

45
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DINAMICA DE COLISIONES
ION-MOLECULA
A MEDIANA ENERGIA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
F I S I C O
P R E S E N T A:

ENRIQUE TORRES LIRA



FACULTAD DE CIENCIAS
UNAM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DIRECCION DE ESTUDIOS PROFESIONALES



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCION ESCOLAR

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
P r e s e n t e

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis: "DINAMICA DE COLISIONES
ION-MOLECULA A MEDIANA ENERGIA"

realizado por ENRIQUE TORRES LIRA

con número de cuenta 6313818 , pasante de la carrera de FISICA

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Propietario

M. EN C. JOSE HERMENEGILDO PENA SAINT MARTIN

Propietario

DRA. SILVIA SUSANA BRAVO NUÑEZ

Suplente

M. EN C. IGNACIO CAMPOS FLORES

Suplente

DR. ENRIQUE CAMARILLO GARCIA

Consejo Departamental de Físicas

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Ma. Luisa Alaciel Lira y Enrique Torres Díaz, su figura y sus ilusiones fueron indispensables.

Al Dr. Ramiro, porque me permitió participar de su preparación y visión de la física.

Al Sr. Pablo Carrasco, por su valioso apoyo técnico en la revisión bibliográfica.

Al Sr. José Ignacio Golzarri y Moreno, por su apoyo técnico en el manejo de los paquetes de cómputo.

a quienes debo la paz que vivo.

INDICE DE TEMAS

INTRODUCCION Y MOTIVOS.	i
Antecedentes	ii
Sinopsis	iii
CAPITULO I. Aspectos Generales de las aproximaciones de Born y de Born-Oppenheimer.	
Aproximación de Born.	1
Aproximación de Born-Oppenheimer.	7
CAPITULO II. Teoría Híbrida.	
Introducción.	13
Aproximación Híbrida.	15
Términos de amplitud, nuclear, electrónico y vibro- rotacional.	25
CAPITULO III. Teoría Estacionaria.	27
Términos de amplitud nuclear, electrónico y vibro- rotacional.	31
CAPITULO IV. Teoría Dinámica.	34
CAPITULO V. Secciones Transversales.	
Amplitud de Dispersión.	45
Colisiones Elásticas.	46
Colisiones Inelásticas.	47
Excitación Nuclear.	47
Excitación Electrónica.	50
CAPITULO VI. Comentarios y conclusiones.	55
REFERENCIAS.	57

INTRODUCCION

El propósito de este trabajo es desarrollar, en base a aproximaciones, las ecuaciones que permitan determinar las secciones de dispersión para la colisión entre un átomo ionizado y una molécula diatómica, fundamentalmente se aprovechan las aproximaciones de Born y las de Born-Oppenheimer.

Para la colisión que se propone abordar, entre un ión y una molécula como blanco actualmente existen, soluciones⁽¹⁾ a bajas energías para pocas unidades de ev, y a altas energías superiores a 1.2 Mev.

DINAMICA DE COLISIONES ION-MOLECULA A MEDIANA ENERGIA

En este trabajo el objetivo es obtener formalmente la expresión para la amplitud de dispersión correspondiente a la colisión de un ión con una molécula diatómica a partir de primeros principios .

En forma aproximada ya se ha dado un reporte al respecto⁽¹⁾ al que llamaremos aproximación híbrida, que consiste en usar la aproximación de Born a la luz de la aproximación adiabática.

En este trabajo se parte de la ecuación de Schrödinger para el sistema ión-molécula, tomando en cuenta a los estados que representen físicamente los sistemas en colisión. Posteriormente, al reorganizar para la amplitud de dispersión los operadores y valores esperados se llega a las mismas expresiones reportadas en la aproximación híbrida y adiabática. Este mecanismo no supone la situación de ajuste de los

electrones en forma lenta. la situación final para el estado de equilibrio estará gobernada por los potenciales individuales de los fragmentos.

La aplicabilidad de éste trabajo está en relación con : los efectos de ionización, excitación e intercambio de carga y disociación.^(2,3,4)

ANTECEDENTES

Dado que la aproximación de Born se supone válida a altas energías, es posible⁽¹⁾ usarla con cierto éxito para el cálculo de secciones transversales de procesos que ocurren en colisiones atómicas y moleculares a energías moderadas (en el intervalo de 1 Kev a 100 Kev). La principal reserva para la validez en la aplicación de la aproximación de Born es que en este intervalo de energías, las colisiones son lo suficientemente lentas como para que los electrones de los sistemas en la colisión, sean capaces de ajustarse considerablemente durante el tiempo que dura el proceso.

El propósito de éste trabajo es formular una aproximación de Born modificada en la que los núcleos son tratados tal como se hace en la aproximación de Born, pero los electrones son tratados de acuerdo a la aproximación adiabática. Además se incorpora en la formulación de la teoría un término de excitación electrónica como desviación del comportamiento adiabático. Se exhibe que para aquellos procesos que están dominados por parámetros de impacto relativamente grandes, la sección transversal de la excitación electrónica se convierte exactamente en la sección transversal de Born.

Usando la aproximación de Born modificada, la teoría híbrida predice^(6,7) un mecanismo vibro-rotacional para la excitación y disociación de sistemas moleculares en colisión con átomos y otras moléculas. Tal excitación, que puede ocurrir a pesar del movimiento electrónico adiabático, es causada por las tensiones creadas en el interior de la molécula por fuerzas de polarización-inducidas.

SINOPSIS

Para el tratamiento de colisiones entre dos sistemas atómicos ó moleculares a energías moderadas en el intervalo de 1 Kev a 100 Kevs, se acostumbra usar la primera aproximación de Born para el cálculo las secciones transversales de excitación, aunque existan dudas acerca de la validez de ésta aproximación a tan bajas energías. La principal objeción al uso de la aproximación de Born no modificada reside en el hecho de que, para energías incidentes menores a 100 Kev los electrones de los sistemas en colisión son capaces de ajustarse considerablemente durante el tiempo de la interacción. Como un resultado de ésta observación, la aproximación de Born debe ser modificada para permitir que los movimientos de los electrones sean adiabáticos ó casi adiabáticos en los sistemas en colisión; mientras que se sigue tratando al movimiento de las partículas pesadas, de acuerdo a la primera aproximación de Born. El ejemplo más simple de ésta aproximación, es el cálculo de la sección transversal elástica a bajas energías, usando la curva de potencial para la energía molecular adiabática como potencial dispersor. Este potencial

incluye por supuesto la energía electrónica de la aproximación adiabática junto con la energía nuclear repulsiva. Realmente, ésta aproximación fué usada con algún éxito por Schoenebeck⁽⁸⁾ para interpretar la estructura de la sección transversal diferencial a pequeños ángulos observados por Boersch y Forst⁽⁹⁾, para el Li^+ con gases nobles a 30 Kev.

En casos más complejos, Peek⁽¹⁰⁾ encontró por su parte la validez de las medidas experimentales llevadas a cabo por McClure⁽¹¹⁾ a 10 Kev, dicho cálculo fué llevado a cabo para la distribución angular de la disociación de los fragmentos de la ruptura de H_2^+ . Peek, Further y otros demostraron que para ésta interacción existe una buena concordancia entre la sección transversal de la aproximación de Born y el experimento por arriba de los 10 Kev.

Puesto que el Li^+ a 30 Kev tiene casi la misma velocidad que H_2^+ a 10Kev, aparece una contradicción entre las conclusiones que surgen de éstas dos líneas de investigación. Ya que se requiere del movimiento electrónico adiabático para explicar el experimento del Li^+ . Mientras que la aproximación de Born, que no permite distorsión electrónica alguna, se necesita para explicar los datos experimentales del H_2^+ . La solución a ésta contradicción requiere que la aproximación de Born sea modificada lo cual desarrollaremos en el presente trabajo.

En el capítulo 2, se formula la aproximación de Born modificada. En ésta aproximación, los núcleos son tratados tal como se hace en la aprox. de Born pero los electrones son considerados adiabáticamente. Por esto lo que se tiene es una combinación ó hibridación, es una aproximación que incorpora los efectos de una distorsión-electrónica.

Los efectos de excitación-electrónica se incorporan a la teoría en los términos del gradiente, lo que representa la participación del movimiento adiabático. Este último aspecto de la teoría está en esencia contenido en el artículo de Chen y Watson⁽¹²⁾; sin embargo, lo que ellos tratan es el movimiento de partículas pesadas a la luz de la aproximación eikonal en lugar de la aproximación de Born. Por lo que concierne a los efectos de excitación electrónica, la teoría de Chen y Watson es más comprensible con respecto a la que contiene el presente trabajo; Esto se debe a que, las simplificaciones son inherentes para el tratamiento de partículas pesadas en la aproximación de Born usual pues ello permite expresiones simples de forma-cerrada para aplicarse a muchos procesos importantes. Lo cual es adecuado para secciones transversales que son dominadas por parámetros de impacto relativamente grandes.

En el capítulo 5 se muestran los resultados de la teoría aplicados a la interacción ión-molécula encontrando que la sección transversal de la dispersión elástica y la inelástica es exactamente la que se obtiene usando el potencial de interacción adiabático.

Por otro lado, para la excitación electrónica se tiene una sección transversal muy cercana a la que se obtiene de la aproximación usual de Born. Por cierto, si la función de onda electrónica exacta se obtiene con la aproximación de la expansión de una perturbación, donde la función de onda a una separación infinita se toma a orden cero, entonces, a primer orden el resultado se reduce exactamente al resultado usual de Born.

Así los resultados relevantes aportados por la teoría que se discute en

el trabajo presente son los que corresponden a casos en los que uno de los sistemas en colisión es una molécula diatómica y la partícula incidente es un ión (átomo ionizado). Por tal razón, el contenido de éste trabajo se dedica a las colisiones que involucran moléculas.

Capítulo I

ASPECTOS GENERALES DE LAS APROXIMACIONES DE BORN Y DE BORN-OPPENHEIMER

Este primer capítulo constará de una breve introducción de las aproximaciones de Born y de Born-Oppenheimer haciendo énfasis en las consideraciones que serán usadas en el desarrollo del trabajo, específicamente en el cap. II.

APROXIMACION DE BORN

La aproximación de Born se puede obtener partiendo de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo.⁽¹³⁾ Puesto que en éste análisis solo se toma en cuenta las interacciones coulombianas durante el tiempo de la colisión, el Hamiltoniano total del sistema se separa en dos términos; al primero lo denotaremos por \hat{H}_0 , al cual corresponde una solución exacta y conocida de estados no perturbados; El segundo término, es el que representa la interacción entre los sistemas y se considera que su valor es pequeño en comparación con \hat{H}_0 ; la idea es de que la interacción no sea capaz de modificar fuertemente los estados sin perturbar; éste término esencialmente es un potencial, que en nuestro caso es coulombiano, que no dependerá explícitamente del tiempo y que representaremos como $V(r)$. El cual será responsable de la transición de un estado inicial a otro final del mismo tipo debido a que la interacción modifica ligeramente el estado descrito por la función incidente.

La formulación de la teoría de perturbaciones se desarrolla en textos

estándares de Mecánica Cuántica⁽¹⁴⁾ y en este trabajo por hacer énfasis en la relación entre la amplitud de dispersión y el potencial en forma directa como se usa en la aproximación de Born, preferimos el siguiente desarrollo: sea la ecuación estacionaria de Schrödinger en tres dimensiones

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_E(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi_E(\vec{r}) = E \psi_E(\vec{r}) \quad \text{con } E > 0$$

y donde $\hbar/2\pi = h$, si hacemos la consideración de que $2mE/\hbar^2 = k^2$, la ecuación de Schrödinger queda :

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\vec{r}) = \frac{2m}{\hbar^2} V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (1)$$

cuya solución deberá tener un comportamiento asintótico para $E > 0$, y $rV(r) \rightarrow 0$ como:

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + f(\hat{n}) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (1')$$

donde el primer término es una onda entrante y el segundo una onda esférica saliente de amplitud $f(\hat{n})$.

Para construir la solución de la ec. de Schrödinger (1) nos apoyaremos en la función de Green (que será construída líneas adelante); debido a que el 1^{er} miembro de (1) es semejante a la ecuación inhomogénea

$$(\nabla^2 + k^2)G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (2)$$

para esta, cualquier función ψ que satisfaga la siguiente ecuación integral

$$\psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \quad (2')$$

será solución de la ec. (1), como se demuestra a continuación

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\vec{r}) = (\nabla^2 + k^2) \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{2m}{\hbar^2} \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \right] =$$

cuyo operador laplaciano se distribuye a los dos sumandos

$$(\nabla^2 + k^2) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{2m}{\hbar^2} \int (\nabla^2 + k^2) G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \quad (3)$$

Substituyendo en (3) la expresión de (2), tomando en cuenta que el primer término es anulado, se tiene :

$$(\nabla^2 + k^2) \psi(\vec{r}) = - \frac{2m}{\hbar^2} \int - \delta(\vec{r} - \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

aplicando las propiedades de $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$

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

se observa que ha resultado la ec. (1) de nueva cuenta, lo que implica que (2') es solución.

CONSTRUCCION DE $G(\vec{r}, \vec{r}')$

Partiendo de la identidad $\nabla^2 \frac{e^{ikr}}{r} = e^{ikr} (\nabla^2 \frac{1}{r}) - k^2 (\frac{e^{ikr}}{r})$

se obtiene $(\nabla^2 + k^2) \frac{e^{ikr}}{r} = e^{ikr} (\nabla^2 \frac{1}{r})$ (3')

ya que $\nabla^2 \frac{1}{r} = 4\pi \delta(\vec{r})$, por lo que (3') $-4\pi e^{ikr} \delta(\vec{r}) = -4\pi \delta(\vec{r})$.

Finalmente cambiando el origen a un punto \vec{r}' , para la exponencial y el denominador se tiene

$$(\nabla^2 + k^2) \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r}-\vec{r}'|} = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (4)$$

al comparar (4) con (2) se deduce que

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (4')$$

al usar (4') en (2') resulta

$$\psi(\vec{r}) = e^{ik\vec{r}} - \frac{m}{2\pi \hbar^2} \int \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (5)$$

Ahora se plantearán las condiciones asintóticas, ya mencionadas en (1').

Sea $\vec{r} = \hat{n} r$ (con \hat{n} vector unitario), tomando en cuenta que una función $h(\vec{r}-\vec{r}')$ se desarrolla en serie de Taylor como:

$$h(\vec{r}-\vec{r}') = h(\vec{r}) - \vec{r}' \cdot \nabla |_{r \rightarrow 0} h(\vec{r}) + \dots$$

y si h representa el valor absoluto,

$$\text{entonces } |\vec{r}-\vec{r}'| = |\vec{r}| - \left(\vec{r}' \cdot \frac{\vec{r}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right)_{r'=0} = |\vec{r}| - \vec{r}' \cdot \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} =$$

$$|\vec{r}-\vec{r}'| = r - \vec{r}' \cdot \hat{n} + \dots$$

Entonces en (4') $e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|} = e^{ikr} e^{-ik\vec{r}' \cdot \hat{n}} + \dots$
y también

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \approx \frac{1}{r - \vec{r}' \cdot \hat{n} + \dots} = \frac{1}{r} \left[1 - \frac{\vec{r}' \cdot \hat{n}}{r} - \dots \right]^{-1} =$$

$$\frac{1}{r} \left[1 + \frac{\vec{r}' \cdot \hat{n}}{r} - \dots \right]$$

con lo cual (4') $\frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \approx \frac{e^{ikr}}{r} e^{-ik\vec{r}' \cdot \hat{n}} + 0 \left(\frac{1}{r^2} \right)$

y al substituir en (5)

$$\psi(\vec{r}) = e^{ik\vec{r} \cdot \hat{n}} - \frac{m}{2\pi h^2} \left[\int e^{-ik\vec{n} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}' \right] \frac{e^{ikr}}{r}$$

y al comparar con (1') que se satisface si

$$f(\hat{n}) = -\frac{m}{2\pi h^2} \int e^{-ik\vec{n} \cdot \vec{r}'} V(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3 \vec{r}'$$

lo que es exacto para cualquier potencial $V(r')$. Con esto se satisface la ecuación diferencial y sus condiciones de frontera. Donde se ve que

$G(\vec{r}-\vec{r}')$ debe tener el comportamiento de onda saliente.

Si V es suficientemente pequeño (5) se resuelve iterativamente ya que el segundo miembro de dicha ecuación es corrección muy pequeña a $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, la cual es la onda incidente y puede verse como el orden cero de corrección.

Ahora bién, usádo para $f(\hat{n})$ que es la amplitud de dispersión, a $\psi(\vec{r}')$ como la onda plana sin perturbar $\psi(\vec{r}') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}'} = e^{i\hat{k}\hat{n}\cdot\vec{r}'}$ entonces

$$f(\hat{n}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\hat{k}(\hat{n}_0 - \hat{n})\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (6)$$

donde \hat{n}_0 es el vector que marca la dirección de la onda incidente por lo que $k(\hat{n}-\hat{n}_0) = \Delta\vec{k}$ es el cambio del vector de onda debido al proceso de dispersión. También puede verse como la transformada de Fourier de $V(r)$ en donde la $\Delta\vec{k}$ es la variable de transformación.

Por otro lado si $\begin{cases} \vec{P}_i = \hbar k \hat{n}_0 = P \hat{n}_0 \\ \vec{P}_f = \hbar k \hat{n} = P \hat{n} \end{cases}$ con $P = \sqrt{2mE}$

entonces reescribiendo la ec.(6) se transformará en :

$$f(\hat{n}) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{i\hat{k}(\hat{n}_0 - \hat{n})\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') d^3\vec{r}' =$$

$$-\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\hat{k}\hat{n}\cdot\vec{r}'} V(\vec{r}') e^{i\hat{k}\hat{n}_0\cdot\vec{r}'} d^3\vec{r}' =$$

$$-\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-\frac{i\vec{p}_f \cdot \vec{r}'}{\hbar}} V(\vec{r}') \frac{e^{i\vec{p}_i \cdot \vec{r}'}}{\hbar} d^3\vec{r}' =$$

por lo que finalmente, para la sección transversal diferencial queda ⁽¹⁵⁾

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\hat{n})|^2 = \frac{m^2}{4\pi^2\hbar^4} \left| \int e^{-i\vec{p}_f \cdot \vec{r}'} |V| e^{i\vec{p}_i \cdot \vec{r}'} d^3\vec{r}' \right|^2 \quad (7)$$

que es la conocida aproximación de Born para la sección transversal diferencial, donde se muestra que el valor esperado se obtiene entre estados del mismo tipo, con lo cual se fundamenta que V debe ser pequeño de acuerdo a la teoría de perturbaciones con cuyo resultado concuerda.

APROXIMACION DE BORN-OPPENHEIMER

Esta aproximación considera un hamiltoniano molecular constituido por dos partes; una nuclear \hat{H}_N y la otra electrónica \hat{H}_e . Aquí se toma en cuenta que la interacción es lenta y que los electrones tienen oportunidad de irse acomodando. El Hamiltoniano total para esta consideración será $\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e$.

Como en el caso de Born se toma en cuenta al potencial coulombiano como fuente principal de interacción, éste depende de la posición de los núcleos X_A y de los electrones x_i por lo que tendremos $V = V(X_A, x_i)$ y el hamiltoniano total será

$$\hat{H} = - \sum_A \frac{\hbar^2}{2 M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \nabla_i^2 + V(X_A, x_i)$$

Ahora bien, la primera consideración de esta aproximación consiste en separar el término $-\frac{\hbar^2}{2 M_A} \nabla_A^2$ lo que significa que los núcleos prácticamente tendrán movilidad no tan importante. Aunado a esto es necesario suponer que el Hamiltoniano que resta \hat{H}_0 es soluble es decir que :

$$\hat{H}_0 \phi(X_A, x_i) = E(X_A) \phi(X_A, x_i) \quad (8)$$

$$\text{donde} \quad \hat{H}_0 = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \nabla_i^2 + V(X_A, x_i)$$

Esta expresión gobierna el movimiento de los electrones en un potencial que corresponde a las atracciones y repulsiones de todas las partículas del sistema.

Ahora bien, al considerar que \hat{H}_0 pueda depender de un cierto parámetro a través del potencial V se tiene debido al uso del teorema de Hellman-Feynman⁽¹⁶⁾, lo siguiente :

$$\frac{\partial E(X_A)}{\partial X_A} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial X_A} \right\rangle = \langle -F_A \rangle \quad (9)$$

lo cual implica que, $E(X_A)$ se comporta como un potencial promedio en el que se encuentran sometidos los movimientos de cada uno de los núcleos. Esto permite escribir para el movimiento de los núcleos la sig. ecuación:

$$\left[\sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \nabla_{\Lambda}^2 + E(X_{\Lambda}) \right] \theta(X_{\Lambda}) = \epsilon_0 \theta(X_{\Lambda}) \quad (10)$$

La suposición de Born-Oppenheimer consiste en separar la función de onda como el producto de una función de onda que depende de las coordenadas electrónicas y la otra como función de las coordenadas nucleares, además de tomar como solución a primer orden para el sistema completo al producto de las dos funciones de onda (8) y (10), ya tomado en cuenta esto :

$$\psi_0 = \phi(X_{\Lambda}, x_1) \theta(X_{\Lambda})$$

Por lo que para el hamiltoniano completo se tiene

$$\hat{H} \psi_0 = \left[- \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \nabla_{\Lambda}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2 m_i} \nabla_i^2 + V(X_{\Lambda}, x_1) \right] \phi(X_{\Lambda}, x_1) \theta(X_{\Lambda}) \quad (11)$$

cuya acción del laplaciano nuclear sobre el producto de funciones se desarrolla como

$$\begin{aligned} \nabla_{\Lambda}^2 \left[\phi(X_{\Lambda}, x_1) \theta(X_{\Lambda}) \right] &= \nabla \cdot \nabla \left[\phi(X_{\Lambda}, x_1) \theta(X_{\Lambda}) \right] = \\ \nabla \cdot \left[\nabla \phi(X_{\Lambda}, x_1) \theta(X_{\Lambda}) + \phi(X_{\Lambda}, x_1) \nabla \theta(X_{\Lambda}) \right] &= \\ (\nabla^2 \phi) \theta + \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \phi \nabla^2 \theta &= \\ (\nabla^2 \phi) \theta + 2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \phi \nabla^2 \theta & \quad (12) \end{aligned}$$

Substituyendo en (11) la ec. (8)

$$\hat{H} \psi_0 = \left[- \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \nabla_{\Lambda}^2 + \hat{H}_0 \right] \phi \theta =$$

$$\left[- \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \nabla_{\Lambda}^2 + E \right] \phi \theta =$$

y con (12)

$$- \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \left[(\nabla^2 \phi) \theta + 2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \phi \nabla^2 \theta \right] + E \phi \theta =$$

$$\phi \left[- \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \nabla^2 \theta + E \theta \right] - \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \left[2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \theta \nabla^2 \phi \right] =$$

haciendo uso de (10) para el primer paréntesis

$$\phi c_0 \theta - \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \left[2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \theta \nabla^2 \phi \right]$$

por lo que (11) queda finalmente

$$\hat{H} \phi \theta = c_0 \phi \theta - \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \left[2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \phi \nabla^2 \theta \right]$$

y al factorizar respecto a $\phi \theta$:

$$(\hat{H} - c_0) \phi \theta = - \sum_{\Lambda} \frac{\hbar^2}{2 M_{\Lambda}} \left[2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \theta \nabla^2 \phi \right] \quad (13)$$

esta ecuación sería exacta si el segundo miembro se anula, en caso contrario la aproximación depende de que tan pequeño resulte.

Para lo cual evaluamos su contribución multiplicando e integrando por los complejos conjugados de $\phi^* \theta^*$ para enseguida llevar a cabo una integración sobre variables espaciales

$$\int \int_{\zeta_n} \phi^* \theta^* (\hat{H} - \epsilon_0) \phi \theta \, d\zeta_n \, d\zeta_0 =$$

$$- \sum_A \frac{\hbar^2}{2 M_A} \int \int_{\zeta_n} \phi^* \theta^* (2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta + \theta \nabla^2 \phi) \, d\zeta_n \, d\zeta_0$$

Para la integral del primer sumando se tiene

$$\int \int_{\zeta_n} \phi^* \theta^* (2 \nabla \phi \cdot \nabla \theta) \, d\zeta_n \, d\zeta_0 = 2 \int \int_{\zeta_n} \phi \theta \frac{\partial \phi}{\partial X_A} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial X_A} \, d\zeta_n \, d\zeta_0 =$$

intercambiando integrales

$$\int \int_{\zeta_n} \theta \frac{d\theta}{dX_A} \phi \frac{d\phi}{dX_A} \, d\zeta_n \, d\zeta_0 = 2 \int \int_{\zeta_n} \theta \frac{\partial \theta}{\partial X_A} \left[\int \phi \frac{\partial \phi}{\partial X_A} \, d\zeta_0 \right] \, d\zeta_n =$$

y debido a la conservación de la probabilidad

$$\int \phi \frac{\partial \phi}{\partial X_A} \, d\zeta_0 = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial X_A} \int \theta^2 \, d\zeta_0 = 0$$

con lo cual el primer término se anula.

El segundo término de la integral no se anula pero dado que $\frac{\hbar^2}{2 M_A} v^2$ no es determinante comparado con el movimiento electrónico, esto es

equivalente a decir que

$$v_A^2 \leq \frac{m_A}{m_I} v_I^2$$

o sea

$$\frac{v_A^2}{m_A} \ll \frac{v_I^2}{m_I}$$

lo que implica que los movimientos nucleares sean lentos y la descripción del estado electrónico deberá tomar a la separación internuclear como parámetro.

TEORIA HIBRIDA

INTRODUCCION

Esta propuesta consiste básicamente en usar la aproximacion de Born y la de Born-Oppenheimer, para ofrecer un modelo lógico-formal para colisiones de partículas a energías intermedias, donde una es un ión y la otra una molécula. Ver figura anexa, en el que:

A : proyectil (átomo ionizado).

B : partícula blanco (molécula).

El Hamiltoniano total de todo el sistema lo representaremos como:

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{T}_R + \hat{V}_{AB} \quad \text{con} \quad \hat{V}_{AB} = \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{p-p} + \hat{V}_{p-e}$$

(\vec{r}_i, \vec{r}_j) : vectores de posición de los electrones respecto a los centros de masa.

\vec{R} : vector de la posición relativa entre las dos partículas.

\hat{H}_A : el Hamiltoniano de la partícula A.

\hat{H}_B : " " " " " B.

\hat{T}_R : operador de energía cinética de traslación relativa entre A y B.

\hat{V}_{AB} : el total de todos los potenciales de interacción.

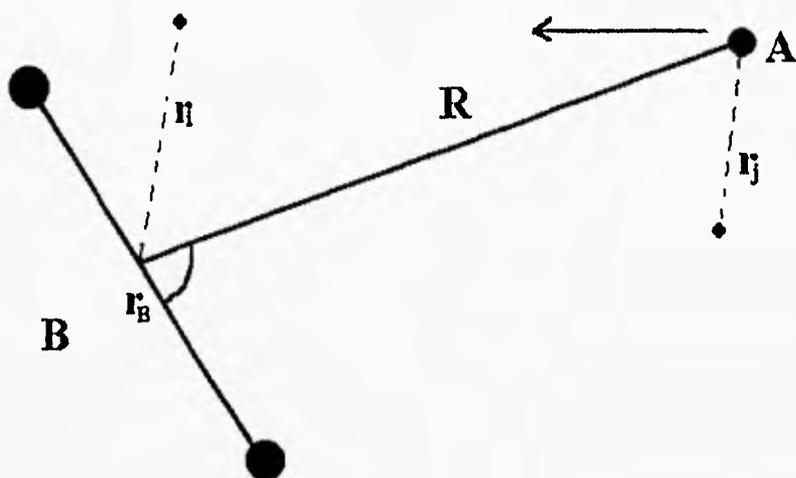
V_{p-e} : el potencial que perciben los electrones debido a los protones de la otra partícula.

V_{e-e} : potencial de interacciones electrón electrón.

V_{p-p} : " " " " " protón protón.

V_{p-e} : " " " " " protón electrón.

FIGURA ILUSTRATIVA DE LA COLISION



Situación previa al choque de las dos partículas. El proyectil, ión A, y el blanco, molécula B.

μ, m : Masas reducidas, μ de las dos partículas y m de la molécula.

\vec{r}_i, \vec{r}_j : Vectores de posiciones de los electrones respecto a los centros de masa.

\vec{R} : Vector de posición relativa entre las dos partículas.

\vec{r}_B : Vector de separación intermolecular.

\vec{V}_i : Velocidad inicial del proyectil.

A P R O X I M A C I O N H I B R I D A

Es importante dar un resumen breve de este formalismo en virtud de que servirá de comparación en varios aspectos para nuestro cálculo exacto.

1.- De acuerdo a la primera aproximación de Born, vista en el capítulo anterior, el Hamiltoniano total del sistema A que choca con la molécula diatómica B (ver figura) se expresa :

$$\hat{H} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{T}_R + V_{AB} = \hat{H}_O + \hat{V}_{AB} \quad (14)$$

donde \hat{H}_A y \hat{H}_B son los hamiltonianos de cada sistema por separado, y en tales condiciones el sistema total tendrá la energía cinética relativa \hat{T}_R , además, V_{AB} será el potencial de interacción muy pequeño respecto a la suma de los otros términos, el que deberá contener todas las interacciones electrostáticas de ambos sistemas, que son : V_{ee} electrón-electrón, V_{ep} electrón-protón y V_{pp} protón-protón. Tal potencial es la contribución perturbativa para la aproximación de Born.

2.- En la aproximación adiabática, también explicada en el capítulo anterior, el Hamiltoniano total se separa como :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e \quad (15)$$

con \hat{H}_N el Hamiltoniano nuclear y \hat{H}_e el Hamiltoniano electrónico, Ahora bien al considerar los sistemas separados adiabáticamente, tendremos los operadores de cada partícula así $\hat{H}_A = \hat{H}_{Ae}$ $\hat{H}_B = \hat{H}_{Be} + \hat{H}_{BN}$

(los índices: N se refiere a núcleo, e a electrones, A y B ya fueron aclarados).

De suerte que los sumandos de (15) están constituidos como sigue :

$$\hat{H}_N = \hat{H}_{BN} + \hat{T}_R + V_{P-P} \quad \hat{H}_e = \hat{H}_{Ae} + \hat{H}_{Be} + V_{e-e} + V_{p-e} \quad (16)$$

donde V_{e-e} es el potencial coulombiano de interacción de los electrones de una partícula a los de la otra, V_{p-e} es a su vez el potencial coulombiano de interacción de los electrones de una partícula a los protones de la otra.

En esta aproximación se considera que existe una función de onda para todos los electrones $\phi_n(r, R, r_B)$ tal que satisface la ecuación adiabática para \hat{H}_e :

$$\hat{H}_e \phi_n(r_1, R, r_B) = \epsilon_n(R, r_B) \phi_n(r_1, R, r_B) \quad (17)$$

donde $r = \{r_1\}$ es el conjunto de las coordenadas electrónicas respecto al centro de masa del sistema $A + B$, la separación entre los centros de masa de las dos partículas es R , la separación entre los dos núcleos de la molécula estará expresada por r_B . Ver figura. Ahora bien, el valor-propio de la ecuación anterior ϵ_n es a la vez el potencial de \hat{H}_N para el movimiento nuclear descrito por $\chi_m(R, r_B)$, es decir de acuerdo al capítulo anterior ecuación (8)

$$\left[\hat{H}_N + \epsilon_n(R, r_B) \right] \chi_m(R, r_B) = E_{nm} \chi_m(R, r_B) \quad (18)$$

La aproximación híbrida consiste en considerar que los electrones del sistema se ajustan adiabáticamente durante el tiempo de la colisión de acuerdo a la ecuación 17 ; Mientras tanto los protones no han de poder ajustarse, así que habrán de ser tratados bajo la dinámica de la ec. de Schrödinger dependiente del tiempo a la luz de la primera aproximación de Born; de manera que la parte espacial de la solución híbrida⁽¹⁾ para la función de onda total es

$$\psi_{k\nu n}(r, R, r_B) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi_\nu(r_B) \phi_n(r, R, r_B) \quad (19)$$

χ_ν no es solución de la ec. (18) sino más bien es la función de onda para el sistema calculada sin ninguna interacción con A.

El factor $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$ describe el movimiento promedio del sistema A relativo al B, la expresión indica que se le está considerando a la partícula incidente como una onda plana conforme a la aproximación de Born, que como es sabido desprecia todo efecto del sistema A sobre el B en los estados no perturbados.

Por lo que toca al ambiente molecular de B, descrito por χ_ν ; habrá que considerar que no se deformará sensiblemente cuando se aproximen entre sí A y B, debido a que los protones son muy lentos para que se ajusten en un tiempo muy corto de colisión. Aún más, puesto que χ_ν corresponde al estado vibro-rotacional de B, χ_ν se debe calcular adiabáticamente sin ninguna interacción con A. La $\phi_n(r, R, r_B)$ no es consistente con χ_ν , pero sí será consistente con $\phi_n(r, \omega, r_B)$, es decir con una separación infinita entre las dos partículas A y B.

Los elementos $\psi_{k\nu n}(r, R, r_B)$ forman un conjunto completo de funciones ortonormales y en sí constituyen la aproximación híbrida, donde cada

elemento resulta del producto de tres funciones, los dos primeros factores corresponden a la descripción del movimiento de los núcleos de acuerdo a la forma en que se realiza la aproximación de Born, el último factor es el que describe el movimiento electrónico de acuerdo a la aproximación adiabática.

Debido a que $\psi_{k\nu_n}$ forma un conjunto completo de funciones ortonormales cualquier función de (r, R, r_B) y en particular la solución general $\Psi(r, R, r_B, t)$ se puede expresar como combinación lineal de la base

$$\Psi(r, R, r_B, t) = \sum_{k\nu_n} a_{k\nu_n}(t) \psi_{k\nu_n}(r, R, r_B) e^{-iE_{k\nu_n}t} \quad (20)$$

con $a_{k\nu_n}$ dependiente del tiempo y cada estado no perturbado $\psi_{k\nu_n}$ se multiplica por el factor dependiente del tiempo $e^{-iE_{k\nu_n}t}$ donde la energía total (expresada en unidades atómicas) está dada por

$$E_{k\nu_n} = \frac{K^2}{2\mu} + \epsilon_n(A) + \epsilon_{\nu_n}(B) \quad (21)$$

μ es la masa reducida de todo el sistema (A+B), $\epsilon_n(A)$ y $\epsilon_{\nu_n}(B)$ corresponden respectivamente a las energías internas de cada sistema cuando están aislados, las cuales son calculadas en sus centros de masa que les pertenecen, con n sus estados electrónicos. Por último, la energía $E_{k\nu_n}$ es la que se emplea en la aproximación de Born, por lo que ésta no es la energía-propia de los estados descritos por (20). Es decir que

$$\hat{H} \psi(r, R, r_B) \neq E_{k\nu_n} \psi(r, R, r_B)$$

DETERMINACION DE LOS COEFICIENTES

Sea la solución completa para la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (22)$$

y

$$\Psi(r, R, r_B, t) = \sum_{k\nu n} a_{k\nu n}(t) \psi_{k\nu n}(r, R, r_B) e^{-iE_{k\nu n}t} \quad (23)$$

substituyendo (23) en (22)

$$\hat{H} \sum_{k\nu n} a_{k\nu n}(t) \psi_{k\nu n} e^{-iE_{k\nu n}t} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k\nu n} a_{k\nu n}(t) \psi_{k\nu n} e^{-iE_{k\nu n}t} \quad (24)$$

Se desarrollarán los dos miembros de la igualdad por separado. Para el segundo se tiene:

$$= i\hbar \sum_{k\nu n} \psi_{k\nu n} \frac{\partial}{\partial t} \left(a_{k\nu n}(t) e^{-iE_{k\nu n}t} \right)$$

de ésta expresión, en su parte de la derivada parcial del producto de dos funciones, resulta

$$\dot{a}_{k\nu n}(t) e^{-iE_{k\nu n}t} - iE_{k\nu n} a_{k\nu n}(t) e^{-iE_{k\nu n}t} =$$

$$= \left\{ \dot{a}_{k\nu_n}(t) - iE_{k\nu_n} a_{k\nu_n}(t) \right\} e^{-iE_{k\nu_n}t}$$

por lo que la expresión del 2° miembro ahora es

$$= ih \sum_{k\nu_n} \psi_{k\nu_n} \left\{ \dot{a}_{k\nu_n}(t) - iE_{k\nu_n} a_{k\nu_n}(t) \right\} e^{-iE_{k\nu_n}t} \quad (24')$$

A la ecuación 24 se le incluye el resultado previo, y se multiplica por $\psi_{k',\nu',n'}^*$ (el complejo conjugado de la función de onda espacial), e integrando sobre todo el espacio,

$$\int \left[\psi_{k',\nu',n'}(r,R,r_B) \cdot \hat{H} \sum_{k\nu_n} a_{k\nu_n}(t) \psi_{k\nu_n} e^{-iE_{k\nu_n}t} \right] d\tau =$$

(25)

$$= \int \left[\psi_{k',\nu',n'}(r,R,r_B) \right] \cdot$$

$$\cdot \left[ih \sum_{k\nu_n} \psi_{k\nu_n} \left\{ \dot{a}_{k\nu_n}(t) - iE_{k\nu_n} a_{k\nu_n}(t) \right\} e^{-iE_{k\nu_n}t} \right] d\tau$$

Se juntan las dos deducciones previas, eqs. (24) y (24') en la ec.4 :

$$\sum_{k\nu_n} \int \psi_{k',\nu',n'} \hat{H} \psi_{k\nu_n} a_{k\nu_n} e^{-iE_{k\nu_n}t} d\tau =$$

$$= \sum_{k\nu n} ih \int \psi_{k'\nu'n'} \psi_{k\nu n} \left\{ \dot{a}_{k\nu n} - iE_{k\nu n} a_{k\nu n} \right\} e^{-iE_{k\nu n} t} dt$$

se integra a todo el espacio indicado por la variable "τ" que representa las coordenadas espaciales $\vec{r}, \vec{R}, \vec{r}_p$,

tal integral no afecta a los coeficientes $a_{k\nu n}$ ni a los $E_{k\nu n}$

$$\sum_{k\nu n} \int \psi_{k'\nu'n'} \hat{H} \psi_{k\nu n} e^{-iE_{k\nu n} t} dt a_{k\nu n} =$$

$$= \sum_{k\nu n} \int -ih \psi_{k'\nu'n'} \psi_{k\nu n} \left\{ \dot{a}_{k\nu n} - iE_{k\nu n} a_{k\nu n} \right\} e^{-iE_{k\nu n} t} dt$$

agrupando los valores esperados de \hat{H} , del otro lado de la igualdad y reacomodando términos junto con $\int \psi_{k'\nu'n'} \psi_{k\nu n} dt = 1$ se obtiene:

$$\langle \psi_{k'\nu'n'} | \hat{H} | \psi_{k\nu n} \rangle e^{-iE_{k'\nu'n'} t} a_{k\nu n} =$$

Al hacer la integral del segundo miembro $\delta_{kk'}, \delta_{\nu\nu'}, \delta_{nn'}$, la presencia del efecto de las sumas desaparecen

$$= ih \left\{ \dot{a}_{k\nu n} - iE_{k\nu n} a_{k\nu n} \right\} e^{-iE_{k\nu n} t}$$

juntando las exponenciales del lado derecho de la igualdad, y despejando a \dot{a} se tiene

$$\begin{aligned}
 i\hbar \dot{a}_{k\nu n} &= \\
 &= -\hbar E_{k\nu n} a_{k\nu n} + \sum_{k\nu n} \langle \psi_{k'\nu'n'} | \hat{H} | \psi_{k\nu n} \rangle a_{k\nu n} e^{-i(E_{k\nu n} - E_{k'\nu'n'})t}
 \end{aligned} \tag{26}$$

la evaluación de los elementos de matriz de \hat{H} requiere considerar por separado:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} \psi_{k\nu n} &= \left\{ -\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + \epsilon_n(R, r_B) + \hat{H}_{Bn} + V_{pp} \right\} \psi_{k\nu n} + \\
 &\quad -\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi_{\nu} \left\{ \nabla_R^2 \phi_n + 2i\vec{k}\cdot\nabla_R \phi_n \right\}
 \end{aligned} \tag{27}$$

cuyo desarrollo se demuestra a continuación,
 dado que

$$\text{Si } \hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_R + \hat{H}_B + \hat{V}_{pp}$$

$$\hat{H} \psi_{k\nu n} = \left(\hat{H}_e + \hat{T}_R + \hat{H}_B + \hat{V}_{pp} \right) \psi_{k\nu n} \tag{28}$$

$$\text{y } \psi_{k\nu n} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \chi_{\nu}(r_B) \phi_n(r, r_B, R)$$

$$\text{tal que } \hat{H}_e \phi_n = \epsilon_n(R, r_B) \phi_n$$

$$\hat{T}_R e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = -\frac{\hbar^2 K^2}{2\mu} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$$

$$\begin{aligned}
y \quad \hat{T}_R \psi_{k\nu n} &= \chi_\nu(r_B) \hat{T}_R \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \phi_n(r, r_B, R) \right] \\
&= \chi_\nu(r_B) \left(-\frac{\nabla^2}{2\mu} \right) (e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \phi_n(r, r_B, R)) = \\
&= -\frac{\chi_\nu}{2\mu} (\nabla^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \phi_n + 2 (\nabla e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}) \cdot \nabla \phi_n + e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \nabla^2 \phi_n \\
&= -\frac{\chi_\nu e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{2\mu} (-K^2 \phi_n + 2i \vec{K} \cdot \nabla \phi_n + \nabla^2 \phi_n)
\end{aligned}$$

substituyendo el resultado anterior en (28)

$$\begin{aligned}
\hat{H} \psi_{k\nu n} &= \left(c_n(R, r_B) + \frac{K^2}{2m} + \hat{H}_B + V_{pp} \right) \psi_{k\nu n} - \\
&- \frac{\chi_\nu e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}}{2\mu} (2i \vec{K} \cdot \nabla \phi_n + \nabla^2 \phi_n)
\end{aligned} \tag{29}$$

En lo que respecta a la molécula B si $\chi_\nu^e(r_B)$ es la función electrónica y $\chi_\nu(r_B)$ la función nuclear, se tiene que su comportamiento adiabático se describe como

$$\hat{H}_{B_e} \chi_\nu^e(r_B) = c_n(B) \chi_B^e(r_B) \quad \text{para el movimiento electrónico}$$

$$\left\{ \hat{H}_{BN} + c_n(B) \right\} \chi_\nu(r_B) = c_{\nu n}(B) \chi_\nu(r_B) \quad \text{para el movimiento nuclear}$$

$$\text{por lo que} \quad \hat{H}_{BN} \chi_\nu(r_B) = \left\{ c_{\nu n}(B) - c_n(B) \right\} \chi_\nu(r_B) \tag{30}$$

donde \hat{H}_{Bo} y \hat{H}_{BH} son los hamiltonianos electrónico y nuclear respectivamente. Si la molécula B está muy alejada del ión A se tiene que la energía total de A + B es $\epsilon_n(R = \infty, r_B) = \epsilon_n(A) + \epsilon_n(B)$ que debe satisfacer (17) independientemente de la orientación de r_B . Substituyendo de esta relación $\epsilon_n(B)$ en la segunda ecuación de (30) y reorganizando términos, se tiene:

$$\hat{H}_{BH} \chi_{\nu}(r_B) = \left\{ \epsilon_n(A) + \epsilon_{\nu n}(B) - \epsilon_n(\infty, r_B) \right\} \chi_{\nu}(r_B) \quad (30')$$

como la energía total es $E_{k\nu n} = \frac{K^2}{2\mu} + E_n(A) + E_n(B)$

se tiene que

$$\hat{H}_{BH} \chi_{\nu}(r_B) = \left\{ E_{k\nu n} - \frac{K^2}{2\mu} - \epsilon_n(\infty, r_B) \right\} \chi_{\nu}(r_B) \quad (31)$$

Por otro lado si $\hat{H}_{BH} = -\frac{1}{2m} \nabla_{r_B}^2 + \frac{1}{r_B}$ y se aplica a $\psi_{k\nu n}$,

en virtud de que ϕ_n depende de r_B se tiene en forma semejante como en (30')

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BH} \psi_{k\nu n} &= \left\{ \epsilon_n(A) + \epsilon_{\nu n}(B) - \epsilon_n(\infty, r_B) \right\} \psi_{k\nu n} + \\ &- \frac{1}{2m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left\{ \chi_{\nu}(\nabla_{r_B}^2 \phi_n) + 2 (\nabla_{r_B} \chi_{\nu}) (\nabla_{r_B} \phi_n) \right\} \end{aligned} \quad (32)$$

sustituyendo en (29) y a su vez en (26)

$$\begin{aligned}
& i \dot{a}_{k\nu n}(t) = \\
& = \sum_{k'\nu'n'} \left\{ \langle \psi_{k\nu n} | \epsilon_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}_B) - \epsilon_n(\omega, \mathbf{r}_B) + V_{pp} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle + \right. \\
& - \frac{1}{2} \frac{1}{m} \langle \psi_{k\nu n} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} [\chi_{\nu'} \nabla_{\mathbf{r}_B}^2 + 2 (\nabla_{\mathbf{r}_B} \chi_{\nu'}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}_B}] | \phi_{n'} \rangle + \quad (33) \\
& \left. - \frac{1}{2} \frac{1}{\mu} \langle \psi_{k\nu n} | e^{i\vec{k}' \cdot \vec{R}} \chi_{\nu'} [\nabla_{\mathbf{r}_B}^2 + 2i\mathbf{k}' \cdot \nabla_{\mathbf{r}_B}] | \phi_{n'} \rangle \right\} \cdot \\
& \cdot \left\{ a_{k'\nu'n'}(t) e^{i(E_{k\nu n} - E_{k'\nu'n'})t} \right\}
\end{aligned}$$

que en forma abreviada puede escribirse

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

$M(k\nu n; k'\nu'n') = M_{\text{nuclear}} + M_{\text{electrónica}} + M_{\text{vibro-rotacional}}$

con:

$$M_{\text{nuclear}} = \langle \psi_{k\nu n} | \epsilon_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}_B) - \epsilon_n(\omega, \mathbf{r}_B) + V_{pp} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle \quad (33a)$$

$$M_{\text{electrónica}} = -\frac{1}{2\mu} \langle \psi_{k\nu n} | e^{ik' \cdot R} \chi_{\nu'} [\nabla_{r_B}^2 + 2ik' \cdot \nabla_R] | \phi_{n'} \rangle g \quad (33b)$$

$$M_{\text{vibro-rot}} = -\frac{1}{2m} \langle \psi_{k\nu n} | e^{ik' \cdot R} [\chi_{\nu'} \nabla_{r_B}^2 + 2(\nabla_{r_B} \chi_{\nu'}) \cdot \nabla_{r_B}] | \phi_{n'} \rangle \quad (33c)$$

El último término describe la excitación electrónica entre los estados vibra-rotacional del sistema.

El segundo término describe la excitación electrónica debido al proceso de colisión y se debe considerar en los procesos inelásticos.

Al primer término es efecto de las interacciones nucleares y describe el proceso inelástico.

Estos son los términos de comparación con los cálculos de las otras teorías.

Capítulo III

TEORIA ESTACIONARIA

Esencialmente en esta sección se parte de la ecuación de Schrödinger estacionaria. Para evaluar la amplitud de dispersión y los valores esperados ; se emplearán masas reducidas, μ para el sistema de las dos partículas (el ión y la molécula diatómica) y m para el sistema molecular.

El Hamiltoniano total del sistema estudiado en capítulos anteriores, ahora lo podemos expresar como⁽¹⁷⁾:

$$\bar{H} = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2m} \nabla_r^2 + \bar{H}_e + \bar{V}_{pp} \quad (34)$$

donde $\bar{H}_e = \bar{T}_e + \bar{V}$ siéndo \bar{T}_e la energía cinética de los electrones y \bar{V} el potencial de todas las interacciones entre protones y electrones

La ecuación de Schrödinger correspondiente para el sistema completo será

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2m} \nabla_r^2 + \bar{H}_e + V_{pp} - E \right] \psi(x, r, R) = 0 \quad (35)$$

En esta ecuación consideremos a \bar{H}_e , sujeta a la condición :

$\bar{H}_e \phi_j(x, r, R) = c_j(r, R) \phi_j(x, r, R)$ que le llamaremos condición diabática, tal condición implica que el potencial en la región de la

colisión es establecido por los protones, así como de $\phi_j(r, R)$ valor propio de un estado definido electrónico ϕ_j .

Puesto que esta expresión es una ecuación de valores propios, la ϕ_j forma conjunto completo por lo que

$$\psi(x, r, R) = \sum_j \phi_j(r, R) \phi_j(x, r, R)$$

Las ϕ_j son coeficientes del desarrollo que solo dependen de las posiciones de los núcleos, dado que ya se atendió la situación para los electrones.

Al sustituir lo anterior en la ec. (35) y además, aplicar la condición diabática para \bar{H}_0 se tiene la expresión :

$$\sum_j \left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{1}{2m} \nabla_r^2 \right] \phi_j(r, R) \phi_j(x, r, R) + \sum_j \left[H_e + V_{pp} - E \right] \phi_j \phi_j = 0 \quad (35')$$

tomamos en cuenta que :

$$\nabla_R^2 \phi_j(r, R) \phi_j(x, r, R) = (\nabla_R^2 \phi) \phi_j + 2 \nabla_R \phi \cdot \nabla_R \phi_j + (\nabla_R^2 \phi_j) \phi_j$$

$$\nabla_r^2 \phi_j(r, R) \phi_j(x, r, R) = (\nabla_r^2 \phi) \phi_j + 2 \nabla_r \phi \cdot \nabla_r \phi_j + (\nabla_r^2 \phi_j) \phi_j$$

Y ahora, substituyendo en (35) y multiplicando por ϕ_j^* que es el conjugado de la función de onda solución ϕ_j , y enseguida efectuando el producto interno, se obtiene

$$- \frac{1}{2\mu} \sum_j \left[\langle \phi_j | \langle \phi_i^* | \nabla_R^2 | \phi_j \rangle_x + 2 \langle \nabla_R \phi_j | \langle \phi_i^* | \nabla_R | \phi_j \rangle_x \right] \quad (36)$$

$$- \frac{1}{2m} \sum_j \left[\langle \phi_j | \langle \phi_i^* | \nabla_r^2 | \phi_j \rangle_x + 2 \langle \nabla_r \phi_j | \langle \phi_i^* | \nabla_r | \phi_j \rangle_x \right] +$$

$$- \frac{1}{2\mu} (\nabla_R^2 \phi_i) - \frac{1}{2m} (\nabla_r^2 \phi_i) + \left[\epsilon(r, R) + V_{pp} + E \right] \phi_i = 0$$

Considerando la descripción del sistema B de manera separada del A. el ambiente molecular obedece que

$$\left[- \frac{1}{2m} \nabla_r^2 + U(r) \right] \varphi_i(r) = \epsilon_i^B \varphi_i(r) \quad (37)$$

debido a que $\varphi(r)$ forma conjunto completo se tiene :

$$\phi_j(r, R) = \sum \varphi_i(r) f_{ij}(R) \quad \text{con } f_{ij}(R) \text{ por determinarse,}$$

sustituimos a ϕ_j dada por (37) en la ecuación (36), enseguida multiplicamos tal ecuación por φ_k^* (la función compleja conjugada de un estado K distinto al J). Seguidamente integramos respecto de r, de lo que resulta:

$$- \frac{1}{2\mu} \sum_i \sum_j \left[\langle \varphi_k | \langle \phi_i | \nabla_R^2 | \phi_j \rangle_x | \varphi_i \rangle_r f_{ij} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& 2 \langle \varphi_k | \langle \phi_i | \nabla_R | \phi_j \rangle_x | \varphi_i \rangle_r \cdot \nabla_R f_{ij} \Big] + \\
& - \frac{1}{2} \frac{1}{m} \sum_i \sum_j \left[\langle \varphi_k | \langle \phi_i | \nabla_r^2 | \phi_j \rangle_x | \varphi_i \rangle_r f_{ij} + \right. \\
& \quad \left. 2 \langle \varphi_k | \langle \phi_i | \nabla_r | \phi_j \rangle_x | \nabla_r \varphi_i \rangle_r f_{ij} \right] + \\
& - \frac{1}{2} \frac{1}{\mu} \nabla_R^2 f_{k1} - \sum \left[\langle \varphi_k | U(x) | \varphi_i \rangle - c_i^B \delta_{ki} \right] f_{i1} + \\
& + \sum \langle \varphi_k | c_i(x, R) | \varphi_i \rangle_r f_{i1} + V_{pp} - E \delta_{ki} f_{i1} = 0
\end{aligned} \tag{38}$$

donde se usó el hecho de que (37) implica :

$$- \frac{1}{2} \frac{1}{m} \langle \varphi_k | \nabla_r^2 | \varphi_i \rangle_r = \langle \varphi_k | U(x) | \varphi_i \rangle_r - c_i^B \delta_{ki}$$

En la ecuación (38) se tiene a f_{ij} por determinar. Para un caso sencillo como el de onda plana que es solución de dicha ecuación podemos generar información abundante en la discusión que continúa.

Ya que f_{ij} es una de las soluciones posibles, si tiene la forma de onda plana la ecuación (38) se puede transformar en lo siguiente

$$\text{Si } f_{ij} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad \Rightarrow \quad \nabla_R f_{ij} = i\vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad \Rightarrow \quad - \frac{1}{2} \frac{1}{\mu} \nabla_R^2 f_{k1} = \frac{K^2}{2} \frac{1}{\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

el primer término queda:

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2\mu} \int \int \varphi_k^* \varphi_i^* e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\nabla_r^2 + 2i\vec{k}\cdot\nabla_r] \phi_j \phi_l \, dr \, dx = \\
 & - \frac{1}{2\mu} \int \int \left[\psi_{kl} [\nabla_r^2 + 2i\vec{k}\cdot\nabla_r] \phi_j \right] \varphi_l \, dr \, dx
 \end{aligned}$$

este término tiene relación con la M electrónica de la solución híbrida, ec. (33c), pero ahora como operador dinámico de la interacción electrónica.

El segundo término se puede expresar como:

$$- \frac{1}{2m} \left[\int \int \varphi_k^* \varphi_l^* e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\nabla_r^2 \phi_j + 2 \nabla_r \phi_j \cdot \nabla_r \phi_l] \, dr \, dx \right]$$

e intercambiando el segundo término y factorizando ϕ_j , dicha expresión es

$$- \frac{1}{2m} \sum_i \sum_j \left[\int \int \varphi_k^* \varphi_l^* e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} [\nabla_r^2 + 2 \nabla_r \phi_l \cdot \nabla_r] \phi_j \, dr \, dx \right]$$

éste término es idéntico a la M vibro-rotacional de la híbrida, ec. (33c), también con comportamiento de operador dinámico de la interacción vibro-rotacional.

Por último, el término de energía de (38) es:

$$-\frac{1}{2\mu} (\nabla_R^2 \phi_1) - \frac{1}{2m} (\nabla_r^2 \phi_1) + [\epsilon(r, R) - E] \phi_1 =$$

meramente formal

$$\sum_j \phi_1 \left(-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 \phi_j - \frac{1}{2m} \nabla_r^2 \phi_j \right) + \sum \left[\epsilon(r, R) - E + V_{pp} \right] \phi_j \phi_1 =$$

$$\text{si } \phi_1 = \sum \phi_1(r) f_{1j}(R)$$

$$\text{y } f_{1j}(R) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$\phi_j = \varphi(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}$$

$$-\frac{1}{2\mu} (\nabla_R^2 \phi_j) - \frac{1}{2m} \nabla_r^2 \phi_j = \varphi(r) \frac{K^2}{2\mu} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} - \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{2m} \nabla_r^2 \varphi(r) =$$

pero
$$\left[-\frac{\nabla_r^2}{2m} + U(r) \right] \varphi(r) = c^B \varphi(r) \quad \text{y}$$

$$-\frac{\nabla_r^2}{2m} \varphi(r) = \{c^B - U(r)\} \varphi(r)$$

entonces el 2º miembro es $\varphi(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} [T + c^B - U(r)]$,

por lo que:

$$= \sum_j \langle \Phi_i | \left[\psi(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} [T + \epsilon^B - U(r)] + [\epsilon(r, R) - E + V_{pp}] \right] | \Phi_j \phi_j \rangle$$

pero

$$E = T + \epsilon^A + \epsilon^B$$

$$T + \epsilon^B = E - \epsilon^A$$

entonces

$$= \sum_j \langle \Phi_i | \left[\psi(r) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} [\epsilon(r, R) - \epsilon^A + V_{pp} + \frac{1}{r}] \right] | \Phi_j \phi_j \rangle$$

el que corresponde al elemento nuclear M de la solución híbrida (33a), pero como operador de energía potencial para la interacción elástica.

En este capítulo queda establecido que las amplitudes de dispersión derivadas con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, exhibe el comportamiento dinámico de la interacción correspondiente.

Capítulo IV

TEORIA DINAMICA

En este capítulo se presenta el desarrollo de la teoría Dinámica de Colisiones cuyos resultados coinciden con los de la teoría estacionaria y también con los resultados de la híbrida. Este desarrollo es más general que los anteriores además de que es congruente con ellos. En él se propone una solución dependiente del tiempo.

Designaremos las distancias de los electrones a sus núcleos respectivos con la letra x , la distancia entre los núcleos de la partícula diatómica con r y la distancia entre las dos partículas con R .

Considérese una función de estado $\psi_{k\nu n} = \Phi_{k\nu}(r, R) \phi_n(r, R, x)$ con

$\Phi_{k\nu}(r, R)$ por determinarse y en la que la ϕ_n cumple con $\hat{H}_0 \phi_n(r, R, x) = E_n(r, R) \phi_n(r, R, x)$, además, al multiplicar la $\psi_{k\nu n}$ por la exponencial $e^{-iE_{k\nu n} t}$ tendremos la función solución completa a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

$$\Psi(r, R, x, t) = \sum_{k\nu n} a_{k\nu n}(t) \psi_{k\nu n} e^{-iE_{k\nu n} t}$$

Al emplearla en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi(r, R, x, t) &= i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, R, x, t) = \\ i \sum_{k\nu n} \left[\dot{a}_{k\nu n} - iE_{k\nu n} a_{k\nu n} \right] \psi_{k\nu n} e^{-iE_{k\nu n} t} \end{aligned}$$

ahora bién, a los números cuánticos del estado recién expresado los denotaremos con primas, luego multiplicamos a la ecuación resultante por $\psi_{k\nu_n}$, finalmente efectuamos el producto interno sobre R, el resultado será :

$$\sum_{k',\nu',n'} \langle \psi_{k\nu_n} | \hat{H} | \psi_{k',\nu',n'} \rangle a_{k',\nu',n'}(t) e^{-iE_{k',\nu',n'}t} =$$

$$\sum_{k',\nu',n'} \left[i\dot{a}_{k',\nu',n'} \langle \psi_{k\nu_n} | \psi_{k',\nu',n'} \rangle + E_{k',\nu',n'} a_{k',\nu',n'} \langle \psi_{k\nu_n} | \psi_{k',\nu',n'} \rangle \right] \cdot$$

$$\cdot e^{-iE_{k',\nu',n'}t} = \left[i\dot{a}_{k\nu_n} + E_{k\nu_n} a_{k\nu_n} \right] e^{-iE_{k,\nu,n}t} \quad (39)$$

En la ecuación anterior se tiene pendiente el desarrollo de $\hat{H} \psi_{k',\nu',n'}$, donde el hamiltoniano estará dado como : $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_R + \hat{H}_{BN} + V_{PP}$ en el que debemos hacer algunas consideraciones del sumando \hat{H}_{BN} y su acción como operador sobre la función solución general $\psi_{k',\nu',n'}$. Recordemos que se propuso que ésta tuviera la forma del producto de dos funciones tales que una dependiera solo de las coordenadas de los núcleos y la otra de las coordenadas de todas las partículas involucradas. La segunda, ya la escribimos líneas arriba, y la primera $\phi_{k\nu}(\mathbf{r}, R)$, cuyas condiciones matemáticas a partir de la finitez derivabilidad y continuidades es conveniente expresarla en términos de un conjunto completo φ_{ik} tal que sea solución de $\hat{H}_{BN} \varphi_{ik} = E_{ik} \varphi_{ik}$ lo que corresponde por separado a la molécula B, con lo cual debido a que

las φ_{1k} son eigenfunciones del problema molecular se puede expresar cualquier solución $\phi_{k\nu}$ como $\phi_{k\nu} = \sum \varphi_{1\nu} f_{1k}(R)$, donde los $f_{1\nu}(R)$ coeficientes están por determinarse.

Regresando a la ecuación (39) y tomando en cuenta la acción del operador \hat{H} sobre la parte espacial de la función general de onda solución, $\psi_{k,\nu',n'}$, en un estado de números cuánticos primos; para sencillez del desarrollo de este cálculo no estarán apareciendo las primas aunque están implícitas, tenemos

$$\hat{H} \psi_{k,\nu',n'} = \hat{H} \left[\Phi_{k\nu}(x,R) \phi_n(x,R,x) \right] = \left[\hat{H}_E + \hat{T}_R + \hat{H}_{BN} + \hat{V}_{PP} \right] \Phi_{k\nu} \phi_n \quad (40)$$

obsérvese que el hamiltoniano total es el mismo que se usa en la aproximación híbrida, ya que el problema físico es el mismo, la modificación está en la función $\varphi_{k\nu}$. Efectuando la acción de los operadores respectivos, la ecuación anterior ahora es igual a :

$$\begin{aligned} &= \Phi_{k\nu} \hat{H}_E \phi_n - \frac{1}{2\mu} \nabla_R^2 (\Phi_{k\nu} \phi_n) + (\hat{H}_{BN} + \hat{V}_{PP}) \Phi_{k\nu} \phi_n = \\ &\Phi_{k\nu} E_n \phi_n - \left[\frac{1}{2\mu} (\nabla_R \Phi_{k\nu})^2 \phi_n + \Phi_{k\nu} (\nabla_R^2 \phi_n) + 2(\nabla_R \Phi_{k\nu}) \cdot (\nabla_R \phi_n) \right] + \\ &\quad + \hat{H}_{BN} (\Phi_{k\nu} \phi_n) + \hat{V}_{PP} (\Phi_{k\nu} \phi_n) \end{aligned} \quad (41)$$

Analizando la acción del operador \hat{H}_{BN} por separado, tomando en cuenta

que $\hat{H}_{BN} = -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_r^2 + U(r)$ y que las funciones $\phi_{k\nu}$ y ϕ_n dependen de r ; tenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_{BN} (\phi_{k\nu} \phi_n) &= \left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_r^2 + U(r) \right] \phi_{k\nu} \phi_n = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \nabla_r^2 (\phi_{k\nu} \phi_n) + U(r) \phi_{k\nu} \phi_n = \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \left[(\nabla_r^2 \phi_{k\nu}) \phi_n + \phi_{k\nu} \nabla_r^2 \phi_n + 2 (\nabla_r \phi_{k\nu}) \cdot (\nabla_r \phi_n) \right] + U(r) \phi_{k\nu} \phi_n \end{aligned}$$

Los términos primero y último del renglón anterior son los componentes de \hat{H}_{BN} actuando sobre $\phi_{k\nu}$ por lo que se pueden agrupar en $(\hat{H}_{BN} \phi_{k\nu}) \phi_n$, tenemos el resultado

$$\hat{H}_{BN} (\phi_{k\nu} \phi_n) = (\hat{H}_{BN} \phi_{k\nu}) \phi_n - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \left[\phi_{k\nu} \nabla_r^2 \phi_n + 2 (\nabla_r \phi_{k\nu}) \cdot (\nabla_r \phi_n) \right]$$

esta expresión se substituirá en la ec. (41) donde además se usará el criterio ya señalado de que $\hat{H}_e \phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = E_n \phi_n(\vec{r}, \vec{R})$

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{k', \nu', n'} &= E_n \phi_{k\nu} \phi_n + V_{PP} \phi_{k\nu} \phi_n - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\mu} (\nabla_R^2 \phi_{k\nu}) \phi_n + (\hat{H}_{BN} \phi_{k\nu}) \phi_n + \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{\mu} \left[(\nabla_R^2 \phi_n) \phi_{k\nu} + 2 (\nabla_R \phi_{k\nu}) \cdot (\nabla_R \phi_n) \right] - \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \left[(\nabla_r^2 \phi_n) \phi_{k\nu} + 2 (\nabla_r \phi_{k\nu}) \cdot (\nabla_r \phi_n) \right] \end{aligned}$$

El 1^{er} término E_n es el valor de la energía electrónica de todo el

sistema; El 2. es la configuración espacial del potencial Coulombiano de los núcleos al que han de estar sujetos todos los electrones del sistema.

El 3. y el 4. agrupan ambos la contribución de la masa reducida de las dos partículas en colisión, además de que los laplacianos y gradientes son exclusivamente sobre R.

El 5. agrupa a los términos que multiplican a la contribución de la masa reducida de la molécula, la partícula B. Además de que solo contiene parciales respecto a r, en contraste con el 3. y el 4.

Substituyendo en la ec. anterior a $\phi_{k\nu}$ por $\sum_i \varphi_{i\nu}(r) f_{ik}(R)$, tomando en cuenta la dependencia de cada función al aplicar las parciales respecto a cada variable r ó R, se tiene

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_{k'\nu'n'} &= (E_n + V_{pp}) \phi_{k\nu} \phi_n - \frac{1}{2\mu} \sum_i \left[(\nabla_R^2 f_{ik}) \varphi_{i\nu}(r) \right] \phi_n + \\ &+ \sum_i \left[\hat{H}_{BN} f_{ik}(R) \varphi_{i\nu}(r) \right] \phi_n + \\ &- \sum_i \left\{ \frac{1}{2\mu} \left[(\nabla_R^2 \phi_n) f_{ik} \varphi_{i\nu} + 2 \varphi_{i\nu} (\nabla_R f_{ik}) \cdot (\nabla_R \phi_n) \right] \right\} + \\ &- \sum_i \frac{1}{2m} \left[(\nabla_r^2 \phi_n) f_{ik} \varphi_{i\nu} + 2 f_{ik} (\nabla_r \varphi_{i\nu}) \cdot (\nabla_r \phi_n) \right] \end{aligned} \quad (42)$$

tomando en cuenta que $\hat{H}_{BN} \phi_{k\nu} = E_{i\nu} \phi_{k\nu}$ para el problema molecular de B; el sistema B + C cumple que:

$$\begin{aligned}
& \hat{H} \psi_{k', \nu', n'} = \\
& + (E_{n'} + V_{pp} + E_{1\nu'}) \psi_{k', \nu', n'} - \frac{1}{2\mu} \sum_1 \left[(\nabla_R^2 f_{1k'}) \varphi_{1\nu'}(x) \phi_{n'} \right] \\
& - \sum_1 \frac{1}{2\mu} \left\{ (\nabla_R^2 \phi_{n'}) f_{1k'} \varphi_{1\nu'} + \left[2 \varphi_{1\nu'} (\nabla_R f_{1k'}) \cdot (\nabla_R \phi_{n'}) \right] \right\} \\
& - \sum_1 \frac{1}{2m} \left\{ (\nabla_r^2 \phi_{n'}) f_{1k'} \varphi_{1\nu'} + \left[2 f_{1k'} (\nabla_r \varphi_{1\nu'}) \cdot (\nabla_r \phi_{n'}) \right] \right\}
\end{aligned}$$

exhibiendo el factor $f_{1\nu'}$

$$\begin{aligned}
& \hat{H} \psi_{k', \nu', n'} = \tag{43} \\
& + (E_{n'} + V_{pp} + E_{1\nu'}) \psi_{k', \nu', n'} - \frac{1}{2\mu} \sum_1 \left[(\nabla_R^2 f_{1k'}) \varphi_{1\nu'}(x) \phi_{n'} \right] + \\
& - \sum_1 \frac{1}{2\mu} \left\{ (\nabla_R^2 \phi_{n'}) \varphi_{1\nu'} + \left[2 \varphi_{1\nu'} (\nabla_R \phi_{n'}) \cdot (\nabla_R) \right] \right\} f_{1k'} + \\
& - \sum_1 \frac{1}{2m} \left\{ (\nabla_r^2 \phi_{n'}) \varphi_{1\nu'} + \left[2 (\nabla_r \varphi_{1\nu'}) \cdot (\nabla_r \phi_{n'}) \right] \right\} f_{1k'}
\end{aligned}$$

En este punto del desarrollo lo que queda por determinar es la forma de

las funciones f_{ik} . Si por ejemplo dicha función tiene la forma $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ que sería lo más frecuente para una onda plana entrante, la expresión anterior conduce a los resultados de Russek, como enseguida se ilustra: sea $\phi_{k\nu} = \sum_1 \varphi_{1\nu}(r) f_{1k}(R)$ por lo que

$$\hat{H} \psi_{k'\nu'n'} =$$

$$+ (E_{n'} + V_{pp} + E_{1\nu'}) \psi_{k'\nu'n'} - \frac{1}{2\mu} \sum_1 \left[(\nabla_R^2 f_{1k'}) \varphi_{1\nu'}(r) \phi_{n'} \right] +$$

$$- \sum_1 \frac{1}{2\mu} \left\{ (\nabla_R^2 \phi_{n'}) \varphi_{1\nu'} + \left[2 \varphi_{1\nu'} (\nabla_R \phi_{n'}) \cdot (\nabla_R) \right] \right\} f_{1k'} +$$

$$- \sum_1 \frac{1}{2m} \left\{ (\nabla_r^2 \phi_{n'}) \varphi_{1\nu'} + \left[2 (\nabla_r \varphi_{1\nu'}) \cdot (\nabla_r \phi_{n'}) \right] \right\} f_{1k'}$$

si $f_{1k'} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, una onda plana, no le afecta "1"

por lo que $\nabla_R^2 f_{1k'} = -K^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$

entonces el 1^{er} término

$$- \frac{1}{2\mu} \sum_1 \left[(\nabla_R^2 f_{1k'}) \varphi_{1\nu'}(r) \phi_{n'} \right] = \frac{K^2}{2\mu} \psi_{k'\nu'n'} = T^2 \psi_{k'\nu'n'}$$

el segundo término

$$\begin{aligned}
 & - \sum_1 \frac{1}{2\mu} \left\{ (\nabla_R^2 \phi_n) \varphi_{1\nu'}(x) + \left[2 \varphi_{1\nu'}(x) (\nabla_R \phi_n) \cdot (\nabla_R) \right] \right\} f_{1k} = \\
 & - \sum_1 \frac{1}{2\mu} \left\{ \varphi_{1\nu'}(x) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[2 i\vec{k}\cdot\nabla_R + \nabla_R^2 \right] \right\} \phi_n = \\
 & = - \frac{1}{2\mu} \left\{ \varphi_{1\nu'}(x) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[2 i\vec{k}\cdot\nabla_R + \nabla_R^2 \right] \right\} \phi_n,
 \end{aligned}$$

y el 3^{er} término

$$\begin{aligned}
 & - \sum_1 \frac{1}{2m} \left\{ (\nabla_r^2 \phi_n) \varphi_{1\nu'} + \left[2 (\nabla_r \varphi_{1\nu'}) \cdot (\nabla_r \phi_n) \right] \right\} f_{1k} = \\
 & = - \frac{1}{2m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[2 \nabla_r (\sum_1 \varphi_{1\nu'}) \cdot \nabla_r + (\sum_1 \varphi_{1\nu'}) \nabla_r^2 \right] \phi_n, \\
 & = - \frac{1}{2m} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \left[2 \nabla_r \varphi_{1\nu'}(x) \cdot \nabla_r + \varphi_{1\nu'}(x) \nabla_r^2 \right] \phi_n,
 \end{aligned}$$

A la ec. (43) la multiplicamos por $\psi_{k\nu\eta}^*$, recordemos que se tiene expresada como $(\sum_1 f_{1k} \varphi_{1\nu'}) \phi_n$, enseguida realizamos el producto interno sobre (x, r, R) , con lo que tendremos :

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{k\nu n} | \hat{H} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle_{x,r,R} = \\
& \langle \psi_{k\nu n} | E_n + V_{pp} + E_{1\nu'} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle_{x,r,R} + \\
& - \frac{1}{2\mu} \sum_{l,l'} \langle f_{lk} | \nabla_R^2 | f_{l'k'} \rangle_R \langle \varphi_{l\nu} | \varphi_{l'\nu'} \rangle_r \langle \phi_n | \phi_n \rangle_x + \\
& - \sum_l \sum_{l'} \frac{1}{2\mu} f_{lk} \varphi_{l\nu} \phi_n \left\{ (\nabla_R^2 \phi_n) \varphi_{l'\nu'} + 2 \varphi_{l'\nu'} (\nabla_R \phi_n) \cdot \nabla_R \right\} f_{l'k'} + \\
& - \sum_l \sum_{l'} \frac{1}{2m} f_{lk} \varphi_{l\nu} \phi_n \left\{ (\nabla_r^2 \phi_n) \varphi_{l'\nu'} + 2 (\nabla_r \varphi_{l'\nu'}) \cdot (\nabla_r \phi_n) \right\} f_{l'k'}
\end{aligned}$$

expresando las integrales como productos internos y usando las propiedades de ortogonalidad de las funciones de onda

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{k\nu n} | \hat{H} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle = \\
& + \langle \psi_{k\nu n} | E_n + V_{pp} + E_{1\nu'} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle \\
& - \frac{1}{2\mu} \sum_{l,l'} \langle f_{lk} | \nabla_R^2 | f_{l'k'} \rangle_R \delta_{\nu\nu'} \delta_{nn'} \\
& - \sum_{l,l'} \sum_{l'} \frac{1}{2\mu} \left\{ \langle f_{lk} | \langle \varphi_{l\nu} | \langle \phi_n | \nabla_R^2 | \phi_n \rangle_x | \varphi_{l'\nu'} \rangle_r + \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + 2 \langle \varphi_{1\nu} | \langle \phi_n | \nabla_R | \phi_{n'} \rangle_x \cdot \nabla_R | \varphi_{1\nu} \rangle_r | \varphi_{1\nu'} \rangle_r \rangle + \\
& - \sum_i \sum_{i'} \frac{1}{2m} \left\{ \langle \varphi_{1k} | \varphi_{1\nu} \langle \phi_n | \nabla_r^2 | \phi_{n'} \rangle_x | \varphi_{1\nu'} \rangle_r + \right. \\
& \left. + 2 \langle \varphi_{1\nu} | \langle \phi_n | \nabla_r | \phi_{n'} \rangle_x \cdot \nabla_r | \varphi_{1\nu'} \rangle_r | \varphi_{1k'} \rangle_r \right\}
\end{aligned}$$

Podemos agrupar a los dos últimos términos de la ec. anterior, si introducimos la convención de que

$$\alpha = \begin{cases} r \\ R \end{cases} \text{ lo que implica } \frac{1}{2M_\alpha} = \begin{cases} 1/2m \\ 1/2\mu \end{cases}$$

con lo cual obtenemos los siguientes elementos de matriz

$$\begin{aligned}
& \langle \psi_{k\nu n} | \hat{H} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle = \\
& + \langle \psi_{k\nu n} | E_{n'} + V_{pp} + E_{1\nu'} | \psi_{k'\nu'n'} \rangle + \\
& - \frac{1}{2\mu} \sum_i \langle \varphi_{1k} | \nabla_R^2 | \varphi_{1k'} \rangle_R \delta_{\nu\nu'} \delta_{nn'} + \\
& - \sum_i \sum_{i'} \frac{1}{2M_\alpha} \left\{ \langle \varphi_{1k} | \langle \varphi_{1\nu} | \langle \phi_n | \nabla_\alpha^2 | \phi_{n'} \rangle_x | \varphi_{1\nu'} \rangle_r + \right.
\end{aligned}$$

$$+ 2 \langle \varphi_{1\nu} | \langle \phi_n | \nabla_\alpha | \phi_n \rangle_x \cdot \nabla_\alpha | \varphi_{1'\nu'} \rangle_r \left\{ \mathbb{E}_{1'k'} \rangle_R \right\}$$

Este resultado concuerda con la teoría de Simmerman⁽¹⁷⁾ ya previamente citada.

Capítulo V

SECCIONES TRANSVERSALES

En esta sección se exhibe el resultado para la amplitud de dispersión en términos del valor esperado del potencial entre las funciones adiabáticas. Dicho resultado permite la aplicabilidad de la 1ª aproximación de Born a energías moderadas con sus correspondientes restricciones físicas para que la perturbación sea débil pues en última instancia, éste sería el requerimiento para la validez de la aproximación de Born.

Y como se ha observado recientemente.⁽¹⁸⁾ se presenta éste resultado para casos de colisiones elásticas e inelásticas.

Para determinar la sección transversal se considera un estado inicial "i" y uno final del sistema "f". En unidades atómicas, la sección transversal diferencial esta dada por⁽¹⁸⁾

$$\frac{d\sigma_{fi}}{d\Omega} = \left(\frac{\mu}{2\pi} \right)^2 \frac{k_f}{k_i} |M_{fi}|^2$$

siendo M_{fi} el elemento de matriz para los estados inicial y final. Si $|M_{fi}|^2$ presenta simetría azimutal, la sección transversal total está dada por :

$$\sigma = (2\pi v_i^2)^{-1} \int_{k_{\min.}}^{k_{\max.}} |M_{fi}|^2 K dK \quad (44)$$

donde v_i es la velocidad relativa inicial. κ_i y κ_f las magnitudes de los momentos relativos de los estados, κ la magnitud del momento transferido, esto es $\kappa = |\kappa_f - \kappa_i|$.

COLISIONES ELASTICAS

La seccion transversal en una colisión elástica, se determina a través del elemento nuclear⁽¹⁸⁾ de M'_{na} . La estructura del elemento es semejante a la mostrada en los tres capítulos anteriores.

Sea $V_n(r_B, R)$ definida como en las ecuaciones (7,33a). Siguiendo el procedimiento desarrollado en los capítulos anteriores, se puede mostrar que:

$$M'_{nuc.} = M'_{elas.} = \int e^{iK_i \cdot R} \chi_{n\nu}^* \phi_n^* V_n(r_B, R) e^{iK_f \cdot R} \chi_{n\nu} \phi_n dR dr dr_B$$

integrando respecto a r , se sigue

$$M'_{elas.} = \int e^{iK \cdot R} |\chi_{n\nu}|^2 V_n(r_B, R) dR dr_B$$

substituyendo $M'_{elas.}$ en la ec. (44) se encuentra que

$$\sigma = (2\pi v_1^2)^{-1} \int_{K_{\min.}}^{K_{\max.}} |M'_{\text{elas.}}|^2 K dK$$

representa la sección transversal total que resulta para la interacción elástica.

COLISIONES INELASTICAS

Las colisiones inelásticas presentan dos contribuciones a la sección transversal: la electrónica y la nuclear de M'_{nm} . Sin pérdida de generalidad se consideran únicamente los cálculos relevantes de ambas excitaciones.

i.- EXCITACION NUCLEAR

La parte mas importante en las excitaciones nucleares es M'_{nuc} . El cálculo de la sección transversal es semejante al del inciso anterior. La única diferencia está en que los estados ν y ν' son diferentes. Entonces

$$M'_{\text{vibr-rot}} = \int e^{iK_i \cdot R} \chi_{n\nu}^* \phi_n^* V_n(r_B, R) e^{iK_i \cdot R} \chi_{n\nu'} \phi_n' dR dr dr_B$$

o bien

$$M'_{\text{vibr-rot}} = \int e^{iK \cdot R} dR \int \chi_{n\nu}^* \chi_{n\nu'} V_n(r_B, R) dr_B$$

Usando la teoría de perturbaciones⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ para V_n puede desarrollarse a primer orden como:

$$V_n \approx V_n^{(0)} + V_n^{(1)}$$

de tal forma que

$$V_n^{(0)} = \langle \phi'_n(\omega) | V_{ee} + V_{ep} + V_{pp} | \phi'_n(\omega) \rangle_r$$

$$V_n^{(1)} = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \phi'_m(\omega) | V_{ee} + V_{ep} + V_{pp} | \phi'_n(\omega) \rangle_r|^2}{\epsilon_n(\omega) - \epsilon_m(\omega)}$$

El elemento de matriz adquiere entonces la forma

$$M'_{\text{vibr-rot}} = \int e^{iK \cdot R} dR \int \chi_{n\nu}^* \chi_{n\nu'} \left\{ V_n^{(0)} + V_n^{(1)} \right\} dr_B$$

Si $V_{AB} = V_{EE} + V_{EP} + V_{PP}$ donde $V_n^{(0)}$ se escribe en su forma integral, se tiene

$$M'_{\text{vibr-rot}} \approx$$

$$\int e^{iK \cdot R} \chi_{n\nu}^* \chi_{n'\nu'} d\mathbf{r}_B \left\{ \int \phi_n'^*(\omega) V_{AB} \phi_n'(\omega) d\mathbf{r} + V_n^{(1)} \right\}$$

separando la exponencial y agrupando términos se sigue:

$$M'_{\text{vibr-rot}} = \langle \psi_{k\nu n}(\omega) | V_{AB} | \psi_{k'\nu'n'}(\omega) \rangle + M'_{\text{vibr-rot}}^{(1)}$$

que es la conocida aproximación de Born.

Substituyendo $M'_{\text{vibr-rot}}$ en la ec. (previa) se encuentra que la sección transversal en una excitación nuclear es

$$\sigma = (2\pi v_1^2)^{-1} \int_{K_{\text{min}}}^{K_{\text{max}}} | M'_{\text{vibr-rot}}^{(0)} + M'_{\text{vibr-rot}}^{(1)} |^2 K dK$$

La primera integral de σ corresponde precisamente a la sección transversal ordinaria de la primera aproximación de Born. Lo que era de esperarse dado que los elementos de matriz se determinan para $r \rightarrow \infty$ y los exponenciales se calculan como partículas aisladas. La modificación impuesta por lo tanto, se manifiesta fuertemente en la segunda integral si se recuerda la forma que tiene el potencial V_{AB} .

ii.- EXCITACION ELECTRONICA

Sabemos que el efecto de la excitación electrónica se encuentra incorporado en los términos ∇_R , ∇_R^2 del operador \hat{T}_R . Por ello, considérese el producto interno del mencionado operador con $\psi_{k\nu n}$

$$\langle \psi_{k\nu n} | \hat{T}_R | \psi_{k'\nu'n'} \rangle \quad (45)$$

$$\frac{K^2}{2\mu} - \frac{1}{2\mu} \langle \psi_{k\nu n} | e^{iK'\cdot R} \chi_{\nu'} (2iK'\cdot\nabla_R + \nabla_R^2) | \phi'_n \rangle$$

Puesto que \hat{T}_R es un operador hermitiano es posible separarlo y reescribir (45) en la forma

$$\begin{aligned} \langle \psi_{k\nu n} | \hat{T}_R | \psi_{k'\nu'n'} \rangle = & \\ & \frac{1}{2} \int \psi_{k\nu n}^* \left[\frac{K'^2}{2\mu} \psi_{k'\nu'n'} + \right. \\ & \left. - \frac{1}{2\mu} e^{iK'\cdot R} \chi_{\nu'} (2iK'\cdot\nabla_R + \nabla_R^2) \phi'_n \right] dR \, dr \, dx_B + \\ & \frac{1}{2} \int \left[\frac{K^2}{2\mu} \psi_{k\nu n}^* \psi_{k'\nu'n'} + \right. \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{2\mu} e^{-iK \cdot R} \chi_{\nu}^* (2iK \cdot \nabla_R + \nabla_R^2)^* \phi_n'^* \psi_{k', \nu', n'} \Big] dR dr dr_B$$

integrando y tomando en cuenta que los estados son diferentes

$$\langle \psi_{k\nu n} | \hat{T}_R | \psi_{k', \nu', n'} \rangle = \tag{46}$$

$$- \frac{1}{4\mu} \int e^{i(K'-K) \cdot R} \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} dR dr_B \left[\int \phi_n'^* (2iK' \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) \phi_n' dr + \int \phi_n' (2iK \cdot \nabla_R + \nabla_R^2)^* \phi_n'^* dr \right]$$

aplicando $(2iK' \cdot \nabla_R + \nabla_R^2)$ a las funciones electrónicas expresadas en los capítulos anteriores, Y de acuerdo a la Teoría de Perturbaciones⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾

$$(2iK' \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) \phi_n'(R) \approx$$

(47)

$$\sum_{m \neq n'} \frac{\langle \phi_m'(\omega) | (2iK' \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi_n'(\omega) \rangle_r}{\epsilon_n(\omega) - \epsilon_m(\omega)} \phi_m'(\omega)$$

y para la parte conjugada

$$(2iK \cdot \nabla_R + \nabla_R^2)^* \phi_n^*(R) \approx$$

(48)

$$\sum_{m \neq n} \frac{\langle \phi'_m(\omega) | (2iK \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi'_n(\omega) \rangle_r^*}{\epsilon_n(\omega) - \epsilon_m(\omega)} \phi_m^*(\omega)$$

Substituyendo (47) en la primera integral de la ec. (46) y considerando únicamente ésta se encuentra:

$$\int \phi_n^* \sum_{m \neq n'} \frac{\langle \phi'_m(\omega) | (2iK' \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi'_{n'}(\omega) \rangle_r}{\epsilon_{n'}(\omega) - \epsilon_m(\omega)} \phi'_m(\omega) dr$$

la suma no depende de r por lo que puede salir de la integral, de lo que resulta

$$\frac{\langle \phi'_n(\omega) | (2iK' \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi'_n(\omega) \rangle_r}{\epsilon_n(\omega) - \epsilon_n(\omega)}$$

y para el conjugado

$$\frac{\langle \phi'_n(\omega) | (2iK \cdot \nabla_R + \nabla_R^2) V_{AB} | \phi'_n(\omega) \rangle_r^*}{\epsilon_n(\omega) - \epsilon_{n'}(\omega)}$$

introduciendo las dos últimas expresiones en (46) y simplificando se obtiene

$$\langle \psi_{k\nu n} | \hat{T}_R | \psi_{k'\nu'n'} \rangle =$$

(49)

$$- \frac{1}{2\mu} \frac{1}{\epsilon_n(\omega) - \epsilon_n(\omega)} \left[\int \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} d\mathbf{r}_B \int e^{i(K'-K)\cdot R} dR \langle \phi_n'(\omega) | (K'+K)\cdot \nabla_R V_{AB} | \phi_n'(\omega) \rangle_r \right]$$

integrando por partes respecto de R y dado que

$$\frac{K'^2}{2\mu} + \epsilon_n(\omega) = \frac{K^2}{2\mu} + \epsilon_n(\omega)$$

se tiene

$$M'_{eloc.} = \langle \psi_{k\nu n} | \hat{T}_R | \psi_{k'\nu'n'} \rangle =$$

$$\int \chi_{\nu}^* \chi_{\nu'} d\mathbf{r}_B \int e^{i(K'-K)\cdot R} dR \langle \phi_n'(\omega) | V_{AB} | \phi_n'(\omega) \rangle_r$$

o bien

$$M'_{elec.} = \langle \psi_{k\nu n}(\omega) | V_{AB} | \psi_{k'\nu'n'}(\omega) \rangle =$$

Substituyendo $M'_{elec.}$ en la ecuación (44) se obtiene, otra vez la aproximación de Born pero entre estados adiabáticos

$$\sigma = (2\pi v_1^2)^{-1} \int_{K_{mín.}}^{K_{máx.}} | \langle \psi_{k\nu n}(\omega) | V_{AB} | \psi_{k'\nu'n'}(\omega) \rangle |^2 K dK$$

esto es, la contribución de la excitación electrónica a la sección transversal para la modificación impuesta. He aquí la gran importancia del resultado y que se reproduce la primera aproximación de Born, pero entre estados adiabáticos, lo cual es novedoso.

En el caso estacionario el cálculo es directo ya que las contribuciones aparecen como valor esperado de la cantidad dinámica.

Capítulo VI

COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

La investigación de los efectos de ionización, excitación, disociación e intercambio de carga debido a colisiones entre iones pesados y moléculas, puede describirse a la luz de la teoría híbrida, estacionaria ó dinámica. Sin embargo en cuanto a la energía de interacción para el ión incidente se puede decir lo siguiente:

(a) La teoría híbrida explica correctamente los efectos violentos a energías entre 1/2 Mev y 1.5 Mev de energía para el ión.^(2,4,5)

(b) La teoría estacionaria y dinámica explicaría los mismos efectos, pero cabe señalar que son más amplias, por incluir flexibilidad en el comportamiento molecular y en este sentido, la teoría híbrida es un caso particular, como se demostró al substituir a la onda plana como solución del sistema de ecuaciones.

(c) Para la amplitud de dispersión las tres teorías expuestas, reproducen la aproximación de Born pero entre estados adiabáticos ó diabáticos, lo cual es inesperado ya que tradicionalmente dicha aproximación estaba reservada para interacciones a alta energía⁽²¹⁾ $E \gg 2$ Mev.

El éxito de la aplicación de Born a niveles de energía menor que el acostumbrado está en la intensidad de la interacción. Por lo que la validez a altas energías en realidad lo que significa es que los iones pasan muy rápido y el tiempo de interacción es corto, además el parámetro de interacción es alto, en este aspecto la interacción es débil como lo requiere la Teoría de Perturbaciones. Cuando la interacción es lenta, el tiempo de colisión es grande y solo para parámetros de impacto grandes la interacción es débil y nuevamente es válida la aproximación de Born.

Finalmente, la exhibición de la aproximación de Born en la teoría híbrida requiere un tratamiento para la amplitud de dispersión ; en cambio las otras dos discusiones presentan resultados casi directos del valor esperado de las interacciones nuclear, electrónica y vibrarotacional del sistema.

Faltan por hacer cálculos y más experimentación para establecer la validez de éstas teorías así como determinar su posible generalización.

Con respecto a aplicaciones recientes, el cálculo de la sección diferencial es de suma importancia, la relación existente entre este parámetro y la producción de radiación de los sistemas moleculares excitados por colisión que permiten caracterizar estos sistemas y disponer así de un importante análisis de partículas, lo cual es útil en estudios de contaminación.

REFERENCIAS

- (1) Russek A. PHYSICA (1970) V 48 pp. 165
- (2) Holmes JI. Mayer and Pm. Mommers. PHOTON EMMISIONS FROM N-2 (center dot) ION-BEAM TARGET GAS COLLISIONS IN A MODIFIED COMMERCIAL SECTOR MASS-SPECTROMETER. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. Vol. 135 pp. 213-228 (1994) Canada.
- (3) Muchnick P. and Russek A. THE HEH2 ENERGY SURFACE. Journal of Journal of Chemical sics. Vol. 100 (1994)
- (4) Latimer Cj. THE DISSOCIATIVE IONIZATION OF SIMPLE MOLECULES BY FAST IONS. Advances in Atomic Molecular and Optical Physics. Vol. 130. pp. 115-140 (1992)
- (5) Hayes Rn. and Gross Ml. COLLISION-INDUCED DISSOCIATION. Rev. Methods in Enzimology. Vol. 193. pag. 237-263 (1990)
- (6) Fournal Rj. and Russek A. ELECTRONIC EXCITATION IN COLLISIONS OF H₂⁺ ON H₂. Physical Reviw A. Vol. 42 (1990)
- (7) Horning Sr., Vincenti M. and Cooks Rg. ANGULAR-DEPENDENCE OF INTERNAL ENERGY-DISTRIBUTIONS OF ACTIVATED F₂(CO)⁵⁺ AND W(CO)⁶⁺ IONS - THE CONTRIBUTIONS OF VIBRATIONAL AND ELECTRONIC EXCITATION MECHANISMS IN KILOELECTRON VOLT COLLISIONS. Journal of The American Chemical Society. Vol. 112. pp. 119-126 (1990)
- (8) Schoenebeck Z. H. PHYS. # 177. pp.111. (1964)
- (9) Boersch H. and Forst G. PHYS. # 176 pp. 221 (1963)
- (10) Peek J. M. PHYS. REV. # 134 pp A867 (1964)

- (11) Mclaure G. W. PHYS. REV. # 140 pp A769 (1965)
- (12) J. C. Y. Chen and K. M. Watson Phys. Rev. Vol. 174 # 1 pp. 152
(1968)
- (13) Eugen Merzbacher "Quantum Mechanics" Cap. 10 John Wiley & Sons
New York (1970)
- (14) L. Schiff. "Quantum Mechanics" 2^a Ed. pp. 199-201 McGraw Hill
New York (1970)
- (15) David S. Saxon "Elementary Quantum Mechanics" Cap. XI ecuación
36 Holden Day Sn. Fco. Cal. (1970)
- (16) John C. Slater "Quantum Theory of Molecules" Vol 1 Cap.1.
Mcgraw-Hill Book Company Inc. U.S.A. pp. 9,252 (1963)
- (17) I. Harold Zimmerman and Thomas F. George. Rev. Chem. Phys. # 7
pp 323 (1975)
- (18) J. L. Sandoval "Cálculo de la sección transversal total bajo la
acción láser usando la aproximación Híbrida y la Teoría Exacta"
Tesis de Maestría Fac. de Ciencias UNAM. pp. 66-71 (1992)
- (19) G. W. McClure. Physics Rev. # 140 (1965) p.A769
- (20) Mathews, J. and Walker, R. L. MATHEMATICAL METHODS OF PHYSICS. 2^a
edición. Addison-Wesley. California. pp 286 (1973)
- (21) L. D. Landau y E. M. Lifshitz "Mecánica Cuántica no relativista"
Vol.3 Editorial Reverté S.A. España (1967) pp. 553-555
3^a edición. Pergamon Press. New York. pp 120 (1977)
- (22) W. V. and Ohimura. "Quantum Theory of Scattering". Prentice Hall
Int. Ser. In. Phys. Ed. pp. 49 (1962)