

28



Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias

PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN
VIBRACIONAL EN COLISIONES
ÁTOMO-MOLÉCULA Y MOLÉCULA-MOLÉCULA.

Tesis profesional que para obtener el título de:

FÍSICO

Presenta:

JESÚS ORTEGA CALLEJAS



FACULTAD DE CIENCIAS
SECCIÓN ESCOLAR

MÉXICO, D.F. SEPTIEMBRE DE 1995



FALLA DE ORIGEN

**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
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE

Jefe de la División de Estudios Profesionales

Facultad de Ciencias

Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) JESUS ORTEGA CALLEJAS

con número de cuenta 7918507-1 con el Título:

PROBABILIDADES DE TRANSICION VIBRACIONAL EN COLISIONES

ATOMO-MOLECULA Y MOLECULA-MOLECULA

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

| GRADO | NOMBRE(S) | APELLIDOS COMPLETOS | FIRMA |
|--------------------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| DR. | JOSE FRANCISCO | RECAMIER ANGELINI | <i>[Signature]</i> |
| Director de Tesis | | | |
| DR. | ALEJANDRO | FRANK HOEFLICH | <i>[Signature]</i> |
| DR. | RUBEN GERARDO | BARRERA PEREZ | <i>[Signature]</i> |
| DR. | CARLOS FEDERICO | BUNGE MOLINA | <i>[Signature]</i> |
| Suplente | | | |
| DR. | WOLF LUIS | MOCHAN BACKAL | <i>[Signature]</i> |
| Suplente | | | |

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Récamier por su comprensión y ayuda incondicional para terminar esta tesis. Para el todo mi aprecio y amistad.

Al Dr. Bunge le agradezco su ayuda e intención para titularme a la mayor brevedad posible.

Al Dr. Frank por su responsabilidad y respeto mostrado al presente trabajo y a mi persona.

Al Dr. Barrera y al Dr. Mochan por sus valiosos comentarios.

A toda mi familia

A todos mis amigos, en especial a Oliverio Jitrik por su interés hacia la culminación de esta tesis.

Y por supuesto a la U.N.A.M.

Contenido

1. Introducción
 2. Oscilador armónico
 3. Operadores de creación y aniquilación
 4. Oscilador armónico-átomo
 - 4.1 Resultados numéricos
 5. Transferencia de energía átomo-oscilador anarmónico
 - 5.1 Oscilador anarmónico
 - 5.2 Interacción átomo-oscilador anarmónico
 - 5.3 Probabilidad de transición para el oscilador anarmónico
 - 5.4 Resultados numéricos
 6. Colisión molécula-molécula
 - 6.1 Resultados numéricos
 7. Conclusiones
 8. Apéndices
 - A. Aproximación semiclásica
 - B. Cálculo de amplitudes para los estados, $n, n' \ n \rightarrow n'$
- Bibliografía

1 Introducción

En este trabajo se estudian las probabilidades de transición vibracional presentes en una colisión unidimensional entre una partícula sin estructura y una molécula diatómica. Esta última es modelada por medio de un oscilador anarmónico el cual expresamos como un polinomio de cuarto orden y utilizamos la aproximación semiclásica, es decir, el movimiento relativo entre el proyectil y la molécula se describe clásicamente mientras que los grados de libertad internos de la molécula son descritos por medio de la mecánica cuántica. Para la interacción entre el proyectil y la molécula usamos una función exponencial repulsiva propuesta hace algún tiempo [1]. En dicho trabajo se hizo un cálculo numérico de las probabilidades de transición vibracional usando un modelo de oscilador armónico para la descripción de la molécula y haciendo un tratamiento puramente cuántico del problema. Posteriormente [2] se realizó otro cálculo también puramente cuántico utilizando también una función exponencial para la interacción átomo-oscilador y tomando tanto a un potencial armónico como a uno de Morse para la descripción de la molécula. Se encontró que la inclusión de términos no armónicos en el potencial molecular es importante y modifica significativamente las probabilidades de transición, en particular, al tratar con moléculas heteronucleares y con energías de colisión grandes $E_{col} \simeq 10h\omega$ siendo ω la frecuencia característica del oscilador.

Es importante hacer notar que en tratamientos anteriores al nuestro, para aproximar el potencial intermolecular se habían incluido a lo sumo términos de orden cuadrático en el desarrollo [3] dando como resultado un Hamiltoniano que en aproximación semiclásica correspondía al de un oscilador paramétrico linealmente forzado. Nosotros mantenemos términos de hasta cuarto orden en el desarrollo del potencial intermolecular.

Para manipular a los términos de orden superior al cuadrático, definimos operadores de creación a^\dagger y aniquilación a que cumplen con las relaciones usuales de conmutación y en términos de los cuales podemos escribir al operador de posición x de forma tal que al tomar las potencias x^3 y x^4 obtenemos operadores que pertenecen al álgebra generada por los operadores x y x^2 . De esta manera podemos incorporar información proveniente de los términos anarmónicos dentro del álgebra del oscilador armónico cuya solución podemos obtener en forma exacta.

En el capítulo II haremos una breve descripción del problema del oscilador armónico unidimensional. En el capítulo III se introducen los operadores de creación y aniquilación así como el operador de número y se construyen la base y el espectro del operador de número. Posteriormente se describe el trabajo de Gazdy y Micha [3] en el cual se utilizan métodos de tipo algebraico para la construcción del operador de evolución temporal y se calculan las probabilidades de transición para un modelo de oscilador armónico para la diatómica. En el capítulo V se trata el problema de transferencia de energía átomo-oscilador anarmónico siendo este el tema principal de esta tesis. Finalmente, en el capítulo VI se describe una aplicación del método algebraico para la colisión entre dos osciladores armónicos [4].

2 Oscilador armónico

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un oscilador armónico, es decir, la ecuación para una partícula de masa m con energía potencial [5]

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2,$$

es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2\psi = E\psi. \quad (1)$$

Haciendo el cambio de variable,

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\xi \quad \text{con} \quad \omega = \sqrt{\frac{\kappa}{m}},$$

la ecuación (1) se transforma en

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} + (\lambda - \xi^2)\psi = 0 \quad (2)$$

con

$$\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}.$$

El comportamiento asintótico se obtiene cuando $\xi^2 \rightarrow \infty$, $\lambda - \xi^2 \rightarrow -\xi^2$, de donde tenemos

$$\frac{d^2\psi_\infty}{d\xi^2} = \xi^2\psi_\infty,$$

cuya solución es,

$$\psi_\infty \propto e^{-\frac{\xi^2}{2}},$$

en donde hemos tomado el signo negativo en el exponente, lo cual corresponde a la solución físicamente aceptable [6].

Proponemos pues para la ecuación (2) una solución del tipo

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}}\phi(\xi) \quad (3)$$

obteniéndose la siguiente ecuación que debe satisfacer la función $\phi(\xi)$

$$\phi'' - 2\xi\phi' + (\lambda - 1)\phi = 0. \quad (4)$$

Esta ecuación puede resolverse por el método de series de donde se llega a la siguiente relación de recurrencia para los coeficientes del desarrollo

$$\frac{a_{k+2}\xi^{k+2}}{a_k\xi^k} = \frac{2k - (\lambda - 1)}{(k+1)(k+2)}\xi^2. \quad (5)$$

Por inspección de la ecuación anterior notamos que la serie se corta si

$$\lambda = 2k + 1,$$

es decir, cuando el numerador de la ecuación (5) es cero. De la definición de λ obtenemos los eigenvalores de la energía

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega. \quad (6)$$

Las soluciones polinomiales de la ecuación (4) que pueden construirse cuando $(\lambda - 1) = 2n$ con n entero, son los llamados polinomios de Hermite de grado n . La forma completa de las eigenfunciones es

$$\Psi_n(x) = C_n H_n(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x) \exp(-\frac{m\omega}{2\hbar}x^2), \quad (7)$$

en donde H_n denota un polinomio de Hermite de grado n y C_n es una constante de normalización.

3 Operadores de creación y aniquilación

En algunos problemas y en particular para el problema del oscilador armónico, una representación muy conveniente en la cual evaluar los valores esperados de observables es la llamada representación de número. Consideremos inicialmente un oscilador armónico unidimensional, y definamos las variables adimensionales

$$Q = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}q, \quad P = \frac{p}{\sqrt{m\hbar\omega}}, \quad H = \frac{\mathcal{H}}{\hbar\omega}.$$

En términos de estas variables el Hamiltoniano queda

$$H = \frac{1}{2}(P^2 + Q^2)$$

y el problema consiste en encontrar sus eigenvalores y eigenvectores. Los operadores hermitianos Q y P satisfacen la relación de conmutación

$$[Q, P] = i.$$

Definimos ahora a los operadores

$$a = \frac{1}{2}\sqrt{2}(Q + iP) \quad (8)$$

$$a^\dagger = \frac{1}{2}\sqrt{2}(Q - iP) \quad (9)$$

cuya relación de conmutación es:

$$[a, a^\dagger] = 1.$$

Reescribiendo el Hamiltoniano en términos de los operadores a y a^\dagger , obtenemos

$$H = \frac{1}{2}(aa^\dagger + a^\dagger a)$$

o bien

$$H = N + \frac{1}{2}$$

en donde hemos introducido el operador de número $N = a^\dagger a$. Usando las relaciones de conmutación es fácil ver que

$$Na = a(N - 1), \quad Na^\dagger = a^\dagger(N + 1).$$

Para lo siguiente es conveniente considerar el siguiente teorema cuya demostración no daremos aquí (ver Messiah vol I cap. XII).

Sea $|\nu\rangle$ un eigenvector de N y ν su correspondiente eigenvalor, entonces

Necesariamente $\nu \geq 0$.

Si $\nu = 0$, $a|\nu\rangle = 0$, si no, $a|\nu\rangle$ es un vector no nulo de norma $\nu\langle\nu|\nu\rangle$ y es un eigenvector de N con eigenvalor $\nu - 1$.

$a^\dagger|\nu\rangle$ es distinto de cero, su norma es $(\nu + 1)\langle\nu|\nu\rangle$ y es un eigenvector de N con eigenvalor $\nu + 1$.

Usando las relaciones anteriores vemos que:

$$Na|\nu\rangle = (\nu - 1)a|\nu\rangle \quad (10)$$

$$Na^\dagger|\nu\rangle = (\nu + 1)a^\dagger|\nu\rangle. \quad (11)$$

Para construir el espectro y las eigenfunciones del operador N vemos que si $\nu > 0$ se puede aplicar el teorema anterior al vector $a|\nu\rangle$ cuyo eigenvalor es $\nu - 1$; consecuentemente $\nu - 1 \geq 0$. Si $\nu > 1$, el teorema se puede aplicar a $a^2|\nu\rangle$. Se puede entonces construir el conjunto de eigenvectores

$$a|\nu\rangle, a^2|\nu\rangle, a^3|\nu\rangle, a^4|\nu\rangle, \dots$$

con los eigenvalores correspondientes

$$\nu - 1, \nu - 2, \dots, \nu - p, \dots$$

este conjunto es finito ya que todos los eigenvalores deben ser positivos. De la misma manera podemos aplicar el operador a^\dagger a un estado $|\nu\rangle$ y construir un estado con eigenvalor $\nu + 1$ y así sucesivamente.

El espectro de eigenvalores del operador N está formado entonces por el conjunto de los números enteros no negativos. Al aplicar los operadores a, a^\dagger a un vector de estado $|n\rangle$ obtenemos

$$a^\dagger|n\rangle = \sqrt{(n+1)}|n+1\rangle \quad (12)$$

$$a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle \quad (13)$$

$$a|0\rangle = 0 \quad (14)$$

Cualquier vector de estado $|n\rangle$ del oscilador armónico puede construirse aplicando el operador a^\dagger n veces al estado de cero cuanta por la relación

$$|n\rangle = (n!)^{-\frac{1}{2}} a^{\dagger n} |0\rangle$$

Los vectores construidos arriba son orto-normales, eigenestados del operador de número N y por lo tanto eigenestados del oscilador armónico.

Para un sistema formado por N osciladores armónicos, o bien un sistema con N grados de libertad, construimos los operadores de creación y aniquilación de cuanta del modo i, a_i, a_i^\dagger que están relacionados con los operadores q_i y p_i siendo q_i, p_i los operadores de posición y momento del oscilador i , por medio de

$$a_i = \left[\frac{m\omega_i}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}} q_i + i[2m\omega_i\hbar]^{-\frac{1}{2}} p_i \quad (15)$$

$$a_i^\dagger = \left[\frac{m\omega_i}{2\hbar}\right]^{\frac{1}{2}} q_i - i[2m\omega_i\hbar]^{-\frac{1}{2}} p_i \quad (16)$$

Que satisfacen las relaciones de conmutación:

$$[a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0, \quad [a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}$$

Escribimos el estado base del oscilador en N dimensiones como el producto tensorial

$$|0\rangle = |0\rangle_1 |0\rangle_2 \dots |0\rangle_N \quad (17)$$

en donde

$$a_1|0\rangle = a_2|0\rangle = \dots = a_N|0\rangle = 0 \quad (18)$$

y el estado que corresponde a n_i cuanta del oscilador i es:

$$|n_i\rangle = \left(\frac{1}{n_i!}\right)^{-\frac{1}{2}} a_i^{\dagger n_i} |0\rangle_i$$

de donde, un estado con $M = n_1 + n_2 + \dots + n_p$ cuanta de excitación es de la forma

$$|n_1, n_2, \dots, n_p\rangle = (n_1! n_2! \dots n_p!)^{-\frac{1}{2}} a_1^{\dagger n_1} \dots a_N^{\dagger n_p} |0\rangle \quad (19)$$

Las observables $N_i = a_i^\dagger a_i$, $i = 1, 2, \dots, p$ tienen cada una de ellas un espectro formado por el conjunto de enteros positivos y su suma $M = \sum N_i$ da el número total de cuanta.

El conjunto de operadores N_i forma un conjunto completo de observables que conmutan entre sí. Todo operador de la forma $a_i^\dagger a_i$ conmuta con el hamiltoniano y por lo tanto es una constante de movimiento.

4 Oscilador armónico - átomo

En esta sección consideramos el trabajo desarrollado en la referencia [3] donde se estudia el problema de la transferencia de energía traslación - vibración en una colisión entre una diatómica BC con un proyectil sin estructura A. Para describir a la molécula diatómica se utiliza un modelo de oscilador armónico unidimensional. El hamiltoniano no perturbado del sistema es

$$\mathcal{H}_0 = \{T + W(q)\} \quad (20)$$

siendo T la energía cinética y $W(q)$ la energía potencial de oscilador

$$W(q) = \frac{1}{2}m\omega^2(q - q_0)^2, \quad (21)$$

m y ω son la masa y la frecuencia respectivamente, q_0 la posición de equilibrio. Este sistema puede ser excitado por una fuerza externa cuando se acopla con sus alrededores por medio de un potencial de interacción. En este trabajo se considera

$$V = V(r) = De^{-\frac{r}{a}},$$

que puede escribirse como

$$V = V(R; q) = De^{-\left(\frac{R}{a}\right)} e^{\rho \frac{q}{a}}, \quad (22)$$

en donde $\rho = \frac{m_B}{m_B + m_C}$, a es un parámetro que define el alcance de la interacción. En nuestro caso tomamos $a = 0.02$ nm, R es la distancia del proyectil al centro de masa de la molécula y q es el desplazamiento del oscilador con respecto a su posición de equilibrio.

En la aproximación semiclásica se resuelven las ecuaciones de Newton para la coordenada R obteniéndose [11]

$$e^{-\frac{R}{a}} = \operatorname{sech}^2\left(\sqrt{\frac{2E}{\mu}} \frac{t}{a}\right) = \Phi(t),$$

siendo E la energía cinética del proyectil y μ la masa reducida del sistema $\mu = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$. Entonces, en aproximación semiclásica, el potencial queda escrito como

$$V(q, t) = \Phi(t)e^{\rho \frac{q}{a}}.$$

Expandiendo la exponencial alrededor de la posición de equilibrio se obtiene

$$V = F(t)q + G(t)q^2 + \dots \quad (23)$$

con $F(t) = \frac{\rho}{a}\Phi(t)$ y $G(t) = \frac{1}{2}(\frac{\rho}{a})^2\Phi(t)$. Este acoplamiento produce transiciones entre los distintos estados vibracionales del oscilador. Ya que en trabajos anteriores se consideró solamente al término cuadrático en el desarrollo, en éste trabajo se hizo una aproximación conservando a los dos primeros términos de la serie. Tenemos

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}_1(t) + \mathcal{V}_2(t), \quad (24)$$

con \mathcal{H}_0 el hamiltoniano interno del oscilador armónico.

Para resolver la ecuación de Schrödinger de este problema construiremos el operador de evolución temporal. Las funciones F y G definidas arriba son funciones reales, integrables en el tiempo dentro del intervalo $(-\infty, \infty)$ y que cumplen con la condición:

$$\lim_{t \rightarrow \pm\infty} F(t) = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} G(t) = 0.$$

De esto se implica que para tiempos anteriores y posteriores a la colisión la molécula está libre. Definimos el vector de estado en el diagrama de interacción $|\psi_I(t)\rangle$ como

$$|\psi_I(t)\rangle = \exp\left[-\frac{iH_0t}{\hbar}\right]|\psi_S(t)\rangle, \quad (25)$$

siendo $|\psi_S\rangle$ el vector de estado correspondiente en la representación de Schrödinger y donde introducimos el operador de evolución temporal en la representación de interacción U_I

$$|\psi_I(t)\rangle = U_I(t, t_0)|\psi_I(t_0)\rangle. \quad (26)$$

el cual cumple con las condiciones iniciales

$$\lim_{t \rightarrow t_0} U_I(t, t_0) = 1. \quad (27)$$

Vemos que encontrar el operador U_I es equivalente a encontrar la solución del problema. El operador de evolución U_I satisface la ecuación

$$i\hbar\left(\frac{dU_I(t, t_0)}{dt}\right) = H_I(t)U_I(t, t_0), \quad (28)$$

con

$$H_I = \exp[-iH_0t/\hbar][\mathcal{V}_1(t) + \mathcal{V}_2(t)]\exp[iH_0t/\hbar]. \quad (29)$$

La amplitud de probabilidad de transición entre los estados $|i\rangle, |f\rangle$ está dada por el elemento de matriz del operador de dispersión \mathcal{S} y la probabilidad de transición por su módulo al cuadrado

$$P_{fi} = |\langle\phi_f|\mathcal{S}|\phi_i\rangle|^2 \quad (30)$$

siendo $|\phi_i\rangle, |\phi_f\rangle$ eigenestados del oscilador no perturbado y S el operador definido como [8]

$$S = U_I(t \rightarrow \infty, t_0 \rightarrow -\infty). \quad (31)$$

Primero calcularemos el hamiltoniano en el diagrama de interacción. A partir de la ecuación (29) obtenemos

$$H_I^{(k)}(t) = \exp[-iH_0t/\hbar]V_k(t)\exp[iH_0t/\hbar], \quad k = 1, 2. \quad (32)$$

El producto de exponenciales de la ecuación anterior puede expandirse como [9]

$$\exp[\alpha A]B\exp[-\alpha A] = B + \alpha[A, B] + \frac{1}{2}\alpha^2[A, [A, B]] + \frac{1}{3!}\alpha^3[A, [A, [A, B]]] + \dots \quad (33)$$

Para simplificar los cálculos se identifican los siguientes operadores

$$x_1 = (\kappa q)^2, x_2 = \kappa\lambda(qp + pq), x_3 = (\lambda p)^2, x_4 = \kappa q, x_5 = \lambda p, x_6 = 1, \xi = \hbar\kappa\lambda. \quad (34)$$

Con κ y λ constantes con unidades 1/longitud y 1/momento respectivamente. El Hamiltoniano no perturbado es entonces $H_0 = x_3/(2m\lambda^2) + m\omega_0^2 x_1/(2\kappa^2)$, mientras que la interacción contiene a los términos $V_1(t) = F(t)x_4/\kappa$ y $V_2(t) = G(t)x_1/\kappa^2 x$. El Hamiltoniano en la representación de interacción queda como

$$H_I^{(1)}(t) = F(t)[x_4 \cos \omega_0 t + (K/\lambda m \omega_0)x_5 \sin \omega_0 t]/K \quad (35)$$

$$H_I^{(2)}(t) = \left(\frac{1}{\kappa^2}\right)G(t)[x_1 \cos^2 \omega_0 t + (K/\lambda m \omega_0)^2 x_3 \sin^2 \omega_0 t + (K/\lambda m \omega_0)x_2 \sin \omega_0 t \cos \omega_0 t]. \quad (36)$$

De acuerdo con Magnus [10], se propone una solución de la forma

$$U_I(t, t_0) = \prod_{n=1}^6 \exp(-\alpha_n x_n). \quad (37)$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial para el operador de evolución temporal U_I se obtiene

$$\sum_{n=1}^6 \{\dot{\alpha}_n(t) [\prod_{j=1}^{n-1} e^{-i\alpha_j(t)x_j}] - f_n(t)\} x_n = 0, \quad (38)$$

en donde las funciones $f_n(t)$ están dadas por

$$\begin{aligned} f_1 &= G(t) \cos^2 \omega_0 t / (\hbar \kappa^2), \\ f_2 &= \{\kappa / (\lambda m \omega_0)\} G(t) \omega_0 t \cos \omega_0 t / (\hbar \kappa^2), \\ f_3 &= \{\kappa / (\lambda m \omega_0)\}^2 G(t)^2 \omega_0 t / (\hbar \kappa^2), \\ f_4 &= F(t) \cos \omega_0 t / (\hbar \kappa), \\ f_5 &= \{\kappa / (\lambda m \omega_0)\} F(t) \omega_0 t / (\hbar \kappa), \\ f_6 &= 0. \end{aligned}$$

Desarrollando la ecuación anterior se encuentra el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, de primer orden, para los coeficientes $\alpha_n(t)$.

$$\dot{\alpha}_1 - 4\xi^2 \alpha_1^2 f_3 + 4\xi \alpha_1 f_2 - f_1 = 0, \quad (39)$$

$$\dot{\alpha}_2 = f_2 - 2\xi \alpha_1 f_3, \quad (40)$$

$$\dot{\alpha}_3 = f_3 \exp[-4\xi \alpha_2], \quad (41)$$

$$\dot{\alpha}_4 = \exp[2\xi \alpha_2](f_4 - 2\xi \alpha_1 f_5), \quad (42)$$

$$\dot{\alpha}_5 = 2\xi \alpha_3 f_4 \exp[2\xi \alpha_2] + f_5(\exp[-2\xi \alpha_2] - 4\xi^2 \alpha_1 \alpha_3 \exp[2\xi \alpha_2]), \quad (43)$$

$$\dot{\alpha}_6 = \xi \alpha_4 \dot{\alpha}_5. \quad (44)$$

Resolviendo la ecuación diferencial no-lineal de primer orden para $\alpha_1(t)$, los otros coeficientes $\alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_6$ pueden ser obtenidos por simple integración [3]. Para resolver la primera ecuación se propone la sustitución

$$\alpha_1 = -\frac{P_1(t)}{2\xi Q_1(t)}$$

y se obtienen las ecuaciones

$$\dot{Q}_1 = 2\xi(f_2 Q_1 + f_3 P_1),$$

$$\dot{P}_1 = -2\xi(f_1 Q_1 + f_2 P_1).$$

Para encontrar los valores de las variables Q_1 y P_1 se utiliza el algoritmo DE (ver L.F. Shampine y M.K. Gordon, Solución Computarizada de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias). La ecuación para α_2 se resuelve utilizando el valor de α_1 , e integrando

$$\alpha_2 = \left(\frac{1}{2\xi}\right) \ln Q_1(t).$$

Para α_3 se utiliza el mismo método. Introduciendo una nueva función $Q_2(t)$ obtenemos

$$\alpha_3 = \frac{Q_2(t)}{2\xi Q_1(t)},$$

escogiendo ahora otra función $P_2(t)$ de la forma

$$P_2 = [1 + P_1(t)Q_2(t)]/Q_1(t)$$

sustituyendo en la ecuación para $\dot{\alpha}_3$ obtenemos las mismas ecuaciones que para α_1 , que se resuelven numéricamente. Finalmente, para encontrar α_4 y α_5 se hace una simple integración numérica de la forma

$$\alpha_4 = L_1,$$

$$\alpha_5 = L_2.$$

Con

$$\alpha_{i+3} = L_i(t) = \int_{-\infty}^t dt' [f_4(t')Q_i(t') + F_5(t')P_i(t')] \quad i = 1, 2. \quad (45)$$

Las amplitudes de probabilidad de transición se calculan en la representación de coordenadas usando

$$\langle \varphi_m | S | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_m | S(q, p) | \varphi_n \rangle \quad (46)$$

cuya expresión explícita puede verse en la Ref. [3]. La probabilidad de transición vibracional entre dos estados n y m es:

$$P_{nm} = \frac{1}{n!m!} \left| \left\{ \frac{d^m}{d\alpha^m} \frac{d^n}{d\beta^n} I(\alpha, \beta) \right\}_{\alpha=\beta=0} \right|^2 \quad (47)$$

en donde

$$I(\alpha, \beta) = \int \int dq_1 dq_2 \Gamma(q_1; \alpha) K(q_1, q_2) \Gamma(q_2; \beta). \quad (48)$$

K es la función de Gauss y Γ es la función generadora de las eigenfunciones del oscilador armónico.

4.1 Resultados numéricos

Como una aplicación a este modelo se calcularon las probabilidades de transición $0 \rightarrow 1$ y $0 \rightarrow 2$ para los sistemas $H_2 + He$ (molécula de hidrógeno, átomo de helio) correspondiente a un sistema ligero y $C_2 + H_2$ (molécula de carbono, hidrógeno) en donde H_2 es considerado un proyectil sin estructura y que corresponde a la colisión de un proyectil ligero con un blanco pesado. En los cálculos se utilizaron las siguientes unidades: masa 1.67×10^{-24} g, longitud $\text{Å} = 10^{-8}$ cm, tiempo 10^{-14} s. La energía se midió en unidades de $\hbar\omega_0/2$.

Sistema 1 correspondiente a $H_2 + He$, $m_A = 4$, $m_B = m_C = 1$, $a = 0.200$, $\alpha = 0.314$ en donde el parámetro α está relacionado con la frecuencia del oscilador através de [1]

$$\alpha = \frac{\gamma}{a} \sqrt{\frac{\hbar}{\mu\omega}}$$

Los resultados se encuentran graficados en las figuras 1 y 2 en donde la línea punteada muestra el efecto de la inclusión del término cuadrático. En el eje de las ordenadas se grafica la probabilidad de transición en escala logarítmica mientras que en las abscisas se dá la energía total de colisión.

Sistema 2 correspondiente a $C_2 + H_2$ definido por los parámetros $\alpha = 0.129$, $m_A = 2$, $m_B = m_C = 12$, $a = 0.200$. Los resultados se muestran en la figura 3. En este caso se trata de un sistema con un proyectil ligero y un blanco pesado. Aquí el parámetro α es mucho más pequeño que el utilizado en el sistema anterior. Para mostrar el significado del parámetro α se graficó (en la figura 4) la probabilidad de transición para el sistema 2 pero suponiendo un valor de $\alpha = 0.314$. Comparando las figuras 1 y 4 se nota una

importante diferencia al cambiar el valor de α . De estos resultados, vemos que si el parámetro α es lo suficientemente grande se tiene que incluir el término cuadrático en la expansión del potencial. El elemento de matriz $\langle 0|q^2|0\rangle^{\frac{1}{2}}$ mide el desplazamiento de la molécula con respecto a su posición de equilibrio, un valor grande de α implica un modo vibracional suave, lo cual explica que la aproximación lineal no sea aceptable. Esto puede ser mejorado con la inclusión de un término de segundo orden en el potencial de interacción.

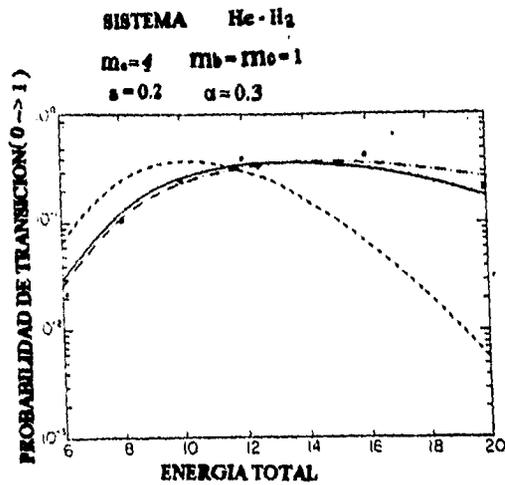


Figura 1: Probabilidad de transición 0-1 para el sistema $H_2 + He$ (línea quebrada) potencial lineal; (- · -) potencial lineal más cuadrático; (—) potencial total (exponencial); (●) resultados de Secrest y Johnson.

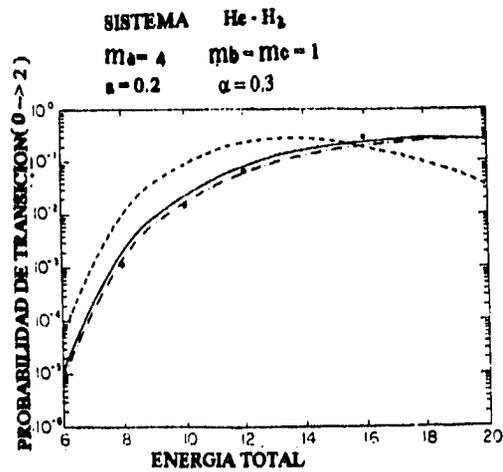


Figura 2: Probabilidad de transición 0-2 para el sistema $H_2 + He$ (línea quebrada) potencial lineal; (-·-·-) potencial lineal más cuadrático; (—) potencial total (exponencial); (●) resultados de Secrest y Johnson.

**SISTEMA
PROYECTIL LIGERO
BLANCO PESADO**

$m_a = 2 \quad m_b = m_0 = 12$

$\alpha = 0.2214 \quad \alpha = 0.1287$

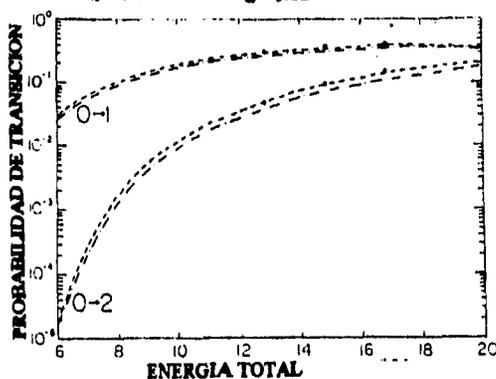


Figura 3: Probabilidades de transición 0-1 y 0-2 para el sistema $H_2 + C_2$ (—) potencial lineal; (---) potencial lineal más cuadrático; (•) resultados de Secrest y Johnson. Los resultados para el potencial total (exponencial) coinciden con los resultados del potencial lineal más cuadrático.

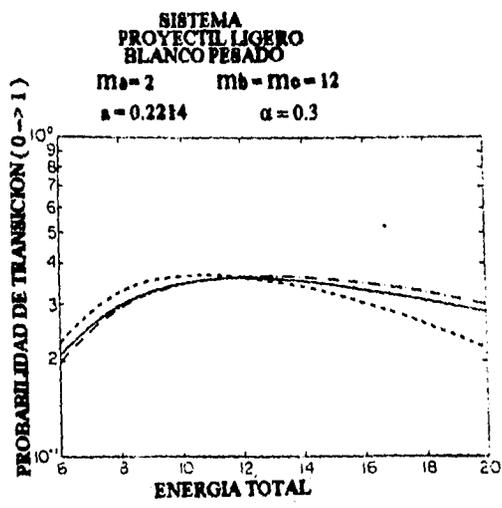


Figura 4. Probabilidad de transición para el sistema $H_2 + C_2$ con un valor de α grande (línea quebrada), potencial lineal; (-·-·-) potencial lineal más cuadrático; (—) potencial total (exponencial).

5 Transferencia de energía atomo-oscilador anarmónico

En la sección anterior estudiamos el efecto que tienen términos de orden cuadrático en el potencial de interacción sobre las probabilidades de transición vibracional de un oscilador armónico, encontrando que la importancia de éstos depende de que tan suave sea el modo vibracional de que se trate. En esta sección, consideraremos a un oscilador anarmónico con términos cúbico y cuártico ya que para ciertos sistemas moleculares heteronucleares, la aproximación armónica no es aceptable ni siquiera en transiciones que involucran estados cercanos al estado base.

5.1 Oscilador anarmónico

Obtendremos una solución aproximada para la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo con el hamiltoniano

$$H = \mathcal{H}_0 + \mathcal{V}(r) \quad (49)$$

siendo \mathcal{H}_0 el hamiltoniano correspondiente al oscilador anarmónico sin perturbar

$$\mathcal{H}_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 + \lambda' x^3 + \gamma' x^4 \equiv \mathcal{H}_{ho} + \mathcal{V}_1 \quad (50)$$

aquí λ' y γ' son constantes de anarmonicidad, x es el desplazamiento a ambos lados de la posición de equilibrio y $\mathcal{V}(r)$ la interacción entre el proyectil y el oscilador la cual tomaremos de acuerdo con Secrest y Johnson [1], como una función exponencial repulsiva entre el átomo incidente y el primer átomo de la molécula.

Como hemos discutido ya anteriormente, en la aproximación semiclásica la interacción $\mathcal{V}(r)$ puede escribirse como [7] (ver apéndice B).

$$\mathcal{V}(r) = F(t)\mathcal{V}(x) \quad (51)$$

con $F(t) \rightarrow 0$ cuando el tiempo tiende a $\pm\infty$. En esta aproximación el potencial contiene únicamente las coordenadas internas de la molécula.

Para obtener las probabilidades de transición entre los diferentes estados vibracionales de la molécula se trabajará en la representación de interacción en donde el movimiento del sistema no perturbado puede ser separado del movimiento del sistema total. El hamiltoniano en la representación de interacción es

$$\mathcal{H}_I(t) = F(t)\mathcal{U}_0^\dagger(t)\mathcal{V}(x)\mathcal{U}_0(t) \quad (52)$$

siendo \mathcal{U}_0 el operador de evolución temporal correspondiente al hamiltoniano independiente del tiempo \mathcal{H}_0 .

$$\mathcal{U}_0(t, t_0) = e^{-i\mathcal{H}_0(t-t_0)/\hbar}. \quad (53)$$

Un problema que tenemos que enfrentar al escribir el operador de evolución temporal de la forma anterior, es que debido a la presencia de los términos cúbicos y cuárticos, el conjunto de operadores en \mathcal{H}_0 no forma un conjunto cerrado bajo la operación de conmutación, por lo cual no es posible obtener en forma exacta el Hamiltoniano en la representación de interacción \mathcal{H}_I .

Para obtener un operador de evolución \mathcal{U}_0 que nos permita construir al Hamiltoniano en la representación de interacción expresaremos a las coordenadas y momentos en términos de los operadores a, a^\dagger

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a + a^\dagger), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a^\dagger - a). \quad (54)$$

El hamiltoniano del oscilador no perturbado \mathcal{H}_0 queda entonces de la siguiente manera

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_{ho} + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}' \quad (55)$$

en donde

$$\mathcal{H}_{ho} = \hbar\omega(a^\dagger a + \frac{1}{2}), \quad (56)$$

$$\mathcal{H}_1 = 3\lambda[a + a^\dagger] + 6\gamma[a^2 + 2a^\dagger a + a^{12} + \frac{1}{2}], \quad (57)$$

siendo \mathcal{H}_1 el hamiltoniano de un oscilador paramétrico linealmente forzado [3] y

$$\mathcal{H}' = \lambda[a^3 + 3a^\dagger a^2 + 3a^{12} a + a^{13}] + \gamma[a^4 + 4a^\dagger a^3 + 6a^{12} + 4a^{13} a + a^{14}] \quad (58)$$

con

$$\lambda = \lambda'(\frac{\hbar}{2m\omega})^{\frac{3}{2}}, \quad \gamma = \gamma'(\frac{\hbar}{2m\omega})^2. \quad (59)$$

La ecuación (55) es una expresión exacta del hamiltoniano \mathcal{H}_0 . De los 15 operadores que aparecen en \mathcal{H}_0 extraeremos un subconjunto que contenga términos lineales, cuadráticos y bilineales en los operadores bosónicos de tal manera que formen un conjunto cerrado bajo la operación de conmutación. La parte restante, la cual no forma un conjunto cerrado bajo la operación de conmutación será despreciada en esta primera aproximación. Nótese que en \mathcal{H}_1 se incluye información de la parte no-armónica del oscilador.

Los primeros dos términos de la ecuación (55) serán considerados como una aproximación de primer orden para el hamiltoniano total \mathcal{H}_0 .

Utilizando el hecho de que el operador de evolución temporal puede ser escrito como un producto de exponenciales cuando el Hamiltoniano del sistema es una combinación lineal de operadores que forman un álgebra de Lie, esto es, cuando el conmutador de dos elementos cualesquiera del hamiltoniano pertenece al hamiltoniano [12], podemos

aplicar la transformación dada por la ecuación (32) para obtener el hamiltoniano en la representación de interacción.

Usando la descomposición dada en la ecuación (55), obtenemos que el operador de evolución temporal correspondiente al Hamiltoniano no perturbado \mathcal{H}_0 es de la forma

$$\mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_{h_0}\mathcal{U}_1, \quad (60)$$

sustituyendo en la ecuación diferencial para \mathcal{U}_0 obtenemos las ecuaciones diferenciales

$$i\hbar\partial_t\mathcal{U}_{h_0} = \mathcal{H}_{h_0}\mathcal{U}_{h_0} \quad (61)$$

$$i\hbar\partial_t\mathcal{U}_1 = [\mathcal{U}_{h_0}^\dagger\mathcal{H}_1\mathcal{U}_{h_0}]\mathcal{U}_1 \equiv \mathcal{H}'_1(t)\mathcal{U}_1 \quad (62)$$

con condiciones iniciales

$$\mathcal{U}_{h_0}(t_0, t_0) = \mathcal{U}_1(t_0, t_0) = \mathcal{I}$$

La interacción $\mathcal{H}'_1(t)$ en la ecuación (62) es obtenida transformando a los operadores de creación y aniquilación que aparecen en \mathcal{H}_1 de la siguiente manera

$$\mathcal{U}_{h_0}^\dagger a \mathcal{U}_{h_0} = a e^{-i\omega t}, \quad \mathcal{U}_{h_0}^\dagger a^\dagger \mathcal{U}_{h_0} = a^\dagger e^{i\omega t}.$$

El Hamiltoniano transformado puede escribirse como una combinación lineal de los mismos operadores que se tenían en \mathcal{H}_1 pero con coeficientes $\phi_n(t)$,

$$\mathcal{H}'_1(t) = \sum_{n=1}^6 \phi_n(t)\mathcal{X}_n.$$

Debido a que el conjunto de operadores que aparecen en $\mathcal{H}'_1(t)$ forma un álgebra de Lie finita, podemos escribir la solución de la ecuación (62) en la forma de un producto de exponenciales [13]

$$\mathcal{U}_I = \prod_{n=1}^6 e^{-\alpha_n \mathcal{X}_n}, \quad (63)$$

con funciones complejas dependientes del tiempo $\alpha_n(t)$ por determinar.

Escogemos el siguiente orden para los operadores

$$\mathcal{X}_1 = a^\dagger a, \quad \mathcal{X}_2 = a^{\dagger 2}, \quad \mathcal{X}_3 = a^\dagger, \quad \mathcal{X}_4 = a, \quad \mathcal{X}_5 = a^2, \quad \mathcal{X}_6 = 1$$

esto es, operadores de aniquilación a la derecha y operadores de creación a la izquierda. Esta forma de ordenamiento, llamada forma normal es conveniente en el momento de llevar a cabo la evaluación de elementos de matriz. El ansatz dado por (63) permite obtener el operador de evolución temporal para el hamiltoniano $\mathcal{H}'_1(t)$ el cual contiene información concerniente a la parte anarmónica del oscilador. Sustituyendo la ecuación

(63) en la ecuación (62) obtenemos para las funciones complejas $\alpha_n(t)$ el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden [13]

$$\partial_t \alpha_1 = \frac{i}{\hbar} (\phi_1 - 4\phi_5 \alpha_2 e^{-2\alpha_1}), \quad (64)$$

$$\partial_t \alpha_2 = \frac{i}{\hbar} (\phi_2 e^{2\alpha_1} - 4\alpha_2^2 \phi_5 e^{-2\alpha_1}), \quad (65)$$

$$\partial_t \alpha_3 = \frac{i}{\hbar} (\phi_3 e^{\alpha_1} - 2\alpha_2 \phi_4 e^{-\alpha_1}), \quad (66)$$

$$\partial_t \alpha_4 = \frac{i}{\hbar} (\phi_4 e^{-\alpha_1} - 2\alpha_3 \phi_5 e^{-2\alpha_1}), \quad (67)$$

$$\partial_t \alpha_5 = \frac{i}{\hbar} \phi_5 e^{-2\alpha_1}, \quad (68)$$

$$\partial_t \alpha_6 = \frac{i}{\hbar} (\phi_6 - \alpha_3 \phi_4 e^{-\alpha_1} + (\alpha_3^2 - 2\alpha_2) \phi_5 e^{-2\alpha_1}). \quad (69)$$

Estas ecuaciones se resuelven numéricamente usando la subrutina DE [14].

5.2 Interacción átomo - oscilador anarmónico.

El problema que consideraremos a continuación es la construcción del Hamiltoniano en la representación de interacción. El tipo de colisión que trataremos es inelástica, es decir que hay transferencia de energía (traslación-vibración) de modo que deja perturbada a la molécula. Por lo tanto tenemos que resolver la ecuación de Schrödinger que describirá el comportamiento del sistema durante la colisión. El hamiltoniano en la representación de interacción se obtiene a partir de

$$\mathcal{H}_I = \mathcal{U}_0^\dagger \mathcal{V}(t) \mathcal{U}_0, \quad (70)$$

donde \mathcal{U}_0 es el operador de evolución temporal correspondiente al hamiltoniano independiente del tiempo y $\mathcal{V}(t)$ es la interacción entre el proyectil y el blanco en la aproximación semiclásica. Haciendo un desarrollo de la interacción en series de Taylor, manteniendo términos de hasta cuarto orden, obtenemos

$$\mathcal{V}_{sc}(t) = \sum_{n=1}^4 \Phi_n(t) x^n. \quad (71)$$

Escribiendo el operador de desplazamiento x en términos de los operadores de creación y aniquilación encontramos que el potencial contiene el mismo conjunto de quince operadores que aparecieron en \mathcal{H}_0 . Transformando a los operadores a y a^\dagger para construir \mathcal{H}_I tenemos que

$$\mathcal{U}_0^\dagger x \mathcal{U}_0 = d_1 a^\dagger + d_2 a + d_3 1, \quad (72)$$

en donde

$$d_1 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (e^{\alpha_1 + i\omega t} - 2\alpha_2 e^{-\alpha_1 + i\omega t}), \quad (73)$$

$$d_2 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (2\alpha_5 e^{\alpha_1 + i\omega t} + (1 - 4\alpha_2\alpha_5) e^{-\alpha_1 + i\omega t}), \quad (74)$$

$$d_3 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\alpha_4 e^{\alpha_1 + i\omega t} - (\alpha_3 + 2\alpha_2\alpha_4) e^{-\alpha_1 + i\omega t}). \quad (75)$$

Para transformar los términos de orden superior presentes en la interacción haremos uso del operador unitario \mathcal{U}_0 . Tenemos por ejemplo

$$\mathcal{U}_0^\dagger x^2 \mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_0^\dagger x \mathcal{U}_0 \mathcal{U}_0^\dagger x \mathcal{U}_0.$$

El hamiltoniano en la representación de interacción entonces es expresado como

$$\mathcal{H}_I(t) = \sum_{n=1}^{15} \Psi_n^1(t) \mathcal{X}_n. \quad (76)$$

Con Ψ_n funciones conocidas las cuales son obtenidas de una forma directa y los operadores \mathcal{X}_n son obtenidos a partir de los operadores x^n , $n = 1, 2, 3, 4$ escritos en términos de los operadores a, a^\dagger expresados en el orden normal establecido anteriormente. Ahora podemos escribir

$$\mathcal{H}_I(t) = \mathcal{H}_I^{(1)}(t) + \mathcal{H}_I^{(2)}(t), \quad (77)$$

donde

$$\mathcal{H}_I^{(1)} = \sum_{n=1}^6 \Psi_n \mathcal{X}_n,$$

es un subconjunto de $\mathcal{H}_I(t)$ que forma un álgebra finita de Lie. El operador de evolución temporal en el diagrama de interacción es entonces

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) = \mathcal{U}_I^{(1)}(t, t_0) \mathcal{U}_I^{(2)}(t, t_0) \quad (78)$$

y $\mathcal{U}_I^{(1)}$ puede ser escrito como un producto de exponenciales. Conocido el operador $\mathcal{U}_I^{(1)}$ podemos transformar $\mathcal{H}_I^{(2)}$ para obtener un nuevo potencial de interacción, el cual contendrá operadores que cierran el álgebra y otros operadores que no la cierran. Este potencial puede ser separado como una suma de dos términos, uno de los cuales contiene seis operadores que cierran el álgebra y cuya solución puede obtenerse en forma exacta y el otro, que contiene nueve operadores que no cierran un álgebra y cuya solución tiene que obtenerse aplicando algún otro medio de aproximación. Designaremos por $P_{n,1}$ a las probabilidades de transición obtenidas en la aproximación en que se escribe el operador de evolución temporal en la representación de interacción \mathcal{U}_I como

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) \simeq \mathcal{U}_I^{(1)}. \quad (79)$$

P_{n2} a las probabilidades de transición obtenidas en la aproximación en que se escribe el operador de evolución temporal en la representación de interacción \mathcal{U}_I como

$$\mathcal{U}_I(t, t_0) \simeq \mathcal{U}_I^{(1)} \mathcal{U}_I^{(2)} \quad (80)$$

y el subíndice $n = 0, 1$ indica el nivel de aproximación usado en la evaluación del operador de evolución temporal \mathcal{U}_0 , $n = 0$ corresponde a $\mathcal{U}_0 = U_{ho}$, $n = 1$ corresponde a $\mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_{ho} \mathcal{U}_1$.

El operador de evolución temporal en la representación de interacción es $\mathcal{U}_I(t, t_0) = \prod_j \mathcal{U}_I^{(j)}$, $j = 1, 2$ donde cada uno de los operadores $\mathcal{U}_I^{(j)}$ tiene la forma

$$\mathcal{U}_I^{(j)}(t, t_0) = \prod_{n=1}^6 e^{-\beta_n^{(j)}(t) X_n} \quad j = 1, 2 \quad (81)$$

El conjunto de operadores que aparecen en $\mathcal{H}_I^{(j)}(t)$ es el mismo que aparece en $\mathcal{H}_I(t)$, las funciones $\beta_n^{(j)}(t)$ satisfacen el conjunto de ecuaciones (64-69) con la substitución $\beta_n^{(j)} \rightarrow \alpha_n$ y $\phi_n \rightarrow \psi_n^{(j)}$.

Para obtener las probabilidades de transición entre los diferentes estados vibracionales de la molécula, se tienen que evaluar los elementos de matriz del operador de dispersión \mathcal{S} entre los eigenestados del oscilador sin perturbar [15]. Para el caso de un oscilador cuártico, la teoría de perturbaciones falla para prácticamente cualquier valor del parámetro de anarmonicidad. Esto puede ser superado cambiando la frecuencia del oscilador escogiéndola de tal forma que minimice el error. Este cambio puede hacerse para cada uno de los estados del oscilador pero entonces los distintos eigenestados dejarán de ser ortogonales entre sí. Aquí se seguirán dos aproximaciones para construir los eigenestados del oscilador armónico. La primera hace uso de la teoría de perturbaciones de segundo orden, donde tenemos la siguiente expresión para las eigenfunciones [15]

$$\psi_n = \phi_n + \sum_k' \phi_k \left[\frac{\langle k | \mathcal{V}' | m \rangle}{E_m - E_k} \left(1 - \frac{\langle m | \mathcal{V}' | m \rangle}{E_m - E_k} \right) + \sum_n' \frac{\langle k | \mathcal{V}' | n \rangle \langle n | \mathcal{V}' | m \rangle}{(E_m - E_k)(E_m - E_n)} \right] \quad (82)$$

en donde $\mathcal{V}' = \mathcal{H}_{ho} + \mathcal{H}_1 \sim \mathcal{H}_{ldpo}$. Debido a que la perturbación contiene operadores de creación y aniquilación de hasta segundo orden las eigenfunciones vibracionales ϕ_n del oscilador anarmónico son expresadas en términos de las eigenfunciones del oscilador armónico ϕ como

$$\phi_n = \sum_{k=n-2}^{n+2} C_k \phi_k \quad (83)$$

Las amplitudes para una transición de un estado inicial i a un estado final f están dadas por

$$A_{if} = \sum_{k,l} C_k^* \langle \phi_k | \mathcal{U}_I(t \rightarrow \infty, t_0 \rightarrow -\infty) | \phi_l \rangle C_l \quad (84)$$

con

$$f - 2 \leq k \leq f + 2, \quad \text{y} \quad i - 2 \leq l \leq i + 2.$$

En la segunda aproximación [13] el hamiltoniano \mathcal{H}_0 es transformado en un oscilador armónico, con una frecuencia efectiva diferente por medio de la aplicación de una transformación unitaria. Primero se hace un cambio de base de los operadores a, a^\dagger a un nuevo conjunto de operadores b, b^\dagger relacionados con los anteriores por medio de las ecuaciones

$$\begin{aligned} b^\dagger &= t_1^* a + t_2^* a^\dagger + t_3 \mathcal{I}, \\ b &= t_2 a + t_1 a^\dagger + t_3 \mathcal{I}. \end{aligned} \quad (85)$$

Pidiendo que el hamiltoniano en la nueva base sea el de un oscilador armónico, se obtiene para los coeficientes de la transformación las siguientes condiciones

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{6\gamma t_2}{6\gamma + (1 + \sqrt{1 + 24\gamma/\hbar\omega})\hbar\omega/2} \\ t_2 &= \left(\frac{6\gamma + (1 + \sqrt{1 + 24\gamma/\hbar\omega})\hbar\omega/2}{\hbar\omega\sqrt{1 + 24\gamma/\hbar\omega}} \right)^{1/2} \\ t_3 &= \frac{-3\lambda t_2}{d_2 + d_3} \end{aligned} \quad (86)$$

$$\begin{aligned} d_2 &= ((9\gamma + \hbar\omega/2)t_2 - 6\gamma t_1)(t_1 - t_2) \\ d_3 &= (6\gamma t_2 - (3\gamma + \hbar\omega/2)t_1)(t_1 - t_2), \end{aligned} \quad (87)$$

de tal manera que el hamiltoniano queda como

$$\mathcal{H}(b, b^\dagger, \mathcal{I}) = \hbar\omega'(b^\dagger b + 1/2) + \delta E, \quad (88)$$

siendo la nueva frecuencia

$$\omega' = \omega\sqrt{1 + 24\gamma/\hbar\omega} \quad (89)$$

y el corrimiento en el origen de la energía

$$\delta E = -3\gamma + (t_1 - t_2)t_3(6\lambda + (t_1 - t_2)t_3(\hbar\omega + 24\omega)). \quad (90)$$

Al transformar al potencial de interacción $\mathcal{V}(t)$ se obtiene

$$\mathcal{V}_{sc}(b, b^\dagger) = \sum_{m=1}^{15} \delta_m(t) X_m. \quad (91)$$

La interacción contiene el mismo tipo de operadores que el conjunto original, pero en términos de b y b^\dagger . La diferencia entre la interacción original y la transformada está en los coeficientes $\delta_m(t)$, dichos coeficientes contienen información relativa a la parte no armónica del oscilador inicial. En esta aproximación, donde el oscilador anarmónico es remplazado por un armónico, se tiene la ventaja de que es posible evaluar las probabilidades de transición con los elementos de matriz del operador de dispersión entre los eigenestados de este nuevo oscilador armónico.

5.3 Probabilidades de transición

Para evaluar las amplitudes de probabilidad, primero consideraremos el efecto de los operadores a, a^\dagger en los eigenestados del oscilador armónico $\phi_n \equiv |n\rangle$.

$$a^k |n\rangle = \sqrt{\frac{n!}{(n-k)!}} |n-k\rangle \quad (92)$$

$$a^{\dagger k} |n\rangle = \sqrt{\frac{(n+k)!}{n!}} |n+k\rangle. \quad (93)$$

Considerando ahora el efecto de $e^{-\beta_5 a}$ y $e^{-\beta_1 a^\dagger a}$ en el estado $|n\rangle$

$$e^{-\beta_5 a} |n\rangle = \sum_{p=0}^{p_{\max}} \frac{\beta_5^p}{p!} a^p |n\rangle = \sum_{p=0}^{p_{\max}} \frac{(-\beta_5)^p}{p!} \sqrt{\frac{n!}{(n-p)!}} |n-p\rangle \quad (94)$$

donde $p_{\max} = n$ y

$$e^{-\beta_1 a^\dagger a} |n\rangle = e^{-\beta_1 n} |n\rangle \quad (95)$$

En este trabajo analizamos diferentes aproximaciones para el cálculo de las probabilidades de transición vibracional. Por una parte tenemos que definir la aproximación al Hamiltoniano no perturbado dado por la ecuación (55). Llamaremos P_{0n} a la aproximación obtenida cuando el Hamiltoniano no perturbado está dado por la ecuación (56) cuando lo aproximamos por un oscilador armónico, P_{1n} cuando añadimos aquella parte de la interacción que cierra un álgebra, esto es, tomamos como Hamiltoniano no perturbado a la suma de las ecuaciones (56) y (57) en tal caso, el operador de evolución es $\mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_0^{(1)} = \prod_{n=1}^6 e^{-\alpha_n x_n}$. Finalmente P_{2n} es la aproximación obtenida cuando hacemos uso de la solución $\mathcal{U}_0^{(1)}$ para transformar aquella parte de la interacción que no cierra un álgebra (ecuación (58)) y obtenemos una interacción que contiene una vez más términos que cierran el álgebra y términos que salen de ésta. En éste caso el operador \mathcal{U}_0 está dado por $\mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_0^{(1)} \mathcal{U}_0^{(2)}$ siendo $\mathcal{U}_0^{(1)}$ y $\mathcal{U}_0^{(2)}$ productos de exponenciales. Por otra parte, el Hamiltoniano en la representación de interacción $\mathcal{H}_I(t)$ dado por la ecuación (76) consta del mismo conjunto de operadores que el Hamiltoniano no perturbado. Por lo tanto, podemos aplicar una vez más la descomposición descrita anteriormente para aproximar \mathcal{U}_0 y obtener diferentes aproximaciones para el operador de evolución temporal en la representación de interacción \mathcal{U}_I . La siguiente tabla resume las distintas aproximaciones que usaremos

Tabla de aproximaciones

$$\begin{array}{ll}
 P_{01} \rightarrow \mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_{h0} & \mathcal{U}_I = \mathcal{U}_I^{(1)} = \prod_{n=1}^6 e^{-\alpha_n x_n} \\
 P_{02} \rightarrow \mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_{h0} & \mathcal{U}_I = \mathcal{U}_I^{(1)} \mathcal{U}_I^{(2)} \\
 P_{11} \rightarrow \mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_0^{(1)} = \prod_{n=1}^6 e^{-\beta_n x_n} & \mathcal{U}_I = \mathcal{U}_I^{(1)} = \prod_{n=1}^6 e^{-\gamma_n x_n} \\
 P_{12} \rightarrow \mathcal{U}_0 = \mathcal{U}_0^{(1)} = \prod_{n=1}^6 e^{-\beta_n x_n} & \mathcal{U}_I = \mathcal{U}_I^{(1)} \mathcal{U}_I^{(2)}
 \end{array}$$

En la aproximación P_{n1} ($n=0,1$), el operador de evolución temporal en el diagrama de interacción \mathcal{U}_I es un producto de seis exponenciales. El resultado que se obtiene al calcular sus elementos de matriz entre estados n , n' del oscilador armónico es:

$$A_{nn'} = \sqrt{n!n'} e^{-\beta_6 + n'\beta_1} \sum_{p=0}^{\frac{n}{2}} \frac{(-\beta_5)^p}{p!} \sum_{r=0}^{n-2p} \frac{(-\beta_4)^r}{r!} \sum_{k=0}^{\frac{n'}{2}} \frac{(\beta_2)^k}{k!} \sum_{s=0}^{n'-2k} \frac{(-\beta_3)^s}{s!(n'-2k-s)!} \quad (96)$$

con la condición

$$n' - 2k - s = n - 2l - r$$

la cual es consecuencia de la ortogonalidad de los eigenestados del oscilador armónico. En la aproximación P_{n2}

$$A_{nn'}^{(2)} = \langle n' | \mathcal{U}_I^{(1)} \mathcal{U}_I^{(2)} | n \rangle = \sum_m \langle n' | \mathcal{U}_I^{(1)} | m \rangle \langle m | \mathcal{U}_I^{(2)} | n \rangle \quad (97)$$

en donde se introdujo la descomposición espectral de la unidad

$$\sum_m |m\rangle \langle m| = 1. \quad (98)$$

Las probabilidades de transición entre los estados vibracionales n y n' en cualquiera de las aproximaciones descritas arriba, están dadas por el valor absoluto al cuadrado de las amplitudes de transición correspondiente $A_{nn'}^{(j)}$.

5.4 Resultados numéricos:

Una vez que hemos calculado las probabilidades de transición en una colisión entre un átomo sin estructura y una molécula diatómica usando un método analítico aproximado, tenemos que comparar ahora nuestros resultados con los de otros autores [1] [2]. De acuerdo con Secrest- Johnson la interacción átomo-molécula es de la forma [1]

$$\nu(R, x) = E_0 e^{-\frac{R-\rho x}{L}} \quad (99)$$

en donde R es la distancia entre el átomo y el centro de masa de la molécula, L es un parámetro que caracteriza el alcance de la interacción, cuyo valor para los sistemas moleculares que utilizamos en este trabajo es de 5\AA , $\rho = m_c/(m_b + m_c)$ y x es el desplazamiento

de la molécula con respecto a su posición de equilibrio. Suponiendo que $|x| \ll L$ el efecto de las vibraciones para el cálculo de la trayectoria $R(t)$ es pequeño y el potencial $E_0 e^{-\frac{R}{L}}$ proporciona una buena aproximación para encontrarla. En esta aproximación, se obtiene un potencial de interacción dependiente del tiempo dado por

$$\nu_{sc}(x, t) \simeq E_0 \operatorname{sech}^2\left(\sqrt{\frac{E}{2\mu}} \frac{t}{L}\right) e^{\frac{E}{L}x} \equiv F(t) e^{\frac{E}{L}x}. \quad (100)$$

Sustituyendo en la ecuación

$$\mathcal{H}_{sc} = \mathcal{H}_0 + \nu_{sc}(x, t) \quad (101)$$

tenemos

$$\mathcal{H}_{sc}(t) = \mathcal{H}_0 + F(t) e^{\frac{E}{L}x}. \quad (102)$$

Desarrollando la interacción en series de Taylor y manteniendo términos hasta cuarto orden obtenemos

$$\mathcal{H}_{sc}(t) = \mathcal{H}_0 + \sum_{i=1}^4 \Phi_i(t) x^i \quad (103)$$

en donde las funciones $\Phi_i(t)$ tienden a cero cuando $t \rightarrow \pm\infty$. Para estudiar la convergencia y la región de aplicabilidad de la serie de transformaciones hechas aquí, se calcularán las probabilidades de transición usando el método de canales acoplados (BS) para el caso cuando la molécula es modelada como un oscilador armónico y el potencial de interacción contiene términos lineales, cuadráticos, cúbicos y cuárticos. Comparando los resultados obtenidos con las aproximaciones P_{01} , P_{02} , BS y OAEXP (oscilador armónico) [2] en función de la energía de colisión, se observa que los términos anarmónicos en el potencial de interacción fueron tomados en cuenta de forma correcta con la serie de transformaciones. Como se puede ver en la tabla 1 para valores de la energía de colisión mayores a $8\hbar\omega$, el método algebraico proporciona resultados muy cercanos a los resultados numéricos exactos (en la aproximación semiclassical) BS; se nota también que los resultados puramente cuánticos de Clark et al OAEXP difieren de los resultados semiclassical BS. En el cálculo de canales acoplados hicimos un desarrollo de la interacción en series de Taylor conservando términos de hasta cuarto orden en la coordenada de desplazamiento, mientras que en el cálculo de Clark et al. se consideró la exponencial completa.

Tabla Número 1. Probabilidades de transición (0-1) como una función de la energía de colisión en las distintas aproximaciones discutidas en el texto.

Sistema $H_2 - He$

| E/E_0 | P_{01} | P_{02} | BS | OAEXP |
|---------|----------|----------|----------|----------|
| 4 | 9.20(-4) | 9.73(-4) | 9.84(-4) | 7.20(-4) |
| 6 | 3.50(-2) | 3.76(-2) | 3.89(-2) | 2.95(-2) |
| 8 | 1.38(-1) | 1.47(-1) | 1.55(-1) | 1.33(-1) |
| 10 | 2.61(-1) | 2.73(-1) | 2.87(-1) | 2.92(-1) |
| 12 | 3.45(-1) | 3.49(-1) | 3.59(-1) | 4.28(-1) |
| 16 | 3.44(-1) | 3.29(-1) | 2.96(-1) | 4.07(-1) |

Para valores grandes de la energía de colisión la discrepancia entre las aproximaciones P_{01} y P_{02} con BS llega a ser importante lo cual indica la necesidad de más transformaciones si es que se quiere aplicar el método en esos rangos de energía.

En la figura 5 se muestra el logaritmo de las probabilidades de transición del primero al segundo estado excitados (1 - 2) obtenidas en las aproximaciones P_{11} , P_{12} , y los resultados de Clark y Dickinson OAEXP, y OMEXP (oscilador de Morse) para el sistema caracterizado por los parámetros $\alpha = 0.314$, $D_e = 9.300$, $m_b = m_c = 1$, $m_a = 4$ correspondiente a un átomo de Helio que choca con una molécula de H_2 en función de la energía de colisión medida en unidades de $\hbar\omega/2$. Las constantes de anarmonicidad λ y γ que aparecen en la ecuación (57) quedan expresadas como $\lambda = -\hbar\omega\sqrt{X_e/2}$, $\gamma = \frac{7}{12}\hbar\omega X_e$ siendo $X_e = 0.03$ para el sistema molecular que estamos considerando aquí[16].

Se puede ver de la figura que la aproximación P_{12} discutida en esta sección arroja resultados más cercanos a los del oscilador de Morse, con tratamiento cuántico OMEXP (cuadrados) que los resultados del oscilador armónico con tratamiento cuántico OAEXP (cruces) en todos los rangos de energía considerados aquí. De aquí vemos que el comportamiento cualitativo de las probabilidades de transición en función de la energía de colisión es apropiado.

La figura 6 muestra el logaritmo de las probabilidades de transición (0-1) y (0-3) en función de la energía de colisión medida en unidades de $\hbar\omega/2$ para el sistema caracterizado por los parámetros $\alpha = 0.314$, $D_e = 9.300$, $m_a = m_b = 1$ y $m_c = 1$ correspondiente a un átomo de Hidrógeno que choca con una molécula de H_2 (Hidrógeno). Los resultados de Clark y Dickinson para el caso del oscilador de Morse OMEXP son mostrados por los cuadros en la figura, los resultados semiclásicos P_{11} por una línea continua, y P_{12} por una línea quebrada. Se puede ver que para este sistema la importancia de una segunda transformación para el tratamiento del potencial de interacción no mejora los resultados significativamente. Esto se explica por el hecho de que la masa del átomo incidente es igual a la del átomo del blanco y los efectos de anarmonicidad no son tan importantes. Para este sistema los resultados obtenidos con la aproximación semiclásica dan una buena concordancia con los resultados cuánticos en ambas transiciones y en los rangos de energía considerados.

Finalmente, en la figura 7 se grafica el logaritmo de las probabilidades de transición (0-1) para el sistema $ClH + He$ (átomo de helio, molécula de cloruro de hidrógeno) caracterizado por los parámetros $\alpha = 0.520$, $D_e = 14.700$, $m_a = 35$, $m_b = 1$ $m_c = 4$ en función de la energía de colisión. Debido a que la masa del átomo incidente es del orden de la del primer átomo de la diatómica, y la masa del segundo átomo de la diatómica es mucho mayor que la del primero, es de esperar que los efectos de anarmonicidad sean importantes aún para transiciones cercanas al estado base. Debido a que no encontramos resultados cuánticos o semiclásicos de otros autores para este sistema, se grafican los resultados semiclásicos P_{11} (línea continua), P_{12} (línea quebrada) y BS en donde utilizamos el método de canales acoplados con la molécula diatómica modelada por un osci-

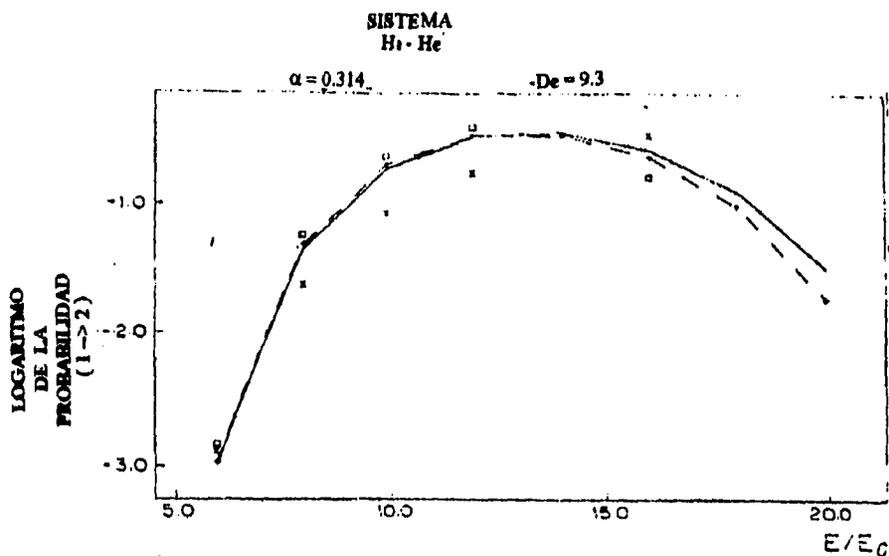


Figura 5: Logaritmo de la probabilidad de transición (1-2) en aproximaciones P_{11} (línea continua), P_{12} (línea quebrada), OAEXP (cruces) y OMEXP (cuadrados) como una función de la energía de colisión total medida en unidades de $\hbar\omega/2$ para el sistema $H_2 + He$.

lador armónico y la interacción entre el átomo y la diatómica contiene términos lineales, cuadráticos, cúbicos y cuárticos. Se puede ver que aún para energías de colisión bajas los resultados obtenidos con las aproximaciones P_{11} y P_{12} difieren considerablemente de los resultados exactos BS, indicando la importancia de la anarmonicidad de la molécula; también se nota que la diferencia entre P_{11} y P_{12} se hace más importante conforme la energía de colisión aumenta.

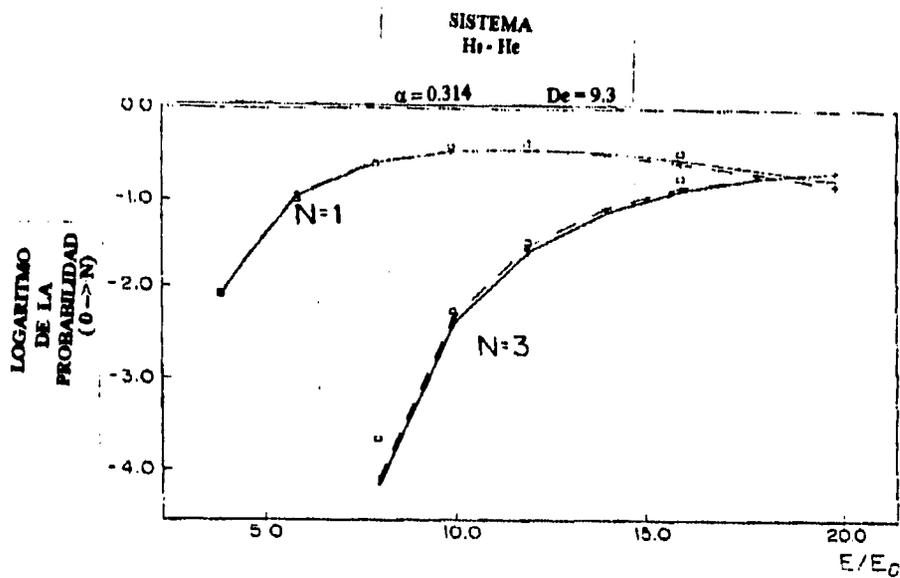


Figura 6: Logaritmo de la probabilidad de transición (0-1) y (0-3) en aproximaciones P_{11} (línea continua), P_{12} (línea quebrada), OAEXP (cruces) y OMEXP (cuadrados) como una función de la energía de colisión total medida en unidades de $\hbar\omega/2$ para el sistema $H_2 + H$.

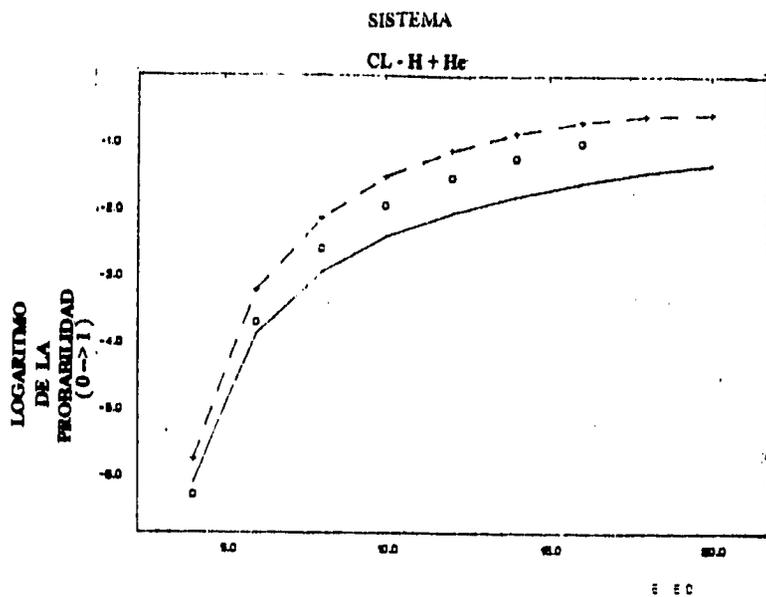


Figura 7: Logaritmo de la probabilidad de transición (0-1) en aproximaciones P_{11} (línea continua), P_{12} (línea quebrada) y BS como función de la energía de colisión total medida en unidades de $\hbar\omega/2$ para el sistema $ClH + He$.

6 Colisión molécula-molécula

En una colisión en una dimensión el proceso más simple después del tratado anteriormente es el de una colisión entre dos moléculas diatómicas. En esta sección se estudian las probabilidades de transición vibracionales para un sistema que consta de dos osciladores paramétricos linealmente perturbados con un acoplamiento bilineal [17].

Las moléculas son modeladas por medio de osciladores armónicos en una geometría colineal. El Hamiltoniano resultante es de la forma:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{\partial^2}{\partial q_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} + \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 q_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 q_2^2 + V(q_1, q_2, R) \quad (104)$$

en donde R es la distancia entre los centros de masa de las moléculas, q_i es el desplazamiento del oscilador i con respecto a la posición de equilibrio, m_i es la masa reducida del oscilador i y $V(q_1, q_2, R)$ es el potencial de interacción entre los dos osciladores. En la aproximación semiclásica se resuelven las ecuaciones clásicas de movimiento para $R(t)$ despreciando las vibraciones en los osciladores obteniéndose un Hamiltoniano simplificado que involucra las coordenadas internas de cada oscilador y un potencial de interacción dependiente del tiempo

$$\mathcal{H}_{sc}(t) = \mathcal{H}_0 + V(q_1, q_2, t), \quad (105)$$

$$\mathcal{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dq_1^2} + \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 q_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dq_2^2} + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 q_2^2 \sim \mathcal{H}_0^{(1)} + \mathcal{H}_0^{(2)}. \quad (106)$$

con

$$\mathcal{H}_0^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m_1} \frac{d^2}{dq_1^2} + \frac{1}{2} m_1 \omega_1^2 q_1^2,$$

$$\mathcal{H}_0^{(2)} = -\frac{\hbar^2}{2m_2} \frac{d^2}{dq_2^2} + \frac{1}{2} m_2 \omega_2^2 q_2^2.$$

desarrollando la interacción en series de Taylor alrededor de la posición de equilibrio de cada uno de los modos normales y cortando la serie después del término de segundo orden obtenemos

$$\mathcal{H}_{sc}(t) = \mathcal{H}_0 + F_1(t)q_1 + F_2(t)q_2 + \frac{1}{2}G_{11}(t)q_1^2 + \frac{1}{2}G_{22}(t)q_2^2 + G_{12}(t)q_1q_2 + V'(q_1, q_2, t) \quad (107)$$

adonde

$$F_i(t) = \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_{q_1=q_2=0}, \quad (108)$$

$$G_{ij}(t) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_{q_1=q_2=0}. \quad (109)$$

Además, se tiene que estas funciones tienden a cero cuando $t \rightarrow \pm\infty$. Es conveniente separar al hamiltoniano en la aproximación semiclásica \mathcal{H}_{sc} como

$$\mathcal{H}_{sc}(t) = \mathcal{H}_0^{(1)}(t) + \mathcal{H}_0^{(2)}(t) + V^{(12)}(t) \quad (110)$$

$$\mathcal{H}^{(i)}(t) = \mathcal{H}_0^{(i)} + F_i^{(i)}(t)q_i + \frac{1}{2}G_{ii}^{(i)}(t)q_i^2 \quad (111)$$

$$V^{(12)}(t) = G_{12}(t)q_1q_2 + V'(q_1, q_2, t) \quad (112)$$

en donde ha quedado expresado como la suma de dos osciladores paramétricos linealmente forzados - cuya solución conocemos - más un término de acoplamiento entre dichos osciladores.

Para calcular las probabilidades de transición de un estado vibracional i_1, i_2 a un estado final f_1, f_2 se utiliza el formalismo desarrollado para el caso de un modo normal. Hay que evaluar los elementos de matriz del operador de dispersión \mathcal{S} entre eigenestados de los osciladores armónicos.

$$P_{i_1, i_2 \rightarrow f_1, f_2} = |\langle \phi_{f_1} \phi_{f_2} | \mathcal{S} | \phi_{i_1} \phi_{i_2} \rangle|^2 \quad (113)$$

El operador de evolución temporal $\mathcal{U}_I(t, t_0)$ se escribe en forma de un producto

$$\mathcal{U}_I = \mathcal{U}_I^{(1)} \mathcal{U}_I^{(2)} \mathcal{U}_I^{(12)} \quad (114)$$

siendo cada uno de los $\mathcal{U}_I^{(k)}$ el operador de evolución temporal correspondiente a un oscilador paramétrico linealmente forzado y el último término $\mathcal{U}_I^{(12)}$ tal que

$$\frac{i\hbar \partial \mathcal{U}_I^{(12)}}{\partial t} = [\mathcal{U}_I^{(1)\dagger} \mathcal{U}_I^{(2)\dagger} \mathcal{H}_I^{(12)} \mathcal{U}_I^{(1)} \mathcal{U}_I^{(2)}] \mathcal{U}_I^{(12)}(t, t_0) \equiv V_I^{(12)}(t) \mathcal{U}_I^{(12)}(t, t_0). \quad (115)$$

De acuerdo con lo visto anteriormente,

$$\mathcal{U}_I^{(j)}(t) = \prod_{n=1}^6 Y_n^{(j)}(t) \quad (116)$$

con

$$Y_n^{(j)}(t) = \exp[-i\alpha_{nj}(t)X_n^{(j)}], \quad (117)$$

Aplicando los operadores $\mathcal{U}_I^{(k)}$ podemos construir a la nueva interacción $V_I^{(12)}$ cuya forma resulta ser:

$$V_I^{(12)}(t) = \Phi_0 + \Phi_1 q_1 + \Phi_2 q_2 + \Phi_3 p_1 + \Phi_4 p_2 + \Phi_5 q_1 q_2 + \Phi_6 q_1 p_2 + \Phi_7 q_2 p_1 + \Phi_8 p_1 p_2 \quad (118)$$

y en donde las funciones $\Phi_j(t)$ dependen también de las $\alpha_{nj}(t)$ que aparecen en la solución de los osciladores paramétricos linealmente perturbados. El conjunto de operadores que

aparecen en $V_I^{(12)}(t)$ no es cerrado bajo la operación de conmutación, por lo cual no se puede aplicar el procedimiento algebraico desarrollado para el oscilador paramétrico linealmente perturbado. Por esto, se usará un método de aproximación para el operador de evolución temporal para el residuo del acoplamiento. Si $V_I^{(12)}$ es pequeño, es posible aplicar teoría de perturbaciones

$$\mathcal{U}_I^{(12)}(t, t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \mathcal{V}_I^{(12)}(t') dt'. \quad (119)$$

Sustituyendo en la expresión para las probabilidades de transición obtenemos

$$\begin{aligned} P_{i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2} &= |\langle \phi_{f_1} | \mathcal{S}_I^{(1)} | \phi_{i_1} \rangle \langle \phi_{f_2} | \mathcal{S}_I^{(2)} | \phi_{i_2} \rangle \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_{n_1 n_2} \langle \phi_{f_1} | \mathcal{S}_I^{(1)} | \phi_{n_1} \rangle \langle \phi_{f_2} | \mathcal{S}_I^{(2)} | \phi_{n_2} \rangle \times \\ &\quad \langle \phi_{n_1} \phi_{n_2} | \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{V}_I^{(12)}(t') dt' | \phi_{i_1} \phi_{i_2} \rangle|^2 \end{aligned} \quad (120)$$

$\mathcal{V}_I^{(12)}(t)$ contiene únicamente términos lineales y bilineales en los operadores p y q por lo cual la sumatoria sobre n_1 y n_2 contiene sólo 9 términos. Otra aproximación se obtiene haciendo una expansión en términos de funciones de base y utilizando tantas funciones como sea necesario para obtener la convergencia numérica deseada. Finalmente, sustituyendo la forma de producto en la expresión para los elementos de matriz del operador de dispersión se obtiene:

$$P_{i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2} = |\langle \phi_{f_1} \phi_{f_2} | \mathcal{S}_I^{(1)} \mathcal{S}_I^{(2)} \mathcal{S}_I^{(12)} | \phi_{i_1} \phi_{i_2} \rangle|^2, \quad (121)$$

usando una vez más la descomposición espectral de la identidad,

$$P_{i_1 i_2 \rightarrow f_1 f_2} = \left| \sum_{n_1 n_2} \langle \phi_{f_1} | \mathcal{S}_I^{(1)} | \phi_{n_1} \rangle \langle \phi_{f_2} | \mathcal{S}_I^{(2)} | \phi_{n_2} \rangle \times A_{i_1 i_2 n_1 n_2} \right|^2 \quad (122)$$

con las amplitudes $A_{i_1 i_2 n_1 n_2} = \langle \phi_{n_1} \phi_{n_2} | \mathcal{S}_I^{(12)} | \phi_{i_1} \phi_{i_2} \rangle$ dadas por la solución de las ecuaciones diferenciales

$$\begin{aligned} i\hbar A_{i_1 i_2 n_1 n_2} &= -(E_{n_1} + E_{n_2}) A_{i_1 i_2 n_1 n_2} + \\ &\quad \exp[i(E_{n_1} + E_{n_2})t/\hbar] \sum_{i_1 i_2} A_{i_1 i_2 n_1 n_2} \\ &\quad \times \exp[-i(E_{i_1} + E_{i_2})t/\hbar] \langle \phi_{n_1} \phi_{n_2} | \mathcal{V}_I^{(12)} | \phi_{i_1} \phi_{i_2} \rangle. \end{aligned} \quad (123)$$

6.1 Resultados numéricos

Para modelar la interacción entre los osciladores se usó una función exponencial repulsiva entre los átomos más cercanos de cada oscilador $\mathcal{U}(z) = D \exp(-az)$ con D y a constantes

que definen al potencial y z la distancia entre los átomos que colisionan. Elegimos $a = 5.0 \text{ \AA}^{-1}$, $D = E$ con E la energía de colisión y R la distancia entre los centros de masa de cada molécula medida tomando el punto de retorno como el origen de coordenadas.

La energía de colisión E se obtuvo a partir del promedio de las velocidades en forma tal que la reversibilidad microscópica es restituida. El potencial usado en los cálculos después de desarrollar la exponencial es dado por la ecuación (108) con $F_i(t) = Ea\gamma_i \text{sech}^2[(E/2\mu)^{1/2}at]$ y $G_{ij}(t) = Ea^2\gamma_i\gamma_j \text{sech}^2[(E/2\mu)^{1/2}at]$, donde μ es la masa reducida del sistema. Si la geometría colisional de las dos diatómicas es AB+CD, se tiene $\gamma_1 = m_A/(m_A + m_B)$ y $\gamma_2 = m_D/(m_C + m_D)$. El término V' en la ecuación (108) fue omitido.

Se usaron las siguientes aproximaciones:

- (●) Osciladores armónicos independientes linealmente perturbados.
- (△) Osciladores paramétricos independientes linealmente perturbados.
- (□) Osciladores paramétricos linealmente perturbados con el acoplamiento residual tratado con teoría de perturbaciones de primer orden.
- (+) Osciladores paramétricos linealmente forzados usando un desarrollo en términos de una base hasta obtener convergencia numérica.
- (o) Resultados de Skodje et. al. [19]

De la figura 8, se puede ver que los términos cuadráticos en el desarrollo de la interacción son importantes aún para energías de colisión relativamente bajas. También se puede ver que para el sistema $HF + H_2$ el efecto del acoplamiento residual $V_j^{(12)}(t)$ es muy pequeño y teoría de perturbaciones arroja buenos resultados (ver tabla 1). Un comportamiento análogo se encontró para el sistema $HCl + H_2$.

En la figura 9 se muestra la probabilidad de transición $P(00 \rightarrow 01)$ para el sistema $N_2 + O_2$ en los diferentes niveles de aproximación mencionados anteriormente. Los resultados de Skodje et. al. fueron obtenidos despreciando transiciones de dos cuanta (de doble salto) debidos a los operadores provenientes del término bilineal en el potencial de interacción.

Tabla Número 1

Probabilidad de transición $P(00 \rightarrow 10)$ para el sistema $H_2 + FH$. E es la energía total por encima del punto cero.

| $E(\hbar\omega)$ | Expansión | Perturbación | Oscilador Paramétrico |
|------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 2.0 | 0.163×10^{-2} | 0.162×10^{-2} | 0.163×10^{-2} |
| 3.0 | 0.231×10^{-1} | 0.231×10^{-1} | 0.232×10^{-1} |

Se puede ver de la figura 9, que los resultados obtenidos al usar un desarrollo en una base (cruces) incluyendo tantas funciones como sea necesario hasta obtener la convergencia deseada, caen entre los resultados obtenidos usando dos osciladores paramétricos independientes (triángulos) y los obtenidos usando dos osciladores paramétricos acoplados por una perturbación bilineal (cuadrados). Un hecho interesante de éste método es que al aplicar teoría de perturbaciones se obtienen resultados razonables también para energías de colisión relativamente altas. La misma clase de comportamiento encontrado para el sistema $N_2 + O_2$ fué encontrado también para el sistema $N_2 + CO$. En ambos sistemas se tiene una relación de masas semejante entre los átomos que colisionan.

En el cálculo numérico haciendo un desarrollo en una base, el número de funciones requerido para alcanzar convergencia depende, como es de esperar, de la energía de colisión y de los estados bajo consideración. Por ejemplo, para el sistema $N_2 + CO$ y una energía de colisión de $5.25\hbar\omega_N$, se requirió de 6 funciones base para cada oscilador para la transición (00 - 10). Se puede concluir que:

- (1) Los efectos del término cuadrático en el desarrollo del potencial de interacción incluyendo operadores de dos cuanta (creación y aniquilación de pares) son no despreciables
- (2) Los resultados obtenidos con teoría de perturbaciones pueden ser usados -al menos de una manera cualitativa- aún para energías de colisión relativamente altas siempre y cuando los osciladores paramétricos sean descritos adecuadamente.

Los procedimientos seguidos aquí, en los cuales se incorporó en forma exacta parte del acoplamiento, es un tipo de generalización al diagrama de interacción que puede ser aplicado a otras áreas de la física.

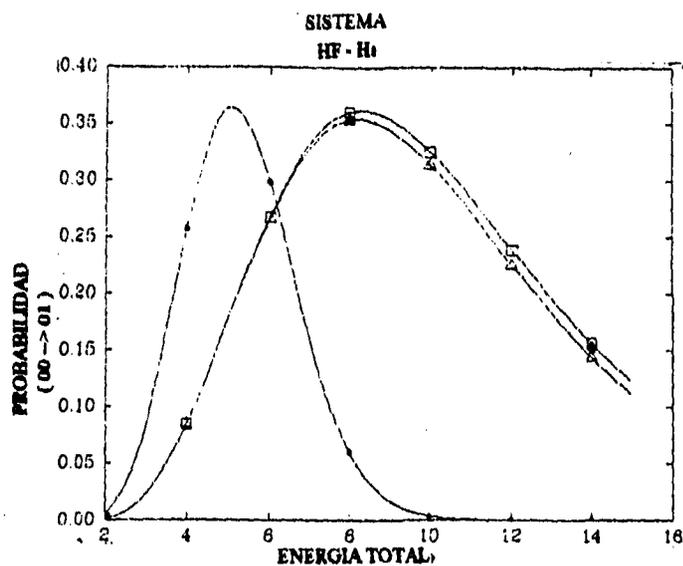


Figura 8: Probabilidad de transición $P(00-01)$ para el sistema $HF - H_2$, ● osciladores armónicos independientes linealmente perturbados; Δ, osciladores paramétricos independientes linealmente perturbados; ◻, osciladores paramétricos linealmente perturbados con el acoplamiento residual tratado con teoría de perturbaciones.

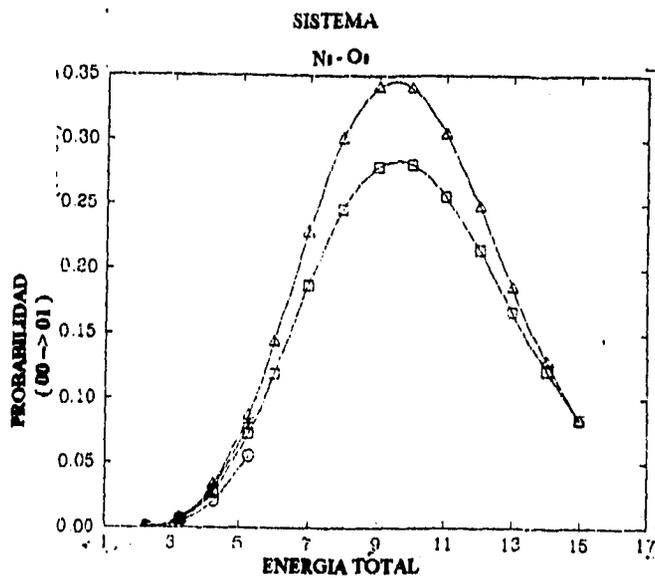


Figura 9: Probabilidad de transición $P(00-01)$ para el sistema $N_2 + O_2$ en los niveles de aproximación: Δ , osciladores paramétricos independientes linealmente perturbados; $+$, osciladores paramétricos acoplados usando un desarrollo en una base, \square osciladores paramétricos linealmente perturbados con el acoplamiento residual tratado en teoría de perturbaciones; o resultados de Skodje et. al.

7 Conclusiones

En esta tesis se desarrollaron métodos de tipo algebraico para calcular la transferencia de energía traslación- vibración presente en una colisión colineal entre un átomo y una molécula diatómica modelada por un oscilador anarmónico. La interacción entre el átomo y la diatómica fué modelada por medio de una función exponencial repulsiva, y se hizo un desarrollo de la misma en series de Taylor manteniendo términos de hasta cuarto orden. Se obtuvo una aproximación al operador de evolución temporal y con éste se calcularon los elementos de matriz del operador de dispersión obteniéndose las amplitudes de transición, encontrándose que las probabilidades de transición dependen fuertemente de la presencia de los términos anarmónicos.

Concluyendo, se propuso un método algebraico para la construcción del operador de evolución correspondiente a un hamiltoniano de un oscilador paramétrico forzado. Para hacerlo, se considera aquella parte del hamiltoniano cuya solución es conocida y cuyo operador de evolución temporal puede obtenerse en forma exacta, esto es, se resuelve el problema de un hamiltoniano cuyos elementos forman un algebra finita de Lie. Usando este operador se pasa a una representación de interacción generalizada cuyo hamiltoniano puede ser expresado como la suma de dos términos, uno de los cuales forma un álgebra finita de Lie y el otro no. Para éste último se utiliza teoría de perturbaciones.

Debido a que no conocemos resultados experimentales para las probabilidades de transición vibracional en colisiones átomo-molécula o bien molécula-molécula, hemos comparado los resultados obtenidos con el método algebraico desarrollado en esta tesis con resultados cuánticos numéricos 'exactos' de Secrest y Johnson quienes propusieron la función exponencial para la interacción y encontramos una estupenda concordancia entre nuestros resultados y los publicados por ellos. Esto nos da una indicación de la validez tanto de la aproximación semiclásica como de las aproximaciones que hacemos del potencial de interacción.

8 Apéndice A: Aproximación semiclásica

En ésta aproximación, el movimiento relativo entre el proyectil y el blanco es tratado clásicamente, mientras que los grados de libertad internos son tratados con mecánica cuántica. Esta aproximación es válida cuando la longitud de onda de la partícula es pequeña en comparación con la distancia bajo la cual el potencial cambia apreciablemente. La suposición básica consiste en suponer la existencia de una trayectoria clásica media $\mathbf{r}(t)$ para el movimiento relativo, obtenida a partir de un potencial central promedio $\bar{V}(r)$. Como consecuencia, se tiene que el operador de energía cinética relativa puede omitirse del hamiltoniano, para ser reemplazado por un potencial de interacción dependiente del tiempo $V(\mathbf{r}(t), x)$ en donde x denota a los grados de libertad internos del sistema.

Consideremos las probabilidades de excitación vibracional en aproximación semiclásica obtenidas por Rapp y Sharp [20] para el oscilador armónico.

El potencial es de la forma $V(x) = \bar{E}e^{-\alpha x}$ en donde \bar{E} es la energía de traslación media, $\bar{E} = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$.

La variable traslacional x y el tiempo t están relacionados por

$$\frac{dt}{dx} = \frac{1}{v(x)} = \left[\frac{2(\bar{E} - \bar{V}(x))}{m} \right]^{-\frac{1}{2}} = \bar{v}^{-1}(1 - e^{-\alpha x})^{-\frac{1}{2}}.$$

Para llevar a cabo la integración es conveniente hacer la sustitución

$$\operatorname{sech}\theta = e^{-\frac{1}{2}\alpha x}$$

en términos de la cual

$$t = \frac{1}{\bar{v}} \int_0^x (1 - e^{-\alpha x})^{-\frac{1}{2}} dx = 2\theta/\alpha\bar{v},$$

de donde

$$e^{-\alpha x} = \operatorname{sech}^2\left(\frac{\alpha\bar{v}}{2}\theta\right) \quad (124)$$

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

9 Apéndice B:

Cálculo de amplitudes para los estados $n, n' \rightarrow n'$

$$A_{nn'} = \langle n' | e^{-\beta_1 a^{\dagger 2}} e^{-\beta_2 a^{\dagger}} e^{-\beta_3 a^{\dagger} a} e^{-\beta_4 a} e^{-\beta_5 a^2} e^{-\beta_6 t} | n \rangle$$

Considerando que la exponencial con β_6 es un número, no afecta a los operadores y la podemos sacar sin alterar nuestro cálculo. Para $e^{-\beta_1 a^{\dagger 2}}$ aplicando a la izquierda tenemos

$$\begin{aligned} \langle n' | e^{-\beta_1 a^{\dagger 2}} &= \langle (\sum_{s=0}^{\infty} \frac{\beta_1^s}{s!} a^{\dagger 2s})^* n' \rangle \\ &= \langle \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(-\beta_1)^s}{s!} a^{2s} n' \rangle \\ &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{\beta_1^{*s}}{s!} \langle a^{2s} n' \rangle = \sum_{s=0}^{\frac{n'}{2}} \frac{\beta_1^{*s}}{s!} \sqrt{\frac{n!}{(n'-2s)!}} \langle n' - 2s | \end{aligned} \quad (125)$$

Aplicando $e^{-\beta_2 a^{\dagger}}$ a la izquierda

$$\begin{aligned} \langle n' - 2s | e^{-\beta_2 a^{\dagger}} &= \langle (e^{-\beta_2 a^{\dagger}})^* n' - 2s | \\ &= \langle \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\beta_2^{*t}}{t!} a^t n' - 2s | \\ &= \sum_{t=0}^{\infty} \frac{\beta_2^{*t}}{t!} \langle a^t n' - 2s | \\ &= \sum_{t=0}^{n'-2s} \frac{\beta_2^{*t}}{t!} \sqrt{\frac{(n'-2s)!}{(n'-2s-t)!}} \langle n' - 2s - t |. \end{aligned} \quad (126)$$

En los casos de $e^{\beta_5 a^2}$ y $e^{\beta_4 a}$ se aplican a la derecha,

$$e^{-\beta_5 a^2} | n \rangle = \sum_{p=0}^{\infty} \frac{(-\beta_5)^p}{p!} a^{2p} | n \rangle = \sum_{p=0}^{n/2} \frac{(-\beta_5)^p}{p!} \sqrt{\frac{n!}{(n-2p)!}} | n - 2p \rangle$$

Para $e^{-\beta_4 a}$

$$e^{-\beta_4 a} | n - 2p \rangle = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-\beta_4)^q}{q!} a^q | n - 2p \rangle = \sum_{q=0}^{n-2p} \frac{(-\beta_4)^q}{q!} \sqrt{\frac{(n-2p)!}{(n-2p-q)!}} | n - 2p - q \rangle$$

Reagrupando y simplificando términos semejantes obtenemos

$$A_{n'n} = e^{-(\beta_6 + n'\beta_3)} \sqrt{n!n'} \sum_{p=0}^{n/2} \frac{(-\beta_5)^p}{p!} \sum_{q=0}^{n-2p} \frac{(-\beta_4)^q}{q!} \sqrt{\frac{1}{(n-2p-q)!}}$$

$$\sum_{s=0}^{n'/2} \frac{\beta_1^{*s}}{s!} \sum_{t=0}^{n'-2s} \frac{\beta_2^{*t}}{t!} \sqrt{\frac{1}{(n'-2s-t)!}} \langle n'-2s-t | n-2p-q \rangle$$

Debido a que los estados de número son funciones propias del oscilador armónico, entonces se cumple que

$$\langle n'-2s-t | n-2p-q \rangle = \delta_{n'-2s-t, n-2p-q}.$$

Aplicando la desigualdad anterior obtenemos la expresión final para las amplitudes $A_{n'n}$.

$$A_{n'n} = \sqrt{n!n'} e^{-(\beta_6+n'\beta_3)} \sum_{p=0}^{n'/2} \frac{(-\beta_6)^p}{p!} \sum_{q=0}^{n-2p} \frac{(-\beta_4)^q}{q!} \sum_{s=0}^{n'/2} \frac{(-\beta_1)^s}{s!} \sum_{t=0}^{n'-2s} \frac{(-\beta_2)^t}{t!(n'-2s-t)!}$$

References

- [1] D. Secrest and B. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **45**, 4556 (1966).
- [2] Clark, A.P., and Dickinson, A.S., 1973, *J. Phys.* B, **6**, 164.
- [3] Bela Gazdy and D. A. Micha, *Journal of Chemical Physics*, **82**, 4926 (1985).
- [4] José Récamier, *Chem. Phys. Lett.* **133**, 259 (1987).
- [5] Stephen Gasiorowicz, *Quantum physics* (John Wiley, New York, 1974).
- [6] David Bohm, *Quantum physics* (Dover, New York, 1951)
- [7] N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford University Press, England, 1965).
- [8] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (Wiley, N. Y. 1962).
- [9] Robert Gilmore, *Lie groups, Lie Algebras and some of their applications* (Wiley, New York, 1974).
- [10] W. Magnus, *Commun. Pure Applied Math.* **7**, 649 (1954).
- [11] M. S. Child, *Molecular Collision Theory* (Academic Press, London, 1974).
- [12] J. Wei and E. Norman, *Proc. Am. Math. Soc.*, **15**, 327 (1964).
- [13] J. Récamier, and J. Ortega, *Mol. Phys.*, **73**, 635 (1991).
- [14] L. F. Shampine and M. K. Gordon, *Computer solution of ordinary differential equations: the initial value problem*, (Freeman, San Francisco, 1975).
- [15] L. I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGrawHill, New York, 1968).
- [16] Cooper, I. L., 1987, *Chem. Phys.*, **112**, 67.
- [17] J. Récamier, D. Micha and B. Gazdy, *Chem. Phys. Lett.* **119**, 383 (1985).
- [18] Levine, R. D., and Wulfman, C. E., 1979, *Chem. Phys. Lett.*, **60**, 372.
- [19] R. T. Skodje, W. R. Gentry and C. F. Giese, *Chem. Phys.*, **74**, 347, (1983); H. K. Shin, *J. Chem. Phys.*, **81**, 1725 (1984); *Chem. Phys. Lett.* **97**, 41 (1983).
- [20] D. Rapp and T.E. Sharp, *J. Chem. Phys.* **38**, 2641 (1963); T.E. Sharp and D. Rapp, *ibid.* **43**, 1233 (1965); A. Zelechow, D. Rapp, and T.E. sharp, *ibid.* **49**, 286 (1968).