total.

La energía total consta de energía cinética de traslación $k^2/2m_{AB}$; más la energía propia del sistema aislado A, $E(A)$; y la energía propia del sistema B, $E(B)$,

$$E_{knv} = \frac{k^2}{2m_{AB}} + E(A) + E(B) \quad (90)$$

donde m_{AB} es la masa reducida de los sistemas A y B.

Esta forma de energía es adecuada para la aproximación de Born, pero no es para la aproximación adiabática, y sólo debe ser vista como una ayuda para la construcción de la función exponencial dependiente del tiempo.

Se puede utilizar el método de Hartree-Fock para

evaluar las funciones de onda asociadas al sistema y así expresar una función de onda $\Psi_{kn\nu}$ como una combinación lineal del conjunto de funciones base $\Psi_{kn\nu}$ cuyos coeficientes varían en forma dependiente del tiempo,

$$\Psi(\bar{r}_i, \bar{R}, \bar{r}_B; t) = \sum_{kn\nu} a_{kn\nu}(t) \Psi_{kn\nu} e^{-iE_{kn\nu}t} \quad (91)$$

con lo que, cualquier función puede expresarse como una combinación lineal de ellas.

Esta función de onda Ψ' , es la solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo,

$$\left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \Psi' = 0 \quad (92)$$

Sustituyendo la ecuación (91) en (92), obtenemos,

$$\begin{aligned} & \left(\hat{H} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \sum_{kn\nu} a_{kn\nu}(t) \Psi_{kn\nu}(\bar{r}_i, \bar{R}, \bar{r}_B) e^{-iE_{kn\nu}t} \\ & \hat{H} \Psi' = i \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{kn\nu} a_{kn\nu}(t) \Psi_{kn\nu}(\bar{r}_i, \bar{R}, \bar{r}_B) e^{-iE_{kn\nu}t} \right] \end{aligned} \quad (93)$$

tomando productos internos a ambos lados de (93), se obtiene,

$$\sum_{k'n'\nu'} \langle \Psi_{kn\nu} | \hat{H} | \Psi_{k'n'\nu'} \rangle a_{k'n'\nu'} e^{-iE_{k'n'\nu'} t} \quad (94)$$

$$= i a_{kn\nu} + a_{kn\nu} E_{kn\nu} e^{-iE_{kn\nu} t}$$

la cual es la ecuación de los coeficientes.

Como se había mencionado, el hamiltoniano electrónico queda expresado como,

$$\hat{H}_e = \hat{H}_{Ae} + \hat{H}_{Be} + V_{e-e} + V_{e-p} \quad (95)$$

por lo que, el hamiltoniano total se obtiene sustituyendo (95) en (78),

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_R + \hat{H}_{Bn} + V_{p-p} \quad (96)$$

aplicando el hamiltoniano total a la función de onda $\Psi_{kn\nu}$, tenemos,

$$\hat{H} \Psi_{kn\nu} = \hat{H}_e \Psi_{kn\nu} + \hat{T}_R \Psi_{kn\nu} + \hat{H}_{Bn} \Psi_{kn\nu} + V_{p-p} \Psi_{kn\nu} \quad (97)$$

$$= e^{ik \cdot R} \chi_{\nu} \hat{H}_e \phi_n - \frac{1}{2m_{AB}} \nabla^2 e^{ik \cdot R} \chi_{\nu} \phi_n + (\hat{H}_{Bn} + V_{p-p}) \Psi_{kn\nu} \quad (98)$$

como ϕ_n es una eigenfunción del hamiltoniano electrónico, entonces,

$$\hat{H}_e \phi_n = E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) \phi_n \quad (99)$$

por lo que, la ecuación (98), queda como,

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_{kn\nu} = e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) \chi_{\nu} \phi_n - \frac{1}{2m_{AB}} \nabla_R^2 e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n \\ + (\hat{H}_{Bn} + V_{p-p}) \Psi_{kn\nu} \end{aligned}$$

agrupando,

$$\hat{H} \Psi_{kn\nu} = (E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) + \hat{H}_{Bn} + V_{p-p}) \Psi_{kn\nu} - \frac{1}{2m_{AB}} \nabla_R^2 e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n \quad (100)$$

desarrollando el laplaciano al producto de funciones por separado

$$\begin{aligned} \nabla_R^2 [e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n] &= \chi_{\nu} [(\nabla_R^2 e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}}) \phi_n + e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \nabla_R^2 \phi_n \\ &\quad + 2 \bar{\nabla}_R e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \cdot \bar{\nabla}_R \phi_n] \\ &= \chi_{\nu} [-k^2 e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \phi_n + e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \nabla_R^2 \phi_n + 2i\bar{k} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \cdot \bar{\nabla}_R \phi_n] \end{aligned}$$

y sustituimos en (100), obteniendo

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\Psi_{kn\nu} &= [E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) + \hat{H}_{Bn} + V_{p-p}] \Psi_{kn\nu} + \frac{1}{2m_{AB}} k^2 \Psi_{kn\nu} \\
 &\quad - \frac{1}{2m_{AB}} \chi_\nu e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \nabla_R^2 \phi_n - \frac{2i\bar{k}}{2m_{AB}} \chi_\nu e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \cdot \bar{\nabla}_R \phi_n \\
 \hat{H}\Psi_{kn\nu} &= \left[\frac{k^2}{2m_{AB}} + E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) + \hat{H}_{Bn} + V_{p-p} \right] \Psi_{kn\nu} \\
 &\quad - \frac{1}{2m_{AB}} \chi_\nu e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} (\nabla_R^2 + 2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R) \phi_n
 \end{aligned} \tag{101}$$

Utilizando el método de Born-Oppenheimer, descrito en el capítulo anterior, y empleando la energía del sistema B como potencial del hamiltoniano nuclear,

$$[\hat{H}_{Bn} + E_n(B)] \chi_\nu(\bar{r}_B) = E_{n\nu} \chi_\nu(\bar{r}_B) \tag{102}$$

donde, $\chi_\nu(\bar{r}_B)$, es la función de onda vibrarotacional y $E_n(B)$, la energía electrónica del sistema B cuando se encuentra separado a una distancia $\bar{R}=\infty$, del sistema A, esto es

$$E_n(\bar{R}=\infty, \bar{r}_B) = E_n(A) + E_n(B) \tag{103}$$

y $E_n(\infty, \bar{r}_B)$ representa la energía electrónica total para el sistema A+B a separación infinita.

Sustituyendo $E_n(B)$ en la ecuación (102), tenemos,

$$[\hat{H}_{Bn} + E_n(\infty, \bar{r}_B) - E_n(A)] \chi_{\nu}(\bar{r}_B) = E_{n\nu}(B) \chi_{\nu}(\bar{r}_B)$$

o sea,

$$\hat{H}_{Bn} \chi_{\nu} = [E_n(B) + E_n(A) - E_n(\infty, \bar{r}_B)] \chi_{\nu}(\bar{r}_B) \quad (104)$$

la que utilizamos para simplificar la ecuación (101), y así obtener

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{kn\nu} &= \left[\frac{k^2}{2m_{AB}} + E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) + \hat{H}_{Bn} + V_{p-p} \right] e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n \quad (105) \\ &\quad - \frac{1}{2m_{AB}} \chi_{\nu} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} (\nabla_R^2 + 2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R) \phi_n \end{aligned}$$

y como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Bn} \psi_{kn\nu} &= \hat{H}_{Bn} (e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n) \\ &= \left[-\frac{1}{2m_B} \nabla_{r_B}^2 + \frac{1}{\bar{r}_B} \right] e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n \\ &= -\frac{1}{2m_B} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} [\nabla_{r_B}^2 \chi_{\nu} \phi_n] + \frac{1}{\bar{r}_B} e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} \phi_n \end{aligned}$$

reacomodando términos

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Bn} \Psi_{knv} &= \frac{-1}{2m_B} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} [(\nabla_{r_B}^2 \chi_{\nu}) \phi_n + 2\bar{\nabla}_{r_B} \chi_{\nu} \cdot \bar{\nabla}_{r_B} \phi_n + \nabla_{r_B}^2 \phi_n \\ &\quad + \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{r_B} \chi_{\nu} \phi_n \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \phi_n \hat{H}_{Bn} \chi_{\nu} - \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{2m_B} [2\bar{\nabla}_{r_B} \chi_{\nu} \cdot \bar{\nabla}_{r_B} \phi_n + \chi_{\nu} \nabla_{r_B}^2 \phi_n] \\ \hat{H}_{Bn} \Psi_{knv} &= [E_{nv}^{(B)} + E_n^{(A)} - E_n^{(\infty, \vec{r}_B)}] \Psi_{knv} \\ &= - \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{2m_B} (2\bar{\nabla}_{r_B} \chi_{\nu} \cdot \bar{\nabla}_{r_B} \phi_n + \chi_{\nu} \nabla_{r_B}^2 \phi_n) \end{aligned}$$

sustituyendo en (105), obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_{knv} &= [\frac{k^2}{2m_{AB}} + E_n(\vec{R}, \vec{r}_B) + E_{nv}^{(B)} + E_n^{(A)} - E_n^{(\infty, \vec{r}_B)} + V_{p-p}] \Psi_{knv} \\ &\quad - \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{2m_B} (2\bar{\nabla}_{r_B} \chi_{\nu} \cdot \bar{\nabla}_{r_B} \phi_n + \chi_{\nu} \nabla_{r_B}^2 \phi_n) - \frac{e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}}{2m_{AB}} \chi_{\nu} (\nabla_R^2 + 2i\vec{k}\cdot\vec{\nabla}_R) \Psi_{knv} \end{aligned} \quad (106)$$

empleando la ecuación (90), obtenemos

$$\frac{k^2}{2m_{AB}} = E_{knv} - E_n^{(A)} - E_{nv}^{(B)}$$

y sustituyendo en (106), obtenemos;

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{knv} = [E_{knv} + E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p}] \psi_{knv} \\ - \frac{e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}}}{2m_B} (2 \bar{\nabla}_{r_B} \chi_{\nu} \cdot \bar{\nabla}_{r_B} \phi_n + \chi_{\nu} \nabla_{r_B}^2 \phi_n) - \frac{e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}}}{2m_{AB}} \chi_{\nu} (\nabla_R^2 + 2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R) \phi_n \end{aligned} \quad (107)$$

el segundo término de esta expresión representa las variaciones de posición de colisión, la excitación electrónica por medio del acople del movimiento vibrarotacional de la molécula al movimiento electrónico, y es del orden de $10^{-14} - 10^{-16}$, que en comparación con los demás es despreciable, por lo que:

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{knv} = [E_{knv} + E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p}] \psi_{knv} \\ - \frac{e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}}}{2m_{AB}} \chi_{\nu} (\nabla_R^2 + 2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R) \phi_n \end{aligned} \quad (108)$$

si multiplicamos por ψ_{knv}^* e integramos sobre todo el espacio, obtenemos;

$$\begin{aligned} \langle \psi_{knv} | \hat{H} | \psi_{knv} \rangle = \langle \psi_{knv} | E | \psi_{knv} \rangle \\ + \langle \psi_{knv} | E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} | \psi_{knv} \rangle \\ - \frac{1}{2m_{AB}} \langle \psi_{knv} | e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{\nu} (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_n \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= E_{k'n\nu} \delta_{k'n\nu} + \langle \psi_{k'n\nu} | E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} | \psi_{k'n\nu} \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2m_{AB}} \langle \psi_{k'n\nu} | e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_\nu (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle \\
&= E_{k'n\nu} + \langle \psi_{k'n\nu} | E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} | \psi_{k'n\nu} \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2m_{AB}} \langle \psi_{k'n\nu} | e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_\nu (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle \tag{109}
\end{aligned}$$

sustituimos esta ecuación en la, de coeficientes (45a),

$$\begin{aligned}
i \dot{a}_{k'n\nu} &= \sum_{k'n\nu} [\langle \psi_{k'n\nu} | E_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_{n'}(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} | \psi_{k'n\nu} \rangle \\
&\quad - \frac{1}{2m_{AB}} \langle \psi_{k'n\nu} | e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_\nu (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle] a_{k'n\nu} e^{i(E_{k'n\nu} - E_{k'n\nu})t} \tag{110}
\end{aligned}$$

Para simplificar esta expresión llamemos M a la matriz

$$M = M_{\text{nuclear}} + M_{\text{electrónica}} \tag{111}$$

donde

$$M_{\text{nuclear}} = \langle \psi_{k'n\nu} | E_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_{n'}(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} | \psi_{k'n\nu} \rangle \tag{111a}$$

y

$$M_{\text{elect.}} = - \frac{1}{2m_{AB}} \langle \psi_{k'n\nu} | e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_\nu (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle \tag{111b}$$

por lo que, la ecuación (110), queda expresada

$$i \dot{a}_{knv} = \sum_{k'n'v'} M(k n v; k' n' v') a_{k'n'v'} e^{i(E_{knv} - E_{k'n'v'})t} \quad (112)$$

SECCION TRANSVERSA

Para el cálculo de la sección transversa se emplea la ecuación:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi v_m^2} \int |M_{nm}|^2 k dk \quad (113)$$

y tomando M_{nm} de la ecuación (111), que viene dado por

$$M_{nm} = M_{\text{nuclear}} + M_{\text{electrónica}}$$

con las expresiones dadas en (111a) y (111b):

$$M_{\text{nuclear}} = \langle \Psi_{k\nu} | E_{n'}(\vec{R}, \vec{r}_B) - E_{n'}(\infty, \vec{r}_B) + V_{p-p} | \Psi_{k'n'\nu} \rangle$$

$$M_{\text{elec}} = -\frac{1}{2m_{AB}} \langle \Psi_{k\nu} | e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi_{\nu} (2i\vec{k}\cdot\vec{v}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle$$

El cálculo de los elementos de matriz M_{nm} implica un trabajo extenso y en extremo complicado, si no se consideran las condiciones propias a este proceso. Tomando en consideración que, a valores relativamente grandes de la distancia, R , entre

los sistemas en interacción, la función de onda electrónica ϕ_n y su eigenenergía E_n se pueden ser calculadas por teoría de perturbaciones estacionarias, en el límite cuando $\bar{R} \rightarrow \infty$ para el estado no perturbado y con potencial de perturbación V_{e-e} y V_{e-p} .

Como sabemos el hamiltoniano electrónico H_e se puede descomponer en una parte no perturbada H_∞ , más una perturbación H'_e , esto es,

$$\hat{H}_e = \hat{H}_\infty + \hat{H}'_e \quad (114)$$

con

$$\hat{H}_\infty = \hat{H}_{Ae} + \hat{H}_{Be} \quad (114a)$$

$$\hat{H}'_e = V_{e-e} + V_{e-p} \quad (114b)$$

tal que

$$\hat{H}_e \phi_n = E_n \phi_n \quad (115)$$

La función ϕ_n se puede desarrollar en términos de funciones no perturbadas $\phi_n(\infty)$, y en forma análoga para la energía del sistema.

$$E_n \phi_n = \sum_m C_{mn} \phi_m(\infty) \quad (116)$$

Tomando el desarrollo hasta una corrección de primer orden:

$$\phi_n(R) \approx \phi_n(\infty) + \sum_m C_{mn} \phi_m(\infty) \quad (117)$$

donde

$$C_{mn} = \frac{\langle \phi_m(\infty) | V_{e-e} + V_{e-p} | \phi_n(\infty) \rangle}{E_n(\infty) - E_m(\infty)}$$

y para la energía

$$E_n \approx E_n(\infty) + \frac{\langle \phi_m(\infty) | V_{e-e} + V_{e-p} | \phi_n(\infty) \rangle}{E_n(\infty) - E_m(\infty)} + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_m(\infty) | V_{e-e} + V_{e-p} | \phi_n(\infty) \rangle|^2}{E_n(\infty) - E_m(\infty)}$$

sin olvidar que estos productos internos están calculados en coordenadas electrónicas.

DISPERSION ELASTICA.

Los procesos de dispersión son básicamente de dos tipos; colisiones elásticas, donde las partículas colisionantes salen con la misma energía con la que incidieron, o bien; colisiones inelásticas, donde hay procesos de excitación o de ionización del blanco, transformación de unas partículas en otras, cambio de carga, etcétera, esto es, cambia la energía de cada partícula por el proceso de colisión.

Para una dispersión elástica, el elemento de matriz dado por la ecuación (111) se reduce, ya que no debe haber cambio de energía. No hay excitación electrónica y la ecuación (111b) no se considera.

El elemento de matriz sólo constará de la matriz nuclear, dada por la ecuación (111a), únicamente.

$$M_{\text{elast}} = M_{\text{nuclear}}$$

$$M_{\text{elst}} = \langle \psi_{knv} | E_{n,(\bar{R}, \bar{r}_B)} - E_{n,(\infty, \bar{r}_B)} + V_{p-p} | \psi_{k'n'v'} \rangle$$

donde el estado inicial es el estado final.

Expresemos M_{elast} en su forma integral

$$M_{\text{elast}} = \int \psi_{knv} [E_n(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p}] \psi_{k'n'v'} d^3R d^3r_B d^3r \quad (118)$$

y como

$$\psi_{k'n'v'} = e^{i\bar{k}_f \cdot \bar{R}} \chi_{n'v'}(\bar{r}_B) \phi_{n'}(\bar{r}_\lambda, \bar{R}, \bar{r}_B)$$

$$\psi_{knv}^* = e^{-i\bar{k}_f \cdot \bar{R}} \chi_{nv}^*(\bar{r}_B) \phi_n^*(\bar{r}_\lambda, \bar{R}, \bar{r}_B)$$

sustituyéndolas en la ecuación (118), se obtiene

$$M_{\text{elast}} = \int e^{-i\bar{k}_f \cdot \bar{R}} \chi_{nv}^* \phi_n^* V_{n'} \chi_{n'v'} \phi_{n'} e^{i\bar{k}_f \cdot \bar{R}} d^3R d^3r_B d^3r \quad (120)$$

Como las funciones ϕ_n dependen de las coordenadas electrónicas \bar{r}_λ , de \bar{R} y \bar{r}_B , pero para \bar{R} y \bar{r}_B fijas; y de las propiedades de ortonormalidad, se tiene para $n = n'$

$$\int \phi_n^*(\bar{r}_\lambda) \phi_{n'}(\bar{r}_\lambda) d^3r_\lambda = 1 \quad (121)$$

por lo que, la ecuación (120) se convierte en

$$M_{\text{elast}} = \int e^{-i\bar{k}_i \cdot \bar{R}} \chi_{n\nu}^*(\bar{r}_B) \chi_{n'\nu'}(\bar{r}_B) V_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) e^{i\bar{k}_i \cdot \bar{R}} d^3R d^3r_B$$

$$M_{\text{elast}} = \int e^{-i\bar{k}_i \cdot \bar{R}} |\chi_{n\nu}(\bar{r}_B)|^2 V_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) e^{i\bar{k}_i \cdot \bar{R}} d^3R d^3r_B \quad (122)$$

y con $\bar{k} = \bar{k}_i - \bar{k}_f$ se obtiene

$$M_{\text{elast}} = \int e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} d^3R |\chi_{n\nu}(\bar{r}_B)|^2 V_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) d^3r_B \quad (123)$$

con

$$V_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) = E_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_{n'}(\infty, \bar{r}_B) + V_{P-P}$$

COLISION INELASTICA.

En una colisión inelástica la energía cinética puede ser transferida entre las partes del sistema. Los tipos de excitación que experimentará el sistema pueden clasificarse en: excitación electrónica, nuclear y por la polarización.

En la excitación electrónica, el estado electrónico en que se encuentra la molécula, se ve afectado por los efectos de la colisión y pasa de un estado ligado a uno menos ligado o inclusive a uno no ligado; la excitación nuclear, es el producto de una colisión suficientemente violenta entre el núcleo de la molécula y el átomo, el cual gana energía cinética relativa al centro de masas de la molécula, de tal forma que resulta ser mayor que la energía molecular de enlace; la excitación por polarización, se produce gracias al efecto de las fuerzas de van der Waals, que resultan durante la colisión, y estas fuerzas son debidas a la fluctuación del momento dipolar del átomo que induce una polarización del ión molecular, reduciendo así, el enlace intermolecular temporalmente. Esta fuerza sólo actúa en un tiempo muy pequeño, esto es, el tiempo que dura la colisión y puede ser visualizado como un oscilador armónico que tiene una constante de resorte disminuyendo en el tiempo.

a) Excitación Vibrarotacional.

Calculemos primero el elemento de matriz que contribuye a la excitación nuclear, esto es, la excitación vibrarotacional.

El elemento de matriz estará formado por la ecuación (111a), pero ahora los estados ν y ν' son diferentes para λ_{nr} . Por tanto $M_{\text{vib-rot}} = M_{\text{nuclear}}$ considerando estados iniciales diferentes, esto es,

$$M_{\text{vib-rot}} = \langle \Psi_{kn\nu} | E_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} | \Psi_{k'n'\nu'} \rangle \quad (124)$$

llamemos a

$$V_n(\bar{R}, \bar{r}_B) = E_{n'}(\bar{R}, \bar{r}_B) - E_n(\infty, \bar{r}_B) + V_{p-p} \quad (125)$$

por lo que también la matriz vibra rotacional se escribe como

$$M_{\text{vib-rot}} = \langle \Psi_{kn\nu} | V_n | \Psi_{k'n'\nu'} \rangle \quad (126)$$

y como sabemos

$$\Psi_{kn\nu} = e^{i\vec{k} \cdot \bar{R}} \chi_{n\nu}(\bar{r}_B) \phi_n(\bar{r}, \bar{R}, \bar{r}_B) \quad (127)$$

que sustituyendo en la ecuación (126)

$$M_{\text{vib-rot}} = \int e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{n\nu}^* \phi_n^* V_n \chi_{n'\nu'} \phi_{n'} d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r} \quad (128)$$

además por la ortonormalidad de ϕ_n , si $n = n'$ se cumple que

$$\int \phi_n^* \phi_{n'} d^3\bar{r} = 1 \quad (129)$$

y por tanto

$$M_{\text{vib-rot}} = \int e^{i\bar{k} \cdot \bar{R}} d^3\bar{R} \int \chi_{n\nu}^* \chi_{n'\nu'} V_{n'} d^3\bar{r}_B \quad (130)$$

Utilizando un desarrollo en términos de las funciones no perturbadas, análogo al expresado en (117) y (117') y conservando sólo términos hasta de segundo orden, el potencial lo expresamos como,

$$V_n = V_n^{(0)} + V_n^{(1)} \quad (131)$$

donde

$$V_n^{(0)} = \langle \phi_n(\infty) | V_{e-e} + V_{e-p} + V_{p-p} | \phi_n(\infty) \rangle \quad (132)$$

$$V_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi_n(\infty) | V_{e-e} + V_{e-p} + V_{p-p} | \phi_m(\infty) \rangle|^2}{E_n(\infty) - E_m(\infty)} \quad (133)$$

entendiéndose que $V_n^{(0)}$ es una corrección de primer orden y $V_n^{(1)}$ una de segundo orden. Como V_{p-p} no depende de las coordenadas electrónicas, no contribuye a las ecuaciones (132) y (133).

Ahora, con este potencial el elemento de matriz vibrarotacional se puede descomponer en elementos de matriz de igual orden, quedando

$$M_{\text{vib-rot}} = M_{\text{vib-rot}}^{(0)} + M_{\text{vib-rot}}^{(1)} \quad (134)$$

donde el término $M_{\text{vib-rot}}^{(0)}$, es justamente, la primera aproximación de Born a la excitación rotacional.

Si sustituimos (132) en la ecuación (130),

$$\begin{aligned} M_{\text{vib-rot}} &= \int d^3\bar{R} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \int d^3\bar{r}_B \chi_{n\nu}^*(\bar{r}_B) \chi_{n'\nu'}(\bar{r}_B) [V_n^0 + V_n^1] \\ &= \int d^3\bar{R} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \int d^3\bar{r}_B \chi_{n\nu}^* \chi_{n'\nu'} V_n^0 + \\ &\quad + \int d^3\bar{R} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \int d^3\bar{r}_B \chi_{n\nu}^* \chi_{n'\nu'} V_n^1 \end{aligned} \quad (135)$$

como la ecuación (130) también se puede escribir como

$$V_n^{(0)} = \int \phi_n^*(\infty) V_{AB} \phi_{n'}(\infty) d^3\bar{r}_i d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B \quad (130')$$

sustituyendo (130') en el primer término de la ecuación (135), obtenemos

$$\begin{aligned}
 M_{\text{vib-rot}} &= \int d^3\bar{r}_B e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \int d^3\bar{r}_i \chi_{n\nu}^* \chi_{n'\nu'} \phi_n^*(\infty) V_{AB} \phi_{n'}(\infty) d^3\bar{r}_i + M_{\text{vib-rot}}^{(1)} \\
 &= \int e^{i\bar{k}_i\cdot\bar{R}} \chi_{n\nu}^* \phi_n^*(\infty) V_{AB} e^{i\bar{k}_i\cdot\bar{R}} \chi_{n'\nu'} \phi_{n'}(\infty) d^3\bar{r}_i d^3\bar{r}_B d^3\bar{R} + M_{\text{vib-rot}}^{(1)} \\
 &= \int \psi_{kn\nu}^*(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \infty) V_{AB} \psi_{k'n'\nu'}(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \infty) d^3\bar{r}_i d^3\bar{r}_B d^3\bar{R} + M_{\text{vib-rot}}^{(1)} \\
 M_{\text{vib-rot}} &= \langle \psi_{kn\nu}(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \infty) | V_{AB} | \psi_{k'n'\nu'}(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \infty) \rangle + M_{\text{vib-rot}}^{(1)} \quad (136)
 \end{aligned}$$

de donde

$$M_{\text{vib-rot}} = \langle \psi_{kn\nu}(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \infty) | V_{AB} | \psi_{k'n'\nu'}(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \infty) \rangle \quad (137)$$

b) Excitación Electrónica.

Para conocer los efectos de una excitación electrónica, es necesario enfocarse en el elemento de matriz dado por la ecuación (111b),

$$M_{\text{elec}} = -(2m_{AB})^{-1} \langle \psi_{kn\nu} | e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_{\nu'}(2i\bar{k}\cdot\bar{V}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle$$

que incluye los términos $\bar{\nabla}_R \phi_n$ y $\nabla_R^2 \phi_n$, los cuales describen las variaciones del movimiento electrónico.

Recordemos que la parte del hamiltoniano, que describe la energía cinética es

$$\hat{T}_R = - \frac{1}{2m_{AB}} \nabla_R^2 \quad (138)$$

que, si se aplica a la función de onda $\psi_{kn\nu}$, se obtiene

$$\begin{aligned} \hat{T}_R &= - \frac{1}{2m_{AB}} \nabla_R^2 \psi_{kn\nu}(\bar{r}_i, \bar{r}_B, \bar{R}) \\ \hat{T}_R &= \frac{k^2}{2m_{AB}} \psi_{kn\nu} - \frac{1}{2m_{AB}} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_\nu (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n \end{aligned} \quad (139)$$

donde ϕ_n es la función de onda electrónica adiabática, el segundo término de esta ecuación describe el comportamiento del movimiento electrónico.

Tomando el producto interno de \hat{T}_R con $\psi_{kn\nu}$, obtenemos

$$\begin{aligned} \langle \psi_{kn\nu} | \hat{T}_R | \psi_{k'n'\nu'} \rangle &= \langle \psi_{kn\nu} | \frac{k^2}{2m_{AB}} | \psi_{k'n'\nu'} \rangle \\ &- \langle \psi_{kn\nu} | (2m_{AB})^{-1} e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_\nu (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_{n'} \rangle \end{aligned} \quad (140)$$

esto es,

$$\begin{aligned} \langle \psi_{knv} | \hat{T}_R | \psi_{k'n'v'} \rangle &= \frac{k^2}{2m_{AB}} \langle \psi_{knv} | \psi_{k'n'v'} \rangle - \\ &- (2m_{AB})^{-1} \langle \psi_{knv} | e^{i k R} \chi_{v'} (2i\vec{k} \cdot \vec{\nabla}_R + \nabla_R^2) | \phi_n \rangle \end{aligned} \quad (141)$$

Por otro lado, como el operador de energía cinética, \hat{T}_R , es un operador hermitiano, se cumple

$$\langle \psi_{knv} | \hat{T}_R | \psi_{k'n'v'} \rangle = \langle \hat{T}_R^* \psi_{knv} | \psi_{k'n'v'} \rangle \quad (142)$$

con lo que resulta

$$\begin{aligned} \langle \psi_{knv} | \hat{T}_R | \psi_{k'n'v'} \rangle &= \frac{1}{2} \langle \psi_{knv} | \hat{T}_R | \psi_{k'n'v'} \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \langle \hat{T}_R \psi_{knv} | \psi_{k'n'v'} \rangle \end{aligned} \quad (143)$$

que pasando a su forma integral

$$\begin{aligned} \langle \psi_{knv} | \hat{T}_R | \psi_{k'n'v'} \rangle &= \frac{1}{2} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \psi_{knv}^* \hat{T}_R \psi_{k'n'v'} \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i (\hat{T}_R \psi_{knv}^*) \psi_{k'n'v'} \end{aligned} \quad (143')$$

sustituyendo el operador \hat{T}_R , dado por (138), en (143')

$$\langle \Psi_{knv} | \hat{T}_R | \Psi_{k'n'v'} \rangle =$$

$$\frac{1}{2} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \Psi_{knv}^* \left(\frac{k'^2}{2m_{AB}} \Psi_{k'n'v'} - \frac{e}{2m_{AB}} \chi_{v'}(2i\bar{k}' \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_{n'} \right) +$$
(144)

$$\frac{1}{2} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \left[\frac{k^2}{2m_{AB}} \Psi_{knv}^* \Psi_{k'n'v'} - \frac{e}{2m_{AB}} \chi_{v'}^*(2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n^* \Psi_{k'n'v'} \right]$$

$$= \frac{1}{2} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \frac{k'}{2m_{AB}} \Psi_{knv}^* \Psi_{k'n'v'}$$

$$- \frac{1}{2m_{AB}} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \Psi_{knv}^* e^{i\bar{k}' \cdot \bar{R}} \chi_{v'}(2i\bar{k}' \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_{n'}$$

(145)

$$+ \frac{1}{2} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \frac{k^2}{2m_{AB}} \Psi_{knv}^* \Psi_{k'n'v'}$$

$$- \frac{1}{2m_{AB}} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B d^3\bar{r}_i \left[e^{-i\bar{k} \cdot \bar{R}} \chi_{v'}^*(2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n^* \right] \Psi_{k'n'v'}$$

Calculando estas integrales explícitamente en el Apéndice , se obtiene

$$M_{elec} = \langle \Psi_{knv} | \hat{T}_R | \Psi_{k'n'v'} \rangle \quad (146)$$

$$M_e = - \frac{-i(2m_{AB})^{-1}}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} \int d^3\bar{r}_B \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} \int d^3\bar{r}_e \chi(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R} \chi$$

$$\langle \phi_n(\infty) | (\bar{k}' + \bar{k}) \cdot \bar{\nabla}_R V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle$$
(147)

Integrando por partes respecto a R, se obtiene

$$M_e = \frac{-(k'^2 - k^2)(2m_{AB})^{-1}}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} \int d^3\bar{r}_B \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} \int d^3\bar{r}_e \chi(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R} \langle \phi_n(\infty) | V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle$$
(148)

y como se cumple la conservación de la energía, dada por

$$\frac{k'^2}{2m_{AB}} + E_{n'}(\infty) = \frac{k^2}{2m_{AB}} + E_n(\infty)$$
(149)

restando

$$\frac{k'^2 - k^2}{2m_{AB}} = E_n(\infty) - E_{n'}(\infty) = -[E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)]$$

con lo cual el factor de la integral es igual a uno, y por tanto

$$M_e = \int d^3\bar{r}_B \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} \int d^3\bar{r}_e \chi(\bar{k}' - \bar{k}) \bar{R} \langle \phi_n(\infty) | V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle$$
(150)

que resulta ser el elemento de matriz de Born para la excitación electrónica

$$M_{\text{elec}} = \langle \psi_{k\nu} | V_{AB} | \psi_{k'n'\nu'} \rangle \quad (15'1)$$

con $\phi_n \equiv \phi_n(\infty)$

CONCLUSIONES

La teoría híbrida es aplicable a procesos de dispersión en los límites donde la energía de bombardeo del ión es suficientemente alta, pero sin ser estrictamente aplicable una teoría de altas energías, como lo es la aproximación de Born, ya que en estos intervalos los sistemas en interacción presentan características adiabáticas, como lo es su movimiento electrónico. Esto corresponde usualmente a intervalos de energía del orden de 0.5 MeV.

Se obtubieron las expresiones para el cálculo de los elementos de la matriz de dispersión elástica (ec. 123) e inelástica con sus contribuciones vibrarotacionales (ec. 135 y 137) y electrónicas (ec. 150 y 151) en dependencia del potencial.

La teoría esta principalmente dirigida a la descripción de sistemas que involucren iones moleculares o moléculas que se muevan a velocidades relativamente altas, pero tal que, los electrónes se ajusten adiabáticamente; aunque es utilizable en sistemas atómicos.

Como una aplicación de la teoría estudiada, es importante resaltar, que la utilidad tiene que ver con la región de interacción fuerte, donde se sugieren formas paramétricas de algún potencial en ese intervalo, que para casos repulsivos puede darse en una forma simple.

La asignación de este potencial adecuado, constituye de hecho un problema interesante y complicado. Existen varios modelos para expresar una formulación analítica que permita el cálculo de la sección transversal diferencial, con lo cual se podrá confrontar la teoría con resultados experimentales.

A P E N D I C E

CALCULO DE LAS INTEGRALES (145)

Refiriéndonos a la ecuación (145), calculemos primero las integrales,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int d^3 \bar{R} d^3 \bar{r}_B d^3 \bar{r}_i \Psi_{knv}^* \frac{k'^2}{2m_{AB}} \Psi_{knv} - \frac{1}{2} \int d^3 \bar{R} d^3 \bar{r}_B \bar{r}_i \frac{k^2}{2m_{AB}} \Psi_{knv}^* \Psi_{knv} \\ &= \frac{k'^2 + k^2}{4m_{AB}} \int d^3 \bar{R} d^3 \bar{r}_B d^3 \bar{r}_i \Psi_{knv}^* \Psi_{knv} \\ &= \frac{k'^2 + k^2}{4m_{AB}} \delta_{kk'nn'vv'} = 0 \end{aligned}$$

ya que $k \neq k', n \neq n', v \neq v'$.

Por lo que, sustituyendo en la ecuación (145), se obtiene

$$\begin{aligned} &= (4m_{AB})^{-1} \int d^3 \bar{R} d^3 \bar{r}_B d^3 \bar{r}_i \Psi_{knv}^* e^{i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_{\nu'} (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_{n'} + \\ & (4m_{AB})^{-1} \int d^3 \bar{R} d^3 \bar{r}_B d^3 \bar{r}_i e^{-i\bar{k}\cdot\bar{R}} \chi_{\nu}^* (2i\bar{k}\cdot\bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n^* \Psi_{knv} \quad (A1) \end{aligned}$$

como χ_{ν} no depende de \bar{r}_i , la ecuación (A1), queda

$$\begin{aligned}
& (4m_{AB})^{-1} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B e^{i(\bar{k}' - \bar{k}) \cdot \bar{R}} \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} \int d^3\bar{r}_\lambda \phi_n^* (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n \\
& + (4m_{AB})^{-1} \int d^3\bar{R} d^3\bar{r}_B e^{i(\bar{k}' - \bar{k}) \cdot \bar{R}} \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} \int d^3\bar{r}_\lambda \phi_n (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2)^* \phi_n^*
\end{aligned} \tag{A2}$$

Calculando las integrales electrónicas, aparte,

$$\int \phi_n^* (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n' d^3\bar{r}_\lambda \tag{A3}$$

y aprovechando que la función de onda electrónica adiabática se puede desarrollar por teoría de perturbaciones, dada por (117),

$$\phi_n(\bar{r}) \approx \phi_n^{(\infty)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi_m^{(\infty)} | V_{AB} | \phi_n^{(\infty)} \rangle}{E_n^{(\infty)} - E_m^{(\infty)}} \phi_m^{(\infty)} \tag{A4}$$

donde el potencial $V_{e-e} + V_{e-p}$ de la ecuación (117) ha sido sustituido por V_{AB} , ya que, no existe diferencia al agregar el término V_{p-p} , que no hace contribuciones por depender sólo de las coordenadas \bar{R} y \bar{r}_B .

Aplicando $(2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2)$ a la función $\phi_n(\bar{r}_\lambda)$,

$$(2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) \phi_n(\bar{R}) \approx \sum_m \frac{\langle \phi_m^{(\infty)} | (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi_n^{(\infty)} \rangle}{E_n^{(\infty)} - E_m^{(\infty)}} \phi_m^{(\infty)} \tag{A5}$$

sea
$$\Delta = 2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2$$

entonces,

$$\Delta_{mn'} = \frac{\langle \phi_m(\infty) | (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_m(\infty)} \quad (A6)$$

de donde (A3) queda como

$$= \int \phi_n^* \sum_{m \neq n'} \Delta_{mn'} \phi_m(\infty) d^3 \bar{r}_\lambda \quad (A7)$$

para $m \neq n$, por ser ortogonales, $\Delta_{mn'}$ permanece constante, entonces,

$$= \sum_{m \neq n'} \Delta_{mn'} \int \phi_n^* \phi_m(\infty) d^3 \bar{r}_\lambda \quad (A8)$$

como las funciones ϕ son ortonormales, sólo sobrevive el término $m = n$, de donde la ecuación (A8) queda

$$\begin{aligned} & \int \phi_n^* (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) V_{AB} \phi_n d^3 \bar{r}_\lambda = \Delta_{nn'} \\ & = \frac{\langle \phi_n(\infty) | (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} \quad (A9) \end{aligned}$$

que sustituyendo en la ecuación (A2), resulta

$$\langle \psi_{k n \nu} | \hat{T}_R | \psi_{k' n' \nu'} \rangle = \frac{1}{2} (2m_{AB})^{-1} \int d^3 \bar{r}_B \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} \int d^3 \bar{r} e^{i(\bar{k}' - \bar{k}) \cdot \bar{r}} \left[\frac{\langle \phi_{n'}(\infty) | (2i\bar{k}' \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} + \frac{\langle \phi_{n'}(\infty) | (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi_n(\infty) \rangle}{E_n(\infty) - E_{n'}(\infty)} \right] \quad (A10)$$

desarrollando las expresiones dentro de los paréntesis cuadrados, se obtiene

$$\frac{\langle \phi_{n'}(\infty) | (2i\bar{k}' \cdot \bar{\nabla}_R) V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} + \frac{\langle \phi_n(\infty) | \nabla_R^2 V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} + \frac{\langle \phi_{n'}(\infty) | (2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R) V_{AB} | \phi_n(\infty) \rangle^*}{E_n(\infty) - E_{n'}(\infty)} + \frac{\langle \phi_{n'}(\infty) | \nabla_R^2 V_{AB} | \phi_n(\infty) \rangle^*}{E_n(\infty) - E_{n'}(\infty)} \quad (A11)$$

pero

$$\langle \phi_{n'}(\infty) | (2i\bar{k}' \cdot \bar{\nabla}_R) V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle^* = -2i \langle \phi_{n'}(\infty) | \bar{k}' \cdot \bar{\nabla}_R V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle^* \quad (A12)$$

y como $\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R V_{AB}$ es hermiteano

$$\langle \phi_{n'}(\infty) | 2i\bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R V_{AB} | \phi_n(\infty) \rangle^* = -2i \langle \phi_{n'}(\infty) | \bar{k} \cdot \bar{\nabla}_R V_{AB} | \phi_n(\infty) \rangle \quad (A13)$$

de igual manera para

$$\langle \phi_{n'}(\infty) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 V_{AB} | \phi_n(\infty) \rangle^* = \langle \phi_n(\infty) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle \quad (\text{A14})$$

lo que nos lleva a que la expresión (A11) quede como sigue

$$\begin{aligned} & \frac{2i \langle \phi_n(\infty) | \bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\nabla}_{\mathbf{R}} V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} + \frac{2i \langle \phi_n(\infty) | \bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\nabla}_{\mathbf{R}} V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} + \\ & \frac{\langle \phi_n(\infty) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} - \frac{\langle \phi_n(\infty) | \nabla_{\mathbf{R}}^2 V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} \\ & = 2i \frac{\langle \phi_n(\infty) | (\bar{\mathbf{k}}' + \bar{\mathbf{k}}) \cdot \bar{\nabla}_{\mathbf{R}} V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} \quad (\text{A15}) \end{aligned}$$

que sustituyendo en la ecuación (A10) la reduce a

$$\begin{aligned} & = (4m_{AB})^{-1} \int d^3 \bar{\mathbf{r}}_B \chi_{\nu}^* \chi_{\nu} \int d^3 \bar{\mathbf{R}} e^{i(\bar{\mathbf{k}}' - \bar{\mathbf{k}}) \cdot \bar{\mathbf{R}}} \times \\ & 2i \frac{\langle \phi_n(\infty) | (\bar{\mathbf{k}}' + \bar{\mathbf{k}}) \cdot \bar{\nabla}_{\mathbf{R}} V_{AB} | \phi_{n'}(\infty) \rangle}{E_{n'}(\infty) - E_n(\infty)} \quad (\text{A16}) \end{aligned}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1) SCHIFF, L. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Kogakusha, Tokio.
- 2) POWELL, J. *Quantum Mechanics*. Adison Wesley (1961).
- 3) ATKINS, P. *Molecular Cuantum Mechanics, An introduction to quantum chemistry, V.II*. Claredon Press, Oxford (1970).
- 4) LEVINE, I. *Química Cuántica*. Editorial A. C., Madrid (1970).
- 5) BARRIOL, J. *Elements of Quantum Mechanics whith Chemical Applications*. Barnes & Noble, New York (1971).
- 6) RUSSEK, A. *Physica*, 48 (1970) 165.
- 7) McDANIEL, E. *Collision Phenomena in Ionized Gases*. John Wiley & Sons, New York-London (1964).
- 8) CHILD. *Molecular Collision Theory*. Academic Press, London-New York.
- 9) LANDAU, L. and E. LIFSHITZ. *Quantum Mechanics, Non-relativistic Theory*. Pergamon Press, Oxford (1965).
- 10) TORRENS. *Interatomic Potencials*. Academic Press, New York and London (1972).
- 11) SCHOENEBECK, Z. *Phys.* 177 (1964) 111.
- 12) BOERSCH and FORRST, Z. *Phys.* 176 (1963) 221.

- 13) KIHARA, T. *Intermolecular Forces*. John Wiley & Sons, Chichester (1978).
- 14) GACIA, R.G. *Trabajo no publicado*.
- 15) LEDESMA, R. *Estudios de Potenciales es Sistemas Triatomicos Caso H_2 -He en la Región de Interacción Fuerte*. Tesis de Licenciatura, Fac. de Ciencias U.N.A.M., México (1984).
- 16) RUSSEK, A. and R. GARCIA G. *Phys. Rev. A* 26 (1982) 1924.