

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas

Departamento de Física Teórica

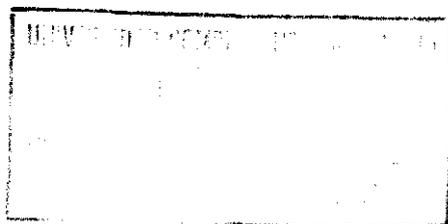


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5310093104

**PROCESOS DINAMICOS EN  
SISTEMAS CON INTERACCIONES  
MOLECULARES DEBILES:  
PREDISOCIACION, COLISIONES Y  
FENOMENOS DE TRANSPORTE**



Nº REGISTRO 24017

Santiago Serna Molinera

Madrid, 1993

Colección Tesis Doctorales. N.º 113/93

© Santiago Serna Molinera

Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía.  
Escuela de Estomatología. Ciudad Universitaria.  
Madrid, 1993.

Ricoh 3700

Depósito Legal: M-12308-1993

X-53. 306114-7



La Tesis Doctoral de D. SANTIAGO SERNA MOLINERA

.....  
Titulada "Procesos dinámicos en sistemas con interacciones  
moleculares débiles: predisociación; colisiones y fenó-  
menos de transporte"

Director Dr. D. GERARDO DELGADO BARRIO

fue leída en la Facultad de CIENCIAS FÍSICAS

de la UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, el día .19...

de ..noviembre..... de 19 91.., ante el tribunal

constituido por los siguientes Profesores:

PRESIDENTE A. FERNANDEZ RAYADA

ANGEL GONZALEZ UREVA

VOCAL

JAIIME FERNANDEZ RICO

VOCAL

VOCAL FEDERICO GARCIA MOLINER

SECRETARIO G. ALVAREZ GALINDO

.....  
habiendo recibido la calificación de .....

.. APTO. CON LAUDE POR UNANIMIDAD .....

Madrid, a 19 de Noviembre de 1991.

EL SECRETARIO DEL TRIBUNAL.

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Físicas  
Departamento de Física Teórica

PROCESOS DINAMICOS EN SISTEMAS CON  
INTERACCIONES MOLECULARES DEBILES :  
PREDISOCIACION, COLISIONES Y FENOMENOS  
DE TRANSPORTE

Tesis presentada por  
SANTIAGO SERNA MOLINERA  
para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por  
Prof. GERARDO DELGADO BARRIO  
Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, C.S.I.C.  
Madrid, 1991

Esta tesis fue presentada el 11 de Noviembre de 1991 en el departamento de Física Teórica de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid ante el tribunal formado por

Prof. Antonio Fernandez Rañada : Presidente

Prof. Angel Gonzalez Ureña : Vocal

Prof. Federico Garcia Moliner : Vocal

Prof. Jaime Fernandez Rico : Vocal

Prof. Gabriel Alvarez Galindo : Secretario

obteniendo la calificación Apto Cum Laude por unanimidad.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

S E C R E T A R I A

GRADO DE DOCTOR

Curso de 1991 a 1992

D. SANTIAGO SERNA MOLINERA  
natural de MADRID provincia  
de MADRID en virtud  
de lo que resulta de su expediente académico, el Ilmo. Sr. Decano le ha  
admitido al ejercicio del mencionado grado.

Madrid, 19 de noviembre de 1991

El Secretario de la Facultad,

Sello de la  
Facultad



Verificado el ejercicio, ha obtenido la calificación de

APTO CUM LAUDE POR UNANIMIDAD

Madrid, 19 de Noviembre de 1991

El Secretario del Tribunal,



Nota: Las calificaciones serán: No Apto, Apto, Apto Cum Laude: por unanimidad o por mayoría.

A mi familia  
y a todos mis amigos  
muy especialmente a los  
de Cebreros, fuente  
inagotable de inspiración.

Quiero expresar mis más sincero agradecimiento:

Al Dr. Gerardo Delgado Barrio, director de esta tesis, jefe de la U.E.I. de Física Atómica y Molecular Teórica del C.S.I.C., del que tanto he aprendido a lo largo de estos años de trabajo, sin cuyo decidido apoyo y, lo más importante, amistad no hubiera sido posible llevar esta tesis a buen puerto.

Al Dr. Pablo Villarreal, por su simpatía y las innumerables discusiones y sugerencias que me ha proporcionado.

Al resto del banquillo, Marta Hernandez, M. Jesús (Majesu) Salvador Mirét-Artés, Octavio Roncero, Jose Campos (Pepe), Alberto García (EL) por su inestimable? apoyo y amistad.

Al todos que pueblan el edificio de Serrano 123, porque de ellos es el reino de los cielos.

A todos los que conocí durante mi estancia en la universidad de Roma, a saber: F. A. Gianturco, Nico Sanna y su mujer Silvia, Vincenzo di Martino y su caballo, Amedeo y el malagueño Juan Antonio, por los buenos ratos pasados...y los que pasarán.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por concederme una beca FPI, que me ha permitido sobrevivir durante el periodo de realización de esta tesis.

Al Instituto de Estructura de la Materia del C.S.I.C., por haberme permitido hacer buen uso de su infraestructura.

Finalmente, a mi mismo, por la paciencia demostrada durante el mecanografiado y procesamiento por ordenador de la tesis.

# Indice

INTRODUCCION	iv
<b>I MODELOS TEORICOS PARA ESTUDIAR LA PREDIS- CIACION VIBRACIONAL</b>	<b>1</b>
I.1 Modelo cuántico tridimensional . . . . .	3
I.2 Aproximación diabática vibracional (VDA) . . . . .	12
I.3 Aproximación súbita rotacional de orden infinito (RIOSA) . . . . .	14
I.4 <i>Diabático vibracional</i> + RIOSA . . . . .	16
I.5 Diabático vibro-rotacional . . . . .	18
I.6 Modelo cuasiclásico: trayectorias clásicas . . . . .	19
I.7 Doble continuo . . . . .	22
I.7.1 Probabilidad del proceso del doble continuo . . . . .	23
I.7.2 Función de onda del doble continuo . . . . .	27
<b>II COLISIONES</b>	<b>34</b>
II.1 Modelo tridimensional . . . . .	34
II.2 Modelo diabático vibracional . . . . .	37
II.3 Aproximación súbita rotacional de orden infinito (RIOSA) . . . . .	38
II.4 Diabático vibracional + IOSA . . . . .	39

<b>III PROPIEDADES DE TRANSPORTE</b>	<b>41</b>
III.1 Teoría cinética de gases monoatómicos	41
III.1.1 La ecuación de Boltzmann	41
III.2 Teoría cinética de gases poliatómicos	50
III.2.1 Teoría semiclásica	50
<b>IV MODELOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO PARA ESTU- DIAR LA PREDISOCIACION</b>	<b>60</b>
IV.1 Formalismo dependiente del tiempo de la Regla de Oro de Fermi	60
IV.2 Relajación vibracional intramolecular (IVR)	67
<b>V SUPERFICIES DE POTENCIAL</b>	<b>73</b>
V.1 Métodos <i>ab-initio</i>	74
V.2 Métodos semiteóricos	79
V.3 Métodos semiempíricos	81
V.4 Métodos empíricos	84
<b>VI RESULTADOS Y DISCUSION</b>	<b>87</b>
VI.1 Predisociación vibracional del complejo de vdW $He \cdots I_2$	88
VI.2 Predisociación vibracional del complejo de vdW $Ar \cdots Cl_2$	101
VI.3 Predisociación vibracional del complejo de vdW $He \cdots I_2 \cdots He$	121
VI.4 Dinámica de las colisiones de $He$ con $Li_2$	130
VI.5 Métodos aproximados aplicados al cálculo de propiedades de transporte de mezclas de gases nobles con $N_2$	152
VI.6 Estudio de la difusión elástica de $He$ en superficies de $Cu(110)$ mediante el formalismo dependiente del tiempo de la regla de Oro de Fermi	193

CONCLUSIONES	202
VIANEXOS	208
VII.1 Cálculo de funciones de onda ligadas. Método de Thrular- Nunetov . . . . .	208
VII.2 Cálculo de funciones de onda unidimensionales del continuo . .	213
VII.3 Resolución de un conjunto de ecuaciones acopladas. Algoritmo de Fox-Goldwin . . . . .	215
VII.4 Solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo	219
VII.5 Integración de las ecuaciones de Hamilton . . . . .	222

# Capítulo

## INTRODUCCION

La obtención de información de los potenciales de interacción intermoleculares constituye uno de los objetivos fundamentales de la física molecular actual, dado que son el punto de partida para el análisis de numerosas propiedades de sistemas, tanto microscópicas como macroscópicas. Dentro de esta línea de investigación, los complejos de van der Waals (vdW) han centrado la atención de teóricos<sup>[1-5]</sup> y experimentales<sup>[6-7]</sup> durante los últimos 15-20 años.

Los complejos de vdW presentan varias características diferenciadoras

- Son sistemas debilmente ligados, típicamente  $10^2 - 10^3$  veces más débiles que un enlace químico.
- La energía necesaria para romper un enlace de vdW ( $10 - 500 \text{ cm}^{-1}$ ), es del orden de la energía térmica a temperatura ambiente ( $k_B T$ ). En esas condiciones, la energía cinética asociada al movimiento relativo en una colisión binaria puede romper el enlace de vdW, mientras que los enlaces químicos son estables.

- Una longitud de enlace, ( $2\text{\AA} - 5\text{\AA}$ ), mayor que en el caso de enlaces fuertes ( $0.8\text{\AA} - 2\text{\AA}$ )
- El enlace de vdW no distorsiona las propiedades individuales de cada uno de los constituyentes del agregado. Esta propiedad simplifica el estudio teórico de estos sistemas.

A pesar de su carácter débil, la interacción de vdW es responsable de numerosos efectos interesantes en diferentes áreas de la física. Así, por ejemplo, es el origen de algunas propiedades macroscópicas de la materia, tales como los fenómenos de cambios de fase ( licuefacción y solidificación ); explica la separación del comportamiento de un gas real respecto al ideal; juega un papel importante en los procesos de formación de dímeros que tienen lugar en las nubes interestelares. Finalmente, los complejos de vdW constituyen un caso ideal para estudiar los fenómenos de redistribución de energía intramolecular, mucho mas difíciles de analizar en sistemas con enlaces fuertes.

El interés teórico del estudio de estos sistemas ha sido impulsado por la aparición en la última década de abundante información experimental, gracias a los avances en las técnicas de espectroscopía laser<sup>[7-8]</sup> y haces moleculares<sup>[9-13]</sup>. Tanto teoría como experimentos pueden clasificarse en tres grandes grupos

- Procesos microscópicos
  - espectroscopía
  - colisiones
- Procesos macroscópicos
  - coeficientes del virial
  - coeficientes de transporte

Cada uno de ellos permite analizar la superficie de energía potencial ( PES ) en diferentes regiones. Concretamente, la espectroscopía sondea la PES en la zona del pozo, dado que es ésta la región del potencial que soporta los estados ligados, mientras que , por el contrario, los procesos de colisión son más sensibles a la anisotropía del potencial tanto en la barrera como en la región de largas distancias. Finalmente, las propiedades macroscópicas de las mezclas gaseosas dan información adicional sobre la PES<sup>[4]</sup>. Por ejemplo, las secciones eficaces de colisión relacionadas con los efectos que un campo magnético externo aplicado a una mezcla gaseosa ejerce sobre las propiedades de transporte ( Senftleben-Beenakker effect. SBE ) dependen exclusivamente de la componente no esférica del potencial y, por lo tanto, constituyen una medida directa de la anisotropía de la interacción.

### Predisociación

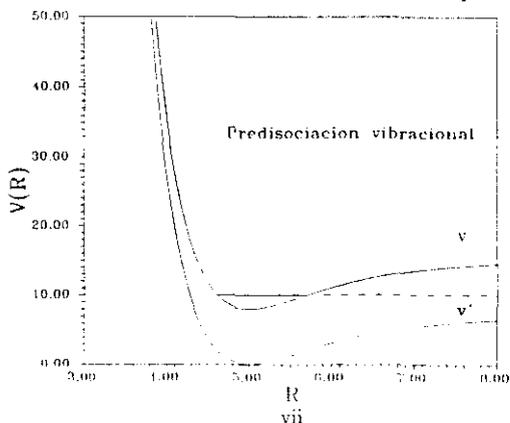
Bajo este nombre se engloban los procesos dinámicos de redistribución de energía intramolecular que provocan la fragmentación del complejo de vdW. Estos procesos se estudian mediante experiencias de espectros de absorción. En estos experimentos, una de las moléculas del complejo es excitada rotacional, vibracional o electrónicamente. El estado excitado así formado posee suficiente energía para romper el enlace de vdW. Esta fragmentación se produce después de un cierto tiempo  $\tau$ , que llamaremos vida media del complejo, y se traduce en un ensanchamiento de las líneas del espectro. Existen tres tipos de predisociación, dependiendo del modo en el que se la molécula se desexcita<sup>[5]</sup>.

## Predisiociación vibracional ( PV )

En este caso, la molécula se relaja vibracionalmente, transfiriendo energía al enlace de vdW<sup>[6]</sup>. En algunos casos es necesario que la molécula pierda más de un cuanto de vibración para poder romper el enlace. Puesto que se trata de una transferencia entre grados de libertad vibracionales ( el de la molécula y el asociado al enlace de vdW ), esos procesos solo se pueden verificar en sistemas de al menos tres átomos. Para sistemas triatómicos, en los que nos centraremos principalmente en esta tesis, la PV puede representarse de la siguiente manera

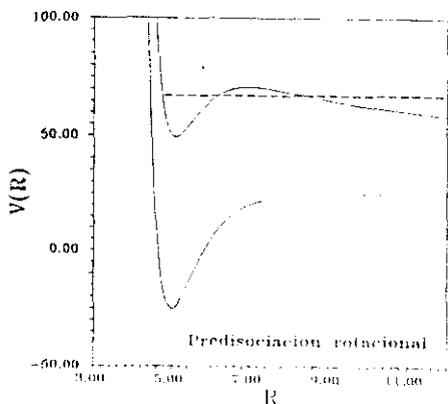


donde  $X$  representa un átomo de gas noble y  $AB$  una molécula diatómica. En este esquema se ha incluido el caso más general de PV, en el que, además de la fragmentación del complejo, hay una cierta transferencia de energía a los grados de libertad rotacionales del diátomo. Como producto final del proceso se obtiene el complejo  $AB$  en un estado vibracional inferior al inicial, y con una cierta distribución de estados rotacionales, detectable experimentalmente.



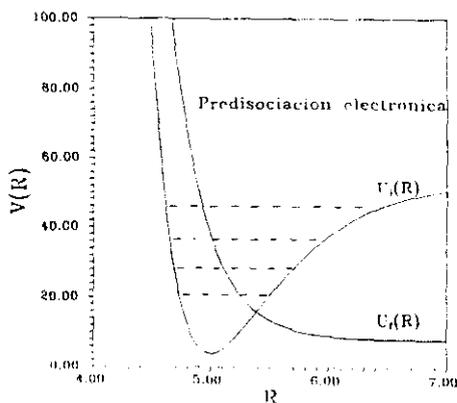
### Predisociación rotacional (PR)

En este tipo de procesos, la disociación del complejo se produce por transferencia de energía rotacional<sup>[16-17]</sup>. El potencial repulsivo asociado al movimiento de rotación de  $X$  respecto de  $AB$ , dado por  $\frac{1}{2\mu R^2}l(l+1)$ , donde  $\mu$  es la masa reducida del complejo y  $R$  la distancia de  $X$  a  $AB$ , compite con el potencial atractivo de interacción, pudiendo producir una barrera centrífuga importante para valores de  $l$  elevados. En estas condiciones, pueden encontrarse estados cuasiligados por encima del umbral de disociación, que se predisocian por efecto túnel. De lo anterior se deduce que la RP será importante en complejos de vdW de masa reducida pequeña, tales como  $X \cdots H_2$ , y  $X \cdots HCl$ , así como en aquellos casos donde la PV sea lenta.



## Predisociación electrónica ( PE )

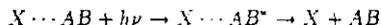
A diferencia de los dos casos anteriores, en los que la redistribución interna de energía tenía lugar en una única superficie de potencial electrónica, en la PE los estados inicial y final pertenecen a configuraciones electrónicas distintas<sup>[8]</sup>. En este caso, la predisociación se produce por transferencia de energía de una superficie electrónica que soporta estados ligados a otra puramente repulsiva. El estudio de estos procesos es en general complicado debido al tipo de los acoplamientos responsables de la disociación ( spin-órbita, hipértinos, cinéticos ...).



En general, en un proceso de predisociación aparecen simultáneamente los tres mecanismos, siendo difícil separar la contribución de cada uno de ellos. En particular, la PV y la PR son las que habitualmente aparecen más mezcladas.

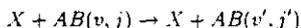
## Colisiones

En los procesos de predisiociación mencionados anteriormente subyace la aproximación de semicolisión, en la que se separa el proceso inicial de formación del complejo en un estado excitado quasiligado mediante fotoexcitación, de la disociación que le sucede



Esta aproximación, basada especialmente en que el proceso de absorción del fotón es mucho más rápido que el de disociación, es aplicable cuando uno de los estados es un continuo del fotón y otro es un continuo de disociación.

Otra fuente importante de información es la basada en los experimentos con haces moleculares, en los que se analizan los productos finales de una colisión como la siguiente



determinando las secciones eficaces diferenciales con gran precisión. En el proceso colisional se produce un intercambio de energía entre el movimiento relativo de traslación y los grados de libertad internos de la molécula<sup>[19]</sup> (vibración y rotación). Una de las características por la que los experimentos con haces moleculares constituyen una técnica idónea para estudiar estos procesos de transferencia de energía por colisión se basa en la existencia de sólo colisiones binarias, no colisiones múltiples, en parte debido a las bajas densidades en el interior del haz<sup>[9]</sup>.

## Coefficientes de transporte

Los coeficientes de transporte dan una medida de la respuesta de un sistema físico a fuerzas termodinámicas, típicamente gradientes de temperatura y concentración. La teoría cinética de los gases, a través de la ecuación de Boltzmann<sup>[20]</sup> linealizada<sup>[21]</sup>, proporciona una descripción matemática detallada de dichos coeficientes de transporte para mezclas gaseosas diluidas y no muy perturbadas del estado de equilibrio. En esas condiciones, se relacionan los efectos macroscópicos con secciones eficaces generalizadas que, a su vez, se escriben como promedios de secciones eficaces de colisión. A pesar de ser magnitudes promediadas, la medida de propiedades tales como la difusión, viscosidad, conductividad térmica, relajación rotacional, difusión de luz Rayleigh despolarizada y el efecto de campos magnéticos sobre las tres primeras permiten extraer cierta información sobre las fuerzas intermoleculares.

## Descripción de la tesis

La presente tesis se ha desarrollado siguiendo el siguiente esquema

### I Análisis independiente del tiempo.

#### *I.1 Propiedades microscópicas.*

##### a) Predisociación.

- a1) En este apartado analizamos la PV de dos sistemas,  $He - I_2$  y  $Ar - Cl_2$ . En el primer caso se estudia la dependencia de la predisociación con el estado vibracional  $v$  del  $I_2$ , con  $23 < v < 35$ , usando varias aproximaciones cuánticas. Posteriormente se discute el caso del  $Ar - Cl_2$ , donde la fuerte interacción intermolecu-

lar complica el estudio teórico y aporta nuevos fenómenos físicos ( relajación vibracional intramolecular, IVR ).

a2) Doble continuo. Presentamos un formalismo cuántico para estudiar sistemas con dos enlaces de vdW  $X \cdots AB \cdots Y$ , analizando los diferentes productos finales posibles del proceso de disociación.

b) Colisiones. Analizamos que tipo de información puede extraerse de las secciones eficaces que describen un proceso de colisión sobre de las características del potencial de interacción. Para ello, estudiaremos la colisión  $He - Li_2$  con diferentes esquemas de desacoplamiento.

## 1.2 Propiedades macroscópicas.

c) Propiedades de transporte. En este apartado discutimos la sensibilidad de algunas propiedades de transporte con la anisotropía de la interacción de vdW, y proponemos diferentes modelos para obtener la dependencia con la temperatura de los coeficientes de transporte que permiten reducir el tiempo global de cálculo. En particular, se analizan mezclas gaseosas de  $N_2$  con  $He$ ,  $Ne$  y  $Ar$ .

## II Análisis dependiente del tiempo.

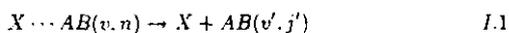
II.1 Se propone un modelo simplificado para analizar los procesos de IVR y se aplica al sistema  $Ar \cdots Cl_2$ .

II.2 Presentamos la extensión temporal de la Regla de Oro de Fermi. Como aplicación, analizamos el proceso de difusión de átomos de  $He$  en superficies de  $Cu(110)$

# Capítulo I

## MODELOS TEORICOS PARA ESTUDIAR LA PREDISOCIACION VIBRACIONAL

En los siguientes apartados vamos a presentar los modelos teóricos para el estudio de la predisiociación vibracional (PV), centrandonos exclusivamente en sistemas triatómicos. El proceso que nos ocupa es



Incluso para sistemas con sólo tres átomos, la resolución exacta, incluyendo *todos los grados de libertad rotacionales y vibracionales del sistema es muy complicada*. Esto nos obliga a utilizar diversas aproximaciones basadas en

la física de cada caso particular para simplificar el cálculo. En todas ellas, incluyendo el modelo “ exacto ” , se desarrollan las funciones de onda de los estados ligados y continuos que describen el proceso en una base. El primer problema que se plantea es elegir adecuadamente esa base. Dado que la interacción de vdW afecta muy poco a la molécula  $AB$ , parece razonable elegir una base diabática, en la que se tratan separadamente los movimientos vibracionales del diátomo y del complejo. En este caso, la función de orden 0 sería

$$\Psi^0 = \Phi(R, \theta)\xi(Q) \quad 1.2$$

donde  $\phi(R, \theta)$  es la función de onda del movimiento de  $X$  respecto al centro de masas de  $AB$  y  $\xi(Q)$  la del diátomo aislado. Otra elección posible sería una base de tipo adiabático, representada por

$$\Psi^0 = \Phi(R, \theta)\xi(Q; R) \quad 1.3$$

en el que se tiene en cuenta la perturbación inducida por la interacción de vdW. Algunos cálculos realizados con moléculas triatómicas usando ambos tratamientos no han encontrado ninguna diferencia significativa entre ambos. Puesto que los cálculos adiabáticos son más complicados, trabajaremos siempre usando la base diabática.

## I.1 Modelo cuántico tridimensional

Imaginemos el complejo  $X \cdots AB$  inicialmente en un estado ligado  $|\Phi_b\rangle$  de energía  $E_b$ . El sistema es excitado mediante luz monocromática de frecuencia  $\omega$  y vector de polarización  $\vec{e}$  a un estado disociativo  $|\Phi_d\rangle$ , con energía  $E = E_b + \hbar\omega$ . El Hamiltoniano total para la molécula más el campo es :

$$H = H_m + H_{rad} + H_{int} \quad I.1.1$$

donde  $H_m$  es el Hamiltoniano molecular,  $H_{rad}$  el asociado al campo de radiación e  $H_{int}$  el hamiltoniano de interacción radiación-materia. En campos suficientemente débiles, basta considerar estados de un sólo fotón. Tomando como hamiltoniano de orden 0 a  $H^0 = H_{int} + H_{rad}$ , los autoestados relevantes para en la descripción del problema son

$$|\Phi_b, \omega, \vec{e}\rangle = |\Phi_b\rangle |\omega, \vec{e}\rangle$$

$$|\Phi_d, vacio\rangle = |\Phi_d\rangle |vacio\rangle \quad I.1.2$$

La probabilidad de absorción del fotón, en primer orden de teoría de perturbaciones puede expresarse como

$$\sigma_{d \leftarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Phi_d, vacio | H_{int} | \Phi_b, \omega, \vec{e} \rangle|^2 = \frac{4\pi^2 E}{\hbar c} |\langle \Phi_d | \vec{M} \cdot \vec{e} | \Phi_b \rangle|^2 \quad I.1.3$$

donde  $\vec{M}$  es el momento dipolar . Se ha supuesto que el estado  $|\Phi_d\rangle$  está normalizado a la energía

$$\langle \Phi_d(E) | \Phi_d(E') \rangle = \delta(E - E') \quad 1.1.4$$

$|\Phi_d\rangle$  y  $|\Phi_b\rangle$  son soluciones del hamiltoniano molecular  $H_m$  en diferentes superficies electrónicas.  $H_m$  en coordenadas de Jacobi, se expresa de la siguiente manera

$$H_m = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\vec{P}^2}{R^2} \right) + \left( -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\vec{J}^2}{r^2} \right) + U_{AB}(r) + V(r, R, \theta) \quad 1.1.5$$

donde  $r$  representa la distancia internuclear de  $AB$ ,  $R$  la separación de  $X$  al centro de masas del diátomo,  $\theta$  el ángulo formado por los vectores  $\vec{r}$  y  $\vec{R}$ ;  $\mu$  y  $m$  son respectivamente las masas reducidas del complejo y de la molécula;  $\vec{J}^2$  y  $\vec{P}^2$  son los operadores de momento angular asociados a  $r$  y  $R$ . El potencial de interacción se ha expresado como suma del potencial intramolecular de  $AB$  y el asociado a la interacción de vdW. El potencial intramolecular  $U_{AB}(r)$  utilizado corresponde al del diátomo libre.

Conceptualmente, la predisociación puede describirse como la evolución de un estado o conjunto de estados cuasiligados  $|\Phi'_q\rangle$  en un continuo disociativo debido al acoplamiento inducido por una interacción  $V$ . Si este acoplamiento es suficientemente débil, podemos considerar un único estado cuasiligado inicial  $|\Phi_q\rangle$  acoplado a un estado del continuo  $|\Phi_c(E)\rangle$  de la misma energía,  $E = E_q$ , ambos solución del Hamiltoniano  $H_0$  definido por  $H = H_0 + V$ , verificándose<sup>[22]</sup>

$$\langle \Phi_q | H_0 | \Phi_q \rangle = E_q$$

$$\langle \Phi_c(E) | H_0 | \Phi_c(E') \rangle = E \delta(E - E')$$

$$\langle \Phi_q | H_m | \Phi_c \rangle = \langle \Phi_q | U(r, R, \theta) | \Phi_c(E) \rangle = U_{q;c,E} \quad I.1.6$$

Necesitamos calcular el estado estacionario de  $H_m$  a la energía  $E$

$$H_m | \Phi_E \rangle = E' | \Phi_E \rangle \quad I.1.7$$

Utilizando la ecuación de Lippmann-Schwinger

$$| \Phi_E \rangle = | \Phi_q \rangle + G(E)V | \Phi_E \rangle \quad I.1.8$$

con  $G(E)$  definido como

$$(E - H_m + i\eta)G(E) = \mathcal{I} \quad I.1.9$$

Haciendo uso de la relación de cierre

$$\mathcal{I} = | \Phi_q \rangle \langle \Phi_q | + \sum_c \int dE' | \Phi_c(E') \rangle \langle \Phi_c(E') | \quad I.1.10$$

la ecuacion [I.1.8] se transforma en

$$|\Phi_E\rangle = a_q(E)|\Phi_q\rangle + \sum_c \int dE' b_{E'}(E)|\Phi_c(E')\rangle \quad I.1.11$$

donde

$$a_q(E) = \langle \Phi_q | G(E) | \Phi_q \rangle V_{qc;E} \quad I.1.12$$

$$b_{E'}(E) = \delta(E - E') \langle \Phi_c(E') | G(E) | \Phi_q \rangle V_{qc;E} \quad I.1.13$$

Utilizando nuevamente la relación de cierre [1.1.10] en la ecuación [1.1.9] se pueden calcular los elementos de matriz de  $G(E)$  que aparecen en las expresiones de  $a_q(E)$  y de  $b_{E'}(E)$ , obteniéndose finalmente

$$a_q(E) = \frac{V_{qc;E}}{E - E_q - \Delta_q(E) + i\Gamma_q(E)} \quad I.1.14$$

$$b_{E'}(E) = \frac{1}{E - E_q - \Delta_q(E) + i\Gamma_q(E)} [\delta(E - E')(E - E_q - \Delta_q(E)) + \mathcal{P}\left(\frac{1}{E - E'}\right) V_{qc;E'}^* V_{qc;E}] \quad I.1.15$$

donde  $\mathcal{P}$  significa parte principal.  $\Delta_q(E)$  y  $\Gamma_q(E)$  vienen dadas por

$$\Delta_q(E) = \sum_c \mathcal{P} \int \frac{|V_{qc;E'}|^2}{E - E'} \quad I.1.16$$

$$\Gamma_q(E) = \sum_c \pi |W_{qc}(E)|^2 \quad I.1.17$$

En el caso más general, habría que considerar simultaneamente los procesos de absorción desde el estado inicial  $|\Phi_b\rangle$  tanto al estado cuasiligado  $|\Phi_q\rangle$  como al continuo disociativo. En el caso de vóW, la región donde el potencial de interacción presenta el pozo no varía fuertemente del estado electrónico inicial al final, por lo que los factores de Franck-Condon favorecen especialmente la transición óptica al estado discreto

$$\langle \Phi_q | \vec{M} \cdot \vec{\epsilon} | \Phi_b \rangle \neq 0 \quad I.1.18$$

$$\langle \Phi_c | \vec{M} \cdot \vec{\epsilon} | \Phi_b \rangle \sim 0 \quad I.1.19$$

por lo que la sección eficaz total de fotoabsorción será.

$$\sigma_{c,c \rightarrow b} \sim |\langle \Phi_q | \vec{M} \cdot \vec{\epsilon} | \Phi_b \rangle|^2 |a_q(E)|^2 \quad I.1.20$$

Si  $\Delta_q(E)$  y  $\Gamma_q(E)$  varían suavemente con la energía, pueden considerarse constantes en el entorno de la resonancia. En ese caso, el espectro de absorción presenta una forma Lorentziana

$$|a_q(E)|^2 = \frac{\Gamma/\pi}{(E - E_q - \Delta)^2 + \Gamma^2} \quad I.1.21$$

, centrada en  $E_q + \Delta$  y de anchura  $\Gamma$ .  $\Delta$  representa un desplazamiento respecto de la posición del estado cuasiligado en ausencia de interacción. Es

un efecto de segundo orden ( cuadrático en el potencial, ver [I.1.16] ), en general despreciable.

Para resonancias aisladas, el espectro esta compuesto de series de lineas de forma Lorentziana, con intensidades dadas por

$$I = \int dE \sigma(E) = \left| \langle \Phi_q | \vec{M} \cdot \vec{\epsilon} | \Phi_b \rangle \right|^2 \quad I.1.22$$

En un capítulo posterior mostraremos una interesante extensión dependiente del tiempo de este formalismo.

La posición de las resonancias y su anchura se pueden calcular numéricamente ajustando los valores calculados de  $a_q(E)$  para una serie de valores de  $E$  a una Lorentziana. Generalmente unos pocos puntos son suficientes para obtener un buen ajuste. Esto exige, sin embargo, conocer con un cierto grado de precisión la posición de la resonancia. Para ello pueden emplearse algunos de los modelos que presentaremos en este capítulo.

Para calcular numéricamente  $a_q(E)$  necesitamos calcular tambien las funciones de onda del discreto  $|\Phi_q\rangle$  y del continuo  $|\Phi_c(E)\rangle$ . Un conjunto de funciones base adecuado para la descripción de estos estados es el formado por  $\{\psi_v(r)\Theta_{j\Omega}^{JM_p}(\hat{r}, \hat{R})\}$ , donde  $\psi_v(r)$  representa el movimiento de vibración de  $AB$ , solución del hamiltoniano

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U_{AB}(r) - E_v \right\} \psi_v(r) = 0 \quad I.1.23$$

y  $\Theta_{j\Omega}^{JM_p}(\hat{r}, \hat{R})$  son combinaciones con paridad bajo inversion de los nucleos bien definida,  $p \pm 1$ , de funciones de onda rotacionales definidas en el sistema

de referencia ligado al complejo<sup>[23]</sup> (BF).

$$\begin{aligned} \Theta_{j\Omega}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) = & \left[ \frac{2J+1}{8\pi(1+\delta_{n0})} \right]^2 \left\{ D_{M\Omega}^{J*}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{j\Omega}(\theta, \phi) \right. \\ & \left. + p(-1)^J D_{M-\Omega}^{J*}(\phi_R, \theta_R, 0) Y_{j-\Omega}(\theta, \phi) \right\} \end{aligned} \quad I.1.24$$

$J$  representa el momento angular total del sistema  $\vec{J} = \vec{j} + \vec{l}$ ,  $M$  y  $\Omega$  son las componentes de  $J$  en los ejes-z del sistema de referencia del laboratorio (SF) y del sistema BF respectivamente.  $D_{M\Omega}^{J*}(\phi_R, \theta_R, 0)$  son las matrices de rotación de Wigner, y  $Y_{j\Omega}(\theta, \phi)$  armónicos esféricos<sup>[24]</sup>. Finalmente,  $(\theta_R, \phi_R)$  son los ángulos polares que definen  $\vec{R}$  en el SF y  $(\theta_r, \phi_r)$  los de  $\vec{r}$  en el BF.

El estado discreto,  $\Phi_q^{JMp}(\vec{r}, \vec{R})$  se desarrolla en la base anterior, completada con una base de osciladores armónicos  $\xi_m(R)$  para la coordenada  $R$ . Estas funciones son la solución del oscilador armónico cuya frecuencia y posición de equilibrio se han ajustado para describir el potencial promedio  $\langle \psi_{v_0}(r) | V(r, R, \theta_0) | \psi_{v_0}(r) \rangle$  para un nivel vibracional de referencia  $v_0$  en la configuración angular de equilibrio del complejo,  $\theta_0$ .

$$\Phi_q^{JMp}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_v \sum_{j,\Omega} \sum_n a_{vj\Omega n}^q \xi_n(R) \psi_v(r) \Theta_{j'\Omega'}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.1.25$$

Los coeficientes del desarrollo se obtienen diagonalizando el hamiltoniano en la base anterior.

De forma análoga se trata la función del continuo

$$\Psi_{v_j \Omega E}^{JM p-}(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_{v'} \sum_{j' \Omega'} \Phi_{E v' j' \Omega'}^{JM p v j \Omega-}(R) \psi_{v'}(r) \Theta_{j' \Omega'}^{JM p}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.1.26$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de Schrödinger, se obtiene un conjunto de ecuaciones acopladas para las funciones  $\Phi_{E v' j' \Omega'}^{JM p v j \Omega-}(R)$

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_v + B_v j(j+1) - E \right\} \Phi_{E v j \Omega}^{JM p v j \Omega-}(R) = \\ & - \sum_{v' j' \Omega'} \left\{ \delta_{\Omega \Omega'} \langle \Theta_{j \Omega}^{JM p} | V_{v v'}(R, \theta) | \Theta_{j' \Omega'}^{JM p} \rangle \Phi_{E v' j' \Omega'}^{JM p v j \Omega-}(R) \right. \\ & \left. + \frac{\delta_{j j'} \delta_{v v'}}{2\mu R^2} \langle \Theta_{j \Omega}^{JM p} | \vec{l}^2 | \Theta_{j' \Omega'}^{JM p} \rangle \Phi_{E v' j' \Omega'}^{JM p v j \Omega-}(R) \right\} \quad I.1.27 \end{aligned}$$

donde  $B_v$  es la constante rotacional de  $AB$  cuando éste se encuentra en el estado vibracional  $v$  y  $V_{v v'}(R, \theta)$  el acoplamiento entre diferentes  $v$

$$B_v = \langle \psi_v | \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} | \psi_v \rangle \quad I.1.28$$

$$V_{v v'}(R, \theta) = \langle \psi_v | V(r, R, \theta) | \psi_{v'} \rangle \quad I.1.29$$

La solución  $\Phi_{E v' j' \Omega'}^{JM p v j \Omega-}(R)$  se obtiene imponiendo las condiciones de contorno asintóticas

$$\Psi_{v_j \Omega E}^{JM p-}(\vec{r}, \vec{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \psi_v(r) \Theta_{j \Omega}^{JM p}(\hat{r}, \hat{R}) \frac{e^{ik_{vj}R}}{\sqrt{k_{vj}}}$$

$$+ \sum_{v'j'\Omega'} S_{vj\Omega, v'j'\Omega'}^*(E) \psi_{v'}(r) \Theta_{j'\Omega'}^{JM_p}(\hat{r}, \hat{R}) \frac{e^{ik_{v'}R}}{\sqrt{k_{v'}}} \quad I.1.30$$

donde  $k_{v_j}$  viene dado por la expresión

$$k_{v_j} = \sqrt{2\mu(E - E_v - B_v(j+1))} \quad I.1.31$$

Los elementos de matriz de  $V_{vv'}$  entre funciones rotacionales se calculan desarrollando en polinomios de Legendre

$$V_{vv'}(R, \theta) = \sum_{\lambda} V_{vv'}^{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta) \quad I.1.32$$

obteniendose

$$\begin{aligned} & \langle \Theta_{j\Omega}^{JM_p} | V_{vv'}(R, \theta) | \Theta_{j'\Omega'}^{JM_p} \rangle = \\ & \delta_{\Omega\Omega'} \sum_{\lambda} V_{vv'}^{\lambda} \left( \frac{2j'+1}{2j+1} \right) (j', \lambda, j | 0, 0, 0) (j', \lambda, j | \Omega, 0, \Omega) \quad I.1.33 \end{aligned}$$

donde  $(j_1, j_2, j_3 | m_1, m_2, m_3)$  son los coeficientes de Clebsh-Gordan.

Para el momento angular  $\vec{l}^2$ , los elementos de matriz angulares pueden calcularse analíticamente

$$\begin{aligned} & \langle \Theta_{j\Omega}^{JM_p} | \vec{l}^2 | \Theta_{j'\Omega'}^{JM_p} \rangle = \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] \\ & - \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega' \pm 1} [J(J+1) + \Omega'(\Omega'+1)]^{1/2} [j(j+1) - \Omega'(\Omega'+1)]^{1/2} \quad I.1.34 \end{aligned}$$

Es interesante destacar el hecho de que el único acoplamiento entre estados de diferente  $\Omega$  procede del término rotacional, mientras que el potencial es diagonal. En ciertos casos pueden despreciarse estos acoplamientos, pudiendo reducir el problema a un cálculo de ecuaciones acopladas para cada valor de  $\Omega$ . Esta aproximación se denomina *centrifugal sudden* (CS). En cualquier caso, el número de ecuaciones acopladas es en general difícil de manejar incluso con los ordenadores más potentes disponibles actualmente, por lo que hay que acudir a alguno de los esquemas de desacoplamiento que presentamos a continuación.

## I.2 Aproximación diabática vibracional (VDA)

Este método es aplicable a aquellos sistemas en los que la vibración del diátomo  $AB$  es más rápida que el movimiento internuclear del complejo  $X \cdots AB$ . En este caso, una buena aproximación consiste en restringir la suma en  $v$  en [I.1.25] a un único estado vibracional<sup>[2,25]</sup>

$$\Phi_{v,q}^{JM_P}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_v(r) \sum_{j,\Omega} \sum_n a_{v,j,\Omega,n}^q \xi_n(R) \Theta_{j,\Omega}^{JM_P}(\vec{r}, \hat{R}) \quad I.2.1$$

donde ahora los coeficientes del desarrollo se calculan diagonalizando el siguiente Hamiltoniano

$$H_v = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left( -\frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{j^2}{R^2} \right) + B_v j^2 + E_v + V_{v,c}(R, \theta) \quad I.2.2$$

El potencial  $V_{v\bar{v}}(R, \theta)$  es atractivo, y soporta tanto estados ligados como continuos, definidos como

$$\Psi_{j\bar{j}E}^{JMv\bar{v}}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_v(r) \sum_{j'\bar{j}'} \Phi_{Ej'\bar{j}'\Omega'}^{JMv\bar{v}\Omega'}(R) \Theta_{j'\bar{j}'\Omega'}^{JM\bar{p}}(\vec{r}, \vec{R}) \quad I.2.3$$

Los estados correspondientes a diferentes  $v$  están acoplados por los elementos no diagonales de la matriz del potencial  $V_{v\bar{v}}(R, \theta)$ . En la aproximación de resonancia aislada, la vida media del complejo puede escribirse, en la aproximación de la Regla de Oro de Fermi,<sup>[20]</sup>

$$\Gamma_{v\bar{v}} = \pi \sum_{v' \leq v, j'\bar{j}'\Omega'} \left| \langle \Psi_{j'\bar{j}'E}^{JMv'\bar{v}'} | V(r, R, \theta) | \Phi_{v,\bar{v}}^{JM\bar{p}} \rangle \right|^2 \quad I.2.4$$

con la función del discreto y de los continuos calculadas a la misma energía  $E$ .

La distribución rotacional de los fragmentos después de la predisiociación puede calcularse a partir de la expresión

$$P_{v',\bar{j}'}^{v\bar{v}} = \sum_{\Omega'} \pi \frac{\left| \langle \Psi_{j'\bar{j}'E}^{JMv'\bar{v}'} | V(r, R, \theta) | \Phi_{v,\bar{v}}^{JM\bar{p}} \rangle \right|^2}{\Gamma_{v\bar{v}}} \quad I.2.5$$

En este tratamiento, el acoplamiento  $(R, \theta)$  es tratado explícitamente. Se trata por tanto de un cálculo exacto bidimensional.

### I.3 Aproximación súbita rotacional de orden infinito (RIOSA)

Esta aproximación<sup>[25,27]</sup> es adecuada para problemas en los que el movimiento en la coordenada de *stretching*  $R$  es más rápido que en la coordenada de *bending*  $\theta$ , que representa la rotación del complejo  $X \cdots AB$ . En este caso, la función de onda se expresa de la siguiente manera

$$\Phi_{v,E}^{JMp-}(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi_E^-(r, R; \theta) F_v^{JMp}(\vec{r}, \hat{R}) \quad I.3.1$$

donde  $\Phi_E^-(r, R; \theta)$  es autofunción del Hamiltoniano efectivo para cada valor de  $\theta$

$$H_\theta = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U_{AB}(r) + V(r, R, \theta) \quad I.3.2$$

El modo de calcular esta función es análogo al presentado en casos anteriores. Se desarrolla la función de onda en la base vibracional  $\{\psi_v(r)\}$

$$\Phi_E^-(r, R; \theta) = \sum_{v'} c_{v'}^{v-}(R; \theta) \psi_v(r) \quad I.3.3$$

y se sustituye en la ecuación de Schrödinger, obteniendo un sistema de ecuaciones acopladas para los coeficientes del desarrollo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + E_v - E \right\} \phi_{iE}^{\pm}(R; \theta) = - \sum_{\nu'} V_{\nu\nu'}(R; \theta) \phi_{\nu'E}^{\pm}(R; \theta) \quad I.3.4$$

que se resuelven imponiendo las condiciones de contorno asintóticas del problema. De esta manera se obtienen las magnitudes que describen el proceso ( vida media, posición de las resonancias  $E_{i,2}$  y distribuciones rotacionales finales) en función del ángulo. Para calcular las magnitudes tridimensionales correctas, se necesita resolver la ecuación que representa el *bending*

$$\left\{ \frac{\hbar^2 \hat{L}^2}{2\mu \hat{R}^2} + \frac{\hbar^2 \hat{J}^2}{2\mu \hat{r}^2} + E_{i,s}(\theta) - E_{v,s,b} \right\} F_{v,s,b}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) = 0 \quad I.3.5$$

donde  $b$  es el número cuántico asociado al estado de *bending*. El uso de los valores promedios de  $r$  y  $R$ , ( $\hat{r}, \hat{R}$ ) en la ecuación anterior es justificable dado que las funciones de onda de los estados discretos son especialmente sensibles a la región del pozo del potencial. Siguiendo el procedimiento usual, se desarrolla la función incógnita  $F_{v,s,b}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R})$  en una base adecuada

$$F_{v,s,b}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) = \sum_{j'\Omega'} a_{j'\Omega'}^{vsb} \Theta_{j'\Omega'}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.3.6$$

y los coeficientes se calculan diagonalizando el operador [I.3.5]. Una vez calculada la función angular, la vida media del proceso viene dada por el siguiente promedio

$$\Gamma_{v,s,b} = \langle F_{v,s,b}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) | \Gamma_{v,s}(\theta) | F_{v,s,b}^{JMp}(\hat{r}, \hat{R}) \rangle \quad I.3.7$$

La interpretación de este resultado es inmediato : la vida media es la suma de las vidas medias asociadas al complejo cuando éste se encuentra en una configuración fija definida por  $\theta$ , pesadas por la probabilidad de encontrar al sistema en esa configuración.

Para la distribución vibro-rotacional final se tiene

$$P_{v,j'}^{vab} = \sum_{\Omega'} a_{j'\Omega'}^{vab} \sum_{j''\Omega''} a_{j''\Omega''}^{vab} (\Theta_{j''\Omega''}^{JM_P}(\hat{r}, \hat{R}) |P_v(\theta)\rangle \Theta_{j''\Omega''}^{JM_P}(\hat{r}, \hat{R})) \quad I.3.8$$

donde  $P_v(\theta)$  es la distribución vibracional obtenida a cada ángulo  $\theta$ .

## I.4 Diabático vibracional + RIOSA

Cuando los dos esquemas de desacoplamiento descritos se aplican simultáneamente, los estados estacionarios del el sistema se expresan como<sup>[25a,27a,28]</sup>

$$\Psi_{v,a,b}^{JM_P}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_v(r) \phi_{v,a}(R; \theta) F_{v,a,b}^{JM_P}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.4.1$$

Las funciones  $\phi_{v,a}(R; \theta)$  se obtienen resolviendo a cada ángulo la siguiente ecuación de Schrödinger , dependiente paramétricamente del ángulo

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{vv}(R, \theta) - W_{v,a}(\Theta) \right\} \phi_{v,a}(R; \theta) = 0 \quad I.4.2$$

La resolución de la ecuación proporciona los niveles discretos y sus energías

,  $W_{v,s}(\theta)$ , que definen un potencial efectivo que gobierna el movimiento de *bending* del complejo. La ecuación que describe este movimiento se obtiene suponiendo que la acción de los operadores de momento angular  $\vec{l}, \vec{j}$  sobre la dependencia angular de  $\phi_{v,s}(R; \theta)$  es despreciable

$$\vec{l}^2 \phi_{v,s}(R; \theta) F_{v,s,b}^{JMP}(\hat{r}, \hat{R}) = \phi_{v,s}(R; \theta) \vec{l}^2 F_{v,s,b}^{JMP}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.4.3$$

$$\vec{j}^2 \phi_{v,s}(R; \theta) F_{v,s,b}^{JMP}(\hat{r}, \hat{R}) = \phi_{v,s}(R; \theta) \vec{j}^2 F_{v,s,b}^{JMP}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.4.4$$

resultando

$$\left[ \frac{\hbar^2}{4\mu} \{ \vec{l}^2, \bar{R}_{v,s}^{-2}(\theta) \} + B_v \vec{j}^2 + W_{v,s}(\theta) - E_{v,s,b} \right] F_{v,s,b}^{JMP}(\hat{r}, \hat{R}) = 0 \quad I.4.5$$

donde se ha definido

$$\bar{R}_{v,s}^{-2}(\theta) = \langle \phi_{v,s}(R; \theta) | \frac{1}{R^2} | \phi_{v,s}(R; \theta) \rangle \quad I.4.6$$

y  $\{A, B\} = AB + BA$  es el anticommutador de  $A$  y  $B$ , utilizado para simetrizar la ecuación.

Un tratamiento similar se emplea para la función del continuo

$$\Psi_{v,j,\Omega,E}^{JMP-}(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_v(r) \phi_{v,E}^-(R; \theta) \Theta_{j,\Omega}^{JMP}(\hat{r}, \hat{R}) \quad I.4.7$$

donde  $\phi_{v,E}^-(R;\theta)$  resuelve la ecuación [I.4.2] sustituyendo  $W_{v,s}(\theta)$  por  $E$  e imponiendo las condiciones asintóticas habituales.

Las expresion final para la semianchura es

$$\Gamma_{v,s,b} = \pi \sum_{v',j',\Omega'} \left| \langle \Theta_{j'\Omega'}^{JM_p} | \langle V_{v',\theta} \rangle | F_{v,s,b}^{JM_p} \rangle \right|^2 \quad I.4.8$$

con

$$\langle V_{v',\theta} \rangle = \langle \phi_{v',E}^-(R;\theta) | V_{v',\theta}(R;\theta) | \phi_{v,s}(R;\theta) \rangle \quad I.4.9$$

y para la distribución rotacional final

$$P_{v',j'} = \sum_{\Omega'} \frac{\pi \left| \langle \Theta_{j'\Omega'}^{JM_p} | \langle V_{v',\theta} \rangle | F_{v,s,b}^{JM_p} \rangle \right|^2}{\Gamma_{v,s,b}} \quad I.4.10$$

## I.5 Diabático vibro-rotacional

Si se utiliza una aproximación diabática tanto en rotaciones como para la vibración<sup>[29]</sup>, la función de onda se reduce a

$$\Psi_{vj\Omega}^{JM_p}(\vec{r}, \hat{R}) = \phi_{vj\Omega\nu}(R) \Theta_{j\Omega}^{JM_p}(\vec{r}, \hat{R}) \psi_v(r) \quad I.5.1$$

donde  $\phi_{v,\Omega\nu}(R)$  es solución de la ecuación

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \langle \Theta_{j\Omega}^{JM_p} | V_{vv}(R, \theta) | \Theta_{j\Omega}^{JM_p} \rangle + E_v + B_v j(j+1) - E \right\} \phi_{v,\Omega\nu}(R) = 0 \quad 1.5.2$$

en la que el índice  $\nu$  será el número cuántico adicional necesario para etiquetar las funciones del discreto, o bien una energía en el caso de funciones del continuo. Las semianchuras y distribuciones rotacionales vienen dadas por expresiones análogas a [1.2.4-5].

Cuando el complejo soporta varios niveles metaestables, puede ser conveniente retener la separación diabática de las variables, pero mejorar la representación incluyendo la interacción entre dichos niveles. Para ello se considera como función de onda de orden 0 una combinación lineal de las funciones definidas en [1.5.1]. De esta manera se tienen en cuenta la interacción entre configuraciones (CI) en el cálculo del estado discreto, pero no se considera el acoplamiento entre estados del continuo.

## I.6 Modelo cuasiclásico: trayectorias clásicas

Vamos a plantear ahora el problema de la predisiociación desde una perspectiva diferente, resolviendo las ecuaciones de Hamilton de la mecánica clásica para las coordenadas y los momentos conjugados correspondientes. Aplicado al caso tridimensional, el Hamiltoniano se puede escribir, después de eliminar las coordenadas de una de las partículas respecto del centro de masas, por

ejemplo la  $A$ , de la manera siguiente

$$H = \frac{m_A + m_B}{2Mm_X} P_X^2 + \frac{m_A + m_X}{2Mm_B} P_B^2 - \frac{\vec{P}_X \cdot \vec{P}_B}{M} + V \quad I.6.1$$

donde  $M = m_A + m_B + m_X$  es la masa total del complejo y  $V$  representa la energía potencial. A la solución de las ecuaciones de Hamilton para unas condiciones iniciales de las coordenadas se le denomina trayectoria clásica.

La vida media del complejo se calcula mediante ajuste de las vidas medias obtenidas para un conjunto de tales trayectorias clásicas a una ley exponencial<sup>[23]</sup>

$$N_{ND} = N_T e^{t/\tau} \quad I.6.2$$

donde  $N_T$  es el número total de trayectorias calculadas y  $N_{ND}$  el número de ellas que no se han disociado transcurrido un tiempo  $t$  desde el inicio de la propagación. Una trayectoria se considera disociada cuando se alcanza el último punto clásico de retorno.

Para obtener una buena estadística, es necesario elegir adecuadamente las condiciones iniciales de las trayectorias. Para la coordenada de vibración del diátomo,  $r$ , se elige una distribución definida por un Morse<sup>[30]</sup>

$$r = \bar{r} - \frac{1}{\alpha} \ln \left\{ \frac{-2\alpha}{b + (b^2 - 4ac)^{1/2} \sin(2\pi s)} \right\} \quad I.6.3$$

donde  $\alpha$ ,  $b$ , y  $c$  son funciones de los parámetros del potencial de Morse  $\alpha$ ,  $D$  y

$\bar{r}$  ( $a = E - D, b = 2D, c = -D$ ),  $E$  es la energía de vibración de  $AB$  y  $s$  es un número aleatoriamente distribuido en el intervalo  $[0, 1]$ . Los valores iniciales para la coordenada  $\theta$  están uniformemente distribuidos en  $[0, \pi]$  (o en  $[0, \pi/2]$  en el caso de una molécula homonuclear). Los valores de la coordenada de vibración de vdW,  $R$  se eligen también distribuidos aleatoriamente en un intervalo de distancias en el que está localizado el potencial de vdW, típicamente  $[3, 9]$ . Existen ciertas ligaduras a los valores iniciales posibles de las coordenadas. Así, para que el momento lineal asociado al movimiento relativo  $X \cdots AB$  sea positivo, debe cumplirse

$$E_{v,j,b} - V(R, r, \theta) \geq 0 \quad I.6.4$$

Si esta condición no se verifica para un conjunto de valores iniciales, se modifican los valores de  $R$  y  $\theta$  dejando el de  $r$  fijo.

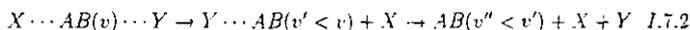
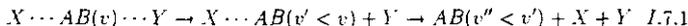
Las trayectorias clásicas permiten obtener distribuciones rotacionales finales,  $P_j$ , haciendo uso de una cuantificación de la energía por cajas. El valor de  $P_j$  se determina dividiendo el número de trayectorias en las que el estado rotacional final de  $AB$  es  $j$  por el número total de trayectorias  $N_T$ .

La aproximación clásica para estudiar sistemas triatómicos, es aplicable especialmente cuando las masas de las partículas del complejo son grandes, o si hay una gran densidad de niveles. En ambos casos, los efectos cuánticos son menos importantes.

## I.7 Doble continuo

Hasta ahora hemos estudiado el problema de la predisiociación vibracional en sistemas triatómicos con un único enlace de vdW, para los que hemos discutido diferentes métodos de tratar el problema dependiendo de la física de cada caso particular. Llegados a éste punto, es interesante discutir su extensión a sistemas con más de un enlace de vdW. Existen interesantes estudios de la dinámica de sistemas con más de 2 enlaces ( clusters de vdW<sup>[31]</sup> ) realizados en el formalismo de trayectorias clásicas. Sin embargo, la complejidad que supone un tratamiento cuántico nos limita a sistemas con sólo dos enlaces débiles, del tipo  $X \cdots AB \cdots Y$ .

La presencia de dos enlaces aumenta considerablemente el número de procesos posibles a tener en cuenta en la predisiociación. Concretamente , la fragmentación del complejo puede ocurrir de cuatro modos diferentes



En los procesos [I.7.1-2] la predisiociación se produce siguiendo un mecanismo secuencial en el que el diátomo pierde un cuanto de vibración en cada

paso. El proceso [I.7.3] representa la doble fragmentación de los enlaces y puede ocurrir con la pérdida de un único cuanto , siempre que la energía cedida por ese cuanto sea mayor que la energía de los dos enlaces de vdW. Finalmente, en el último proceso se tiene en cuenta la posibilidad de que el sistema se rompa en dos fragmentos ,el diátomo y los átomos  $X$  e  $Y$  unidos por un enlace de vdW. Este último caso, y la primera parte del mecanismo secuencial de los dos primeros se caracterizan por tener un único continuo disociativo , y han sido ya estudiados<sup>[32]</sup>. En esta sección nos centraremos en el proceso de doble fragmentación [A.7.3], para el que presentaremos un formalismo cuántico de tipo perturbativo.

### I.7.1 Probabilidad del proceso del doble continuo

Consideremos un complejo  $X \cdots AB \cdots Y$  en el que el movimiento de los átomos  $X$  e  $Y$  está restringido al plano perpendicular a  $AB$ . Las coordenadas que usamos para representar el problema son las siguientes

- $r$  = distancia internuclear  $A - B$ .
- $\vec{R}_{1,2}$  = vector que une el centro de masas de  $AB$  con los átomos  $X$  e  $Y$ .

Tratando diabáticamente la vibración de  $AB$  ( el movimiento más rápido en el complejo ) y adiabáticamente el ángulo formado por los vectores  $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ , definido por  $\gamma = \arccos(\vec{R}_1 \cdot \vec{R}_2)/(R_1 R_2)$  , el problema se reduce a resolver el hamiltoniano asociado a las dos vibraciones de los enlaces de vdW ( *stretching* ) para cada ángulo  $\gamma$

$$H_v(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} + V_{vv}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) \quad I.7.5$$

con las definiciones habituales  $\mu_1 = m_X(m_A + m_B)/(m_X + m_B + m_A)$ ,  $\mu_2 = m_Y(m_A + m_B)/(m_Y + m_B + m_A)$ , y donde  $V_{vv}$  representa el potencial de interacción promediado en el estado vibracional  $v$  de  $AB$ . Falta considerar el término  $-\cos(\gamma)/(m_A + m_C)\partial^2/\partial R_1\partial R_2$  en el Hamiltoniano [I.7.5]. Este será añadido a la ecuación para la parte angular.

Como potencial de interacción del sistema, tomamos la suma de los potenciales triatómicos  $X \cdots AB$  e  $Y \cdots AB$  más el potencial de interacción  $X \cdots Y$

$$V(r, \vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) = V_{X \cdots AB}(\vec{R}_1, r) + V_{Y \cdots AB}(\vec{R}_2, r) + V_{X \cdots Y}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) \quad I.7.6$$

Promediando este potencial en un estado vibracional  $\psi_v(r)$  de  $AB$ , nos queda

$$V_{vv}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) = \langle v | V_{X \cdots AB} + V_{Y \cdots AB} | v \rangle + V_{X \cdots Y} \quad I.7.7$$

con lo que el Hamiltoniano [I.7.5] puede escribirse de la siguiente manera más conveniente para el tratamiento posterior

$$H_v(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) = h_X^v(\vec{R}_1) + h_Y^v(\vec{R}_2) + V_{X \cdots Y}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) \quad I.7.8$$

con

$$h_X^v(\vec{R}_1) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} + \langle v | V_{X\dots AB} | v \rangle \quad 1.7.9$$

$$h_Y^v(\vec{R}_2) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} + \langle v | V_{Y\dots AB} | v \rangle \quad 1.7.10$$

Para hallar los niveles discretos de  $H_v$ , desarrollamos en la base formada por las autofunciones de  $h_X^v$  y  $h_Y^v$ ,  $[\xi_m^v(R_1)\eta_n^v(R_2)]$

$$\psi_{v,k}^{dis}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) = \sum_{m,n} a_{m,n}^{v,k}(\gamma) \xi_m^v(R_1) \eta_n^v(R_2) \quad 1.7.11$$

cuyos coeficientes se determinan diagonalizando el hamiltoniano [1.7.8]. La energía de los estados discretos así calculados dependen del ángulo  $\gamma$ ,  $W_k^v(\gamma)$ . Esta energía unida al término no considerado en [1.7.5]

$$-\frac{\cos(\gamma)}{m_A + m_C} \left\langle \psi_{v,k}^{dis} \left| \frac{\partial^2}{\partial R_1 \partial R_2} \right| \psi_{v,k}^{dis} \right\rangle \quad 1.7.12$$

constituyen el potencial efectivo que habría que considerar para determinar la función angular,  $\Phi_{v,k,b}(\gamma)$ .

Si  $\psi_{v,\epsilon_X,\epsilon_Y}^{dc}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma)$  es la función de onda del doble continuo, solución de  $H_v$ , que representa la fragmentación del complejo en la que  $X$  e  $Y$  escapan con una energía cinética  $\epsilon_X$  y  $\epsilon_Y$  respectivamente relativas a  $AB$

$$\langle \psi_{v,\epsilon_X,\epsilon_Y}^{dc} | \psi_{v,\epsilon'_X,\epsilon'_Y}^{dc} \rangle = \delta(\epsilon_X - \epsilon'_X) \delta(\epsilon_Y - \epsilon'_Y) \quad 1.7.13$$

la probabilidad de que la doble fragmentación tenga lugar en esas condiciones es, en la aproximación de la Regla de Oro de Fermi

$$P_{v',E-v,k}(\epsilon_X; \gamma) = \pi \left| \langle \psi_{v,k}^{dis} | V_{v'} | \psi_{v',\epsilon_X,\epsilon_Y}^{dc} \rangle_{R_1, R_2} \right|^2 \quad I.7.14$$

calculada en la capa de energía, es decir

$$E = E_{AB}(v) - E_{AB}(v') + W_X^v(\gamma) = \epsilon_X + \epsilon_Y \quad I.7.15$$

donde  $E_{AB}(v)$  es la energía vibracional de  $AB$ . La probabilidad total para cada configuración  $\gamma$  será la suma de las probabilidades [I.7.14] extendida a los diferentes modos en que la energía total disponible  $E$  puede repartirse entre  $X$  e  $Y$ , asumiendo que no existen interferencias entre ellos

$$\Gamma_{v',E-v,k}(\gamma) = \int_0^E d\epsilon_X P_{v',E-v,k}(\epsilon_X; \gamma) \quad I.7.16$$

Finalmente, la probabilidad total será

$$\Gamma_{v',E-v,k} = \langle \Phi_{v,k,b}(\gamma) | \Gamma_{v',E-v,k}(\gamma) | \Phi_{v,k,b}(\gamma) \rangle_\gamma \quad I.7.17$$

El problema que se plantea ahora es como determinar la función del doble continuo  $\psi_{v',\epsilon_X,\epsilon_Y}^{dc}$ .

## I.7.2 Función de onda del doble continuo

### Modelo simplificado

En un primer paso, podríamos plantear una función del tipo

$$\psi_{\epsilon_X, \epsilon_Y}^{dc}(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \gamma) = \xi_{\epsilon_X}^{v'}(R_1) \eta_{\epsilon_X, \epsilon_Y}^{v'}(R_2; \gamma) \quad I.7.18$$

teniendo siempre presente la condición  $E = \epsilon_X + \epsilon_Y$ . La función  $\xi_{\epsilon_X}^{v'}(R_1)$  es solución de [I.7.9] a la energía  $\epsilon_X$ , con la condición de normalización

$$\langle \xi_{\epsilon_X}^{v'} | \xi_{\epsilon_X'}^{v'} \rangle = \delta(\epsilon_X - \epsilon_X') \quad I.7.19$$

La ecuación para  $\xi_{\epsilon_X, \epsilon_Y}^{v'}(R_2; \gamma)$  se obtiene aplicando  $H_{v'}$  a ambos lados de la igualdad [I.7.18], premultiplicando por  $\xi_{\epsilon_X}^{v'}(R_1)$  e integrando en  $R_1$

$$\bar{h}_Y^{v'} = h_Y^{v'} + \int_0^E d\epsilon_X' \langle \xi_{\epsilon_X'}^{v'} | V_{X \cdots Y} | \xi_{\epsilon_X}^{v'} \rangle_{R_1} \quad I.7.20$$

En esta aproximación, el átomo  $X$  no siente la presencia del  $Y$ . Esto equivale a decir que  $X$  escapa del complejo sintiendo únicamente la interacción con  $AB$ , mientras que  $Y$  siente, además, toda la interacción con  $X$ . Este modelo puede ser aceptable en aquellos casos en los que el potencial de interacción  $X \cdots AB$  sea mayor que el  $Y \cdots AB$  y el  $X \cdots Y$  de manera que, en una primera aproximación, podemos considerar que para el átomo  $X$  la presencia del  $Y$  no supone una perturbación importante. Sin embargo, el modelo es claramente incorrecto en aquellos sistemas donde  $X = Y$ , dado que no tiene

en cuenta la simetría del problema, pues conduce a resultados diferentes según cual de los dos átomos se trate como independiente

$$P_{\nu, E-\nu, k}(\epsilon_X; \gamma) \neq P_{\nu, E-\nu, k}(E - \epsilon_X; \gamma) \quad 1.7.21$$

pues de [1.7.18] se ve que en general  $\psi_{\nu, \epsilon_X, \epsilon_Y}^{dc} \neq E - \epsilon_X \neq \psi_{\nu, E-\epsilon_X, \epsilon_Y}^{dc}$ .

### Tratamiento perturbativo de la función de onda del doble continuo

Para ilustrar el problema, consideremos el tratamiento perturbativo del caso unidimensional ( un sólo continuo disociativo )

#### Problema unidimensional

Queremos encontrar las funciones de onda del continuo,  $\psi_E^{\pm}$ , de un Hamiltoniano  $H$ , dado por  $H = H_0 + V$ , suponiendo que las coluciones  $\psi_E^0$  de  $H_0$  son conocidas. La solución viene dada por la ecuación de Lippmann-Schwinger

$$\psi_E^{\pm} = \psi_E^0 + G_0^{\pm}(E)V\psi_E^{\pm}(x) \quad 1.7.22$$

con la siguiente definición del operador  $G_0^{\pm}(E)$

$$G_0^{\pm}(E) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (E - H_0 \pm i\epsilon)^{-1} \quad 1.7.23$$

Introduciendo ahora el operador identidad formado por estados discretos  $\psi_n^0$  y continuos  $\psi_E^0$  de  $H_0$  en [1.7.23] se obtiene la ecuación integral siguiente

$$\psi_E^\pm(x) = [1 \mp i\pi \langle \psi_E^0 | V | \psi_E^\pm \rangle] \psi_E^0(x) + \mathcal{P} \int dE' \frac{\langle \psi_{E'}^0 | V | \psi_E^\pm \rangle}{E - E'} \psi_{E'}^0(x) + \sum_n \frac{\langle \psi_n^0 | V | \psi_E^\pm \rangle}{E - E_n} \psi_n^0(x) \quad 1.7.24$$

donde  $\mathcal{P}$  denota parte principal. La solución de primer orden se obtiene sustituyendo  $\psi_E^\pm$  en [1.7.28] por  $\psi_E^0$ , obteniéndose

$$\psi_E^\pm(x) \sim [1 \mp i\pi V_{EE}] \psi_E^0(x) + \mathcal{P} \int dE' \frac{V_{EE'}}{E - E'} \psi_{E'}^0(x) + \sum_n \frac{V_{nE}}{E - E_n} \psi_n^0(x) \quad 1.7.25$$

donde  $V_{EE} = \langle \psi_E^0 | V | \psi_E^0 \rangle$  y  $V_{nE} = \langle \psi_n^0 | V | \psi_E^0 \rangle$ . El comportamiento asintótico de [1.7.25] es, considerando la solución entrante<sup>[39]</sup>

$$\psi_E^-(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} (1 + i\pi V_{EE}) \sin(k_E x + \delta_0) - \pi V_{EE} \cos(k_E x + \delta_0) \quad 1.7.26$$

con  $k_E^2 = s\mu E$ . Expresando las funciones seno y coseno como combinación de exponenciales complejas, la ecuación [1.7.26] se escribe

$$\psi_E^-(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2i} \left[ e^{i(k_E x + \delta_0)} - (1 + 2i\pi V_{EE}) e^{-i(k_E x + \delta_0)} \right] \quad 1.7.27$$

de modo que, en primer orden de teoría de perturbaciones, la matriz  $S$  de colisión viene dada por

$$S = 1 + 2i\pi V_{EE} \simeq e^{i2\pi V_{EE}} = e^{-i2\Delta} \quad 1.7.28$$

donde  $\Delta$  representa el desplazamiento de fase. Operando, podemos escribir la función  $\psi_E^-$  en forma de una onda estacionaria

$$\psi_E(x) = \psi_E^- e^{i\Delta} \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \sin(k_E x + \delta_0 + \Delta) \quad 1.7.29$$

Sustituyendo  $\psi_E^-$  por su expresión [1.7.25] y desarrollando  $e^{i\Delta} = e^{-i\pi V_{EE}}$  en series de potencias de  $V_{EE}$ , la ecuación [1.7.29] se transforma, considerando sólo términos de primer orden en la perturbación  $V$

$$\psi_E(x) = \psi_E^0 + \mathcal{P} \int dE' \frac{V_{EE'}}{E - E'} \psi_{E'}^0(x) + \sum_n \frac{V_{nE}}{E - E_n} \psi_n^0 \quad 1.7.30$$

que es la función de onda estacionaria solución del problema en primer orden de la teoría de perturbaciones, en función de las autofunciones de  $H_0$ . El último término de [1.7.30] es la contribución de los estados ligados de  $H_0$ . La contribución de este término es en general pequeña a energías medias y altas.

Una vez resuelto el problema unidimensional, vamos a trasladarlo al caso del doble continuo.

### Problema bidimensional: doble continuo

El problema que nos planteamos ahora es el cálculo de las funciones del continuo del Hamiltoniano bidimensional a una cierta energía  $E = \epsilon_X + \epsilon_Y$

$$H(x, y) = h_X(x) + h_Y(y) + V_{X...Y}(x, y) \quad I.7.31$$

para perturbaciones  $V_{X...Y}$  suficientemente pequeñas ( la definición precisa de " suficientemente pequeño " aparecerá en el desarrollo de la teoría ) , supuesto conocido los espectros de los hamiltonianos " de orden 0 " ,  $h_X(x)$  y  $h_Y(y)$ . Sean  $\{\xi_n, \xi_{\epsilon_X}\}$  y  $\{\eta_n, \eta_{\epsilon_X}\}$  las soluciones discretas y continuas de  $h_X$  y  $h_Y$  respectivamente. Podemos escribir la solución general de [I.7.31] como la suma de una solución de la ecuación homogénea a la energía  $E$  ( sin el término  $V_{X...Y}$  ) más una solución particular que expresamos en función de la base formada por las autofunciones del hamiltoniano de orden 0

$$\Psi_E^{X...Y}(x, y) = \xi_{\epsilon_X}(x)\eta_{\epsilon_Y}(y) + \iint d\epsilon'_X d\epsilon'_Y b'_{\epsilon'_X \epsilon'_Y} \xi_{\epsilon'_X}(x)\eta_{\epsilon'_Y}(y) + \sum_{nm} a_{nm} \xi_n(x)\eta_m(y) \quad I.7.32$$

Teniendo en cuenta que  $\Psi_E^{X...Y}(x, y)$  representa un estado estacionario de  $H$ , se cumple

$$H\Psi_E^{X...Y}(x, y) = E\Psi_E^{X...Y}(x, y) \quad I.7.33$$

Sustituyendo [I.7.32] en [I.7.33] podemos facilmente calcular los coeficientes  $a_{nm}$  y  $b'_{\epsilon'_X \epsilon'_Y}$ . Para  $a_{nm}$

$$\langle \xi_n \eta_m | H | \Psi_E^{X...Y} \rangle = E \langle \xi_n \eta_m | \Psi_E^{X...Y} \rangle = E a_{nm} =$$

$$(E_n + E_m) a_{nm} + \langle \xi_n \eta_m | V_{X \dots Y} | \Psi_E^{(X \dots Y)} \rangle \quad I.7.34$$

de donde

$$a_{nm} = \frac{\langle \xi_n \eta_m | V_{X \dots Y} | \Psi_E^{(X \dots Y)} \rangle}{E - (E_n + E_m)} \quad I.7.35$$

donde  $E_n$  y  $E_m$  son las energías de los estados discretos  $\xi_n$  y  $\eta_m$  respectivamente.

Analogamente para  $b_{\epsilon'_X \epsilon'_Y}$

$$\langle \xi'_{\epsilon'_X} \eta'_{\epsilon'_Y} | H | \Psi_E^{(X \dots Y)} \rangle = E \left[ \delta(\epsilon'_X - \epsilon_X) \delta(\epsilon'_Y - \epsilon_Y) + b_{\epsilon'_X \epsilon'_Y} \right] =$$

$$(\epsilon'_X + \epsilon'_Y) \left[ \delta(\epsilon'_X - \epsilon_X) \delta(\epsilon'_Y - \epsilon_Y) + b_{\epsilon'_X \epsilon'_Y} \right] + \langle \xi'_{\epsilon'_X} \eta'_{\epsilon'_Y} | V_{X \dots Y} | \Psi_E^{(X \dots Y)} \rangle \quad I.7.36$$

Operando en esta expresión, teniendo en cuenta que  $E = \epsilon_X + \epsilon_Y$  se obtiene la solución para  $b_{\epsilon'_X \epsilon'_Y}$ . Sustituyendo la expresión de los coeficiente en [I.7.32] se obtiene la siguiente ecuación integral para  $\Psi_E^{(X \dots Y)}(x, y)$

$$\Psi_E^{(X \dots Y)}(x, y) = \xi_{\epsilon_X}(x) \eta_{\epsilon_Y}(y) + \int d\epsilon'_X \left[ \mathcal{P}_{\epsilon'_Y \neq E - \epsilon'_X} \int d\epsilon'_Y \frac{\langle \xi'_{\epsilon'_X} \eta'_{\epsilon'_Y} | V_{X \dots Y} | \Psi_E^{(X \dots Y)} \rangle}{E - \epsilon'_X - \epsilon'_Y} \right. \\ \left. \xi'_{\epsilon'_X}(x) \eta'_{\epsilon'_Y}(y) + \pi \langle \xi'_{\epsilon'_X} \eta_{E - \epsilon'_X} | V_{X \dots Y} | \Psi_E^{(X \dots Y)} \rangle \xi'_{\epsilon'_X} \eta_{E - \epsilon'_X} \right]$$

$$+ \sum_{nm} \frac{\langle \xi_n \eta_m | V_{X \dots Y} | \Psi_E^{X, Y} \rangle}{E - (E_n + E_m)} \xi_n(x) \eta_m(y) \quad 1.7.37$$

La solución en primer orden de perturbaciones se obtiene sustituyendo todos los  $\Psi_E^{X, Y}$  que aparecen en el lado derecho de la igualdad [1.7.37] por la solución de orden 0,  $\xi_{\epsilon_X}(x) \eta_{\epsilon_Y}(y)$

$$\begin{aligned} \Psi_{E, \epsilon_X}^-(x; y) = & \xi_{\epsilon_X}(x) \eta_{\epsilon_Y}(y) + \int d\epsilon'_X \left[ \mathcal{P}_{\epsilon'_Y \neq E - \epsilon'_X} \int d\epsilon'_Y \right. \\ & \left. \frac{V_{X \dots Y; (\epsilon'_X, \epsilon'_Y, E - \epsilon'_X)}}{E - \epsilon'_X - \epsilon'_Y} \xi_{\epsilon'_X}(x) \eta_{\epsilon'_Y}(y) + i\pi \int_0^E d\epsilon'_X V_{X \dots Y; (\epsilon'_X, E - \epsilon'_X, E - \epsilon'_X)} \xi_{\epsilon'_X} \eta_{E - \epsilon'_X} \right] \\ & + \sum_{nm} \frac{V_{X \dots Y; (n, m; \epsilon_X, E - \epsilon_X)}}{E - (E_n + E_m)} \xi_n(x) \eta_m(y) \quad 1.7.38 \end{aligned}$$

donde la parte principal indica que la integración se extiende para todos aquellos valores de  $\epsilon'_X$  y  $\epsilon'_Y$  que no verifiquen  $\epsilon'_X + \epsilon'_Y = E$ . La ecuación [1.7.38] es la expresión final para la solución perturbativa en primer orden al problema del doble continuo. En este tratamiento se tiene en cuenta correctamente el caso  $X = Y$ .

En la sección de resultados discutiremos más extensamente la aplicación de estos tratamientos perturbativos al problema de la predisociación vibracional en el complejo  $He \dots I_2 \dots Ne$ .

## Capítulo II

# COLISIONES

En este capítulo no se pretende desarrollar el formalismo de la teoría de colisiones en su totalidad, para la cual existen excelentes tratados en la bibliografía<sup>[34]</sup>, sino únicamente discutir las diferencias con respecto a los modelos anteriores y presentar las expresiones utilizadas en los cálculos realizados en esta tesis.

### II.1 Modelo tridimensional

A diferencia de los modelos para predisiociación, en los que necesitábamos calcular las funciones de onda del discreto y del continuo para poder aplicar después la Regla de Oro, en los cálculos de colisiones basta conocer la matriz de colisión,  $S_{j'v',jv}^j$ . Esta matriz representa la probabilidad de que el proceso de transferencia de energía vibro-rotacional  $X + AB(v, j) \rightarrow X + AB(v', j')$

tenga lugar, y por tanto contiene toda la información de la dinámica del proceso.

El planteamiento inicial de un problema colisional es idéntico al presentado en el modelo tridimensional para el estudio de la predisociación vibracional. Sin embargo, en lugar de tomar como base de funciones rotacionales los armónicos esféricos definidos en el sistema de referencia ligado al complejo (BF), vamos a emplear una formulación equivalente<sup>[32]</sup>, usando la base rotacional definida en el sistema de referencia de laboratorio (SF),  $\{\psi_v(r)\Theta_j^{JM}(\hat{r}, \hat{R})\}$ . Lógicamente, el resultado final debe ser independiente del planteamiento utilizado.

En el SF, el conjunto de ecuaciones acopladas que aparecen cuando se sustituye un desarrollo de la función de onda del continuo similar al [(1.26)] en el Hamiltoniano es

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{l'(l'+1)}{R^2} - (E - E_v) - B_v j(j+1) \right\} \Phi_{E v' j' l'}^{JM v j l} (R) =$$

$$- \sum_{v'', j'', l''} (\Theta_{j''}^{JM} | V_{L v' v''} (R, \theta) | \Theta_{j'}^{JM}) \Phi_{E v'' j'' l''}^{JM v j l} (R) \quad 11.1.1$$

que se resuelve imponiendo condiciones de contorno similares a las [(1.30)] aplicadas a los números cuánticos  $(v, j, l)$  en lugar de a  $(v, j, \Omega)$ .  $E$  es la energía total inicial (cinética + interna de  $AB$ ).

La magnitud que se mide experimentalmente es la sección eficaz parcial y total del proceso. La sección eficaz integral parcial viene dada por

$$\sigma_{v'j' \rightarrow vj} = \left[ \frac{\pi}{k_{vj}^2} \right] \sum_j (2J + 1) \sum_{j'} |\delta_{vv'} \delta_{jj'} - S_{v'j' \rightarrow vj}^J|^2 \quad II.1.2$$

con  $k_{vj}^2$  definido en [I.1.31] y donde  $v', j'$  representan cualquier estado final accesible del sistema ( canal abierto ). La sección eficaz integral total será la suma de las secciones parciales a todos los canales abiertos

$$\sigma_{vj}^{tot} = \sum_{v'j'} \sigma_{v'j' \rightarrow vj} \quad II.1.3$$

En el cálculo numérico hay que considerar no sólo los canales abiertos, sino también algunos cerrados (estados finales inaccesibles energéticamente) para obtener convergencia. El número total de canales implicados en el cálculo depende no sólo de la energía de colisión ( cuanto mayor sea , mayor será el número de estados finales accesibles ) sino también del valor de  $J$  ( dado un cierto valor de  $j$ , cuanto mayor sea  $J$  también es más grande el número de valores del momento angular  $l$  compatibles, todos ellos degenerados en energía ). Nuevamente, al igual que en el modelo tridimensional de prediso-ciación, el número de canales implicados en un problema crece rápidamente por encima de las posibilidades actuales de cálculo, por lo que hay que acudir a esquemas de desacoplamiento<sup>[36,37]</sup>.

## II.2 Modelo diabático vibracional

Quando el tiempo asociado a la vibración de  $AB$  es mas corto que el tiempo que emplea el proyectil  $X$  en atravesar la zona de interacción, la molécula oscila varias veces durante la colisión, por lo que todo sucede como si  $X$  "viese" el blanco  $AB$  con una distancia internuclear promediada, dependiente del estado vibracional  $\bar{r} = \langle v_v(r) | r | v_v(r) \rangle$ . En esta aproximación los acoplamientos entre diferentes estados vibracionales en [II.1.1] se desprecian<sup>[37]</sup>, por lo que las ecuaciones acopladas se reducen a

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} - (E - E_v) - B_{vj}(j+1) \right\} \Phi_{Evj^l}^{JMvj^l-}(R) = - \sum_{j''l''} \langle \Theta_{j''l''}^{JM} | V_{vv}(R, \theta) | \Theta_{jl}^{JM} \rangle \Phi_{vj''l''}^{JMvj^l-}(R) \quad II.2.1$$

En esta aproximación sólo consideramos transferencia de energía traslacional-rotacional ( la colisión es elástica en las vibraciones ). La sección eficaz integral parcial viene dada por la expresión siguiente

$$\sigma_v(j' \leftarrow j) = \left[ \frac{\pi}{k_{vj}^2} \right] \sum_J (2J+1) \sum_{l'l''} |\delta_{jj'} - S_{vj^l l''}^J|^2 \quad II.2.2$$

Para la total se obtiene la expresión [II.1.3] restringida a un único estado vibracional  $v$ .

## II.3 Aproximación súbita rotacional de orden infinito (RIOSA)

En sistemas donde la rotación del complejo es el más lento, podemos considerar que durante la colisión la orientación del blanco respecto del proyectil permanece fija<sup>[38,39]</sup>, tratando así la coordenada angular  $\theta$  en el formalismo IOSA ya presentado en el capítulo anterior. En este caso, se resuelven las ecuaciones acopladas a ángulo fijo,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{L(L+1)}{R^2} - (E - E_v) \right\} \Phi_{E_v'}^{L v'}(R; \theta) = -\sum_{v''} V_{v'' v'}(R; \theta) \Phi_{E_{v''}}^{L v''}(R; \theta) \quad II.3.1$$

obteniéndose una matriz de colisión dependiente paramétricamente del ángulo,  $S_{v' \leftarrow v}^L(\theta)$ . La sección eficaz de colisión se calcula usando la siguiente ecuación

$$\sigma_{(v' \leftarrow v)} = \left[ \frac{\pi}{2k_v^2} \right] \sum_J (2J+1) \int_0^1 d(\cos \theta) \left| \delta_{v'v} - S_{v' \leftarrow v}^L(\theta) \right|^2 \quad II.3.2$$

con  $k_v^2 = 2\mu(E - E_v)$ . Habitualmente se elige una cuadratura de Gauss-Legendre<sup>[40]</sup> para evaluar la integral angular. De esta manera el número de ángulos en los que es necesario calcular la matriz de colisión se reduce considerablemente respecto del que sería necesario empleando una cuadratura tipo Simpson<sup>[40]</sup>.

## II.4 Diabático vibracional + IOSA

Cuando, en las condiciones de aplicabilidad de la aproximación IOSA, la inelasticidad vibracional es pequeña, puede simplificarse el problema resolviendo primero la parte elástica vibracional en [II.3.1]

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{L(L+1)}{R^2} - (E - E_v) \right\} \Phi_{E_v}^{L_v^-}(R; \theta) = -V_{v'v}(R; \theta) \Phi_{E_v}^{L_v^-}(R; \theta) \quad II.4.1$$

Los elementos no diagonales de la matriz de colisión,  $S_{v'-v}^{L_v}(\theta)$  que representan los procesos vibracionales inelásticos se estiman a partir de los diagonales utilizando la expresión

$$S_{v'-v}^{L_v}(\theta) = e^{i\eta_v^L(\theta)} e^{iA_{v',v}^{L_v}(\theta)} e^{i\eta_{v'}^L(\theta)} \quad II.4.2$$

donde  $\eta_v^L(\theta)$  son los desplazamientos de fase que se obtienen al resolver la parte elástica [II.4.1] con la condición de contorno

$$\Phi_{E_v}^{L_v^-}(R; \theta) \sim \sin(k_v R - \frac{l}{2}\pi + \eta_v^L(\theta)) \quad R \rightarrow \infty \quad II.4.3$$

y  $A_{v',v}^{L_v}(\theta)$  representa una corrección a dichos desplazamientos debida a la interacción entre diferentes estados vibracionales

$$A_{v'v}^L(\theta) = \left[ \frac{2(\delta_{v'v} - 1)}{\sqrt{k_1 k_{v'}}} \right] \int_0^\infty dR \Phi_{E_{v'}}^{L_{v'}-}(R; \theta) V_{v'v}(R; \theta) \Phi_{E_v}^{L_v+}(R; \theta) \quad II.4.4$$

La sección eficaz se calcula utilizando la expresión [II.3.2].

El elemento de matriz  $\left\{ e^{iA^L} \right\}_{v'v}$  se obtiene desarrollando la exponencial en serie de potencias

$$\left\{ e^{iA^L} \right\}_{v'v} = \left[ 1 + iA^L - \frac{1}{2}(A^L)^2 + \dots \right]_{v'v} \quad II.4.5$$

donde el elemento  $\left[ (A^L)^n \right]_{v'v}$  se calcula utilizando el siguiente algoritmo

$$\left[ (A^L)^n \right]_{v'v} = \left[ (A^L)^{n-1} (A^L) \right]_{v'v} = \sum_{v''} \left[ (A^L)^{n-1} \right]_{v'v''} A_{v''v}^L \quad II.4.6$$

# Capítulo III

## PROPIEDADES DE TRANSPORTE

### III.1 Teoría cinética de gases monoatómicos

#### III.1.1 La ecuación de Boltzmann

Para simplificar la notación, vamos a describir brevemente la teoría cinética para gases monoatómicos de masa  $m$  con interacciones con simetría esférica y colisiones puramente elásticas. Posteriormente discutiremos su extensión a gases poliatómicos y a mezclas binarias<sup>[4]</sup>.

Sea  $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$  la función de distribución del sistema de partículas definida de forma que  $f(\vec{r}, \vec{c}, t)d\vec{r}d\vec{c}$  representa el número de ellas que se encuentran en el instante  $t$  en un volumen  $(\vec{r})$  entorno a  $\vec{r}$  y con velocidades en el intervalo

$[\vec{c}, \vec{c} + d\vec{c}]$ . A partir de la función de distribución podemos calcular la densidad  $n$ , velocidad  $u$  y energía cinética  $\xi$ , medias locales, integrando en velocidades según las expresiones siguientes

$$n(\vec{r}, t) = \int f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad III.1.1$$

$$n(\vec{r}, t)u(\vec{r}, t) = \int \vec{c} f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad III.1.2$$

$$n(\vec{r}, t)\xi(\vec{r}, t) = \int \frac{1}{2} m(\vec{c} - \vec{u})^2 f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{c} \quad III.1.3$$

En ausencia de colisiones y campos externos, las partículas localizadas en un entorno de  $\vec{r}$  con velocidad  $\vec{c}$  en el tiempo  $t$  se desplazarán a un entorno de  $\vec{r} + \vec{c}dt$  después de un intervalo de tiempo  $dt$ , sin modificar su velocidad

$$f(\vec{r} + \vec{c}dt, \vec{c}, t + dt) d\vec{r}d\vec{c} = f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{r}d\vec{c} \quad III.1.4$$

Sin embargo, en el caso real en el las partículas colisionan entre si durante ese intervalo de tiempo  $dt$ , parte de las partículas que en  $t$  formaban parte del grupo con velocidades en el entorno de  $\vec{c}$  situadas en el intervalo  $[\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r}]$  deben ser excluidas de ese grupo en  $t + dt$  debido a que han modificado su velocidad por colisiones. Por el mismo motivo, partículas que inicialmente no estaban en ese grupo, pasarán a formar parte de él en  $t + dt$ . Si representamos estos números por  $\Gamma^- d\vec{r}d\vec{c}$  y  $\Gamma^+ d\vec{r}d\vec{c}$  respectivamente, tendremos

$$(f(\vec{r} + \vec{c}dt, \vec{c}, t + dt) - f(\vec{r}, \vec{c}, t)) d\vec{r}d\vec{c} = (\Gamma^+ - \Gamma^-) d\vec{r}d\vec{c} \quad III.1.5$$

Desarrollando en serie de Taylor en  $dt$  se llega a

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_r \right) f(\vec{r}, \vec{c}, t) = \Gamma^+ - \Gamma^- \quad III.1.6$$

Para completar esta ecuación debemos determinar el balance de partículas  $\Gamma^+ - \Gamma^-$ . Para ello se utiliza la teoría de colisiones, considerando exclusivamente colisiones binarias.

Sea  $\sigma(\vec{e} \leftarrow \vec{e}', c_r)$  la sección eficaz para la colisión elástica de una partícula con velocidad  $\vec{c}$  con otra, a la que denotaremos con el subíndice 1, con velocidad  $\vec{c}_1$ . Después de la interacción las velocidades de las partículas han cambiado en dirección  $\vec{c}', \vec{c}'_1$  pero el módulo de la velocidad relativa permanece constante,  $c_r$ , dado que la colisión es elástica

$$\vec{c}_r = \vec{c} - \vec{c}_1 = c_r \vec{e} \quad III.1.7a$$

$$\vec{c}'_r = \vec{c}' - \vec{c}'_1 = c_r \vec{e}' \quad III.1.7b$$

Como  $f(\vec{r}, \vec{c}, t) d\vec{r} d\vec{c}$  y  $f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) d\vec{r} d\vec{c}_1$  representan el número de partículas con velocidades  $\vec{c}$  y  $\vec{c}_1$  que se encuentran en el entorno de  $\vec{r}$ , tendremos que el número total de partículas definido por  $\Gamma^-$  será

$$\Gamma^- d\vec{r} d\vec{c} = \left[ \iint d\vec{e} d\vec{c}_1 f(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r}, \vec{c}_1, t) \sigma(\vec{e} \leftarrow \vec{e}', c_r) c_r \right] d\vec{r} d\vec{c} \quad III.1.8$$

Análogamente para  $\Gamma^+$

$$\Gamma^+ d\vec{r}d\vec{c} = \left[ \iint f(\vec{r}, \vec{c}', t) f(\vec{r}, \vec{c}_1', t) \sigma(\vec{c}' \leftarrow \vec{c}, c_r) c_r d\vec{c}' d\vec{c}_1' \right] d\vec{r}d\vec{c} \quad III.1.9$$

Utilizando las propiedades de microreversibilidad de la colisión  $\sigma(\vec{c}' \leftarrow \vec{c}, c_r) = \sigma(\vec{c} \leftarrow \vec{c}', c_r)$  y sustituyendo [III.1.8-9] en [III.1.6] se obtiene

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_v \right) f(\vec{r}, \vec{c}, t) =$$

$$\iint d\vec{c}' d\vec{c}_1' (f(\vec{r}, \vec{c}', t) f(\vec{r}, \vec{c}_1', t) - f(\vec{r}, \vec{c}, t) f(\vec{r}, \vec{c}_1, t)) \sigma(\vec{c}' \leftarrow \vec{c}, c_r) c_r = \mathcal{J}(ff) \quad III.1.10$$

Esta ecuación integro-diferencial es la ecuación de Boltzmann<sup>[20]</sup>. A partir de la solución de ésta ecuación  $f(\vec{r}, \vec{c}, t)$  podemos calcular las propiedades macroscópicas del gas. Estas propiedades van a depender de los potenciales intermoleculares de interacción entre los átomos del gas a través de la dependencia de la ecuación de Boltzmann en las secciones eficaces de colisión.

### Solución de la ecuación de Boltzmann en el equilibrio

Las propiedades macroscópicas de un gas en equilibrio no dependen ni de la posición ni del tiempo. En ese caso, la función de distribución  $f_{eq}$  sólo puede ser función de la velocidad. De [III.1.10] se deduce que en esas condiciones debe cumplirse

$$\mathcal{J}(f_{eq}, f_{eq}) = 0 \quad III.1.11$$

Una condición suficiente para que se cumpla esta igualdad es

$$f_{eq}(\vec{c})f_{eq}(\vec{c}_1) = f_{eq}(\vec{c}')f_{eq}(\vec{c}'_1) \quad III.1.12$$

Tomando logaritmos

$$\ln(f_{eq}(\vec{c})) + \ln(f_{eq}(\vec{c}_1)) = \ln(f_{eq}(\vec{c}')) + \ln(f_{eq}(\vec{c}'_1)) \quad III.1.13$$

de donde se observa que la suma de  $\ln(f_{eq})$  para las 2 partículas que colisionan es invariante y, por tanto, debe ser combinación de los 5 invariantes colisionales presentes en el sistema ( número de moléculas, vector momento lineal total, y energía cinética )

$$\ln(f_{eq}(\vec{c})) = a_1 + \vec{a}_2 \cdot \vec{c} + \frac{1}{2}a_3m\vec{c} \cdot \vec{c} \quad III.1.14$$

El valor de los coeficientes  $a_1$ ,  $\vec{a}_2$ ,  $a_3$  se determina imponiendo las condiciones [III.1.1-3] , obteniéndose finalmente

$$f_{eq}(\vec{c}) = n \left( \frac{m}{2\pi k_b T} \right)^{3/2} e^{\left( \frac{-m\vec{c}^2}{2k_b T} \right)} \quad III.1.15$$

con la temperatura  $T$  definida a partir de la energía cinética  $E = \frac{3}{2}nk_bT$  y donde  $\vec{C} = \vec{c} - \vec{u}$  es la velocidad de una molécula relativa a la velocidad media.

Solución de la ecuación de Boltzmann fuera del equilibrio. Solución de Chapman-Enskog<sup>[21]</sup>

Si la frecuencia de colisiones en el gas es suficientemente elevada, podemos esperar que se establezca un estado de equilibrio local en el entorno de  $\vec{r}$ , en el que se puede definir unos valores de densidad  $n(\vec{r}, t)$ , velocidad  $\vec{u}(\vec{r}, t)$  y temperatura  $T(\vec{r}, t)$ . En ese caso se admite que la función de distribución depende en de  $r$  y  $t$  a través de la dependencia de esas tres magnitudes. Esto sugiere buscar una solución para la ecuación de Boltzmann mediante un desarrollo perturbativo que describa separaciones cada vez mayores de la situación de equilibrio local

$$f = f^{(0)} + \lambda f^{(1)} + \lambda^2 f^{(2)} \dots \quad III.1.16$$

Sustituyendo [III.1.16] en [III.1.10] y igualando potencias en  $\lambda$  y siguiendo un desarrollo similar al utilizado en la resolución de la ecuación para un gas en equilibrio [III.1.15]

$$f^{(0)}(\vec{r}, \vec{c}, t) = n(\vec{r}, t) \left( \frac{m}{2\pi k_B T(\vec{r}, t)} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\vec{c}^2(\vec{r}, t)}{2k_B T(\vec{r}, t)}} \quad III.1.17$$

que es la función de Boltzmann que representa la situación de equilibrio local en el entorno de  $\vec{r}$ .

Para la corrección de orden 1,  $f^{(1)}$ , tenemos

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}} \right) f^{(0)}(\vec{r}, \vec{c}, t) = \mathcal{J}(f^{(0)} f^{(1)}) \mathcal{J}(f^{(1)} f^{(0)}) \quad III.1.18$$

Expresando  $f^{(1)} = f^{(0)\phi}$  y sustituyendo en [III.1.18], se obtiene la siguiente ecuación para  $\phi$

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \bar{c} \cdot \bar{\nabla}_r \right) \ln \left( f^{(0)}(\bar{r}, \bar{c}, t) \right) = \mathcal{R}\phi \quad III.1.19$$

donde  $\mathcal{R}$  es el operador de colisión  $\mathcal{J}$  en primer orden de perturbaciones

$$\mathcal{R}\phi = - \iint d\bar{c}' d\bar{c}_1 f^{(0)}(\bar{r}, \bar{c}_1, t)$$

$$(\phi(\bar{r}, \bar{c}', t) \phi(\bar{r}, \bar{c}_1, t) - \phi(\bar{r}, \bar{c}, t) \phi(\bar{r}, \bar{c}_1, t)) \sigma(\bar{c}' \leftarrow \bar{c}, c_r) c_r \quad III.1.20$$

Para resolver [III.1.19] es necesario conocer las derivadas de  $f^{(0)}$  respecto de  $r$  y  $t$ . Para la primera utilizamos la expresión [III.1.17]. Para las derivadas temporales tenemos

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} = \frac{\partial f^{(0)}}{\partial n} \left( \frac{\partial n}{\partial t} \right)^{(0)} + \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \bar{u}} \left( \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} \right)^{(0)} + \frac{\partial f^{(0)}}{\partial T} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right)^{(0)} \quad III.1.21$$

donde el superíndice 0 indica derivadas hasta orden 0 de perturbaciones. Para eliminar las derivadas temporales de la densidad, velocidad media y temperatura se utilizan las ecuaciones de conservación del número de partículas, el momento y la energía locales en el entorno de  $\bar{r}$ , que se obtienen multiplicando la ecuación [III.1.10] por  $1 \cdot m\bar{c}$  y  $1/2m\bar{c}^2$  respectivamente, e integrando en  $\bar{c}$

$$\iint d\vec{r}d\vec{c} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_r \right) f(\vec{r}, \vec{c}, t) = 0 \quad III.1.22$$

$$\iint d\vec{r}d\vec{c} m\vec{c} \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_r \right) f(\vec{r}, \vec{c}, t) = 0 \quad III.1.23$$

$$\iint d\vec{r}d\vec{c} \frac{1}{2}m\vec{c}^2 \left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_r \right) f(\vec{r}, \vec{c}, t) = 0 \quad III.1.24$$

donde hemos utilizado el hecho de que las colisiones ( término  $\mathcal{J}(ff)$  en la ecuación de Boltzmann ) conservan automáticamente número de partículas, energía y momento. A partir de las definiciones [III.1.1-3] y de las relaciones [III.1.22-24] se pueden sustituir las derivadas temporales en [III.1.21] por gradientes, obteniéndose finalmente

$$\mathcal{R}\phi = - \left( \frac{mC^2}{2k_bT} - \frac{5}{2}k_bT \right) \overline{\vec{C}\vec{\nabla}_r \ln(T)} - \frac{m}{k_bT} \overline{\vec{C}\vec{C}} \odot \overline{\vec{\nabla}_r \vec{u}} \quad III.1.25$$

donde  $\overline{XY}$  indica producto tensorial de  $X$  y  $Y$ , y  $\odot$  indica contracción total de índices. Definiendo

$$\Psi_i^E = C_i \left( \frac{1}{2}mC^2 - \frac{5}{2}k_bT \right) \quad III.1.26$$

$$\Psi_{ij}^r = mC_i C_j \quad III.1.27$$

la ecuación [III.1.25] puede escribirse de manera mas compacta

$$\mathcal{R}\phi = -\frac{1}{k_b T} \sum_{\alpha} \Psi^{\alpha} \odot X^{\alpha}, \quad \alpha = E, \pi \quad III.1.28$$

con  $X^E = \vec{\nabla}$ ,  $\ln(T)$  y  $X^{\pi} = \frac{\vec{u}}{\nabla \cdot \vec{u}}$ .  $\Psi_i^E$  esta relacionado con el flujo de energía cinética  $q_i$  a través de una superficie unitaria perpendicular a la dirección  $i$  en unidad de tiempo

$$q_i = \int d\vec{c} f \Psi_i^E \quad III.1.29$$

, y  $\Psi_{ij}^{\pi}$  esta relacionado con el tensor de presiones  $p_{ij}$ , que representa la fuerza por unidad de área en la dirección  $j$  sobre un plano perpendicular a la dirección  $i$ .

$$p_{ij} = \int d\vec{c} f \Psi_{ij}^{\pi} \quad III.1.30$$

mientras que  $X^{\alpha}$  es la fuerza termodinámica responsable de estos flujos ( gradiente de temperatura y velocidad ).

Una solución formal a [III.1.28] será

$$\phi = -\frac{1}{k_b T} \mathcal{R}^{-1} \sum_{\alpha} \Psi^{\alpha} \odot X^{\alpha} \quad III.1.31$$

Existen varios métodos<sup>[20,42]</sup> para resolver la ecuación de Boltzmann en la *aproximación linealizada*  $f = f^{(0)}(1 + \phi)$ . La idea común a todos ellos consiste en desarrollar  $\phi$  en una base de funciones, calculando los coeficientes del desarrollo a partir de [III.1.31] o [III.1.25]. Estos métodos se encuentran

en la literatura y no vamos a describirlos aquí. En el siguiente apartado veremos la extensión a gases poliatómicos de la teoría presentada para gases monoatómicos y presentaremos la teoría de los coeficientes de transporte.

## III.2 Teoría cinética de gases poliatómicos

La cuantización de la energía interna en las moléculas exige un tratamiento cuántico de la teoría cinética. Este tratamiento es complicado, dado que en mecánica cuántica no es posible especificar posición y velocidad de las moléculas simultáneamente. La descripción correcta exigiría el uso de la función de distribución de Wigner<sup>[43]</sup>. Waldmann y Snider<sup>[44]</sup> formularon una teoría cinética con una ecuación tipo Boltzmann para la distribución de Wigner. Sin embargo, para los coeficientes de transporte usuales el tratamiento cuántico sólo produce pequeñas correcciones respecto de tratamientos menos rigurosos. Lo que vamos a describir a continuación es la teoría cinética semiclásica elaborada por Wang-Chang-Uhlenbeck<sup>[45]</sup>.

### III.2.1 Teoría semiclásica

En esta teoría se define una función de distribución  $f_i$  para cada uno de los estados cuánticos posibles de las moléculas. Considerando como en el caso anterior únicamente colisiones binarias, se plantea una ecuación de Boltzmann para cada una de las  $f_i$ .

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla}_r \right) f_i(\vec{r}, \vec{c}, t) = \mathcal{J}(ff) \quad III.1.32$$

El término  $\mathcal{J}(ff)$  incluye las secciones eficaces de colisión que describen los procesos elásticos e inelásticos  $\sigma(j \rightarrow i)$ . En el rango de temperaturas en las que estamos interesados ( $T \leq 1000$  Kelvin), los estados electrónicos y vibracionales excitados no tienen una influencia importante, por lo que sólo los estados rotacionales necesitan ser considerados.

### Coefficientes de transporte de gases poliatómicos

Consideremos por simplificar un gas formado por moléculas lineales. Una base de funciones adecuadas para resolver la ecuación de Boltzmann en primer orden, utilizando la solución de Chapman-Enskog [III.1.28] es

$$\Phi^{pqs}(\vec{W}, j) = \left[ \frac{2^p s! (2p+1)!! (2q+1)}{p! (2p+2s+1)!! \left( \frac{R_i^q}{j^q} \right)^2 \overline{j^q}^{1/2}} \right] \overline{W^q} j^q L_s^{p+1/2}(W^2) R_i^q(\epsilon) \quad III.1.33$$

donde  $\epsilon = B\hbar^2 j^2 / k_b T$  es la energía rotacional reducida de un rotor rígido,  $\vec{W} = \left( \frac{m}{2k_b T} \right)^{1/2} \vec{C}$  es la velocidad reducida,  $L_s^{p+1/2}$  son los polinomios de Laguerre y  $R_i^q$  es una base ortonormal de polinomios en  $\epsilon$ . Como antes  $\overline{W^q}$  representa el p-producto tensorial de  $\vec{W}$ . La ventaja de utilizar esta base se debe a que la teoría cinética demuestra<sup>[42d]</sup> que las propiedades de transporte de un gas pueden expresarse mediante elementos de matriz del operador de colisión en esa base

$$\langle \Phi^{pqst} | \mathcal{R} | \Phi^{p'q's't'} \rangle = C \left( \begin{array}{c} psqt \\ p'q's't' \end{array} \right) \quad III.1.34$$

Así, por ejemplo, el flujo microscópico de calor [III.1.26] se generaliza, en presencia de grados de libertad internos rotacionales de energía  $E_{rot}$ , a

$$\Psi_i^E = C, \left( \frac{1}{2} m C^2 - \frac{5}{2} k_b T + E_{rot} - \langle E_{rot} \rangle \right) \quad III.1.35$$

que puede expresarse, usando la base {III.1.33}, como

$$\Psi^E = \left( \frac{5k_b^3 T^3}{2m} \right)^{1/2} \Phi^{1010} + \left( \frac{m^2}{2k_b C_{rot} T^2} \right)^{1/2} \Phi^{1001} \quad III.1.36$$

donde  $C_{rot}$  es la capacidad calorífica rotacional. La conductividad térmica  $\lambda$  es, en primer orden,

$$\lambda = \frac{n}{3k_b T^2} \left[ \langle \Psi^E | \mathcal{R}^{-1} | \Psi^E \rangle \right] \quad III.1.37$$

siendo  $n$  la densidad del gas. Utilizando [III.1.36] se obtiene

$$\lambda = \frac{5k^2 T}{2m \bar{c}_r} \frac{\mathcal{C}(1001) - \left( \frac{8C_{rot}}{2k} \right)^{1/2} \mathcal{C} \left( \begin{array}{c} 1010 \\ 1001 \end{array} \right) + \left( \frac{2C_{rot}}{5k} \right) \mathcal{C}(1010)}{\mathcal{C}(1010)\mathcal{C}(1001) - \mathcal{C}^2 \left( \begin{array}{c} 1010 \\ 1001 \end{array} \right)} \quad III.1.38$$

donde se usó una notación abreviada para los elementos diagonales

$$\mathcal{C} \left( \begin{array}{c} pqs \\ t \end{array} \right) = \mathcal{C} \left( \begin{array}{c} pqs \\ pqs \end{array} \right) \quad III.1.39$$

Para la viscosidad también en primer orden, la expresión es más sencilla, pues sólo depende de un elemento de matriz [III.1.34]

$$\eta = \frac{k_B T}{\langle c_r \rangle} [\mathcal{C}(2000)]^{-1} \quad III.1.40$$

siendo  $\langle c_r \rangle$  la velocidad media de las partículas.

### Coefficientes de transporte de mezclas binarias

La teoría cinética de mezclas binarias y los detalles del formalismo que relaciona los efectos macroscópicos ( coeficientes de transporte ) a las secciones eficaces generalizadas [III.1.34] son similares a los presentados para mezclas puras y no vamos a describirlos aquí<sup>[42f]</sup>. En particular, estamos interesados en las mezclas de gases nobles con diátomos. En este apartado presentaremos las expresiones finales<sup>[46a]</sup> que serán usadas posteriormente en la descripción de los resultados.

Para simplificar las expresiones, definimos las secciones eficaces<sup>[46b]</sup> siguientes

$$\sigma_{j'j',k_j',k_j}^{k_p,k_p',k_l,k_l'}(K) = \frac{1}{K_j^2} \sum_{J_i} (2J_i + 1) \sum_{l_i, l_i', l_j, J_j} (-1)^{l_i + l_j'} (-1)^{l_i - l_j - l_j' + l_i'} (2J_j + 1)$$

$$[(2l_i + 1)(2l_j + 1)(2l_i' + 1)(2l_j' + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l_i' & k_i' & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_j & k_j & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\left\{ \begin{matrix} j & l_j & J_j \\ j & l_i & J_i \\ k_j & k_i & K \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j' & l_j' & J_j \\ j' & l_i' & J_i \\ k_j' & k_i' & K \end{matrix} \right\} \left[ \delta_{j,j'} \delta_{l_i, l_i'} \delta_{l_j, l_j'} - S_{j'l_j, j'l_j'}^J(E) S_{j'l_i, j'l_i'}^J(E) \right]$$

III.1.41

donde  $k_p, k_p', k_l, k_l', K$  son índices tensoriales relacionados con los índices  $p, s, q, t$  anteriores.  $E$  es la energía de colisión átomo-diátomo,  $l, j, J$  son los números cuánticos de momento angular, y  $S_{j'l, j'l'}^J$  es la matriz de colisión

definida en el sistema de referencia de laboratorio. Los símbolos  $\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & l \end{pmatrix}$

y  $\begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & g \end{pmatrix}$  son los coeficientes 9-j y 6-j respectivamente<sup>[24]</sup>.

### Difusión

Representa el transporte de masa en la mezcla gaseosa en la dirección del gradiente de concentraciones. La sección eficaz que describe el proceso es

$$\sigma_v^{(1)}(T) = \frac{4}{3Z_{\text{tot}}} \frac{m_a m_b}{M^2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x} \sigma_v^{(1)}(E) \quad \text{III.1.42}$$

con  $x = E/k_b T$ ,  $m_b$  la masa del átomo,  $m_a$  la del diátomo,  $M = m_a + m_b$ ,  $Z_{rot}$  la función de partición

$$Z_{rot} = \sum_j (2j+1) e^{-\frac{B(j+1/2)}{k_b T}} \quad III.1.43$$

y con las siguientes definiciones

$$\sigma_n^{(1)}(E) = \sum_{jj'} \left(1 - \frac{E_{j'}}{E}\right)^{1/2} \sigma_n^{(1)}(j', j) \left(1 - \frac{E_j}{E}\right)^{3/2} \quad III.1.44$$

$$\sigma_n^{(1)}(j', j) = 3 [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \sigma_{j'j'jj}^{10;10}(1) \quad III.1.45$$

Finalmente, el coeficiente de difusión viene dado por

$$D_{ab}^{(0)} = \frac{\sqrt{2\pi\mu k_b T}}{2nM\sigma_n^{(2)}(T)} \quad III.1.46$$

donde  $n$  es la densidad a la temperatura  $T$  y  $\mu = (m_a + m_b)/M$  la masa reducida.

### Viscosidad

Representa el transporte de momento angular en la dirección del gradiente de velocidad. La sección eficaz generalizada que describe el proceso es

$$\sigma_n^{(2)}(T) = \frac{4}{15Z_{rot}} \left(\frac{m_b}{M}\right)^2 \int_0^\infty dx x^3 e^{-x} \sigma_n^{(2)}(E) \quad III.1.47$$

con las siguientes definiciones

$$\sigma_{\eta}^{(2)}(E) = \sum_{j,j'} \left(1 - \frac{E_{j'}}{E}\right) \sigma_{\eta}^{(2)}(j',j) \left(1 - \frac{E_j}{E}\right)^2 \quad III.1.48$$

$$\sigma_{\eta}^{(2)}(j',j) = 5 [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \sigma_{\eta}^{20;20}(j',j)(2) \quad III.1.49$$

y el coeficiente de viscosidad es

$$\eta_{cl} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_b}{M}\right)^2 \frac{k_b T (\pi \mu)^2}{(8k_b T)^{1/2} \sigma_{\eta}^{(2)}(T)} \quad III.1.50$$

### Efectos de campos magnéticos<sup>[47,48]</sup>

El efecto de un campo magnético sobre los coeficientes de transporte es el resultado de la competición entre los procesos de colisión binaria que, en presencia de fuerzas ( gradientes ) termodinámicos producen orientaciones preferenciales del momento angular, y la precesión del momento angular en torno al campo magnético aplicado, que tiende a destruir esas orientaciones preferenciales. Puesto que la frecuencia de colisión es proporcional a la presión del gas  $P$ , y la frecuencia asociada a la precesión del momento angular en torno al campo magnético es proporcional al campo aplicado  $H$ , el efecto global de los dos procesos será proporcional al cociente  $H/P$ .

El efecto del campo magnético en la viscosidad se describe mediante dos secciones eficaces generalizadas  $\sigma_T(T)$  y  $\sigma_{T_n}(T)$ .  $\sigma_T(T)$  se define como

$$\sigma_T(T) = \frac{1}{Z_{rot} \cdot N_T} \int_0^\infty dx \, x e^{-x} \sigma_T(E) \quad III.1.51$$

$$\sigma_T(E) = \sum_{j,j'} \left(1 - \frac{E_j}{E}\right) d_j \sigma_T(j', j) d_j \quad III.1.52$$

con

$$d_j = \left\{ \frac{1}{6} (2j+1) j j (j+1) [4j(j+1) - 3] \right\}^{1/2} \quad III.1.53$$

$$N_T = \frac{1}{Z_{rot}} \sum_j d_j^2 e^{-\frac{B j(j+1)}{kT}} \quad III.1.54$$

y

$$\sigma_T(j', j) = 5 \sigma_{j', j}^{02; 02}(2) \quad III.1.55$$

Para  $\sigma_{T\eta}(T)$  la expresión final es

$$\sigma_{T\eta}(T) = \left(\frac{4}{15}\right)^{1/2} \frac{m_b}{M} \frac{1}{Z_{rot} \cdot N_T^{1/2}} \int_0^\infty dx \, x^2 e^{-x} \sigma_{T\eta}(E) \quad III.1.56$$

con

$$\sigma_{T\eta}(E) = \sum_{j,j'} \left(1 - \frac{E_j}{E}\right)^2 \sigma_{T\eta}(j', j) d_j \quad III.1.57$$

$$\sigma_T(j', j) = 5 \sigma_{j', j}^{02; 20}(2) \quad III.1.58$$

### Fenómenos de relajación

Otro grupo de fenómenos que son sensibles a la anisotropía del potencial son los fenómenos de relajación<sup>[42d]</sup>. Dentro de esta clase se encuentra el ensachamiento y desplazamiento de las líneas del espectro Rayleigh debido a las colisiones<sup>[49]</sup>. El comportamiento observado en los espectros de luz Rayleigh despolarizada es del tipo Lorentziano

$$S_{DPR}^{-1} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\omega_{1/2}}{\omega^2 + (\Delta\omega_{1/2})^2} \quad III.1.59$$

donde  $\omega$  es la diferencia entre las frecuencias de la luz incidente y la difundida y  $\Delta\omega_{1/2}$  es la anchura de la Lorentziana, que se expresa como

$$\Delta\omega_{1/2} \sim \sigma_{DPR}(T) \quad III.1.60$$

donde  $\sigma_{DPR}(T)$  viene dada por:

$$\sigma_{DPR}(T) = \frac{1}{Z_{rot} N_{DPR}} \int_0^\infty dx x e^{-x} \sigma_{DPR}(E) \quad III.1.61$$

con

$$\dot{d}_j = \frac{d_j}{[j(j+1) - \frac{3}{4}]} \quad III.1.62$$

$$N_{DPR} = \frac{1}{Z_{rot}} \sum_j d_j^2 e^{-\frac{B(j+1/2)^2}{kT}} \quad III.1.63$$

$$\sigma_{DPR}(E) = \sum_{jj'} \left(1 - \frac{E_j}{E}\right) \dot{d}_j \sigma_T(j', j) \dot{d}_{j'}, \quad III.1.64$$

con la definición para  $\sigma_T(j', j)$  dada en [III.1.57].

## Capítulo IV

# MODELOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO PARA ESTUDIAR LA PREDISOCIACION

### IV.1 Formalismo dependiente del tiempo de la Regla de Oro de Fermi

En el formalismo independiente del tiempo presentado en el primer capítulo, vimos que la vida media de un complejo de  $vW$  viene dada, en el formalismo de la Regla de Oro

$$\tau = \frac{\hbar}{2\Gamma} \quad IV.1.1$$

donde la semianchura  $\Gamma(E)$  es

$$\Gamma(E) = \pi |\langle \Phi_i | V | \Phi_{jE} \rangle|^2 \quad IV.1.2$$

donde  $|\Phi_i\rangle$  es el estado ligado inicial y  $|\Phi_{jE}\rangle$  es la función de onda del continuo disociativo a la misma energía  $E$  del estado discreto, y  $V$  el potencial de acoplamiento entre ambos. La expresión [IV.1.2] puede escribirse de la siguiente manera:<sup>50]</sup>

$$\begin{aligned} \Gamma(E) &= \pi \int dE' |\langle \Phi_i | V | \Phi_{jE'} \rangle|^2 \delta(E - E') = \\ &= \frac{1}{2\hbar} \int dE' |\langle \Phi_i | V | \Phi_{jE'} \rangle|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i(E-E')t/\hbar} \end{aligned} \quad IV.1.3$$

donde se ha usado la definición de la función delta de Dirac. Operando, la ecuación [IV.1.3] se transforma en

$$\Gamma(E) = \frac{1}{2\hbar} \int dt e^{-iEt/\hbar} \int dE' \langle \Phi_i | V e^{-iH_j t/\hbar} | \Phi_{jE'} \rangle \langle \Phi_i | V | \Phi_{jE'} \rangle \quad IV.1.4$$

siendo  $H_j$  el Hamiltoniano que actúa en el subespacio de estados finales. Representando con  $|\Phi_l\rangle$  los estados ligados de  $H_j$ , definimos la relación de cierre

$$\mathcal{I} = \sum_i |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i| + \int dE' \Phi_{jE'}\langle\Phi_{jE'}| \quad IV.1.5$$

Sustituyendo esta ecuación en [IV.1.4] se obtiene

$$\Gamma(E) = \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt \epsilon^{-iEt/\hbar} \{ \langle\Phi(0)|\Phi(t)\rangle - \langle\Phi(0)|\Phi_q(t)\rangle \} \quad IV.1.6$$

con la notación

$$|\Phi(0)\rangle = V|\Phi\rangle \quad IV.1.7$$

$$|\Phi(t)\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar} |\Phi(0)\rangle \quad IV.1.8$$

$$|\Phi_q(0)\rangle = \sum_j |\Phi_j\rangle\langle\Phi_j|\Phi(0)\rangle \quad IV.1.9$$

$$|\Phi_q(t)\rangle = e^{-iH_0 t/\hbar} |\Phi_q(0)\rangle \quad IV.1.10$$

$|\Phi(0)\rangle$  representa un paquete ondas inicial formado por el producto del estado cuasiligado y el potencial de interacción, y  $|\Phi(t)\rangle$  es la evolución temporal de dicho paquete. Las ecuaciones [IV.1.7-10] definen la proyección de ambas funciones en el subespacio generado por los estados discretos de  $H_f$ . Si denotamos por  $|\Phi_c\rangle$  la proyección de  $|\Phi\rangle$  sobre el subespacio de los continuos de  $H_f$ , se cumple, teniendo en cuenta la relación de cierre [IV.1.5]

$$|\Phi\rangle = |\Phi_c\rangle + |\Phi_q\rangle \quad IV.1.11$$

Sustituyendo esta igualdad en [IV.1.6] obtenemos la siguiente expresión para la semianchura

$$\Gamma(E) = \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-iEt/\hbar} \langle \Phi_c(0) | \Phi_c(t) \rangle \quad IV.1.12$$

Esta ecuación nos dice que la semianchura es la transformada de Fourier de la función de autocorrelación asociada a la evolución temporal del paquete inicial  $|\Phi(0)\rangle$ , proyectada sobre los estados del continuo disociativo.

#### Aplicación a la difusión de átomos en superficies<sup>[51]</sup>

Consideremos la difusión elástica de átomos sin estructura interna con una superficie periódica corrugada<sup>[52]</sup>. La ecuación de Schrödinger que representa el proceso es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_r^2 + V(\vec{r}) - \frac{\hbar^2}{2M} k^2 \right] \Psi(\vec{r}) = 0 \quad IV.1.13$$

donde  $M$  es la masa del átomo incidente,  $\frac{\hbar^2}{2M} k^2$  la energía cinética y  $V(\vec{r})$  el potencial de interacción átomo-superficie.

Debido a la periodicidad de la superficie, podemos desarrollar tanto la función de onda como el potencial en series de Fourier

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \Psi_{\vec{G}}(z) e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{R}} \quad IV.1.14$$

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z) e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} \quad IV.1.15$$

siendo  $\vec{G}$  un vector bidimensional de la red recíproca y donde hemos empleado símbolos en mayúscula para la componente de los vectores paralela a la superficie y minúscula para la perpendicular<sup>[53]</sup> ( eje z )

$$\vec{k} = (\vec{K}, k_z)$$

$$\vec{r} = (\vec{R}, z)$$

La sustitución de los desarrollos [IV.1.14-15] en [IV.1.13] conduce al siguiente conjunto de ecuaciones acopladas<sup>[54]</sup> para  $\Psi_{\vec{G}}$

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} + K_{\vec{G}z}^2 - \frac{2M}{\hbar^2} V_0(z) \right] \Psi_{\vec{G}}(z) = \frac{2M}{\hbar^2} \sum_{\vec{G} \neq \vec{G}'} V_{\vec{G}\vec{G}'}(z) \Psi_{\vec{G}'}(z) \quad IV.1.16$$

con  $K_{\vec{G}z}^2 = K^2 - (\vec{K} + \vec{G})^2$ . Cada índice  $\vec{G}$  representa un canal del sistema, cuyo potencial efectivo es  $2M/\hbar^2 V_0(z) + (\vec{K} + \vec{G})^2$  y una energía cinética final definida por  $\hbar^2/2M(\vec{K} + \vec{G})^2$ . A diferencia de lo que ocurre en los procesos átomo-molécula en los que las energías de los canales asintóticos está definida por las propiedades moleculares y, por lo tanto, son fijas e independiente de

la energía cinética del átomo incidente, en estos procesos con superficies las energías asintóticas dependen de las propiedades de la red, el ángulo de incidencia del átomo y su energía cinética inicial. Los estados cuasiligados que soporta el potencial  $V_0$ , que representan la absorción del átomo en la superficie, son el equivalente a las resonancias de los complejos de vdW que hemos estado tratando hasta ahora.

Una forma aproximada de obtener la energía y vida media de estos estados adsorbidos consiste en eliminar, en una primera aproximación de orden 0, los acoplamientos entre diferentes canales  $\vec{G}$ ,  $V_{\vec{G}\vec{G}'} \simeq 0$ , reduciendo el sistema inicial de ecuaciones acopladas [IV.1.16] a una única ecuación<sup>[52]</sup>

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} + K_{\vec{G}}^2 - \frac{2M}{\hbar^2} V_0(z) \right] \Psi_{\vec{G}}^{(0)}(z) = 0 \quad IV.1.17$$

El potencial  $V_{(0)}(z)$  soporta en general varios estados ligados  $\Psi_{\vec{G}_0}^0$  y continuos  $\Psi_{\vec{G}_\epsilon}^{(0)}$ . En el formalismo de la Regla de Oro de Fermi, la semianchura asociada viene dada por

$$\Gamma_0(\epsilon) = \pi \sum_{\vec{G}'} \left| \langle \Psi_{\vec{G}_0}^{(0)}(z) | V_{\vec{G}-\vec{G}'}(z) | \Psi_{\vec{G}'\epsilon}^{(0)}(z) \rangle \right|^2 \quad IV.1.18$$

calculada en la capa de energía

$$\epsilon = E_0 + \frac{\hbar^2}{2M} \left[ (\vec{K} + \vec{G})^2 - (\vec{K} + \vec{G}')^2 \right] \quad IV.1.19$$

siendo  $E_0 + \hbar^2/2M(\vec{K} + \vec{G})^2$  la energía de la resonancia y  $\epsilon$  la energía cinética final. Definiendo el siguiente paquete de ondas inicial (  $t=0$  )

$$|\Phi(t=0)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dz |\Phi_{\mathcal{G}_0}(z)\rangle \quad IV.1.20$$

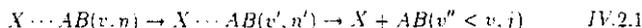
y siguiendo el desarrollo general presentado en la sección anterior<sup>[50]</sup>, se obtiene para la resonancia

$$\Gamma_0(\epsilon) = \frac{1}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\epsilon t} (\Psi_Q(0) | \Psi_Q(t)) \quad IV.1.21$$

donde el subíndice  $Q$  indica proyección sobre los continuos. Esta expresión nos permite calcular la semianchura del proceso utilizando la técnica de propagación de paquetes de onda. Usualmente se utilizan algoritmos basados en la Transformada rápida de Fourier<sup>[40]</sup> (FFT) para propagar numéricamente el paquete inicial. En esta tesis hemos empleado un algoritmo diferente, más sencillo de programar y rápido ( ver anexo IV).

## IV.2 Relajación vibracional intramolecular (IVR)

El IVR hace referencia a los procesos de redistribución de energía interna en el complejo de vdW previa a la predisiociación. Esta se produce siguiendo un mecanismo de tipo secuencial, que puede representarse de la forma siguiente



Recientes resultados experimentales<sup>[55]</sup> reflejan la existencia de este tipo de mecanismos en la predisiociación del complejo  $Ar \cdots Cl_2(B)$ . En esta sección presentamos un formalismo sencillo para estudiar estos procesos. En primer lugar veremos un tratamiento independiente del tiempo en el que utilizaremos uno de los esquemas de desacoplamiento de los movimientos del sistema presentados en el primer capítulo. Posteriormente presentaremos su interpretación desde una perspectiva temporal. En ambos casos vamos a considerar al sistema fijo en su configuración de equilibrio, definida en este caso<sup>[56]</sup> por  $\theta = \pi/2$ . El potencial de interacción de vdW de este sistema es muy fuerte, con un pozo muy profundo que limita el movimiento de rotación del  $Ar$  en una banda muy estrecha en torno a  $\pi/2$ , por lo que es de esperar que los resultados derivados de esta aproximación sean cualitativamente correctos. Esto significa que únicamente vamos a tratar los grados de libertad vibracionales del sistema.

### Modelo independiente del tiempo<sup>[57]</sup>

El Hamiltoniano que describe el sistema  $X \cdots AB$  en la configuración de

equilibrio  $C_{2v}$  es. después de separar el movimiento del centro de masas

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U_{AB}(r) + V(r, R) \quad IV.2.2$$

donde hemos utilizado la misma notación que en [I.1.5]. La gran diferencia entre las frecuencias asociadas a la vibración del  $Cl_2$  ( $255 \text{ cm}^{-1}$  en el estado electrónico  $B$ ) y a la vibración del complejo de vdW ( $36 \text{ cm}^{-1}$ ) sugiere un desacoplamiento de tipo diabático (D) de ambos movimientos. En esta aproximación el estado discreto inicial se escribe como producto de dos funciones de onda, cada una de ellas asociada a uno de los grados de libertad del sistema

$$\Psi_{v, k_v}(r, R) = \chi_v(r) \Phi_{v, k_v}(R) \quad IV.2.3$$

donde  $\chi_v$  es solución de la ecuación que representa la vibración del diátomo

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + U_{AB}(r) \right] \chi_v(r) = \varepsilon_v \chi_v(r) \quad IV.2.4$$

y  $\Phi_{v, k_v}(R)$  la de vibración de vdW

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V_{vv}(R) + \varepsilon_v \right] \Phi_{v, k_v}(R) = E_{v, k_v} \Phi_{v, k_v}(R) \quad IV.2.5$$

$v$  y  $k_v$  son los números cuánticos vibracionales necesarios para describir la función de onda,  $\varepsilon_v$  es la energía vibracional del  $Cl_2$  y  $E_{v, k_v}$  la energía total del estado ligado. Debido a los acoplamientos entre diferentes niveles

vibrationales  $V_{v',\epsilon}(R) = \langle \chi_{v'} | V(r, R) | \chi_{v'} \rangle$  el estado discreto se disocia en el continuo  $\Phi_{v',\epsilon}(R)$  solución de [IV.2.5] a la misma energía que el discreto. La Regla de Oro asigna una semianchura a la resonancia dada por

$$\Gamma_{\epsilon, k_{v'} - v', \epsilon}^D = \pi | \langle \Phi_{v', k_{v'}}(R) | V_{v', \epsilon}(R) | \Phi_{v', \epsilon}(R) \rangle |^2 \quad IV.2.6$$

donde  $\epsilon = E_{v', k_{v'}} - \epsilon_k$  representa la energía cinética final de los fragmentos.

La existencia de IVR en este sistema aconseja mejorar la representación anterior permitiendo la interacción entre diferentes estados discretos, empleando una interacción de configuraciones (DCI)

$$\Psi_n^{DCI}(r, R) = \sum_{\epsilon, k} c_{\epsilon, k}^n \chi_{\epsilon}(r) \Phi_{v', k_{v'}}(R) \quad IV.2.7$$

extendiendo la suma a todos los estados ligados [IV.2.3]. Los coeficientes del desarrollo y la energía del nuevo estado discreto,  $E_n^{DCI}$  se obtienen diagonalizando el Hamiltoniano total [IV.2.2] teniendo en cuenta [IV.2.4-5]

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{v'}(r) \Phi_{v', k_{v'}}(R) | H | \chi_{v'}(r) \Phi_{v', k_{v'}}(R) \rangle = \\ & = E_{v', k_{v'}} \delta_{v', v'} \delta_{k_{v'}, k_{v'}} + (1 - \delta_{v', v'}) \langle \Phi_{v', k_{v'}}(R) | V_{v', \epsilon}(R) | \Phi_{v', k_{v'}}(R) \rangle \end{aligned} \quad IV.2.8$$

La expresión para la  $\Gamma$  es ahora

$$\Gamma_{n-v, \alpha} = \pi \left\{ \sum_{v, k_v} c_{v, k_v}^n ( \Phi_{v, k_v}(R) | V_{vv}(R) | \Phi_{v, \alpha}(R) ) \right\}^2 \quad IV.2.9$$

En este formalismo independiente del tiempo, la presencia de IVR se analiza a partir de las diferencias entre las vidas medias calculadas con y sin interacción de configuraciones

$$\tau^D = \frac{\hbar}{2\Gamma^D} ; \quad \tau^{DCI} = \frac{\hbar}{2\Gamma^{DCI}} \quad IV.2.10$$

Si, debido a la interacción entre niveles cuasiligados asociados a diferentes estados vibracionales, la predisociación se produce siguiendo un mecanismo secuencial, es de esperar un aumento de la vida media del sistema respecto del que tendría si la predisociación fuese directa. En ese caso, deberíamos encontrar  $\tau^D < \tau^{DCI}$ .

#### Modelo dependiente del tiempo<sup>[58]</sup>

Puesto que la idea básica del IVR es la redistribución de energía entre diferentes estados vibracionales, un posible análisis dependiente del tiempo sería estudiar como la presencia de varios estados vibracionales acoplados influye en la evolución temporal del sistema inicialmente preparado en un estado vibracional determinado,  $v$ . Usando la notación

$$\langle v, R | r, k_v \rangle = \Psi_{v, k_v}^D(v, R)$$

$$\langle v, R | n \rangle = \Psi_n^{DC1}(r, R) \quad IV.2.11$$

las magnitudes que queremos analizar son:

$$P_{v, k_v}(t) \equiv P_{v, k_v, t=0-v, k_v, t} = \left| \langle v, k_v \mid e^{-iHt} \mid v, k_v \rangle \right|^2 \quad IV.2.12$$

$$P_{v, k_v}^{v'}(t) \equiv P_{v, k_v, t=0-v', t} = \sum_{k_{v'}} P_{v, k_v, t=0-v', k_{v'}, t} \quad IV.2.13$$

La primera de ellas es la función de correlación<sup>[59]</sup> y representa la probabilidad de encontrar el sistema en el estado de partida después de un cierto tiempo  $t$ . La segunda representa la probabilidad de encontrar el sistema en otro estado vibracional  $v' \neq v$  y muestra como estos niveles se van ocupando en función del tiempo. Si nos limitamos a analizar la evolución del sistema durante un cierto tiempo  $t$  muy inferior a la vida media del complejo podremos despreciar la interacción entre estados discretos y continuos, y considerar sólo la interacción entre discretos. En esta aproximación, usando la relación de completitud

$$\mathcal{I} = \sum_n |n \rangle \langle n| + \sum_v \int d\epsilon |v, \epsilon \rangle \langle v, \epsilon| \quad IV.2.14$$

en [IV.2.12] se obtiene

$$P_{v, k_v}(t) = \left| \sum_n [c_{v, k_v}^n]^2 \exp^{-iE_n^{DC1}t} \right|^2 =$$

$$= \sum_n \left\{ \left[ c_{v,k_v}^n \right]^4 + 2 \sum_{n' > n} \left[ c_{v,k_v}^n \right]^2 \left[ c_{v,k_v}^{n'} \right]^2 \cos \left( E_n^{DCI} - E_{n'}^{DCI} \right) t \right\} \quad IV.2.15$$

Por otra parte, haciendo uso de la igualdad

$$1 = | \langle v, k_v | v, k_v \rangle |^2 = | \langle v, k_v | \mathcal{I} | v, k_v \rangle |^2 = \sum_n \left\{ \left[ c_{v,k_v}^{(n)} \right]^4 + 2 \sum_{n' > n} \left[ c_{v,k_v}^{(n)} \right]^2 \left[ c_{v,k_v}^{(n')} \right]^2 \right\} \quad IV.2.16$$

la expresión [IV.2.15] se simplifica

$$P_{v,k_v}(t) = 1 - 4 \sum_{\substack{n, n' \\ n' > n}} \sin^2 \left[ (E_n^{DCI} - E_{n'}^{DCI}) t / 2 \right] \left[ c_{v,k_v}^n \right]^2 \left[ c_{v,k_v}^{n'} \right]^2 \quad IV.2.17$$

La expresión final para  $P_{v,k_v}^{v'}(t)$  es

$$P_{v,k_v}^{v'}(t) = -4 \sum_{\substack{n, n' \\ n' > n}} \sum_{k_v'} c_{v,k_v}^n c_{v,k_v}^{n'} c_{v',k_v'}^n c_{v',k_v'}^{n'} \sin^2 \left[ (E_n^{DCI} - E_{n'}^{DCI}) t / 2 \right] \quad IV.2.18$$

La interacción entre los estados vibracionales, responsable del IVR, influye en la dependencia temporal de estas funciones a través de los coeficientes  $c_{v',k_v'}^{n'}$ . En el capítulo de resultados veremos el diferente comportamiento de estas funciones según el estado vibracional inicial del sistema.

## Capítulo V

# SUPERFICIES DE POTENCIAL

La fiabilidad de la descripción teórica de los procesos moleculares descritos en los capítulos precedentes radica en dos puntos básicos

- Elección adecuada del modelo teórico para describir la dinámica del proceso.
- Disponibilidad de un potencial de interacción preciso.

Hasta ahora nos hemos centrado en la descripción de diferentes modelos aproximados basados en la física de cada problema para tratar los procesos de *predisociación* y *colisión*. En este capítulo vamos a describir brevemente los métodos más importantes que se disponen en la actualidad para determinar potenciales de interacción.

Las superficies de potencial se clasifican de acuerdo con el método utilizado para su obtención. Existen cuatro grandes grupos claramente diferenciados

- 1 Métodos *ab-initio*. Calculan el potencial de interacción resolviendo la ecuación de Schrödinger de los electrones de forma teórica.
- 2 Métodos semiteóricos. Introducen alguna aproximación a los métodos *ab-initio* basada en la física del problema para simplificar el cálculo.
- 3 Métodos semiempíricos. Basado en alguna aproximación *ab-initio*, introducen parámetros experimentales con el fin de simplificar el cálculo y obtener un buen acuerdo entre las magnitudes teóricas y experimentales.
- 4 Métodos empíricos. Utilizan modelos de tipo electrostático, o bien formas funcionales analíticas para el potencial con parámetros ajustables.

## V.1 Métodos *ab-initio*

En estos métodos se resuelve la ecuación de Schrödinger para el movimiento de los electrones, manteniendo fija la configuración nuclear, de la forma más precisa posible

$$H_e(\vec{p}_e; \vec{R}_n)\Psi_m(\vec{p}_e; \vec{R}_n) = U_m(\vec{R}_n)\Psi_m(\vec{p}_e; \vec{R}_n) \quad V.1.1$$

donde  $\vec{p}_e$  representa las coordenadas ( espaciales y de spin ) de todos los electrones y  $\vec{R}_n$  las de los núcleos. La idea básica es elegir una forma funcional aproximada para describir el estado electrónico,  $\Psi_m^{ep}$  dependiente de unos parámetros que se ajustan minimizando la energía del sistema

$$E = \frac{\langle \Psi_m^{ap} | H | \Psi_m^{ap} \rangle}{\langle \Psi_m^{ap} | \Psi_m^{ap} \rangle} \quad V.1.2$$

El principio variacional demuestra que la energía así minimizada es una cota superior a la energía exacta del estado electrónico fundamental<sup>[60]</sup>. A continuación describimos algunos de los métodos *ab-initio* mas importantes.

### Hartree-Fock (HF)

Este método<sup>[61]</sup> esta basado en la aproximación de electrones semi-independientes. Calcula el movimiento de cada electrones en el campo creado por los restantes, sin tener en cuenta la correlación entre el movimiento de dos electrones diferentes.

Para un sistema de capas electrónicas cerradas con  $N$  electrones, la función de onda inicial se escribe en forma de un determinante de Slater de  $N$  orbitales diferentes, uno para cada electrón. El uso del determinante asegura la antisimetría de la función de ondas total respecto al intercambio de electrones

$$\Psi_{HF}(\vec{\rho}_1 \cdots \vec{\rho}_N; \vec{R}_n) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{\rho}_1) & \cdots & \Psi_1(\vec{\rho}_N) \\ \bar{\Psi}_1(\vec{\rho}_1) & \cdots & \bar{\Psi}_1(\vec{\rho}_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \bar{\Psi}_{N/2}(\vec{\rho}_1) & \cdots & \bar{\Psi}_{N/2}(\vec{\rho}_N) \end{vmatrix} \quad V.1.3$$

donde  $\Psi_i(\vec{\rho}_j)$  representa el electrón  $j$ -ésimo en el orbital  $i$  y es producto de una función de onda espacial por un orbital de espín

$$\Psi_i(\vec{\rho}_j) = \Phi_i(\vec{r}_j)\alpha \quad V.1.4$$

$$\bar{\Psi}_i(\vec{\rho}_j) = \Phi_i(\vec{x}_j)\beta \quad V.1.5$$

Cada orbital espacial soporta dos electrones con diferente orbital de espín  $\alpha$ ,  $\beta$ . Por ello, bastan  $N/2$  orbitales espaciales para describir el sistema.

La sustitución de [V.1.3] en [V.1.1] conduce a una pseudoecuación de autovalores para  $\Phi_j(\vec{x})$

$$\mathcal{F}(\vec{x}; \vec{R}_n)\Phi_j(\vec{x}) = \epsilon_j\Phi_j(\vec{x}) \quad V.1.6$$

donde  $\mathcal{F}(\vec{x}; \vec{R}_n)$  es el operador de Fock, que se resuelve mediante un proceso variacional.

### Métodos que introducen la correlación electrónica

#### a) Eliminación de restricciones

Las restricciones que se imponen en el método HF a la función de onda ( obedecer el principio de exclusión de Pauli : ser autofunción del operador de espín  $S^2$  y su componente  $S_z$ ; poseer la simetría de la molécula ) conducen a una energía más alta que la que se obtiene cuando se relaja alguna de las condiciones anteriores<sup>[62]</sup>.

En el método Hartree-Fock no restringido de espín (UHF) se utilizan diferentes orbitales espaciales para diferentes orbitales de espín<sup>[63]</sup>

$$\Psi_{UHF} = |\varphi_1\bar{\varphi}_2 \cdots \varphi_{N-1}\bar{\varphi}_N| \quad V.1.7$$

Esta función  $\Psi_{UHF}$  no es autoestado de  $S^2$ . Tras el proceso variacional puede obtenerse una función con el espín deseado proyectando la función sobre el subespacio de espín correspondiente. Este método presenta problemas cuando el estado electrónico es de tipo singlete.

En el método Hartree-Fock proyectado<sup>[64]</sup> (PHF), se parte de una función de tipo UHF y se proyecta sobre el subespacio de espín antes de aplicar el proceso variacional. Este método es más complejo que el UHF porque el número de determinantes de Slater crece enormemente con el número de electrones. Entre otras ventajas, este método describe correctamente la disociación molecular.

Otro método importante es el Hartree-Fock semiprojectado<sup>[65]</sup> (HPHF), en el que se descompone la función de onda en dos determinantes de Slater, independientemente del número de electrones. Este método evita las dificultades del UHF, conservando sus ventajas.

Finalmente, se puede mencionar los métodos Hartree-Fock espacial no restringido<sup>[66]</sup> y Hartree-Fock generalizado<sup>[67]</sup>, donde la función de onda se escribe con determinantes de Slater de espín-orbitales que no son autovalores de operador alguno. Debido a su complejidad, solo han sido aplicados a átomos.

## b) Métodos de interacción de configuraciones (CI)

Son los métodos más utilizados para calcular superficies de potencial de sistemas triatómicos. Se parte de una combinación lineal de determinantes de Slater  $\Psi_K$

$$\Psi^{CI} = \sum_K c_K \Psi_K \quad \text{V.1.8}$$

en la que los coeficientes del desarrollo se determinan aplicando el principio variacional

$$\sum_L (H_{KL} - E \delta_{KL}) c_L = 0 \quad \text{V.1.9}$$

con

$$H_{KL} = \langle \Psi_K | H | \Psi_L \rangle \quad \text{V.1.10}$$

El principal problema de la interacción de configuraciones es la dimensión de la matriz  $H_{KL}$  a diagonalizar. Existen varios métodos para simplificar el problema<sup>[68]</sup>, todos ellos orientados a conseguir un desarrollo en configuraciones rápidamente convergente.

### c) Métodos de funciones correladas

La distancia interelectrónica se introduce en la propia función de onda, bien directamente o a través de un factor de correlación<sup>[69]</sup>. Por su complejidad, sólo ha sido aplicado a sistemas de pocos electrones.

### d) Métodos perturbativos<sup>[70]</sup>

Utilizan la función de onda HF como función de orden 0. Conducen a una buena estimación de la energía de correlación<sup>[71]</sup>, aunque su aplicación se ha

visto reducida a átomos.

### e) Métodos de enlace de valencia (VB)

Entre éstos cabe destacar el de Heitler-London-Pauling-Slater<sup>[72]</sup>. Suponen la preparación de los átomos de una molécula en estados de valencia, que no son estados del átomo aislado. Este procedimiento constituye la base de los diversos tipos de hibridación. Otras aproximaciones, como la denominada de espín-valencia<sup>[73]</sup>, parten de autofunciones atómicas para construir la función de ondas total.

## V.2 Métodos semiteóricos

### Método de átomos en moléculas (AIM)

Se basan en cálculos *ab-initio* con funciones de onda electrónicas construidas a partir de funciones atómicas aproximadas. Han sido aplicados fundamentalmente a diatómicas.

Dentro de estos modelos cabe destacar el de Moffit<sup>[74]</sup> para diátomos  $AB$ , en el que la función de ondas total se escribe, utilizando el formalismo de interacción de configuraciones, como una suma de funciones de onda diatómicas  $\Psi_K^{SM}$

$$\Psi^{SM} = \sum_K c_K \Psi_K^{SM} \quad V.1.11$$

$\Psi_R^{SM}$  son autofunciones de los operadores  $S^2$  y  $S_z$  y se construyen a su vez mediante combinaciones lineales de funciones diatómicas  $\Phi_{ij}^{AB}$  formadas a partir de autofunciones de los átomos aislados  $\Phi_i^A, \Phi_j^B$

$$\Psi^{SM} = \sum_{i,j} b_{ij} \Phi_{ij}^{AB} \quad V.1.12$$

$$\Psi_{ij}^{AB} = \mathcal{A} [\Psi_i^A \cdot \Phi_j^B] \quad V.1.13$$

donde  $\mathcal{A}$  indica antisimetrización respecto a intercambio de electrones asignados inicialmente a átomos diferentes. Una vez efectuado el cálculo *ab-initio*, los niveles de energía  $E$  del diátomo se calculan resolviendo el determinante secular

$$\det(H - ES) = 0 \quad V.1.14$$

donde  $S$  es la matriz de solapamientos entre las funciones [V.1.13]

$$S_{ij,kl} = \langle \Phi_{ij}^{AB} | \Phi_{kl}^{AB} \rangle \quad V.1.15$$

Este método describe correctamente la separación del diátomo en átomos neutros, pero falla a describir el comportamiento a distancias pequeñas.

### Métodos de pseudopotenciales<sup>[75]</sup>

La idea común a estos métodos consiste en suponer que los orbitales más internos de un átomo no se ven afectados por los enlaces con otros átomos

en el seno de una molécula, tratando únicamente los electrones externos para describir los orbitales de valencia.

## V.3 Métodos semiempíricos

### Método de diátomos en moléculas (DIM)<sup>[76]</sup>

Es probablemente el método semiempírico más importante. Utiliza la información de los estados electrónicos de moléculas diatómicas para simplificar el cálculo correspondiente a moléculas poliatómicas.

Supongamos que una molécula poliatómica puede representarse como una combinación de funciones de onda,  $\Psi_n$ , que representan estructuras de enlace de valencia

$$\Phi = \sum_n a_n \Psi_n \quad V.1.16$$

Las funciones  $\Psi_n$  son a su vez combinaciones lineales de determinantes de Slater  $D_r$  de orbitales atómicos.

$$\Psi_n = \sum_r b_{n,r} D_r \quad V.1.17$$

donde los coeficientes  $b_{n,r}$  se eligen de forma que  $\Psi_n$  sea autoestado de los operadores  $S^2$  y  $S_z$  y esté normalizada cuando los átomos esten infinita-

mente separados. El valor de los  $a_n$  se determina imponiendo el principio variacional [V.1.2]

$$| H_{nm} - S_{nm}E | = 0 \quad \text{V.1.18}$$

con las definiciones habituales

$$H_{nm} = \int d\tau \Psi_n H \Psi_m ; S_{nm} = \int d\tau \Psi_n \Psi_m \quad \text{V.1.19}$$

El Hamiltoniano total del sistema poliatómico,  $H$ , puede ser expresado en la siguiente forma ( átomos en moléculas )

$$H = \sum_P H_P + \sum_P \sum_{Q>P} V_{PQ} \quad \text{V.1.20}$$

donde  $H_P$  contiene todos los operadores cinéticos y los potenciales intratómicos que dependen exclusivamente de las coordenadas de los electrones inicialmente asignados al átomo  $P$ , mientras que  $V_{PQ}$  contiene todos los potenciales de interacción que dependen en las coordenadas comunes a  $P$  y  $Q$ .

Particularizando [V.1.19] para una molécula diatómica, tendremos  $H_{PQ} = H_P + H_Q + V_{PQ}$ . Despejando de aquí  $V_{PQ}$  y sustituyendo en [V.1.19] se obtiene

$$H = \sum_P \sum_{Q>P} H_{PQ} - (N-2) \sum_P H_P \quad \text{V.1.21}$$

donde  $N$  es el número total de átomos en la molécula poliatómica. Esta es la forma del Hamiltoniano que se usa en el formalismo DIM. Como puede verse,

la energía total del sistema viene expresada como la suma de las energías de todos los fragmentos diatómicos posibles, corregida restando las energías atómicas que sean necesarias teniendo en cuenta que cada átomo aparece varias veces en diferentes fragmentos diatómicos.

Con esta expresión DIM del Hamiltoniano, se tiene

$$H_{nm} = \sum_P \sum_{P>Q} \hat{H}_{nm}^{PQ} - (N-2) \sum_P \hat{H}_{nm}^P \quad V.I.22$$

con  $\hat{H}_{nm}^X = \frac{1}{2} (H_{nm}^X + H_{mn}^X)$ . Para  $m = n$ ,  $H_{nm}^X/S_{nm}$  representa la energía de enlace de la diatómica ( $X = PQ$ ) o del átomo ( $X = P$ ). La ecuación [V.I.22] es fundamental en el método DIM, pues permite calcular los elementos de matriz  $H_{nm}$  a partir de las contribuciones diatómicas y atómicas. Estas contribuciones se evalúan usando la matriz de solapamientos  $S_{nm}$  y los valores experimentales de las energías de los fragmentos atómicos y diatómicos.

### Métodos de enlace de valencia

Han sido aplicados a sistemas sencillos, como  $H_3$ , en los que intervienen sólo orbitales del tipo  $1s$ . Considerando sólo estructuras de enlace de valencia, pueden escribirse explícitamente los términos que aparecen en el esquema de enlace de valencia<sup>[77]</sup>.

## V.4 Métodos empíricos

### Formulas analíticas

Este es uno de los métodos empíricos más utilizados. Se basa en la representación del potencial de interacción mediante una forma analítica que depende de un conjunto de parámetros. El valor de estos parámetros se determina mediante ajustes con resultados experimentales, tales como energías de disociación, etc.

Existe un gran número de modelos aplicados a sistemas triatómicos<sup>[78]</sup>. Entre ellos destacan los basados en aproximaciones del tipo AIM y DIM descritos anteriormente.

### Ajustes funcionales

Independientemente del método elegido para determinar la superficie de potencial de un sistema, habitualmente se ajusta dicho potencial a una función analítica para simplificar su uso posterior en cálculos dinámicos. Por otro lado, dado el escaso número de potenciales *ab-initio* disponibles, básicamente para sistemas ligeros, con pocos electrones, es necesario acudir a aproximaciones semiempíricas o totalmente empíricas para estimar el potencial.

En el caso de sistemas diatómicos, las formas analíticas más usadas corresponden, para estados no disociativos, a potenciales de Morse

$$V(R) = D \left[ e^{-2\alpha(R-R_{eq})} - 2e^{-\alpha(R-R_{eq})} \right] \quad V.1.23$$

o potenciales de Lennard-Jones, que describen mejor la región de largo alcance que el potencial de Morse

$$V(R) = -A \left[ \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^{12} \right] \quad V.1.24$$

Para estados disociativos, es habitual utilizar exponenciales repulsivas

$$V(R) = A e^{-\alpha(R-R_0)} \quad V.1.25$$

o funciones anti-Morse

$$V(R) = D \left[ e^{-2\alpha(R-R_0)} + 2e^{-\alpha(R-R_0)} \right] \quad V.1.26$$

### Sistemas triatómicos

Para sistemas triatómicos, los modelos de superficies empíricas se suelen basar en potenciales diatómicos. En general, se admite que el potencial total para una colisión no reactiva del tipo  $X + AB$  puede describirse como la suma de dos términos, uno el potencial de interacción  $X - AB$  y otro el de interacción  $A - B$ . Empleando las coordenadas de Jacobi descritas en [1.1.5], tendremos

$$V_{X,AB}(r, R, \theta) \approx V_{AB}(r) + V_{X \dots AB}(r, R, \theta) \quad V.1.27$$

Esta separación de potenciales está especialmente justificada en los complejos

de vdW, en los que el diátomo no se perturbado por la presencia del átomo  $X$ . En muchos casos se obtiene una buena representación del potencial de vdW representando  $V_{X...AB}(r, R, \theta)$  como suma de dos potenciales átomo-átomo de tipo Morse [V.1.23]

$$V_{X...AB}(r, R, \theta) = U_{XA}(R_1) + U_{XB}(R_2) \quad \text{V.1.28}$$

donde  $R_1$ ,  $R_2$  son las distancias interatómicas entre  $X$  y  $A$  y  $B$  respectivamente, dadas por

$$R_1^2 = R^2 + \frac{r^2}{4} - rR \cos(\theta)$$

$$R_2^2 = R^2 + \frac{r^2}{4} + rR \cos(\theta) \quad \text{V.1.29}$$

Este es el modelo de Dumbell para la interacción. Los parámetros de los dos potenciales Morse que aparecen en [V.1.28] se calculan ajustando a resultados experimentales.

En general, la suma de Morses describe bien la zona del pozo del potencial y por tanto es adecuada para el estudio de la predisociación, pero falla en la descripción del potencial a grandes distancias, que son especialmente importantes en los procesos de colisión. En estos casos es habitual corregir el potencial de Morse añadiendo una dependencia de largo rango del tipo  $C_6/R^6$ ,  $C_8/R^8$ , en la que los coeficientes  $C_6$ ,  $C_8$  se determinan a partir de las polarizabilidades de los átomos.

## Capítulo VI

# RESULTADOS Y DISCUSION

## VI.1 Predisociación vibracional del complejo de vdW $He \cdots I_2$

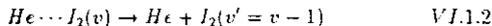
En 1976 Levy y colaboradores<sup>[9,79]</sup> efectuaron una serie de medidas de la predisociación vibracional del complejo  $He \cdots I_2$  utilizando la técnica de expansión supersónica. Los resultados que obtuvieron pueden resumirse en los siguientes puntos

- a La energía de disociación del enlace de vdW en el estado fundamental esta comprendida entre  $13.6$  y  $14.8 \text{ cm}^{-1}$  ( $1 \text{ cm}^{-1} = 4.55 \cdot 10^{-6} \text{ u.a.}$ ).
- b El primer estado excitado de vdW se halla a una energía de  $5.47 - 5.85 \text{ cm}^{-1}$  por encima del estado fundamental.
- c La semianchura de las resonancias presentan una dependencia superlineal en función del estado vibracional  $v$  del  $I_2$  dada por

$$\Gamma_v(\text{cm}^{-1}) = 0.555 \cdot 10^{-4} v^2 + 0.174 \cdot 10^{-5} v^3; v \in [10, 45] \quad VI.1.1$$

Las correspondientes vidas medias ( $\tau = \frac{h}{2\Gamma_v}$ ) varían desde  $221 \text{ ps}$  para  $v = 12$  hasta  $38 \text{ ps}$  para  $v = 26$ .

- d En ese rango de estados vibracionales  $v$ , la predisociación tiene lugar esencialmente con la pérdida de un cuanto de vibración, según el siguiente esquema



- e Para  $v \geq 60$ , el estado vibracional final del  $I_2$  es esencialmente  $v' = v - 2$ .

f Otros experimentos posteriores de Sharfin<sup>[80]</sup> encontraron un comportamiento no superlineal para la semianchura  $\Gamma_v$  en la región  $v = [50, 64]$ , con la aparición de un máximo para  $v = 57$

El grado de precisión de estas medidas hacen de este sistema un caso idóneo para confrontar los resultados teóricos con los experimentales, así como un excelente banco de pruebas donde analizar los diferentes modelos teóricos presentados en el capítulo I.

### Superficie de potencial

La superficie de energía potencial del sistema ha sido representada mediante la suma de potenciales átomo - átomo tipo Morse [V.1.23] para las interacciones  $I - I$  e  $I - He$ . Los parámetros de los Morses se han determinado ajustando a los datos experimentales disponibles. En general, este tipo de modelos de potencial describe adecuadamente los procesos de predisiociación, ya que representan correctamente la superficie de potencial del sistema en la región del pozo<sup>[256,257,81]</sup>, que es precisamente la zona a la que es más sensible la predisiociación.

Los parámetros que hemos utilizado en los cálculos son los siguientes

	$D(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$R_{eq}(\text{\AA})$
$I - I$	4391	1.834	3.016
$I - He$	18	1.14	4.

Tabla VI.1 Parámetros de los potenciales Morse átomo-átomo utilizados.

## Resonancias y vidas medias

En la tabla VI.2 se comparan los resultados obtenidos utilizando diferentes modelos cuánticos para la posición y la semianchura de las resonancias. El modelo tridimensional, al que denominaremos "exacto" dado que tiene en cuenta todos los acoplamientos presentes en el sistema, es lógicamente el método más costoso desde el punto de vista computacional. Sin embargo, el hecho de que el diátomo  $I_2$  sea homonuclear nos va a permitir simplificar sensiblemente el cálculo. Debido al carácter homonuclear, el sistema es simétrico respecto al plano, definido por  $\theta = \pi/2$ , perpendicular al enlace  $I - I$  que pasa por el centro de masas del diátomo. Es evidente que el potencial tendrá un desarrollo [I.1.32] con sólo potencias pares en  $\lambda$  y, por tanto, sólo puede acoplar estados de igual paridad bajo el cambio  $\theta \rightarrow \theta + \pi/2$ . Puesto que estamos trabajando en el caso de momento angular total  $J = 0$  la paridad de las funciones base utilizadas en [I.1.26] es  $(-1)^j$ . Por lo tanto, podremos separar el conjunto de ecuaciones acopladas [I.1.27] en dos, uno para estados rotacionales con  $j$  par y otro para  $j$  impar. En el cálculo hemos utilizado 3 canales vibracionales  $v = 1, v, v + 1$  y 25 rotacionales para cada uno de ellos ( $j = 0, 2, 4 \dots 48$ ), totalizando 75 canales, utilizando el algoritmo de Fox-Godwin<sup>[82]</sup> descrito en el apéndice III.

La figura VI.1 muestra la dependencia con la energía de  $|a(E)|^2$ , definida en [I.1.21], calculada en 11 valores de  $E$ . El ajuste a una función Lorentziana indica que la resonancia, en este caso el estado fundamental de vdW para  $v = 35$ , es aislada.

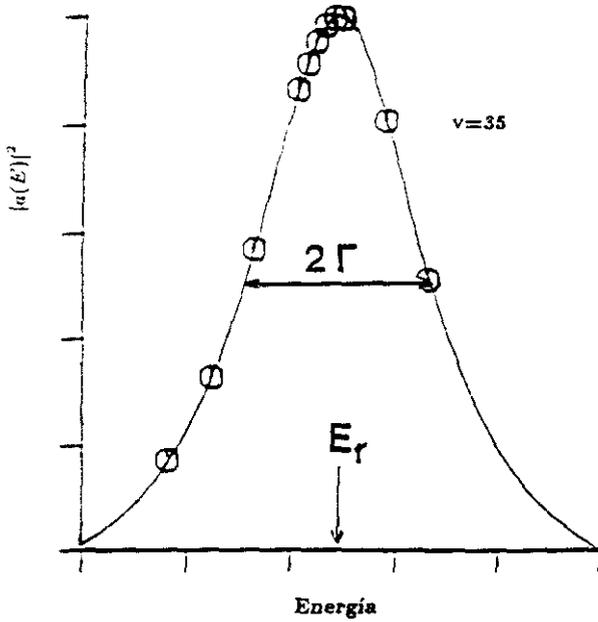


Figura VI.1 Representación de  $|a(E)|^2$  en función de la energía para la primera resonancia asociada a  $v = 35$

$v$	23	26	29	32	35
"Exacto"	-19.594 (.037)	-19.531 (.050)			-19.305 (.1240)
VDA	-19.621 (.038)	-19.562 (.053)	-19.498 (.074)	-19.427 (.097)	-19.349 (.129)
RIOSA <sup>(1)</sup>	(.039)	(.052)			
VDA+RIOSA	-19.914 (.043)	-19.865 (.059)	-19.812 (.080)	-19.753 (.108)	-19.687 (.144)
CIVRDA	-19.621 (.006)	-19.562 (.007)	-19.498 (.009)	-19.427 (.010)	-19.349 (.011)

**Tabla VI.2** : Energía y semianchura de las resonancias en función de  $v$  calculadas con los diferentes modelos cuánticos.

En la tabla VI.2 se observa que los resultados obtenidos desacoplando el movimiento de vibración del  $I_2$  ( modelo diabático vibracional, VDA ), coinciden prácticamente con los exactos. Este comportamiento era de esperar teniendo en cuenta que, como se ve en la tabla VI.1, el potencial de interacción  $I - I$  es mucho más fuerte que el de vdW y, por tanto, la frecuencia de vibración del  $I_2$  va a ser mucho mayor que la del enlace de vdW, lo cual constituye la base de la aproximación VDA. Se observa también que las discrepancias entre ambos modelos crecen al aumentar  $v$ . Esto es consecuencia

de la anarmonicidad de la interacción de vdW, debido a la cual la separación energética entre los estados vibracionales disminuye al aumentar  $v$ , aumentando por tanto la interacción entre ellos. Este aumento de la interacción vibracional no se contempla en la aproximación VDA, por lo que es de esperar que ésta sea menos correcta al pasar a  $v$  cada vez más altos.

La anarmonicidad del potencial<sup>[2,89]</sup> explica también el crecimiento de la semianchura  $\Gamma$  con  $v$ . Cuanto menor es la diferencia de energía entre el estado vibracional inicial  $v$  y el final  $v - 1$ , menor es también la cantidad de energía que queda disponible después de romper el enlace de vdW. Esta energía se transforma en energía cinética de los fragmentos. Traducido al lenguaje de funciones de onda de la mecánica cuántica, una energía cinética menor significa que la función de onda del continuo que describe la predisociación es menos oscilante y, por tanto, el solapamiento [1.1.6] con la función del estado discreto inicial es más efectivo, dando lugar a un crecimiento de  $\Gamma$ .

La aproximación RIOSA es también un buen modelo para describir este sistema, como indican los resultados de la tabla VI.2. Esta aproximación salva las limitaciones que la anarmonicidad impone a la aplicabilidad de la aproximación VDA, dado que en el modelo RIOSA los estados vibracionales están correctamente acoplados<sup>[84]</sup>. Esto indica que el método RIOSA puede ser un buen candidato para describir sistemas en los que la interacción entre estados vibracionales no es despreciable. Este es el caso, por ejemplo, de los procesos de IVR, donde la predisociación ocurre siguiendo un mecanismo secuencial que no puede ser descrito correctamente si no se consideran los acoplamientos vibracionales<sup>[57,58]</sup>. Volveremos a tratar este problema cuando presentemos los resultados para el complejo  $Ar \cdots Cl_2$  en la próxima sección.

La aproximación VDA + IOSA funciona también correctamente. Esto no es sorprendente teniendo en cuenta que cada una de las dos aproximaciones

incluidas en este modelo funcionan bien por separado. Obviamente, este modelo adolece de las limitaciones de los dos modelos anteriores y, en particular, no será aplicable cuando la interacción entre los estados vibracionales sea importante.

Finalmente, la tabla VI.2 muestra los resultados obtenidos utilizando la aproximación " más fuerte ", en la que los movimientos vibracionales y rotacionales se separan diabáticamente. Si bien este método proporciona correctamente la posición de las resonancias, falla claramente en la estimación de las semianchuras. La limitación del método se debe a que se usan estados rotacionales de momento angular  $j$  bien definido para describir los fragmentos finales en un proceso en el que simultáneamente el ángulo  $\theta$  ( variable conjugada al momento angular ) se mantiene fijo.

### **Distribuciones rotacionales**

La distribución rotacional de los fragmentos finales que se producen en la predisiociación es una magnitud muy sensible a la dinámica del proceso y, en particular, a la anisotropía de la interacción. Por ello, son en general difíciles de ajustar con cálculos teóricos y exigen el uso de superficies de potencial más precisas.

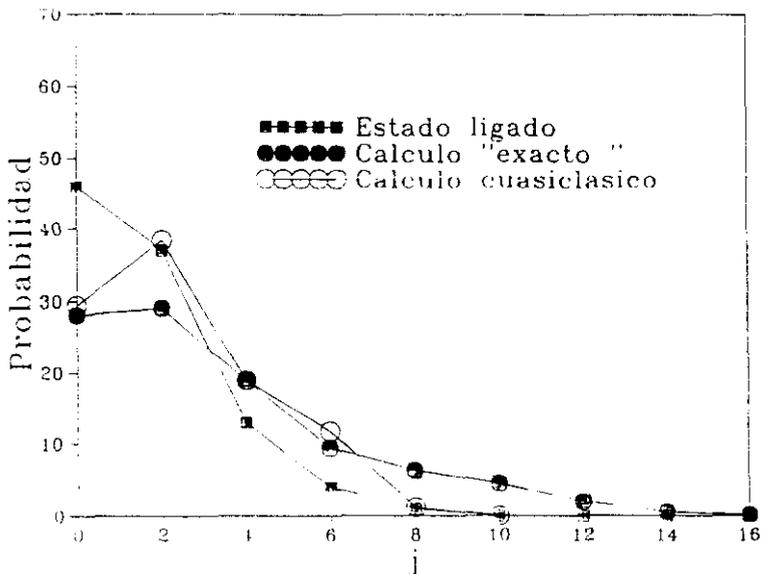
Desafortunadamente no existen resultados experimentales para el  $He \cdots J_2$ , debido en parte a que la constante rotacional del  $J_2$  es muy baja (  $0.023 cm^{-1}$  ) por lo que la densidad de estados rotacionales es muy elevada, siendo difícil determinar la población de cada uno de ellos aisladamente. Sin embargo, es interesante comparar las distribuciones rotacionales que se obtienen con los modelos teóricos presentados para analizar como influyen los desacoplamientos de los movimientos en el resultado final.

En la figura VI.2 se han representado las distribuciones rotacionales calculadas con los modelos exacto y semiclásico para la predisiociación [VI.1.1] con  $v=23$ , junto con la distribución rotacional del estado ligado inicial (1.1.25) ( $\sum_{v,m,\Omega} |a_{v,j,\Omega_n}^2|^2$ ). De esta comparación destacan dos hechos importantes

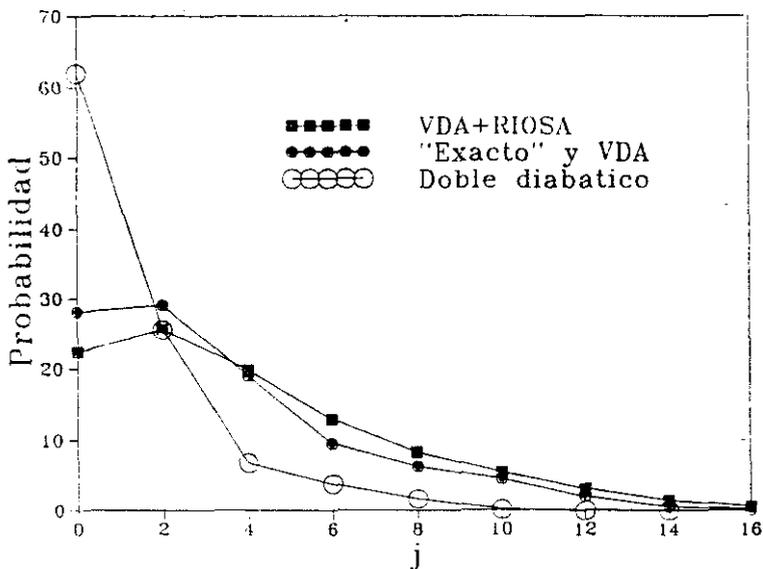
1 La distribución rotacional final es muy parecida a la del estado discreto inicial. El cambio más importante es el desplazamiento del máximo de la distribución de  $j = 0$  a  $j = 2$ . Esto indica que la excitación rotacional que el  $He$  transmite al  $I_2$  durante la fragmentación es muy pequeña. Este es típico en sistemas en los que, como ocurre para el  $He \cdots I_2$ , la configuración más estable corresponde a  $\theta = \pi/2$ , con el átomo de  $He$  situado en el plano perpendicular al  $I_2$ . En esta configuración, el  $He$  "empuja" por igual a los dos  $I$  durante la predisiociación, con lo que prácticamente toda la energía sobrante de la ruptura del enlace de vdW se transforma en energía cinética y solo una pequeña parte se transfiere a la rotación de la molécula<sup>[25c,81b]</sup>.

2 El cálculo cuasiclásico sobreestima ligeramente la distribución a valores bajos de  $j$ . Esto está relacionado con la elección de las condiciones iniciales (en las que el diátomo se ha tomado en el estado rotacional  $j = 0$  que como se ve en la figura VI.2 es el más probable) y en el número de trayectorias utilizadas (100). A pesar de estas limitaciones, el resultado está en buen acuerdo con el cálculo exacto, totalmente cuántico.

La figura VI.3 compara los resultados del modelo exacto y VDA con el VDA+RIOSA y el doblemente diabático. Nuevamente los resultados de la separación diabática vibracional se solapan con los exactos y son indistinguibles a la escala del dibujo. Por otra parte, el tratamiento RIOSA produce resultados en acuerdo cualitativo correcto, aunque sobreestimado para  $j$  altos y más pequeños para  $j$  bajos.



**Figura VI.2** Distribución rotacional final calculada con los modelos "exacto" y cuasiclásico comparadas con la distribución angular del estado inicial asociado a  $v = 23$



**Figura VI.3** Distribución rotacional final calculada con diferentes modelos cuánticos.

Este comportamiento es consecuencia de las limitaciones de la aproximación RIOSA [I.3.1], en la que en el cálculo de la función de onda del continuo no se considera la barrera rotacional y además se toman los estados con diferente  $j$  como degenerados en la energía. La eliminación de la barrera centrífuga asociada a  $l$  ( en este caso  $l = j$ , pues  $J = 0$  ) hace que los estados con  $j$  elevado, para los que el efecto de la barrera no considerada sería más importante, sean más fácilmente accesibles, dando lugar a un aumento de la probabilidad. Para valores de  $j$  bajo, la eliminación de la barrera no es importante. Por el contrario, al tomar los estados en  $j$  como degenerados en energía (  $E_j \sim E_{j=0} = 0$  ), hace que se este sobreestimando el valor de la energía cinética final. Utilizando el mismo razonamiento con el que explicamos el crecimiento de la  $\Gamma$  con  $v$ , se explica la disminución de la distribución rotacional en ese rango de  $j$ 's.

Nuevamente, los resultados obtenidos con la doble aproximación diabática ( VDA + RDA ) muestran un comportamiento claramente diferente. El máximo de la distribución es  $j = 0$ , como ocurría en la del estado ligado, pero mayor en magnitud que la de éste. En esta aproximación se ha transferido parte de la excitación rotacional inicial al movimiento relativo de los fragmentos.

En la tablas VI.3 a VI.7 se presentan los valores numéricos de las distribuciones rotacionales obtenidas para diferentes estados vibracionales iniciales  $v$  con los diferentes modelos. La discusión de los resultados para  $v = 23$  es extensible a los demás valores de  $v$ . En los resultados exactos destaca el hecho de que las distribuciones rotacionales no tienden a concentrarse en valores de  $j$  bajos al aumentar  $v$  como se esperaría al ser cada vez menor la energía disponible ( debido a la anarmonicidad, como ya ha sido discutido ). Esto nos indica que los acoplamientos vibracionales afectan sensiblemente a la distribución rotacional final.

$v$	$P_0$	$P_2$	$P_4$	$P_6$	$P_8$	$P_{10}$	$P_{12}$	$P_{14}$	$P_{16}$	$P_{18}$	$P_{20}$
23	28.10	29.10	18.91	9.49	6.37	4.54	2.04	.54	.10	.01	.002
26	28.04	29.90	18.90	9.72	6.52	4.48	1.94	.51	.10	.01	.002
35	27.72	29.25	18.96	10.55	7.00	4.26	1.69	.45	.10	.02	.001

**Tabla VI.3** Distribución rotacional final calculada con el modelo exacto.

$v$	$P_0$	$P_2$	$P_4$	$P_6$	$P_8$	$P_{10}$	$P_{12}$	$P_{14}$	$P_{16}$	$P_{18}$	$P_{20}$
23	28.45	30.11	18.90	9.39	6.21	4.39	1.95	.51	.09	.01	.002
26	28.48	30.00	18.86	9.59	6.34	4.30	1.84	.48	.09	.01	.002
29	28.70	29.94	18.73	9.77	6.46	4.16	1.70	.44	.08	.01	.002
32	28.70	29.80	18.71	10.01	6.58	4.07	1.61	.41	.08	.01	.001
35	28.67	29.64	18.71	10.27	6.71	3.97	1.53	.40	.09	.02	.001

**Tabla VI.4** Dependencia con  $v$  de la distribución rotacional final de  $I_2$  para el primer estado de vdW obtenida con el método VDA.

$\nu$	$P_0$	$P_2$	$P_4$	$P_6$	$P_8$	$P_{10}$	$P_{12}$	$P_{14}$	$P_{16}$	$P_{18}$
23	22.37	25.63	19.75	12.85	8.36	5.52	3.19	1.50	.57	.19
26	22.53	25.67	19.65	12.80	8.36	5.51	3.17	1.48	.57	.19
29	22.71	25.71	19.55	12.75	8.37	5.50	3.14	1.46	.56	.18
32	22.91	25.76	19.44	12.70	8.37	5.48	3.10	1.44	.55	.18
35	23.13	25.81	19.33	12.64	8.37	5.45	3.06	1.41	.54	.18

**Tabla VI.5** Dependencia con  $\nu$  de la distribución rotacional final de  $I_2$  para el primer estado de vdW obtenida con el método VDA+R10SA.

$\nu$	$P_0$	$P_2$	$P_4$	$P_6$	$P_8$	$P_{10}$	$P_{12}$	$P_{14}$	$P_{16}$	$P_{18}$	$P_{20}$
23	61.98	25.57	6.77	3.82	1.70	.16	.16(-3)	.15(-3)			
26	65.35	22.81	6.63	3.68	1.42	.103	.7(-5)	.1(-3)			
29	68.49	20.33	6.44	3.51	1.17	.64	.0002				
32	71.40	18.10	6.21	3.31	.94	.04	.0006				
35	74.11	16.09	5.95	3.08	.74	.02	.0009				

**Tabla VI.6** Distribución rotacional final calculada con el modelo doblemente diabático.

$v$	$P_0$	$P_2$	$P_4$	$P_6$	$P_8$	$P_{10}$
23	29.4	38.4	19.0	11.8	1.2	
26	27.3	40.5	20.1	10.7	1.1	
29	22.4	30.4	31.2	11.0	4.0	.8
32	25.0	35.4	19.0	14.8	3.8	1.6
35	26.0	28.2	23.2	14.9	6.6	1.8

**Tabla VI.7** Distribución rotacional final calculada en la aproximación cuasi-clásica.

## VI.2 Predisociación vibracional del complejo de vdW $Ar \cdots Cl_2$

Como hemos visto en la sección anterior, las distribuciones rotacionales finales del  $I_2$  en la predisociación vibracional del  $He \cdots I_2$  varían muy suavemente con el estado vibracional y no son muy diferentes de la distribución rotacional del estado cuasiligado inicial. Por el contrario, recientes estudios experimentales de la predisociación del sistema  $Ar \cdots Cl_2$  han encontrado un comportamiento completamente diferente<sup>[56]</sup>

a) La predisociación en el canal  $\Delta v = -1$  produce unas distribuciones rotacionales finales del  $Cl_2$  invertidas respecto a la del estado inicial.

b) Cuando el canal  $\Delta v = -2$  es el primer canal abierto del sistema, la distribución rotacional presenta una complicada estructura con varios mínimos y una fuerte dependencia con el estado vibracional inicial.

En opinión de los autores de los experimentos, este comportamiento indica que la predisociación vibracional tiene lugar siguiendo un mecanismo secuencial (IVR). Este tipo de procesos han sido ya encontrados en otros sistemas<sup>[65]</sup>, como  $Ar - C_2N_2H_2$ . El interés por el  $Ar \cdots Cl_2$  se debe a que, por ser un sistema sencillo con sólo tres átomos, puede ser estudiado con métodos cuánticos "exactos".

Nosotros hemos preferido seguir también un camino secuencial en el estudio de este sistema. En primer lugar vamos a analizar el IVR en un sistema  $Ar \cdots Cl_2$  "simplificado", congelando uno de los movimientos del complejo para simplificar el problema<sup>[57,58]</sup>. Posteriormente atacaremos el problema completo, considerando todos los grados de libertad presentes<sup>[86]</sup>.

### Modelo simplificado

Consideremos el complejo fijo en la configuración de equilibrio que, como ocurría en el  $He \cdots I_2$ , está definida por<sup>[56]</sup>  $\theta = \pi/2$ . Únicamente permitimos al sistema vibrar en las dos coordenadas restantes  $r$  y  $R$ . Con este modelo queremos dar una visión cualitativa del IVR. Los detalles técnicos se encuentran en la sección IV.2.

Para la interacción del  $Cl_2$  se ha elegido un potencial RKR<sup>[87]</sup> basado en datos espectroscópicos. Para la interacción de vdW, hemos tomado nuevamente la suma de dos potenciales Morse  $V_{Ar \cdots Cl}$ , cuyos parámetros se han ajustado a los datos experimentales (energía, vidas medias y distribuciones rotacionales) utilizando un procedimiento basado en la aproximación RIOSA<sup>[256]</sup>. Los parámetros obtenidos son

	$D(\text{cm}^{-1})$	$\alpha(\text{\AA}^{-1})$	$R_{eq}(\text{\AA})$
Ar · Cl	103.47	1.77	4.18

En la tabla VI.3 se muestran las semianchuras totales calculadas para todos los niveles de vdW asociados a los estados vibracionales  $v = 2 \cdots 14$ . Para facilitar la discusión posterior, hemos representado también esos valores en la figura VI.4. La semianchura total es la suma de las semianchuras asociadas a la predisociación vibracional en los canales  $\Delta v = -1$  y  $\Delta v = -2$  (la probabilidad de que la predisociación se produzca con la pérdida de tres cuantos de vibración  $\Delta v = -3$  es despreciable). El índice  $n$  indica que el nivel de vdW se ha calculado mediante una interacción de configuraciones (CI) de estados diabáticos puros [IV.2.7]. La base utilizada en cada cálculo (CI) está formada por 6 estados vibracionales ( $v - 2, v - 1, \cdots, v + 3$ ) más los 10 estados de *stretching* que soporta cada uno de ellos.

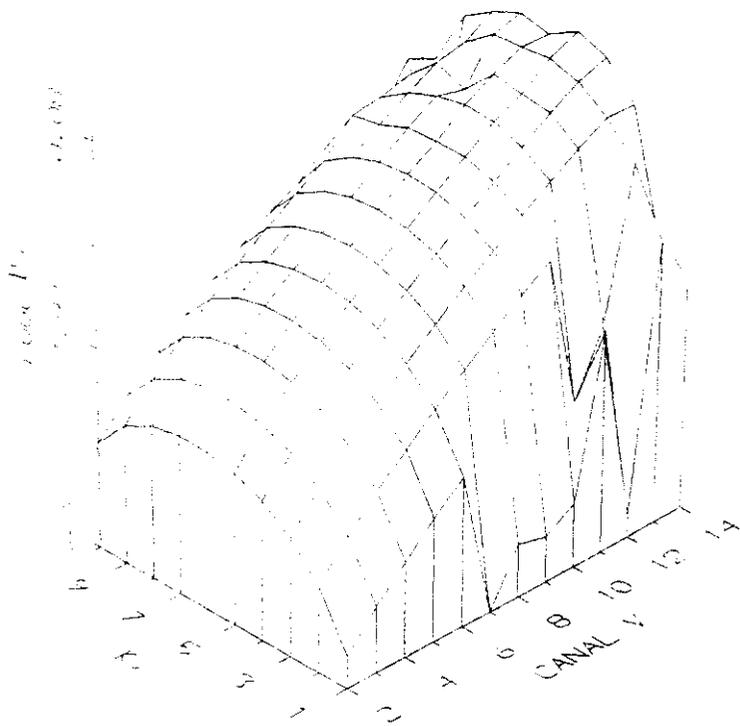
$\nu$	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	$\Gamma_3$	$\Gamma_4$	$\Gamma_5$	$\Gamma_6$	$\Gamma_7$	$\Gamma_8$	$\Gamma_9$	$\Gamma_{10}$
2	2.55(-4)	9.01(-4)	1.87(-3)	2.98(-3)	3.95(-3)	4.54(-3)	4.58(-3)	4.02(-3)	2.91(-3)	1.39(-3)
3	5.62(-4)	1.95(-3)	4.02(-3)	6.35(-3)	8.36(-3)	9.55(-3)	9.59(-3)	8.37(-3)	6.04(-3)	2.89(-3)
4	1.11(-3)	3.79(-3)	7.74(-3)	1.21(-2)	1.58(-2)	1.80(-2)	1.79(-2)	1.56(-2)	1.12(-2)	5.34(-3)
5	2.08(-3)	6.98(-3)	1.40(-2)	2.18(-2)	2.84(-2)	3.21(-2)	3.18(-2)	2.74(-2)	1.95(-2)	9.29(-3)
6	3.75(-3)	1.23(-2)	2.45(-2)	3.79(-2)	4.91(-2)	5.50(-2)	5.41(-2)	4.63(-2)	3.28(-2)	1.55(-2)
7	1.20(-4)	2.14(-2)	4.21(-2)	6.46(-2)	8.31(-2)	9.26(-2)	9.02(-2)	7.60(-2)	5.38(-2)	2.50(-2)
8	4.04(-4)	3.64(-2)	7.10(-2)	1.08(-1)	1.38(-1)	1.53(-1)	1.47(-1)	1.24(-1)	8.56(-2)	3.92(-2)
9	3.40(-4)	6.03(-2)	1.17(-1)	1.78(-1)	2.28(-1)	2.49(-1)	2.37(-1)	1.95(-1)	1.31(-1)	5.59(-2)
10	5.18(-4)	9.49(-2)	1.90(-1)	2.90(-1)	3.68(-1)	3.75(-1)	3.73(-1)	2.93(-1)	2.68(-1)	9.27(-2)
11	1.96(-2)	2.76(-3)	2.99(-1)	4.61(-1)	5.82(-1)	6.23(-1)	5.58(-1)	4.48(-1)	2.97(-1)	1.21(-1)
12	1.96(-4)	1.15(-2)	4.51(-1)	7.20(-1)	8.05(-1)	9.47(-1)	4.86(-1)	6.58(-1)	3.68(-1)	1.11(-1)
13	7.90(-2)	3.26(-1)	6.47(-1)	1.08(-0)	1.34(-0)	1.28(-0)	1.25(-0)	7.74(-1)	3.44(-2)	2.97(-1)
14	2.52(-2)	3.90(-2)	6.46(-1)	1.38(-0)	1.80(-0)	1.27(-0)	1.51(-0)	1.16(-0)	7.85(-1)	2.19(-1)

**Tabla VI.8** Semianchuras totales ( $cm^{-1}$ ) de todos los niveles correspondientes a varios estados vibracionales  $\nu$  calculadas en la aproximación de la Regla de Oro.

Lógicamente, después de efectuar una CI, los índices  $v, k_v$  que etiquetan los estados diabáticos dejan de ser buenos números cuánticos, por lo que, siendo rigurosos, no podríamos hablar de los "estados de *stretching* asociados al canal  $v$ ". Sin embargo, utilizaremos los índices  $v, k_v$  asociados al coeficiente  $c_{v,k_v}$ , más importante de la combinación lineal con la que se representa el estado ligado en el modelo CI [IV.2.7] para distinguir los estados.

La gráfica VI.4 muestra un crecimiento global de la semianchura con el nivel de *stretching* y de vibración. Existen sin embargo algunas separaciones de este comportamiento global. Así, vemos que a partir del nivel  $v = 7$  la semianchura  $\Gamma$  del estado fundamental de vdW disminuye bruscamente. Este hecho está relacionado con el cierre del canal<sup>[88]</sup>  $\Delta v = -1$ . Debido a la anarmonicidad del potencial, los estados vibracionales están cada vez más próximos al aumentar  $v$ . En este modelo, la diferencia de energía vibracional de los estados  $v = 7$  y  $v = 6$  es inferior a la energía necesaria para romper el enlace de vdW, por lo que el  $C1_2$  necesita perder al menos 2 cuantos de vibración para romperlo. Esto se traduce en una disminución de la probabilidad del proceso y, por lo tanto, en una disminución de la semianchura. El mismo argumento puede aplicarse a las otras disminuciones de  $\Gamma$  que se observan en la figura. Así, puede observarse el cierre de los canales  $\Delta v = -1$  y  $\Delta v = -2$  para el primer estado excitado de *stretching* en  $v = 11$  y  $v = 12$  respectivamente.

La dependencia de  $\Gamma$  con  $n$  para cada  $v$  dado es en general mucho más suave, presentando en todos los casos un máximo en el intervalo comprendido entre  $n = 5$  y  $n = 7$ . Llama la atención el elevado número de estados que soporta el enlace de vdW. Esto se debe a que el potencial de interacción en este sistema es muy fuerte ( $\approx 200\text{cm}^{-1} \sim 6$  veces el potencial del  $\text{H}\epsilon \cdots \text{I}_2$ ). Esta diferencia es la que confiere al  $\text{Ar} \cdots \text{C1}_2$  sus características especiales.



**Figura VI.4** Variación del  $\log_{10}(\Gamma)$  con los números cuánticos de vibración  $\nu$  y stretching  $k$ , calculada mediante interacción de configuraciones.

Es interesante comparar las semianchuras calculadas usando el modelo puramente diabático vibracional ( $\Gamma^D$ ) y las obtenidas en el modelo CI ( $\Gamma^{DCI}$ ) [ver IV.2.6-9]. El motivo de esta comparación es extraer información sobre la importancia de la interacción entre los estados vibracionales, dado que ésta constituye el origen del IVR.

En la tabla VI.9 comparamos las semianchuras calculadas en ambas aproximaciones para el estado fundamental de *stretching* correspondientes a los niveles vibracionales  $v = 2 \dots 14$ . El coeficiente  $|C_{v,1}|^2$  que aparece en la tercera columna de la tabla representa el peso que el estado  $v, k_v = 1$  tiene en la interacción de configuraciones. Como se ve  $|C_{v,1}|^2 \geq 87\%$ . También se ha representado la contribución de los estados de *stretching* del canal  $v - 1$ . Lo importante es observar las diferencias entre  $\Gamma^D$  y  $\Gamma^{DCI}$  al aumentar  $v$ . Estas diferencias pueden explicarse en función de la contribución del canal  $v - 1$  a la función de ondas. Para  $v \leq 6$  el canal de disociación  $\Delta v = 1$  está todavía abierto y el valor de  $\Gamma^{DCI}$  viene esencialmente dado por la contribución del canal inicial  $v$ . Como  $|C_{v,1}|^2 \sim 1$ , las  $\Gamma^D$  y  $\Gamma^{DCI}$  son esencialmente iguales. Sin embargo, para  $v \geq 7$ , cuando el canal  $\Delta v = -2$  es el primer canal abierto, el valor de  $\Gamma^{DCI}$  depende esencialmente de la contribución del canal  $v - 1$  al estado inicial. Esto se debe a que la parte en  $v - 1$  de la función ligada inicial contribuye a la predisociación con la pérdida de un sólo cuanto de vibración, mientras que el canal  $v$  (único que aparece en la función diabática sin CI) contribuye con la pérdida de 2. El resultado global es  $\Gamma^D \ll \Gamma^{DCI}$ .

Para confirmar esta hipótesis hemos realizado algunos cálculos de prueba en los que el canal  $v - 1$  ha sido eliminado de la interacción de configuraciones. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla VI.10.

$\nu$	$\Gamma^D$	$ C_{\nu,1} ^2$	$\sum_{k_1}  c_{\nu-1,k_1} ^2$	$\Gamma^{DCI}$
2	2.67(-4)	1.000	0.00	2.55(-4)
3	6.00(-4)	1.000	0.00	5.62(-4)
4	1.21(-3)	0.999	0.48(-3)	1.11(-3)
5	2.33(-3)	0.999	0.75(-3)	2.08(-3)
6	4.32(-3)	0.998	0.12(-3)	3.75(-3)
7	7.66(-7)	0.960	0.039	1.20(-4)
8	2.41(-6)	0.993	0.066	4.04(-4)
9	7.42(-6)	0.991	0.079	3.40(-4)
10	2.25(-5)	0.980	0.017	5.18(-4)
11	6.69(-5)	0.941	0.055	1.97(-2)
12	1.95(-4)	0.971	0.026	1.96(-4)
13	5.61(-4)	0.874	0.115	7.90(-2)
14	1.57(-3)	0.919	0.077	2.52(-2)

**Tabla VI.9** Comparación de las semianchuras calculadas con los modelos D y DCI. Puede verse también el " peso " del canal  $\nu - 1$  y valor el coeficiente  $c_{\nu,k_1}$  más grande que aparece en la función discreta CI.

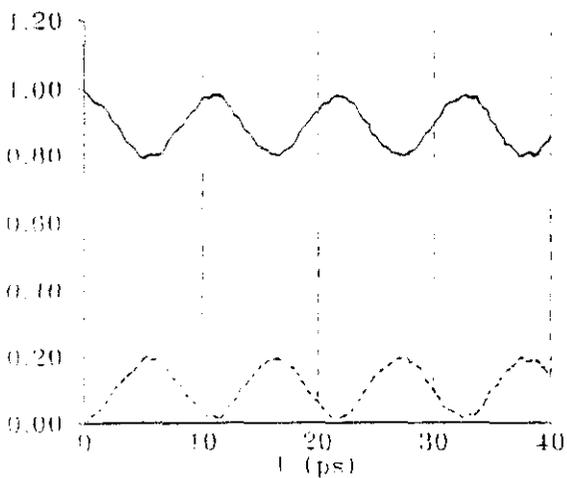
$\nu$	$\Gamma^D$	$\Gamma^{DCI}$	$\Gamma^{DCI}_{(\nu-1)'}'$
7	7.66(-7)	1.20(-4)	7.68(-7)
11	6.69(-5)	1.97(-2)	6.57(-5)
13	5.61(-4)	7.90(-2)	5.34(-4)
14	1.57(-3)	2.52(-2)	1.44(-3)

**Tabla VI.10** Influencia del canal  $\nu - 1$  en la predisociación. Los resultados que se obtiene cuando este canal es eliminado en la CI coinciden con los diabáticos.

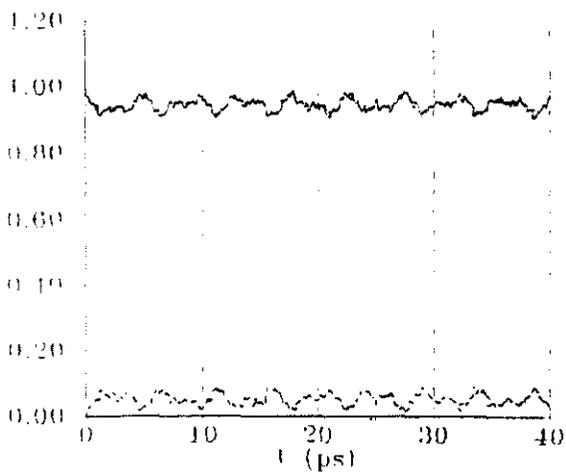
Se observa claramente que cuando el canal  $v - 1$  no es tenido en cuenta en el cálculo las semianchuras que se obtienen  $\Gamma_{(v-1)}^{DCI}$ , coinciden prácticamente con las diabáticas. Este resultado prueba que ese canal es el responsable de las diferencias entre  $\Gamma^{DCI}$  y  $\Gamma^D$  encontradas en la tabla VI.9.

### Análisis dependiente del tiempo

En esta sección presentamos los resultados que hemos obtenido utilizando la extensión temporal del formalismo CI descrita en la sección IV.2. La discusión se basa en el comportamiento con el tiempo de dos funciones  $P_{v,k_i}(t)$  y  $P_{v,k_v}^v(t)$ . La primera de ellas es la función de correlación y representa la probabilidad de encontrar el sistema en el estado de partida después de un cierto tiempo  $t$ . La segunda es la probabilidad de encontrar al sistema en un estado vibracional diferente del inicial ( $k_i \neq v$ ), en función del tiempo. En las figuras VI.5-7 representamos dichas funciones para los niveles fundamentales de *stretching* de los canales vibracionales  $v = 11, 12, 13$ . En los tres casos se observa que el sistema fluctúa esencialmente entre los niveles  $v$  y  $v - 1$ , pues  $P_{v,1}(t) + P_{v,1}^{v-1}(t) \simeq 1$ , mostrando nuevamente la importancia del canal  $v - 1$  en el proceso dinámico. Es interesante el hecho de que ambas funciones presenten un comportamiento oscilante para  $v = 11$  y  $v = 13$ , pero no para  $v = 12$ . Esto se explica observando la tabla VI.11. Mientras que para los casos  $v = 11$  y  $v = 13$  prácticamente sólo hay dos coeficientes importantes que contribuyen a la CI (el  $c_{v,1}$  y otro más), en el caso  $v = 12$  existe más de uno.



**Figura VI.5** Variación en el tiempo de las funciones  $P_{v,k_v}$  ( línea — ) y  $P_{v,k_v}^{Dv-1}$  ( línea - - - ) para el estado diabático  $v = 11$   $k_v = 1$



**Figura VI.6** Igual que VI.5 para  $v = 12$   $k_v = 1$

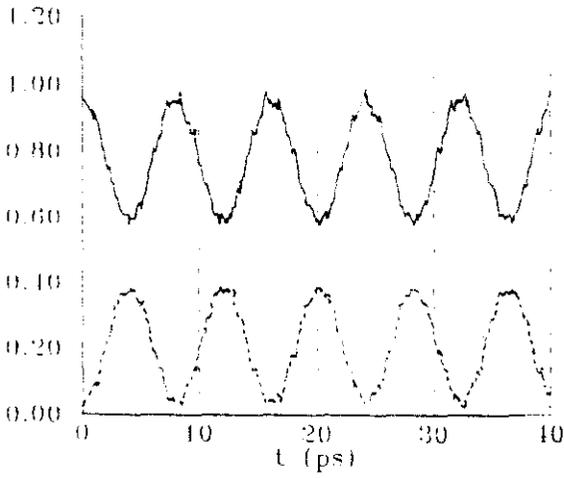


Figura VI.7 Igual que VI.5 para  $v = 13$   $k_v = 1$

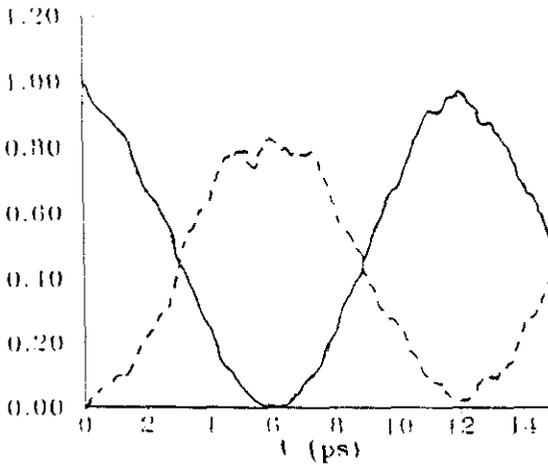


Figura VI.8 Igual que VI.5 para  $v = 13$   $k_v = 9$

$v$	$k_v$	$ c_{v,1} ^2$	$\sum_{k,v'}  c_{v',k,v} ^2$	$ c_{v',k,v,b} ^2$	$N$	$N_3$	$N_2$	$N_1$
$v'=v-1$								
11	1	0.941	0.055	0.048	5	4	1	0
12	1	0.971	0.026	0.0086	5	5	0	0
13	1	0.874	0.115	0.101	4	3	0	1
$v'=v+1$								
13	9	0.480	0.470	0.450	4	2	1	1

**Tabla VI.11** Contribución de los canales  $v' = v \pm 1$  a la interacción de configuraciones (CI).  $N$  es el número de coeficientes asociados al canal  $v'$  que contribuyen significativamente a la CI, siendo  $|c_{v',k,v,b}|^2$  el mayor de ellos.  $N_1$ ,  $N_2$ , y  $N_3$  son el número de coeficientes que son del orden de  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  respectivamente.

La figura VI.8 muestra las funciones  $P_{v,k_v}(t)$  y  $P_{v',k_v'}(t)$  correspondientes al nivel excitado de *stretching*  $k_v = 9$  del canal  $v = 12$ . El comportamiento es claramente diferente. Debido a que ahora la mezcla de estados es más importante, como se deduce del hecho de que el coeficiente más importante en la CI representa sólo el 48% del total ( ver tabla VI.11 ), el estado inicial llega a " desaparecer " en  $t = \tau$ ps. En este caso, el canal responsable de este comportamiento es el  $v + 1$ .

Basándonos en estos resultados podemos definir cuatro tiempos característicos del sistema. Por un lado, las vidas medias calculadas en la aproximación diabática  $\tau^D$  y diabática con interacción de configuraciones  $\tau^{DCI}$  [IV.2.10]; y por otra parte el tiempo de IVR  $\tau^{IVR}$ , y el tiempo de recurrencia

$\tau^{rec}$ . El primero se define como el tiempo en el que la función de correlación alcanza el mínimo; el de recurrencia es el tiempo que tarde el sistema en evolucionar hacia el estado inicial. Hemos calculado estos tiempos para algunos de los niveles estudiados. Para los casos donde se observa un comportamiento oscilante de la función de correlación se tiene que  $\tau^{rec} \sim 2\tau^{ivr}$ , por lo que sólo hemos representado uno de ellos. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla VI.12.

$v$	$k_v$	$\tau^D$	$\tau^{DCI}$	$\tau^{ivr}$
11	1	39367	133	6
12	1	13506	13437	...
13	1	4994	33	4
13	9	5	4	6

**Tabla VI.12** Comparación entre los diferentes tiempos característicos del sistema ( ver texto )

Debido a la interacción entre estados vibracionales,  $\tau^{DCI} \leq \tau^D$ . Destaca también el hecho de que el  $\tau^{ivr}$ , en los casos en los que ha podido ser determinado, es prácticamente constante, independiente del estado vibracional y de *stretching*.

Existe cierta información experimental, no muy precisa, de las vidas medias de los niveles de vdW. Concretamente, los datos experimentales asignan una vida media al estado fundamental de *stretching* del  $v = 11$  de aproximadamente 85ps. Nuestros cálculos, con este modelo simplificado, dan un

resultado de 133ps. Esto indica que estamos dentro del orden de magnitud de los resultados experimentales.

### Calculo tridimensional

Para completar el estudio de este sistema, hemos efectuado algunos cálculos utilizando el modelo exacto. En particular, hemos estudiado la región energética correspondiente a los niveles  $v \approx 6$  y  $v \approx 11$ , para los que existen datos experimentales.

Puesto que ahora perseguimos también un cierto acuerdo cuantitativo y no sólo cualitativo con los resultados experimentales, es necesario describir el potencial de interacción de vdW de un modo más preciso. El modelo elegido, utilizado con éxito en otros sistemas como  $Ne \cdots Cl_2^{[25c]}$  y  $He \cdots Cl_2^{[89]}$  es el siguiente

$$W = \begin{cases} V_M & R \leq R_s \\ V_M + (V_{vdW} - V_M)(1 - f^2) & R \geq R_s \end{cases} \quad VI.2.1$$

donde  $V_M$  es una suma de potenciales átomo-átomo  $V_{Ar \cdots Cl_2}$  tipo Morse. El potencial  $V_{vdW}$  introduce la dependencia correcta del potencial a grandes distancias

$$V_{vdW}(R, \theta) = \frac{C_6(\theta)}{R^6} + \frac{C_8(\theta)}{R^8} \quad VI.2.2$$

El paso del potencial  $V_M$  al  $V_{vdW}$  se hace de forma progresiva, a partir de un cierto  $R = R_s$ , mediante una función exponencial decreciente,  $f(R)$

$$f(R) = \epsilon^{-\rho \left( \frac{R - R_e}{R_{Ar} Cl_2} \right)^2} \quad VI.2.3$$

asegurando así que tanto  $W$  como su primera derivada sean continuas.

La anisotropía de la interacción a grandes distancias se incluye dando una dependencia angular a los coeficientes  $C_6$  y  $C_8$  del potencial  $V_{r,dW}$ , del tipo

$$C_6 = C_{60} + C_{62}P_2(\cos(\theta))$$

$$C_8 = C_{80} + C_{82}P_2(\cos(\theta)) \quad VI.2.4$$

Para la interacción de  $Cl_2$  se utiliza el mismo potencial que en el modelo anterior.

Los parámetros del potencial fueron ajustados nuevamente para reproducir la energía de disociación y la distancia de equilibrio  $Ar \cdots Cl_2$  determinadas experimentalmente, obteniéndose

$$D = 106 \text{ cm}^{-1} \quad \alpha = 1.5 \text{ \AA}^{-1} \quad R_{eq} = 3.9 \text{ \AA}$$

$$C_{60} = 923000 \text{ \AA}^6 \quad C_{62} = 140000 \text{ \AA}^6$$

$$C_{80} = 9050000 \text{ \AA}^8 \quad C_{82} = 3620000 \text{ \AA}^8$$

$$R_e = 4.285 \text{ \AA} \quad \rho = 4$$

El cálculo exacto tridimensional se desarrolla en tres etapas.

1. Se calcula la función de onda del estado ligado en el estado fundamental, que representa el complejo antes de ser ópticamente excitado. Dado que los espectros de vdW experimentales no muestran diferencias significativas entre el estado electrónico fundamental y el primer excitado, hemos utilizado la misma superficie de energía potencial de vdW para ambos. Una vez elegido el potencial, el cálculo del estado ligado se efectúa como se ha explicado en [I.1.25], desarrollando en una base formada por 15 osciladores armónicos en la coordenada  $R$  y 20 armónicos esféricos para el ángulo  $\theta$ . Sólo un estado vibracional ( $v = 0$ ) fue necesario para obtener convergencia.

2. La clave del cálculo tridimensional es obtener la función Lorentziana [I.1.21] para cada resonancia en la que estamos interesados. Para ajustar dicha función  $\gamma$  a partir de ese ajuste, calcular la posición,  $E_r$ , y la semi-anchura,  $\Gamma$ , de la resonancia. es necesario hacer el cálculo completo para varios valores de la energía en torno a  $E_r$ . Para reducir el tiempo de cálculo, es por lo tanto necesario estimar previamente el valor de  $E_r$ . Como se ha mencionado en la descripción del modelo, el desplazamiento  $\Delta$  de la resonancia respecto del estado cuasiligado es en general muy pequeño, por lo que la *energía de dicho estado es una excelente estimación de  $E_r$ .*

El estado fundamental de vdW cuasiligado asociado a  $v = 6$  y  $v = 7$  se calcula mediante el mismo procedimiento que se ha usado para calcular el estado ligado inicial en 1, tomando  $v = 6$  y  $v = 11$  respectivamente. Las energías obtenidas son

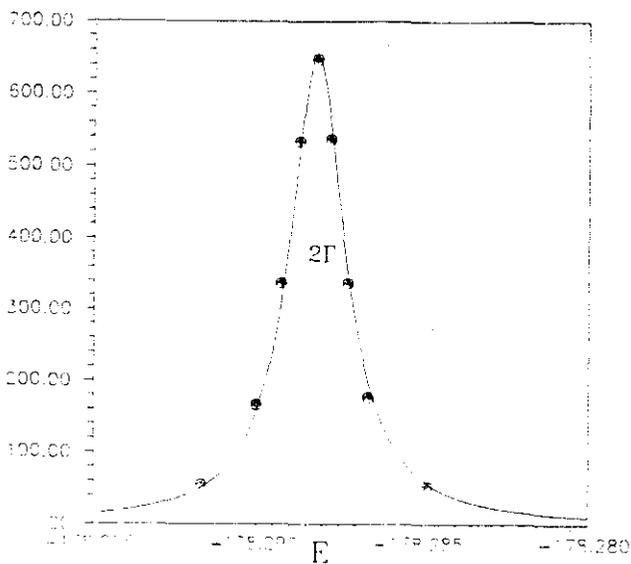
$$E_{v=6} = -178.32211 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{v=9} = -176.97638 \text{ cm}^{-1}$$

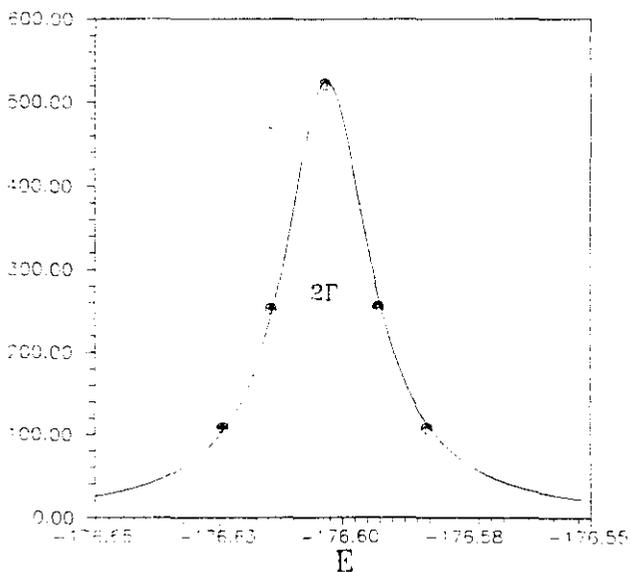
3. Una vez estimado la posición de la resonancia, se resuelven las ecuaciones acopladas [I.1.27] para un cierto número de valores de la energía en torno a  $E_r$ . El solapamiento de la función de ondas que se obtiene de las ecuaciones acopladas con el estado ligado inicial nos proporciona la sección eficaz del proceso de fotoabsorción [I.1.20] a cada energía. De aquí, utilizando [I.1.20] y [I.1.21] podemos obtener los valores de  $\Gamma$  y  $E_r$ , ajustando la sección eficaz a una Lorentziana. Las figuras VI.9 y VI.10 muestran los ajustes obtenidos para las resonancias del  $v = 6$  y  $v = 11$ , con los siguientes parámetros

$v$	$E_r$	$\Gamma$	$\tau = \hbar/2\Gamma$
6	-178.28820	$1.0310^{-3}$	26 ns
11	-176.60304	$1.65510^{-2}$	251 ps

El ajuste al perfil Lorentziano indica que las resonancias son efectivamente aisladas. Vemos también que la posición de las resonancias  $E_r$  coincide prácticamente con la energía de los estados cuasiligados  $E_{l=6,11}$ , mostrando que en efecto el desplazamiento  $\Delta$  es muy pequeño. Las vidas medias estimadas experimentalmente para estas resonancias son  $\tau_6 < 10$  ns y  $\tau_{11} \sim 85$  ps.



**Figura VI.9** Sección eficaz total de fotofragmentación asociada a la resonancia  $\nu = 6$  en función de la energía. Las energías están dadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

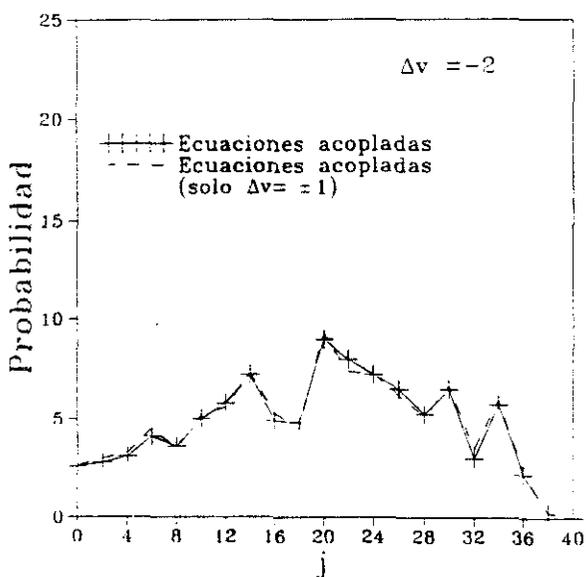
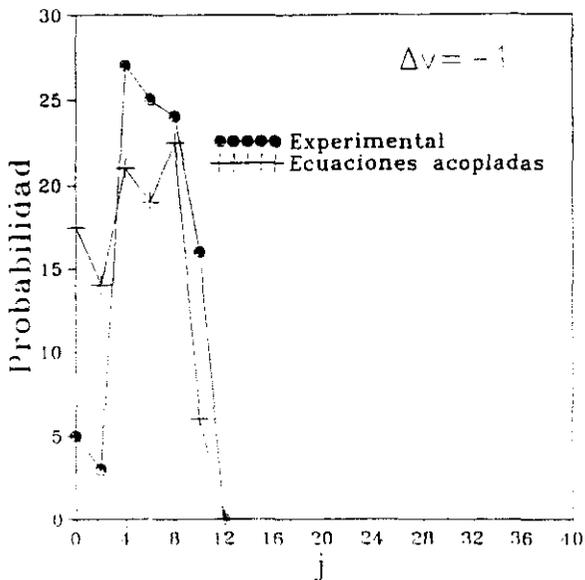


**Figura VI.10** Igual que VI.9, para la resonancia asociada a  $\nu = 11$

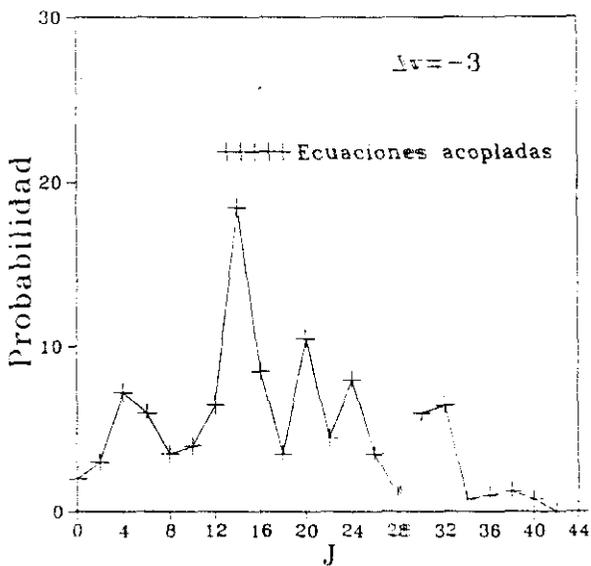
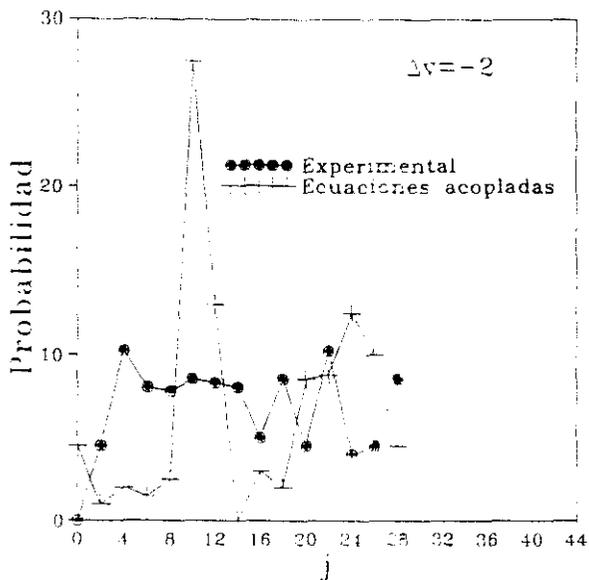
### Distribuciones rotacionales

Los resultados obtenidos indican que la predisiociación del complejo de  $Ar \cdots Cl_2(v = 6)$  tiene lugar en un 82% en el canal  $\Delta v = -1$  y en un 17% en el  $\Delta = -2$ . Para la resonancia en  $v = 11$ , el canal  $\Delta = -1$  está energéticamente cerrado y la predisiociación ocurre esencialmente en el canal  $\Delta v = -2$  (90%). Las figuras VI.11 y VI.12 muestran las distribuciones rotacionales finales para cada uno de estos canales comparadas con los datos experimentales disponibles (distribuciones rotacionales asociadas al primer canal abierto). Solamente para la resonancia  $v = 6$  el acuerdo es cualitativamente bueno. Sin embargo, los resultados encuentran también la fuerte dependencia de la distribución rotacional en el estado vibracional inicial detectada experimentalmente.

Nuevamente, el acoplamiento entre los canales  $v$  y  $v \pm 1$  es el principal responsable de este comportamiento. Para comprobar la influencia de estos canales  $v \pm 1$  en la predisiociación hemos repetido el cálculo de las ecuaciones acopladas para la resonancia asociada a  $v = 6$ , considerando únicamente los acoplamientos  $V_{v,v\pm 1}$ , fijando los demás a 0. Los resultados aparecen también en la figura VI.11. Se observa que la distribución rotacional obtenida coincide prácticamente con la exacta. Esto muestra claramente que son estos dos canales los únicos que juegan un papel importante en la predisiociación.



**Figura VI.11** Distribuciones rotacionales del  $Cl_2$  originados en la predisiociación del complejo  $Ar \cdots Cl_2(B, v = 6)$  para los dos primeros canales abiertos  $\Delta v = -1, -2$ . Se muestran los resultados obtenidos resolviendo el conjunto de ecuaciones acopladas y los experimentales ( sólo para el canal  $\Delta v = -1$ )



**Figura VI.12** Igual que VI.11 , para el estado vibracional  $v = 11$ . En este caso, el primer canal abierto es el  $\Delta v = -2$ .

### VI.3 Predisociación vibracional del complejo de vdW $He \cdots I_2 \cdots He$

Antes de aplicar el formalismo presentado en la sección I.7 al problema del doble continuo de este sistema, hemos efectuado una simulación unidimensional para comprobar la fiabilidad del tratamiento perturbativo. La simulación consiste en fijar a uno de los dos  $He$  en la posición de equilibrio, a una distancia de  $4\text{\AA}$  del centro de masas del  $I_2$ . En estas condiciones, el segundo  $He$ , restringido a moverse en el plano perpendicular al  $I_2$ , escapa del sistema sometido a la interacción con el  $I_2$  y con el  $He$  fijado. Ambas interacciones han sido representadas con un potencial de Morse. Los parámetros del potencial  $He - I_2$  son los mismos que los del  $He - I^{[81a]}$ , salvo la profundidad del pozo,  $D_{He \cdots I_2}$ , que ha sido multiplicada por dos

$$D_{He \cdots I_2} = 33 \text{cm}^{-1}; \alpha_{He \cdots I_2} = 1.5 \text{\AA}^{-1}; \tilde{R}_{He \cdots I_2} = 4.0 \text{\AA} \quad VI.3.1$$

Los parámetros para el potencial  $He - He$  han sido tomados de la bibliografía<sup>[90]</sup> y son los siguientes

$$D_{He \cdots He} = 3.785 \cdot 10^{-5}; \alpha_{He \cdots He} = 1.17 \text{u.a.}; \tilde{R}_{He \cdots He} = 5.59 \text{u.a.} \quad VI.3.2$$

Es interesante mencionar que el potencial  $He - He$  no soporta ningún estado ligado, por lo que el último de los 4 diferentes canales finales de la predisociación vibracional en sistemas con dos enlaces de vdW vistos en [I.7.1-4] no es físicamente posible.

Tomando la interacción  $He - He$  como una perturbación, el problema de orden 0,  $H_0$ , será

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR_{He...I_2}^2} + V_{He...I_2}(R) \right] \psi_E^0(R) = E \psi_E^0(R) \quad VI.3.3$$

donde  $R$  representa la distancia  $He - I_2$ . La ecuación que representa el problema completo incluye la presencia del  $He - He$  "estático"

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR_{He...I_2}^2} + V_{He...I_2}(R) + U_{He...He}(R, \gamma) \right] \psi_E^0(R) = E \psi_E^0(R) \quad VI.3.4$$

en la que hemos utilizado la siguiente relación entre la distancia  $He - He$  y la distancia  $He - I_2$

$$R_{He...He}^2 = R^2 + \bar{R}^2 - 2R\bar{R}\cos(\gamma) \quad VI.3.5$$

para expresar el potencial  $U_{He...He}$  en función de la coordenada  $R$ .

Tomando como energía del sistema  $E = 48.6 \text{ cm}^{-1}$ , que es aproximadamente la energía cedida por el  $I_2$  cuando se desexcita del nivel vibracional  $v = 24$  al  $v = 23$ , hemos resuelto el problema unidimensional exacto [VI.3.4] y hemos comparado el resultado con el que se obtiene a partir de la aproximación de orden 0 [VI.3.3] y del tratamiento perturbativo [I.7.30]. La resolución numérica de las ecuaciones se ha efectuado mediante el algoritmo de Numerov ( ver anexo II ), con 2000 puntos en el intervalo [ $R_{in} = 4$ ,  $R_{fin} = 20$ ] u.a. Para la integración angular que aparece en [I.7.30] hemos utilizado una

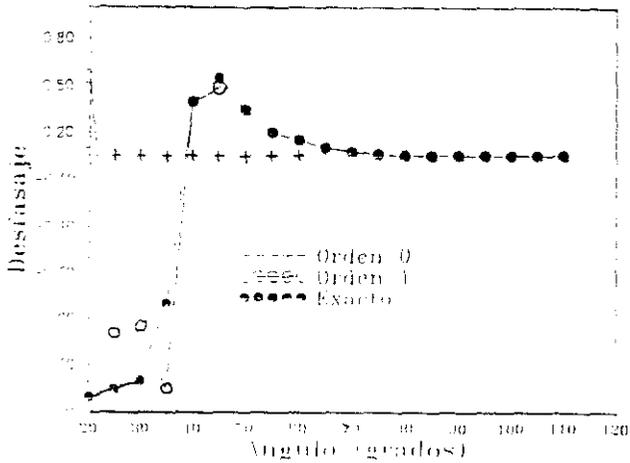
cudratura de Gauss-Chebyshev de 20 puntos en el intervalo  $[0, 2E]$ . La contribución de los estados ligados de  $H_0$  a la solución perturbativa [I.7.30] ha sido despreciada. dado que la energía a la que estamos haciendo el cálculo esta muy alejada de las energías discretas.

La comparación de los resultados se ha realizado mediante dos magnitudes . el desplazamiento de fase  $\delta$ , y la " separación " entre la solución exacta  $\psi_E$  y las soluciones de orden 0 y perturbativa  $\psi_E^j$ ,  $j = 0, 1$ , definida por

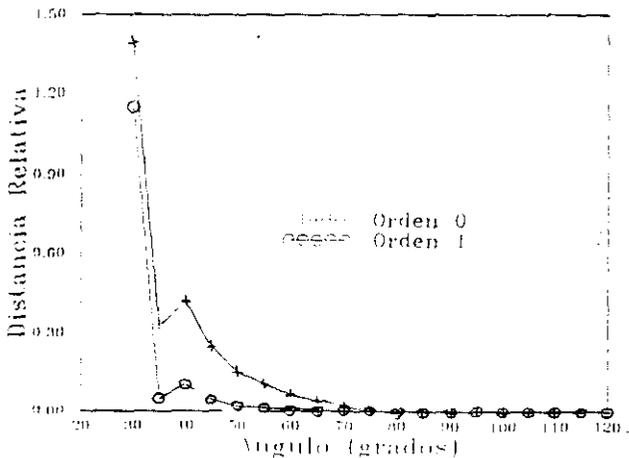
$$d^j = \frac{\|\psi_E^j - \psi_E\|}{\|\psi_E\|}; \quad VI.3.6$$

$$\|\psi\| = \left| \int_{R_{in}}^{R_{fin}} dR v^2(R) \right|^{1/2} \quad VI.3.7$$

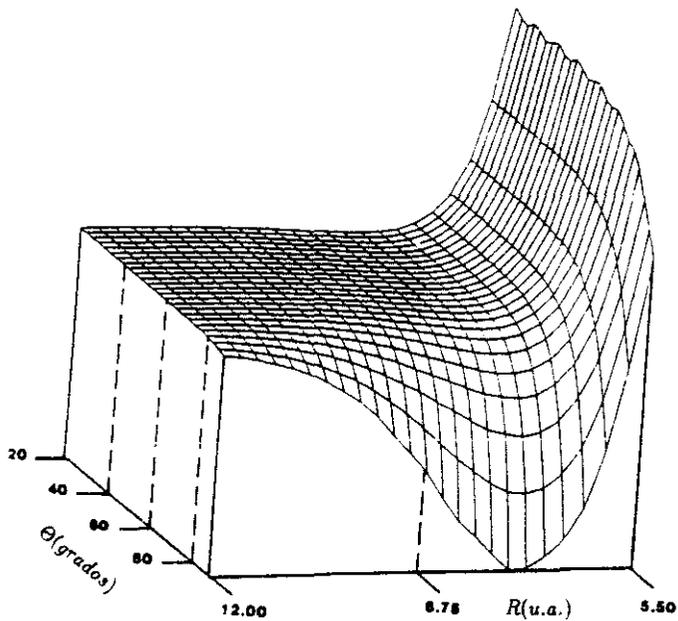
La figura VI.13a muestra el resultado obtenido para los desplazamientos de fase. Hasta  $\gamma \sim 40^\circ$  el resultado perturbativo coincide con el exacto. Para valores inferiores del ángulo las diferencias aumentan claramente. debido a que el potencial de interacción  $He-He$  comienza a ser importante y no puede ser tratado como una perturbación pequeña. Sin embargo, el tratamiento perturbativo corrige los desfases calculados en la aproximación de orden 0 en la dirección correcta, acercándose al resultado exacto. El tratamiento de orden 0 sólo comienza a ser correcto a partir de  $\gamma \sim 80$ . Para entender mejor este comportamiento, en la figura VI.14 representamos el potencial de interacción que actúa sobre el  $He$  que escapa, en función de la distancia  $R$  y del ángulo  $\gamma$ . Para valores del ángulo grandes. el potencial coincide prácticamente con el potencial  $He \cdots I_2$ , por lo que el tratamiento perturbativo, en el que el  $He-He$  se supone pequeño, es correcto. Al disminuir el ángulo, la interacción entre los  $He$  comienza a ser importante debido a la barrera repulsiva, y el potencial global deja de ser atractivo.



**Figura VI.13a** Modelo 1-dimensional (comparación de los desplazamientos de fase calculados con la función del continuo exacta, orden 0 y primer orden de teoría de perturbaciones, para varios ángulos).



**Figura VI.13b** Modelo 1-dimensional (distancias relativas entre las funciones del continuo de orden 0 y primer orden de perturbaciones y la función exacta, calculada en varias configuraciones).



**Figura VI.14** Modelo 1-dimensional : variación del potencial de interacción experimentado por uno de los dos  $He$  en función de la distancia al centro de masas del  $I_2$  y del ángulo formado con el otro  $He$ .

La figura VI.13b muestra la comparación de las distancias relativas de las soluciones perturbativas respecto a la solución exacta [VI.3.6-7]. El comportamiento que presentan es el mismo que el observado en los desfases, pudiendo hacer extensiva a este caso la discusión allí presentada.

En resumen, los resultados de esta simulación unidimensional indican que un tratamiento perturbativo del doble continuo puede ser correcto, al menos para sistemas como el que estamos tratando.

Conviene también comentar que las diferencias entre los resultados exactos y los perturbativos a ángulos pequeños no es excesivamente importante. Dentro de un tratamiento adiabático tipo IOSA del ángulo, la semianchura total del proceso se calcula promediando (ver [I.3.7]) las semianchuras calculadas a cada ángulo con la función que describe la distribución angular del estado cuasiligado inicial. Dado que la probabilidad de encontrar al complejo con valores pequeños de  $\gamma$  es también pequeña, la contribución de esos ángulos es poco importante (ver figura 1 en referencia [32]).

### Doble continuo

Vamos a estudiar ahora la probabilidad del proceso de doble continuo<sup>[9]</sup> [I.7.3] para el sistema  $He \cdots I_2(v = 24) \cdots He$  en el que, como antes, el movimiento de los átomos de gas noble está restringido al plano perpendicular al  $I_2$ , y el ángulo entre ellos está fijado a la posición de equilibrio, dada por  $\gamma \simeq 41^\circ$ .

Para calcular la probabilidad del proceso, definida en [I.7.14], necesitamos calcular el estado ligado inicial de la tetratómica. Para ello desarrollamos la función de onda del estado ligado en la base de funciones formada por los estados discretos del triátomo  $He - I_2(v)$  fijado en su configuración de

equilibrio angular. En esta configuración, el triátomo posee dos niveles de *stretching* para cada estado vibracional  $v$ . Para los canales  $v = 23$  y  $v = 24$  las energías de los niveles de *stretching* referidas a la energía del nivel vibracional correspondiente son

$v$	$E_1(\text{cm}^{-1})$	$E_2(\text{cm}^{-1})$
23	-19.10	-2.214
24	-19.05	-2.189

Tomando estos 4 estados como base de funciones, se obtiene para el estado fundamental de la tetratómica una energía de  $-44.46\text{cm}^{-1}$  referida al canal  $v = 24$ .

Una vez obtenida la función del estado discreto, la probabilidad de fragmentación completa (doble continuo) se obtiene mediante [1.7.14]. En la figura VI.15 representamos resultados obtenidos en función de la energía cinética de uno de los fragmentos relativa al canal  $v = 23$  del  $I_2$ , utilizando tres aproximaciones diferentes para describir la función de onda del doble continuo: el modelo simplificado [1.7.18] y los tratamientos perturbativo de orden 0 y primer orden [1.7.32]. Nuevamente, debido a que la interacción  $He - He$  a  $\gamma \simeq 41^\circ$  es pequeña, los resultados perturbativos en orden 0 y 1 son muy similares para todas las energías. La probabilidad es prácticamente constante en todo el rango de energías, mostrando tan sólo una ligeramente mayor probabilidad de que los dos  $He$  escapen con energías muy diferentes. La distribución es simétrica, como debe de ocurrir dado que las dos partículas que escapan son idénticas. No ocurre así con los resultados del modelo simplificado. Aunque este también muestra una mayor probabilidad de que los dos átomos de gas noble escapen con energías diferentes, la distribución no es

simétrica y presenta una mayor dependencia con el modo en el que la energía es redistribuida entre los  $He$ .

En la tabla VI.13 se muestra la probabilidad total del doble continuo,  $\Gamma_{dc}$  obtenida con los tres métodos, calculada integrando las probabilidades en función de la energía según [1.7.16], y se compara con la probabilidad de fragmentación simple  $\Gamma_{sc}$ , en la que escapa sólo uno de los dos  $He$

$\Delta v$	Doble continuo			Simple continuo
	$\Gamma_{dc}^{m_0}$	$\Gamma_{dc}^0$	$\Gamma_{dc}^1$	$\Gamma_{sc}$
-1	1.11(-4)	4.3(-5)	4.0(-5)	5.54(-1)
-2			2.13(-6)	4.61(-3)

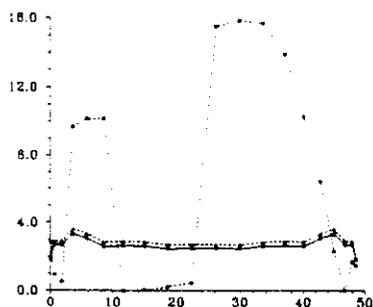
**Tabla VI.13** Comparación de las semianchuras asociadas al proceso de doble continuo (dc), calculadas en diferentes ordenes de aproximación, con las correspondientes al proceso de simple continuo (sc). Se muestran los resultados para los dos primeros canales abiertos  $\Delta v = -1, -2$ .

Assumiendo que el tratamiento perturbativo de primer orden proporciona la descripción correcta de la fragmentación total del complejo de vdW, vemos que la probabilidad de este proceso,  $P_{dc}$ , es prácticamente despreciable frente al de simple fragmentación.

$$P_{dc} = \frac{\Gamma_{dc}^1}{\Gamma_{sc} + \Gamma_{dc}^1} \simeq 8 \cdot 10^{-5} \quad \text{VI.3.8}$$

por lo que el mecanismo secuencial de la predisociación [I.7.1-2] es el dominante en este sistema.

En la tabla se muestran también las probabilidades correspondientes al canal  $\Delta v = -2$ . Se puede observar que la contribución de este canal es más de un orden de magnitud inferior a la del primer canal abierto  $\Delta v = -1$ , por lo que no modifica la discusión presentada ( $P_{d2} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ ).



**Figura VI.15** Probabilidades de doble continuo ( doble fragmentación ) en función del ángulo , calculadas con el modelo simplificado (\*) orden 0 ( $\Delta$ ) y primer orden (o) de teoría de perturbaciones .

## VI.4 Dinámica de las colisiones de $He$ con $Li_2$

Durante los últimos 10 años los avances en las técnicas experimentales han permitido analizar en detalle los procesos de *scattering* con moléculas en estados vibracionales excitados, proporcionando valiosa información sobre los mecanismos de transferencia de energía<sup>[92]</sup>. Estos datos proporcionan a su vez información sobre los acoplamientos entre los movimientos traslacionales y vibro-rotacionales que tienen lugar durante la colisión.

Para una interpretación teórica detallada de tales procesos es necesario contar con una superficie de energía potencial (PES) que describa correctamente la dependencia de la interacción con el estado vibracional de las moléculas que intervienen en la colisión. Desafortunadamente, no existe un gran número de tales PES disponibles. Únicamente existen algunos ejemplos para sistemas sencillos, del tipo  $H_2 - He$ <sup>[93]</sup>,  $H_2 - Ne$ <sup>[94]</sup>,  $Na_2 - Rg$ <sup>[94]</sup> y  $Li_2 - Rg$ <sup>[94]</sup>, con  $Rg = He, Ne, Ar$ , en las que se ha incluido la dependencia en la coordenada vibracional interna de la diatómica,  $r$ , basándose en métodos semiempíricos.

El objetivo del trabajo que vamos a presentar en esta sección es analizar en detalle la dependencia del proceso de *scattering* con el estado vibracional, y estudiar el modo de tratar dicha dependencia con diferentes métodos aproximados para simplificar el cálculo.

El sistema que hemos elegido para llevar a cabo este estudio es el  $He - Li_2$ . Recientes medidas experimentales<sup>[95,96]</sup> efectuadas sobre este sistema han encontrado que la sección eficaz total de colisión decrece con el estado

vibracional inicial del  $Li_2$  hasta alcanzar un mínimo en  $v = 4$ , creciendo después rápidamente hasta  $v = 19$ , último estado vibracional medido.

Fuchs<sup>[93]</sup> *et. al.* e independientemente Rubahn<sup>[94]</sup> han propuesto dos PES para el sistema  $He - Li_2$ , basándose en algunos cálculos *ab-initio* disponibles para este complejo en la aproximación de rotor-rígido. Dado que estamos interesados en analizar la influencia que la anisotropía del potencial y del modo en que los canales vibracionales están acoplados ejercen en la dinámica de la colisión, es interesante describir con algo de detalle el procedimiento usado por los autores para obtener las PES.

En ambos casos, se construye primero el potencial de interacción que describe el sistema en la configuración de equilibrio ( en este sistema es la configuración perpendicular, con el  $He$  en el plano perpendicular al  $Li_2$  )  $V_{\perp}$ , y en la configuración colinear  $V_{\parallel}$ , a partir de los cuales se construye el potencial total  $V$

$$V = V_0 + V_2 P_2(\cos(\theta)) \quad VI.4.1$$

con

$$V_0 = \frac{V_{\parallel} + 2V_{\perp}}{3} \quad VI.4.2a$$

$$V_2 = \frac{2}{3} (V_{\parallel} - V_{\perp}) \quad VI.4.2b$$

Se ha demostrado que añadir al desarrollo [VI.4.1] un término más,  $P_4(\cos(\theta))$ , no produce diferencias significativas, debido a que la anisotropía del potencial es pequeña.

### Potencial de Rubahn (RB)<sup>[94]</sup>

Superficie de potencial a distancias cortas. Para la barrera de potencial a distancias cortas, se toma una exponencial repulsiva tanto para la configuración paralela como la perpendicular, del tipo

$$V_i(R_i, v = 0) = A_i e^{-\alpha_i R_i}, \quad i = \parallel, \perp \quad VI.4.3$$

cuyos parámetros se obtienen ajustando a los datos *ab-initio* disponibles.

Desafortunadamente, los únicos datos *ab-initio* fueron obtenidos con el  $Li_2$  en el estado vibracional fundamental<sup>[97]</sup>  $v = 0$ . Para obtener la barrera de potencial para estados  $v$  excitados es necesario seguir otro procedimiento. En el propuesto por Rubahn, la dependencia con  $v$  del potencial se obtiene a partir del potencial calculado para  $v = 0$  mediante las siguientes relaciones<sup>[99]</sup>

$$V_{\parallel}(R_{\parallel}, v) = A_{\parallel} e^{[-\alpha_{\parallel}(R_{\parallel} - \Delta r_v)]} = A_{\parallel}(v) e^{\alpha_{\parallel} R_{\parallel}} \quad VI.4.4$$

$$V_{\perp}(R_{\perp}, v) = A_{\perp} e^{[-\alpha_{\perp}(R_{\perp} + f \Delta r_v)]} = A_{\perp}(v) e^{-\alpha_{\perp} R_{\perp}} \quad VI.4.5$$

donde  $\Delta r_v = \langle r \rangle_v - \langle r \rangle_{v=0}$  representa la diferencia del valor medio de  $r$  calculado en el nivel vibracional  $v$  respecto del valor medio en el estado fundamental  $v = 0$ , y  $f$  es un parámetro a ajustar con los resultados experimentales. Los valores de  $A_{\parallel}(v)$  y  $A_{\perp}(v)$  se calculan a partir de sus valores en  $v = 0$  a partir de las definiciones

$$A_{\parallel}(v) = A_{\parallel} e^{\alpha_{\parallel} \Delta r_v} \quad ; \quad A_{\perp}(v) = A_{\perp} e^{-\beta_{\perp} \Delta r_v} \quad \text{VI.4.6}$$

Como puede verse en [VI.4.4-5], los potenciales en  $v$  se obtienen por simple desplazamiento de los potenciales en  $v = 0$ , hacia "afuera" para el paralelo y hacia "dentro" para el perpendicular. Este es el comportamiento intuitivamente esperado<sup>[37]</sup>. Consideremos por ejemplo la configuración colineal. Cuando aumenta la excitación vibracional del diatómo aumenta también el tamaño de la molécula en  $\Delta r_v$ , de modo que el punto clásico de retorno a la energía de colisión se desplaza a valores de  $R$  ( distancia  $He - Li_2$  ) mayores. En otras palabras, el potencial colineal se hace más repulsivo al aumentar el nivel vibracional  $v$ .

Un razonamiento análogo se puede aplicar al potencial perpendicular. Para un valor de  $R$  dado, la distancia del  $He$  a los dos  $Li$  aumenta al aumentar  $v$ . Esto hace que el potencial sea menos repulsivo a esa distancia de lo que era para  $v = 0$ . Esto se traduce en un desplazamiento del punto clásico de retorno hacia valores más pequeños de  $R$  ( el  $He$  puede acercarse más al  $Li_2$  ).

Una vez calculados los coeficientes  $A_i(v)$  a partir de [VI.4.6] , la dependencia final en la coordenada  $r$  ,  $A_i(r)$  se obtiene ajustando dichos valores con un polinomio en  $r$

$$A_i(r) = \sum_k a_k^i r^k \quad \text{VI.4.7}$$

asumiendo que  $A_i(v) = A_i(r = < r >_i)$ . Un polinomio de tercer orden es suficiente para obtener un buen ajuste.

Superficie de potencial a grandes distancias. El potencial a grandes distancias se representa mediante un potencial tipo Van der Waals con tres términos

$$V_i = \frac{c_6^i}{R^6} + \frac{c_8^i}{R^8} + \frac{c_{10}^i}{R^{10}} \quad VI.4.8$$

Los coeficientes  $c_k$ ,  $k = 6, 8, 10$ , cuando el  $Li_2$  se encuentra en su estado vibracional fundamental  $v = 0$ , se calculan a partir de las polarizabilidades estáticas y de las energías de excitación medias (eqs. 6-8 de la referencia [94]). Utilizando la dependencia en  $r$  de las polarizabilidades, que es conocida, y asumiendo una dependencia en  $v$  de las energías de excitación medias, Rubahn propone la siguiente fórmula de recurrencia para calcular los coeficientes  $c_k^i(v)$  en función de su valor en  $v = 0$

$$c_k^i(v) = K_k^i(v) c_k^i(v = 0) \quad VI.4.9$$

donde  $K_k^i(v)$  es un polinomio de grado 3 en  $v$  de coeficientes conocidos<sup>[94]</sup>. La dependencia final en la coordenada  $r$  de los coeficientes  $c_k^i(r)$  se obtiene también empleando un ajuste a un polinomio en  $r$ .

La expresión final del potencial se obtiene añadiendo una función que conecte el comportamiento del potencial a grandes y cortas distancias<sup>[98]</sup>, de manera que el potencial y su primera derivadas sean continuas

$$V_i(R_i, r) = A_i(r) e^{-\alpha_i R_i} - \sum_n \left( \frac{c_n^i(r)}{R_n^i} \right) +$$

$$e^{-\alpha_i R_i} \sum_n \left\{ \left( \frac{c_n^i(r)}{R_i^n} \right) \sum_{k=0}^n \left[ \frac{(\alpha_i R_i)^k}{k!} \right] \right\} \quad \text{VI.4.10}$$

### Potencial de Fuchs y Toennies (FT)<sup>[95]</sup>

La forma analítica adoptada por los autores para describir los potenciales  $V_{\parallel}$  y  $V_{\perp}$  corresponde a un potencial de Kihara

$$V_i(R_i) = \frac{\epsilon_i}{n-s} (s\rho_i^{-n} - n\rho_i^{-s}) ; i = \parallel, \perp \quad \text{VI.4.11}$$

con  $n = 8$  y  $s = 6$ , y donde

$$\rho_i = \frac{\left( \frac{R}{R_{m_i}} - \beta_i \right)}{(1 - \beta_i)} \quad \text{VI.4.12}$$

donde  $\epsilon_i$  es la profundidad del pozo en la posición del mínimo  $R = R_{m_i}$ . El parámetro  $\beta$  permite desplazar el punto donde  $V(R) = \infty$  desde  $R = 0$  ( como sería el caso del potencial de Lennard-Jones [V.1.24] ) a  $\beta R_{m_i}$  para tener en cuenta el tamaño finito de la barrera repulsiva formada por los electrones del " core " atómico. El valor de los parámetros se ha obtenido ajustando a los cálculos *ab-initio* ( ver pag 7069 en ref. [95]).

La dependencia del potencial con  $r$  se ha calculado haciendo las siguientes suposiciones

1.El potencial a largas distancias crece en proporción a la polarizabilidad  $\alpha(r)$ . En esta hipótesis, los coeficientes  $c_k^i$  de [VI.4.8] se calculan utilizando su valor a la distancia de equilibrio del  $Li_2$ ,  $r_{eq}$ , según la siguiente expresión

$$c_k^i(r) = \frac{\alpha_i(r)}{\alpha_i(r_{i0})} c^i(r_{i0}) \quad VI.4.13$$

2. En la configuración colineal, el desplazamiento del potencial repulsivo al modificar la distancia  $r$  del  $Li_2$  se obtiene modificando el valor de  $R$  en la parte repulsiva de [VI.4.11] (para  $i = \parallel$ ) por  $R' = R - \frac{(r-r_{i0})}{2}$ . Nuevamente el efecto es desplazar el potencial hacia valores de  $R$  mayores, de acuerdo con la idea intuitiva discutida en el modelo de potencial anterior.

3. Siguiendo la misma idea, la parte atractiva del potencial que describe la configuración perpendicular es desplazado hacia valores más pequeños de  $R$  cuando se incrementa el valor de  $r$ , sustituyendo  $R$  por  $R' = R + f \frac{(r-r_{i0})}{2}$  en la parte atractiva de [VI.4.11] ( con  $i = \perp$ ).

La expresión final del potencial es

$$V_i(R_i, r) = c_i \left[ 3\rho_i^{-8}(r) - 4c_i(r)g_i(R_i)\rho_i^{-6}(r) \right] \quad VI.4.14$$

con las definiciones

$$\rho_{\parallel} = \frac{[R_{\parallel} - (\Delta r/2)]/R_{m_{\parallel}} - \beta_{\parallel}}{1 - \beta_{m_{\parallel}}} \quad VI.4.15$$

$$\rho_{\perp} = \frac{[R_{\perp} + f(\Delta r/2)]/R_{m_{\perp}} - \beta_{\perp}}{1 - \beta_{m_{\perp}}} \quad VI.4.16$$

y donde  $g_i$  es una función *cut-off* dada por

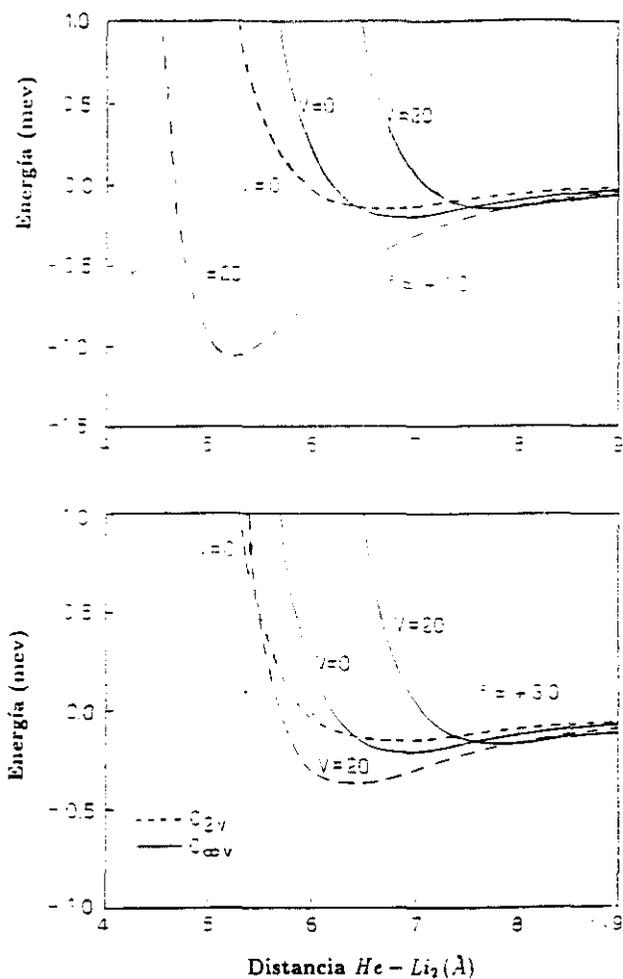
$$g_{\perp}(R_{\perp}) = \frac{1}{1 + (3.5\text{\AA}/R)^2}$$

$$g_{\parallel}(R_{\parallel}) = 1 \quad \text{VI.4.17}$$

En las figuras VI.16-18 presentamos los perfiles de los potenciales  $V_{\parallel}$  y  $V_{\perp}$  calculados con las PES de Rubahn y Toennies para diferentes valores del parámetro  $f$ . El valor de  $f$  propuesto por los autores es  $f_{RB} = 2$  y  $f_{FT} = 2$  respectivamente, y son los que aparecen representados en la figura VI.18. Esta figura muestra que la anisotropía del potencial RB es mayor que la del potencial FT en  $v = 0$ , aumentando en ambos casos al crecer  $v$ , aunque el crecimiento es más pronunciado en la PES de Toennies que en la de Rubahn.

En líneas generales, ambos potenciales muestran el comportamiento esperado al incrementar el nivel vibracional  $v$ , de acuerdo con la discusión anterior. También se observa que la anisotropía del potencial varía sensiblemente al aumentar el valor de  $f$ .

Conviene mencionar que en el trabajo original de Rubahn, la dependencia del potencial en [VI.4.4-5] con  $\Delta r_v$  aparece con el signo cambiado. Esto implicaría un comportamiento totalmente opuesto al esperado intuitivamente. Sin embargo, en posteriores trabajos, el autor utilizó en sus cálculos<sup>[94,99]</sup> la dependencia que hemos presentado aquí. A modo de ejemplo, la figura VI.17b muestra el potencial de RB que se obtendría utilizando un parámetro negativo. Como puede verse, los potenciales son desplazados en direcciones contrarias a las esperadas.



**Figura VI.16** Representación del potencial de Fuchs y Toennies que describe el sistema en los estados vibracionales  $v = 0$  y  $v = 20$  en la configuración paralela ( $C_{2h}$ ) y perpendicular ( $C_{2v}$ ), para dos valores del parámetro  $f$

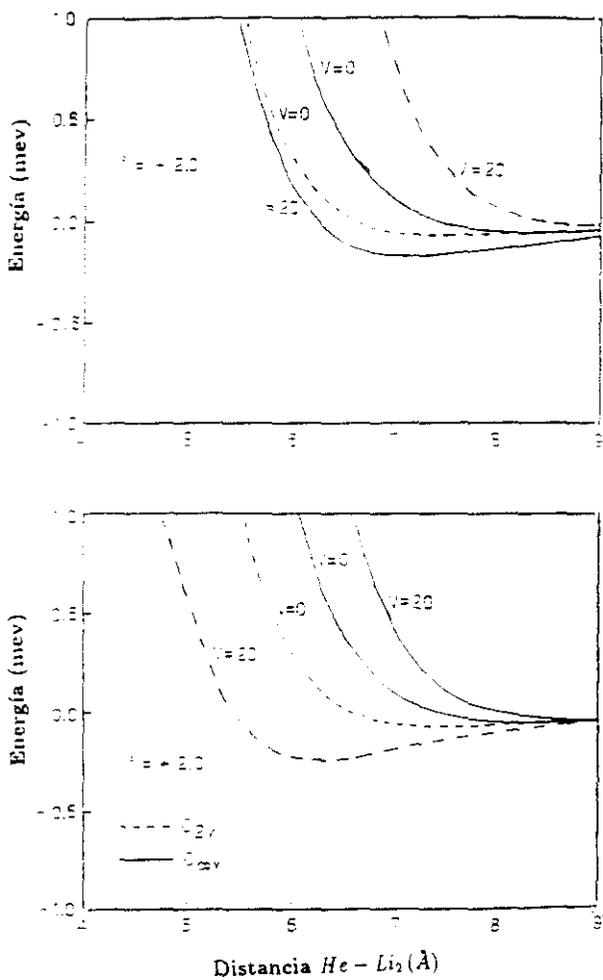
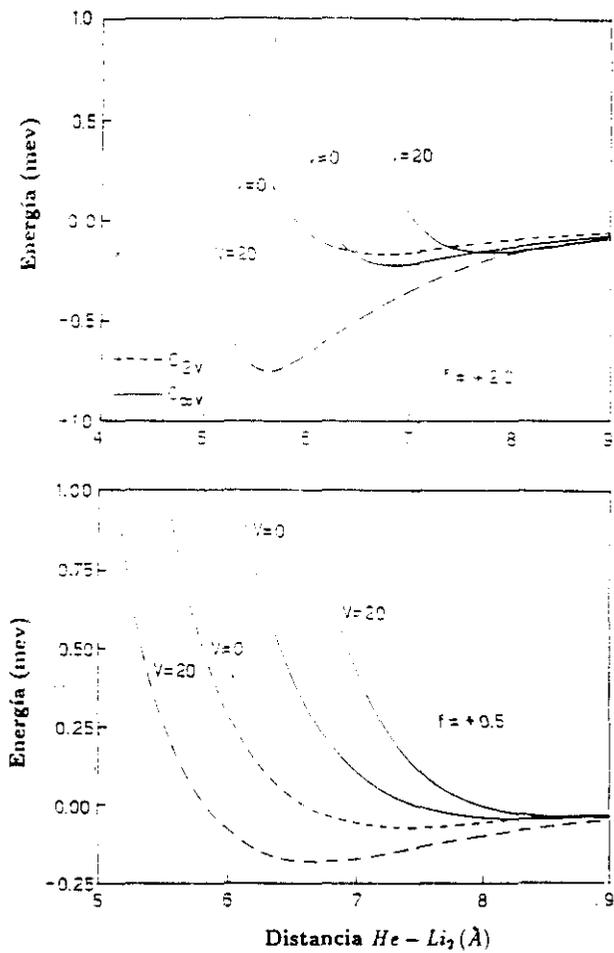


Figura VI.17 Igual que VI.16 para el potencial de Rubahn.



**Figura VI.18** Comparación de los potenciales de Fuchs & Toennies (figura superior) y Rubahn (figura inferior) con los parámetros propuestos por los autores.

## Resultados

Los únicos cálculos realizados por Rubahn<sup>[99]</sup> y Toennies<sup>[95]</sup> fueron efectuados en el formalismo de trayectorias clásicas e IOSA respectivamente, encontrando un acuerdo cualitativo correcto con los resultados experimentales, aunque la posición del mínimo en la sección eficaz estaba desplazada respecto de la observada en el experimento<sup>[95]</sup>.

Nosotros hemos realizado una serie de cálculos cuánticos<sup>[37]</sup>, usando los métodos aproximados descritos en el capítulo II. Los cálculos fueron efectuados a una energía de colisión de 80mev, para poder comparar con los resultados clásicos, utilizando el propagador de Fox-Godwin ( ver anexo III) para resolver las ecuaciones acopladas que aparecen en los modelos VD-RCC y VCC-RIOSA, y el de Numerov ( ver anexo II) en la aproximación VDW+RIOSA, dado que en esta aproximación las ecuaciones acopladas se reducen a una única ecuación. Los cálculos IOSA, en los que se fija la coordenada angular  $\theta$ , se han realizado para 20 valores del ángulo en  $[0, \pi/2]$  dados por la cuadratura de Gauss-Legendre para simplificar las posteriores integrales angulares [II.3.2].

El procedimiento para el cálculo de los potenciales de acoplamiento entre canales vibracionales  $V_{v,v'}(R, \theta)$  depende del tipo de potencial. En el caso del potencial de Rubahn, dado que toda la dependencia en  $r$  viene dada a través de los desarrollos polinómicos en  $r$  de los parámetros  $A_i$  y  $c_k^i$  en [VI.4.10], es suficiente con calcular las integrales  $\langle v_k | r^k | v_v \rangle$ ,  $k = 1, 2, 3$ , con las funciones de onda vibracionales  $\psi_v$  del  $Li_2$ . Estas funciones se han calculado resolviendo la ecuación del movimiento de vibración del  $Li_2$  con un potencial tipo RKR tomado de la bibliografía. Sin embargo, para el potencial de Toennies este procedimiento no es válido, debido a que la dependencia funcional en  $r$  es más complicada. El método que hemos elegido consiste en calcular

las integrales  $\langle \psi_v | V(r, R, \theta) | \psi_v \rangle$  usando una cuadratura de Simpson de orden  $h^3$  ( $h$  es el paso de integración) para cada ángulo  $\theta$  de la cuadratura de Gauss-Legendre y para 50 valores de  $R$  elegidos en el intervalo  $[1.40] \text{ \AA}$ . A partir del potencial calculado en esos 50 puntos, el valor del potencial en el resto de los puntos necesarios para integrar las ecuaciones acopladas [II.1.1] se determina usando una interpolación polinómica disponible en las bibliotecas de programas estándar.

En la tabla VI.14 mostramos las secciones eficaces que hemos obtenido con los diferentes métodos utilizando las PES de Rubahn y Toennies con los parámetros propuestos por los autores. En la misma tabla aparecen los únicos resultados cuánticos, realizados por Rubahn, utilizando un modelo IOSA simplificado.

Potencial de Rubahn, $f=0.5$				
v	VD-RIOS A	VD-RCC	VCC-RIOS	VDW-RIOS
0	642.0	644.07	644.86	644.37
2		647.33	647.83	647.33
3		648.83	649.17	648.85
4		650.28	650.43	650.42
7		654.55	654.25	654.31
10		659.42	658.73	658.81
15		670.17	666.21	666.03
20	607.7	681.20	673.40	676.03

**Tabla VI.14a** Secciones eficaces totales calculadas para el  $H\epsilon - Li_2(^1\Sigma_g^+)$  con el potencial del Rubahn obtenidas con diferentes modelos dinámicos aproximados. Los valores VD-RIOS A han sido tomados de la referencia [94].

Potencial de Fuchs y Toennies , $f=2.0$				
v	VD-RIOS A	VD-RCC	VCC-RIOS	VDW-RIOS
0	562.2	582.51	588.50	588.30
2	————	571.99	592.90	592.99
3		568.18	595.59	595.55
4	$\approx 510.0$	565.10	598.54	598.34
7		558.62	609.03	609.65
10		559.44	621.17	622.46
15		590.44	648.90	650.16
20	618.7	623.49	685.32	680.93

**Tabla VI.14b** Igual que VI.14a para el potencial de Fuchs & Toennies. Los resultados VD-RIOS A han sido tomados de [95].

De estos resultados pueden extraerse las siguientes conclusiones

1. El hecho de que los métodos VCC-RIOS A y VDW-RIOS A den prácticamente los mismos resultados indican que el acoplamiento vibracional que presenta este sistema es muy pequeño. Este hecho se observa en las dos superficies de potencial analizadas, indicando que la dependencia en  $r$  introducida en ambas PES conduce a acoplamientos vibratoriales similares .
2. Los resultados VD-RIOS A, en los que no tienen en cuenta los acoplamientos vibratoriales, son sensiblemente diferentes de los obtenidos cuando las vibraciones se tratan correctamente. Para el estado vibracional fundamental  $v = 0$  los resultados VD coinciden con los anteriores VCC y VDW en el potencial RB, y no son muy diferentes entre sí en el potencial FT. Sin embargo, la diferente variación de la anisotropía de la PES con el incremento de  $v$  que existe en cada caso produce un comportamiento radicalmente distinto.

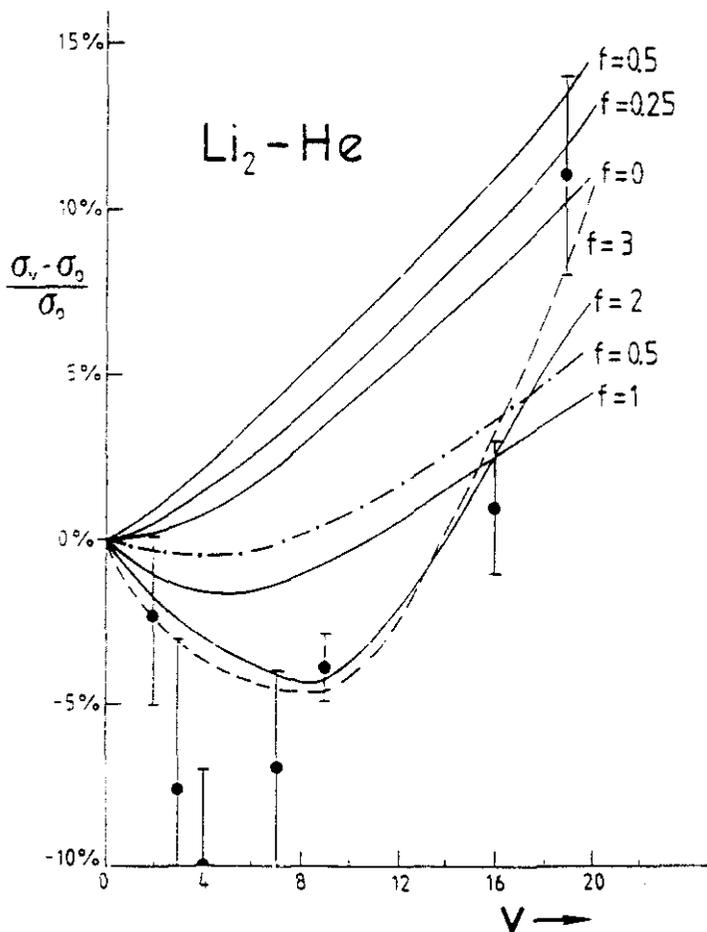
Mientras que los resultados con el potencial RB varían poco con respecto a los VCC, en el caso del potencial FT la variación es más dramática, apareciendo un mínimo en la sección eficaz en torno a  $v = 7$ . Este mínimo es menos pronunciado y está ligeramente desplazado respecto al encontrado experimentalmente.

3. El hecho de que este mínimo desaparezca cuando se considera el acoplamiento vibracional (VCC) indica que aunque este acoplamiento es débil, como hemos comentado en el párrafo anterior, es lo suficientemente importante para modificar sensiblemente la sección eficaz total.

Posteriormente hemos efectuado una serie de cálculos con ambas PES modificando el valor del parámetro  $f$ . El objetivo de estos cálculos era buscar un mejor acuerdo con los resultados experimentales y, simultáneamente, analizar más profundamente la influencia de la anisotropía  $f$ , que depende sensiblemente del valor de  $f$ , como ya ha sido comentado.

Los resultados con el potencial RB, obtenidos con los tres modelos aproximados, no muestran el mínimo para ninguno de los  $f$  probados, ni siquiera para el valor propuesto por el autor ( $f=0.5$ ) (ver tabla VI.14).

Los cálculos efectuados con el potencial FT (ver figura VI.19) muestran el mínimo únicamente en la aproximación VD-RCC para valores del parámetro  $f$  en el entorno de 2. Sin embargo, cuando los acoplamientos vibracionales son incluidos la sección eficaz no presenta ningún mínimo en su dependencia con  $v$ .

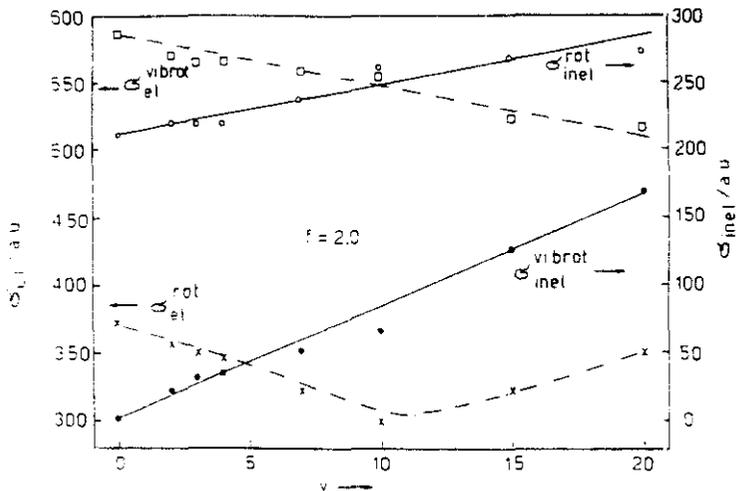


**Figura VI.19** Secciones eficaces relativas en función de  $v$  calculadas con el potencial de Fuchs & Toennies en la aproximación diabática vibracional, para varios valores del parámetro  $f$ . El valor propuesto por los autores es  $f = 2$ . Se ha representado también los resultados experimentales, con su correspondiente barra de error.

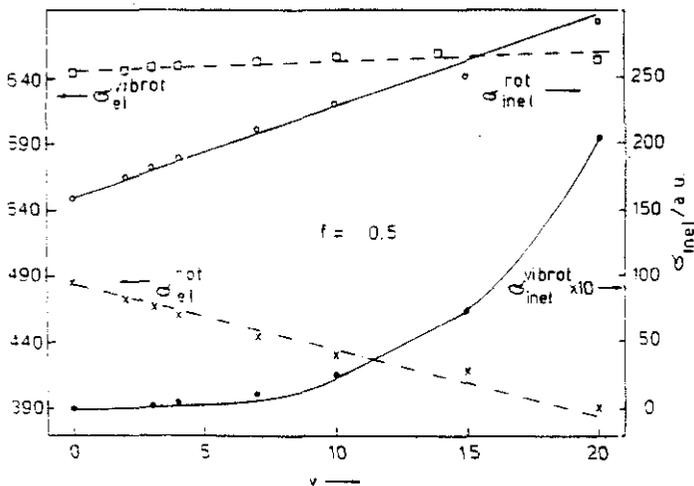
Para completar el análisis hemos representado en las figuras VI.20 y VI.21 la dependencia de las secciones eficaces elásticas e inelásticas con  $v$  para los potenciales de FT y RB respectivamente. En cada figura aparecen 4 tipos de resultados, la parte elástica de la sección eficaz total calculada en las aproximaciones VCC,  $\sigma_{el}^{vibrot} = \sigma(v' = v \rightarrow v)$ , y RCC,  $\sigma_{el}^{rot} = \sigma_i(j' = 0 \rightarrow j = 0)$ , y las correspondientes inelásticas  $\sigma_{inel}^{vibrot} = \sigma(v' \neq v \rightarrow v)$  y  $\sigma_{inel}^{rot} = \sigma_i(j' \neq 0 \rightarrow j = 0)$  respectivamente. La notación *vibrot* utilizada en las secciones eficaces calculadas en la aproximación VCC-RIOS, indica que los procesos rotacionales elásticos e inelásticos están también incluidos, de una manera aproximada, dentro del formalismo IOSA ( ver [II.3.2] ).

Los resultados obtenidos con el potencial FT muestran claramente que es la parte rotacional elástica  $\sigma_{el}^{rot}$  la que presenta el mínimo con  $v$ , mientras que la inelástica crece con  $v$  y constituye sólo un 30% de la sección eficaz total. Sin embargo, este crecimiento de  $\sigma_{inel}^{rot}$  no es capaz de contrarrestar el mínimo de  $\sigma_{el}^{rot}$ , por lo que la sección eficaz total muestra el mínimo visto en la tabla VI.14.

Cuando se introduce el acoplamiento vibracional el comportamiento cambia. La parte elástica  $\sigma_{el}^{vibrot}$  es mayor que la parte elástica  $\sigma_{el}^{rot}$  dado que, como se ha comentado antes, incluye también todos los procesos rotacionales, y decrece al aumentar  $v$ , pero sin mostrar mínimo alguno. Por otra parte, el crecimiento de la parte inelástica  $\sigma_{inel}^{vibrot}$  con  $v$  indica que el acoplamiento está favoreciendo los procesos inelásticos respecto a los elásticos. Este comportamiento ( decrecimiento de la sección elástica y crecimiento de la inelástica ) podría producir un mínimo en la sección eficaz total. Sin embargo, debido a que la sección inelástica crece más rápidamente que la elástica decrece, el resultado global es una sección eficaz total creciente ( ver tabla VI.14 ).



**Figura VI.20** Secciones eficaces elásticas e inelásticas obtenidas con el potencial de Fuchs & Toennies usando diferentes aproximaciones, con el parámetro  $f = 2$ . El significado de cada símbolo está explicado en el texto.

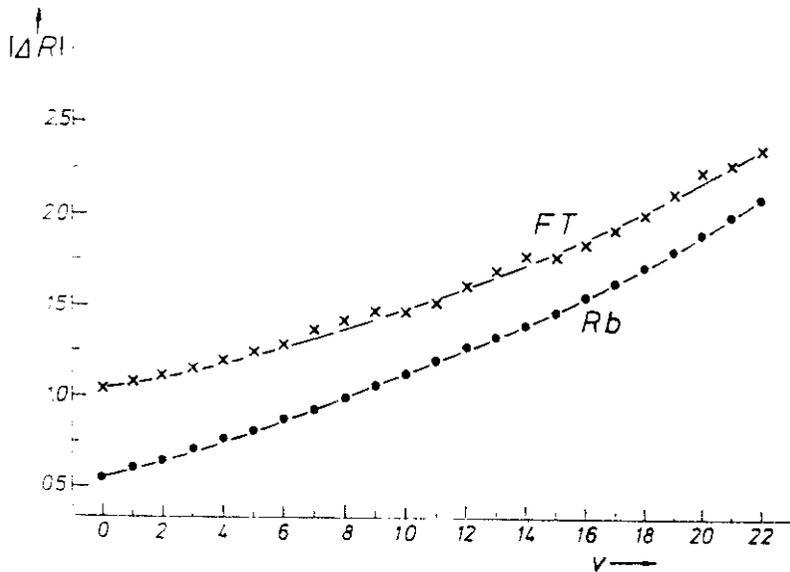


**Figura VI.21** Igual que VI.20 para el potencial de Rubahn, con  $f = 0.5$ .

Los resultados obtenidos con el potencial de Rubahn se han representado en la figura VI.21. Vemos que la sección rotacional inelástica  $\sigma_{inel}^{rot}$  es ligeramente inferior a la calculada con el potencial FT, pero muestra un crecimiento más pronunciado con  $v$ , aproximadamente un 50% , en comparación con el 30% observado en la otra PES. La parte elástica es siempre mayor en el potencial RB y no presenta ningún mínimo ( es siempre decreciente ).

De la comparación de los resultados obtenidos en la aproximación VD-RCC, se observa que el potencial de Toennies presenta una mayor anisotropía angular al crecer  $v$  y un menor " tamaño " de la molécula blanco (  $Li_2$  ) que el potencial RB. Esto se traduce en una sección eficaz inelástica menor en el potencial RB, mientras que la elástica es mayor. Este hecho hace que la sección eficaz total , que con el potencial FT presentaba un mínimo, presenta un comportamiento siempre creciente con el nivel vibracional.

Una manera conveniente de " medir " la anisotropía del potencial es calcular la diferencia entre los puntos clásicos de retorno a la energía de colisión<sup>[100,101]</sup> ( 80 meV ) para los potenciales en la configuración colineal y paralela  $\Delta R = |R_{||} - R_{\perp}|$ . Este parámetro está relacionado con la eficiencia con la que el movimiento traslacional está acoplado al movimiento rotacional de la molécula blanco y, por lo tanto, constituye una medida de la probabilidad de que ocurren procesos rotacionalmente inelásticos. La figura VI.22 muestra los valores de  $\Delta R$  obtenidos con las dos superficies de potencial que estamos analizando , en función del estado vibracional  $v$  del  $Li_2$ . El resultado confirma nuestras conclusiones anteriores. Como puede verse la anisotropía en ambas PES crece con  $v$ , siendo siempre mayor para el potencial FT que para el RB.



**Figura VI.22** Variación del parámetro  $\Delta R$  en función del estado vibracional  $v$  calculado con los potenciales de Rubahn y Fuchs & Toennies, con los parámetros propuestos por los autores. El valor de  $\Delta R$  es una medida de la anisotropía de la superficie de potencial.

Por lo que se refiere a los resultados VCC-RIOSA, en los que se da cuenta de los acoplamientos vibracionales de forma correcta y de los rotacionales de forma aproximada (IOSA), la figura VI.21 muestra que la sección eficaz vibracional inelástica  $\sigma_{inel}^{vibrot}$  es mayor que la encontrada con el potencial FT y, al contrario que ésta, es prácticamente constante con  $v$ . Por otra parte, la sección elástica es casi 10 veces menor que la correspondiente de FT y sólo comienza a crecer apreciablemente para niveles vibracionales altos ( $v \geq 10$ ). Esto indica que el acoplamiento entre canales vibracionales inducido por el potencial RB, como sucedía con la anisotropía, es sensiblemente inferior al producido por el potencial de FT, mientras que el " tamaño " de la molécula es más grande. Este es la misma conclusión a la que hemos llegado partiendo de los resultados VD-RCC en el párrafo anterior.

En la tabla VI.15 mostramos los resultados obtenidos con los tres esquemas de desacoplamiento para una tercera superficie de potencial recientemente aparecida para el  $He - Li_2$  de Varandas<sup>[102]</sup>. El valor de  $\Delta R$  calculado para esta PES similar al presentado para el potencial FT, variando de 1.06 a.u. en  $v = 0$  a 1.71 en  $v = 22$ , con un mínimo de 0.570 en  $v = 4$ . Esto explica que las secciones eficaces inelásticas calculadas en la aproximación vibracional diabática VD-RIOSA sean ligeramente mayores que las obtenidas para el FT. En cualquier caso, los resultados obtenidos con este modelo no aportan nada nuevo al análisis presentado con las otras dos PES, por lo que no serán discutidos aquí.

Al margen del estudio de la fiabilidad de las PES propuestas para representar la interacción  $He - Li_2$ , lo más importante de la discusión que hemos presentado en esta sección es la posibilidad de analizar en detalle la dinámica de un proceso de colisión en función de las características de la interacción utilizando los diferentes esquemas de desacoplamiento de los movimientos del sistema.

Potencial de Varandas			
v	VD-RCC	VCC-RIOS	VDW-RIOS
0	581.92	582.17	582.26
2		591.70	591.91
3		596.97	597.37
4		602.57	602.95
7	594.76	617.06	616.91
10		628.19	628.20
15	632.22	647.27	647.30
20		666.43	666.02

**Tabla VI.15** Secciones eficaces totales calculadas para el  $He-Li_i(^1\Sigma_g^+)$  con el potencial propuesto por Varandas obtenidas con diferentes modelos dinámicos aproximados.

## VI.5 Métodos aproximados aplicados al cálculo de propiedades de transporte de mezclas de gases nobles con $N_2$

Como ya ha sido mencionado en anteriores secciones, el conocimiento actual de los potenciales de interacción intermoleculares es todavía muy limitado. Únicamente para algunos sistemas triatómicos sencillos, como los formados por un gas noble interactuando con  $H_2$ , se puede decir que los potenciales de interacción propuestos describen con gran fiabilidad el sistema. Desafortunadamente, existen pocos potenciales disponibles para sistemas triatómicos más complicados, y su calidad aún no han sido completamente verificada. Por otra parte, la descripción correcta de la interacción es precisamente el punto de partida esencial para poder comparar los cálculos teóricos de los coeficientes de transporte (CdT) que describen una mezcla gaseosa con los experimentales, de la misma manera que ocurría en los procesos de predisiociación y de colisión (no hay que olvidar que los procesos que tienen lugar en el seno del gas, de los cuales depende esencialmente el valor de los CdT, son de tipo colisional).

Del conocimiento preciso de la PES depende también el análisis de los efectos que los diferentes métodos aproximados tienen en el cálculo de los CdT<sup>[146]</sup>. Una manera posible de plantear el problema es elegir un potencial de interacción razonable para describir el sistema y efectuar con él diferentes cálculos de los CdT. Este ha sido el procedimiento que hemos elegido nosotros. El principal inconveniente de esta manera de proceder radica en el elevado tiempo de cálculo necesario para llevar a cabo el cálculo de los CdT con los diferentes esquemas de desacoplamiento.

Un grupo de sistemas en los que este tratamiento es posible son las mezclas de gases nobles  $He$ ,  $Ne$  y  $Ar$  con  $N_2$ , por dos razones

1. Hay varias PES disponibles en la bibliografía que describen correctamente la interacción en este tipo de complejos.
2. Existen también algunos cálculos, fundamentalmente dentro del formalismo de trayectorias clásicas, de los CdT para estos complejos utilizando tales PES, que podremos utilizar para comparar con nuestros cálculos cuánticos. Todos los cálculos se han efectuado dentro de la aproximación de rotor-rígido, es decir, despreciando el efecto de los canales vibracionales.

### Mezclas gaseosas de $He$ con $N_2$

Este es probablemente el sistema para el que existe mayor número de cálculos teóricos de CdT. En la mayor parte de ellos se utilizó una PES propuesta hace algunos años, obtenida mediante cálculos Hartree-Fock [V.1.3] para la interacción a corto rango y tratando analíticamente los términos dispersivos de largo rango, a la que denotaremos HFD1<sup>[104]</sup>. Con esta PES se han efectuado cálculos cuánticos exactos con ecuaciones acopladas, CC<sup>[105a]</sup>, y en el formalismo IOSA<sup>[195b,106]</sup>, de los CdT. Sin embargo, se ha demostrado<sup>[107,108]</sup> que la anisotropía del potencial HFD1 es mayor que la detectada experimentalmente, existiendo actualmente otra PES, obtenida mediante ajuste de una forma funcional a datos experimentales, llamada M3SV<sup>[109]</sup>, que proporciona una descripción más precisa del sistema. A pesar de ello, la superficie HFD1 se adapta mejor a nuestros propósitos, dado que el elevado número de cálculos efectuados con ella nos va a permitir analizar la fiabilidad de un nuevo método aproximado<sup>[110]</sup>, pocas veces usado hasta ahora para calcular CdT, basado en la aproximación *centrifugal sudden*<sup>[39,111]</sup> CS.

En esta aproximación, conocida también como *coupled-state aproxima-*

tion , se desprecian los acoplamientos entre estados con diferente número cuántico  $\Omega$  ( componente  $z$  del momento angular  $\vec{j}$  en el sistema de referencia ligado a la molécula ) , sustituyendo el operador momento angular  $\vec{l}^2$  , que es el único término del hamiltoniano que acopla estados de diferente valor  $\Omega$  ( ver [I.1.34] ) por un valor promedio  $\bar{l}$  y resolviendo las ecuaciones acopladas [I.1.27] para cada valor de  $\Omega$ . Esto significa suponer que la proyección del momento angular  $j$  no cambia durante la colisión. Esta aproximación proporciona buenos resultados cuando la energía cinética relativa de las partículas que colisionan es suficientemente elevada, de forma que los detalles del potencial centrífugo asociado a  $l$  sean poco importantes. Dado que en el punto clásico de retorno,  $R_c$ , la energía cinética posee un mínimo, es de esperar que la CS presente problemas en esa región. En los casos donde  $R_c$  no varía sensiblemente con  $l$ , la CS proporciona una descripción correcta del problema.

El ahorro de tiempo de cálculo que supone esta aproximación respecto al cálculo cuántico completo es evidente. A una energía de colisión  $E$  dada, el número total de canales que deben ser considerados en las ecuaciones acopladas viene dado por todos los canales  $(j, l)$  abiertos ( accesibles energéticamente ) compatibles con un  $J$  dado. Sin embargo, en la aproximación CS el número de canales se reduce al número de canales  $j$  abiertos, pues el valor del momento angular  $l$  ha sido promediado ( en el cálculo CS, el valor  $\bar{l}$  juega el papel de  $J$  en el cálculo exacto ). Habitualmente hay que considerar al menos dos canales  $j$  cerrados ( inaccesibles energéticamente ) para conseguir un resultado numérico convergido.

Al igual que en los complejos de vdW estudiados anteriormente, la simetría del sistema respecto del plano perpendicular al  $V_2$  permite dividir en dos el cálculo , tratando separadamente los estados rotacionales  $j$  pares de los impares. Para comparar los resultados teóricos con los experimentales, es necesario combinar ambos cálculos. Esta combinación se realiza con los fac-

tores de peso estadístico que se obtienen al imponer antisimetría a la función de onda total bajo intercambio de los núcleos, teniendo en cuenta que el espín nuclear del N es 1 ( bosón ). Los factores que deben utilizarse en la combinación son 2/3 para los  $j$  pares y 1/3 para los impares.

En la tabla VI.16 se comparan nuestros resultados CS con los CC tomados de la bibliografía<sup>[105a,107,112]</sup> para la sección eficaz de difusión [III.1.44]  $\sigma_n^{(1)}$ , para los estados pares e impares de  $j$ , así como la combinación de ambos.

$\sigma_n^{(1)} \text{Å}^{-2}$						
$E(\text{cm}^{-1})$	Par		Impar		Promedio	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS
5.64	89.8	77.8	35.3	18.6	71.7	58.1
9.0	106.4	93.1	120.4	100.7	111.1	95.6
13.6	138.2	96.3	159.7	147.3	145.4	113.2
19.0	162.1	161.5	150.8	139.7	158.3	154.7
24.4	185.3	185.1	135.9	104.7	168.9	158.3
28.5	181.5	180.7	162.0	141.0	175.0	167.5
30.0	179.4	178.5	153.5	141.3	170.7	166.1
34.3	172.0	166.8	178.6	169.3	174.2	167.7
50.1	193.6	182.9	200.6	197.3	196.0	187.7
88.6	250.6	240.6	267.0	260.1	256.0	247.1
173.9	419.4	408.8	420.9	410.5	419.9	409.4
339.0	716.5	700.0	720.2	703.5	717.7	701.1
598.8	1150.2	1124.8	1151.8	1126.3	1150.8	1125.3
875.7	1578.0	1542.2	1578.3	1543.6	1578.1	1542.7
1000.8	1762.2	1723.6	1761.9	1728.8	1762.1	1723.3

**Tabla VI.16** Comparación de la sección eficaz de difusión calculada con los métodos CC y CS en función de la energía.

Los valores de la energía utilizados corresponden a los ceros de polinomios de Chebicheff. Este elección nos permitirá calcular las secciones eficaces en los valores de la energía intermedios que sean necesarios para poder hacer el promedio con la función de Boltzmann cuando calculemos la dependencia de las secciones eficaces con la temperatura [III.1.42.47.51.56.61]. La tabla VI.17 muestra los resultados obtenidos para la sección eficaz asociada a la viscosidad  $\sigma_n^{(2)}$  [III.1.48].

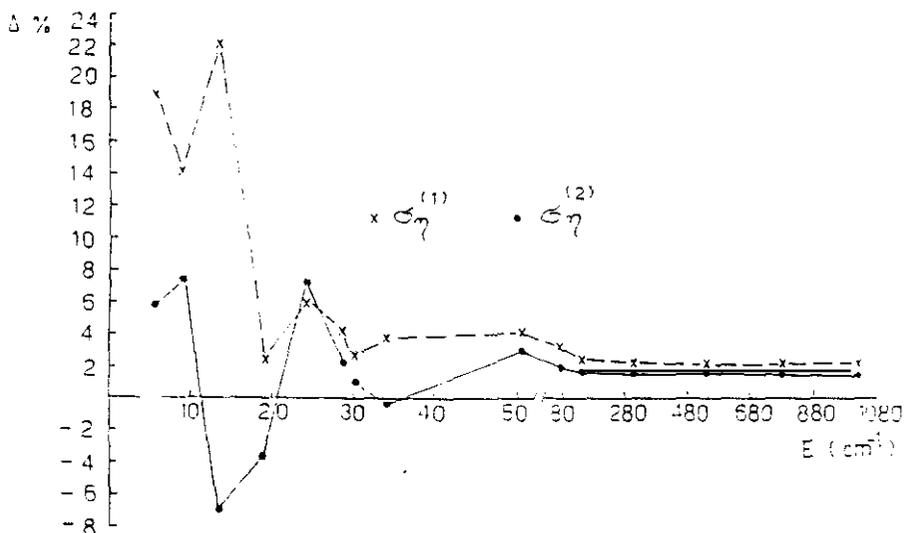
$E(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_n^{(2)} \text{ \AA}^{-2}$					
	Par		Impar		Promedio	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS
5.64	80.8	77.3	9.3	6.6	57.0	53.7
9.0	113.6	104.9	61.5	57.2	96.2	89.0
13.6	106.7	122.9	127.8	119.5	113.7	121.8
19.0	135.4	143.2	166.0	166.1	145.6	150.9
24.4	166.4	168.6	169.8	129.1	137.5	155.4
28.5	180.8	187.5	168.2	154.3	176.6	172.4
30.0	184.0	184.8	166.1	158.5	178.0	176.0
34.3	189.8	193.5	173.7	169.2	184.5	185.4
50.1	196.4	188.0	205.9	204.4	199.6	193.5
88.6	249.3	244.7	252.9	247.4	250.5	245.6
173.9	382.4	375.5	383.8	377.5	382.9	376.2
339.0	645.3	634.6	645.3	634.7	645.3	634.6
598.8	1035.3	1019.7	1035.5	1019.7	1035.4	1019.7
875.7	1426.2	1405.3	1426.3	1405.2	1426.2	1405.3
1000.8	1597.0	1572.8	1597.4	1572.7	1597.1	1572.8

**Tabla VI.17** Igual que VI.16 para la sección eficaz de asociada a la viscosidad.

Como puede verse claramente, los resultados CS convergen hacia los exactos CC a medida que aumenta la energía. Esto se debe a que cuando aumenta la energía, la influencia del pozo de potencial es poco importante, siendo la parte repulsiva de la PES la que controla esencialmente el proceso de colisión. Esta es precisamente la situación en la que la aproximación CS debe funcionar mejor. Sin embargo, cuando la energía de colisión decrece a valores comparables con la profundidad media del pozo ( $\approx 20\text{cm}^{-1}$ ) el comportamiento empieza a cambiar. En estas condiciones, el desacoplamiento angular implícito en la CS comienza a afectar el resultado, siendo responsable de la diferencia observada entre los resultados CS y CC en ambas magnitudes, que llega a ser superior al 8%.

Para resaltar el comportamiento mencionado en el párrafo anterior, hemos representado en la figura VI.23 a diferencia porcentual entre los resultados CS y CC en función de la energía, definida por  $(\sigma_{cs}(E) - \sigma_{cc}(E))/\sigma_{cc}(E)$ . Como puede verse, la diferencia entre los resultados CS y CC se reduce a prácticamente un 2% para energías superiores a  $80\text{cm}^{-1}$ . Conviene mencionar que los cálculos efectuados con la aproximación IOSA<sup>[106,113]</sup> habían proporcionado resultados con el mismo orden de precisión que los del modelo más elaborado CS. Esto significa que tanto la viscosidad como la difusión dependen esencialmente de los procesos rotacionales elásticos y débilmente de la anisotropía de la interacción. Por este motivo, la aproximación IOSA es suficiente para obtener una estimación de estas secciones eficaces en sistema como el  $\text{He} - \text{N}_2$  en los que la excitación rotacional inducida por la colisión del  $\text{He}$  es muy pequeña.

Es de esperar que el comportamiento cambie radicalmente cuando tratemos las secciones eficaces que representan los efectos de campos magnéticos, debido a que en estos procesos dependen más sensiblemente de la anisotropía.



**Figura VI.23** Diferencia porcentual  $(\sigma_{cc} - \sigma_{cs})/\sigma_{cc}$  obtenida para las secciones eficaces de difusión  $\sigma_n^{(1)}$  y viscosidad  $\sigma_n^{(2)}$ , en función de la energía. Puede apreciarse que la aproximación CS tiende asintóticamente hacia el valor exacto CC.

Las tablas VI.18-20 comparan los resultados obtenidos para las secciones eficaces viscomagnéticas  $\sigma_T(E)$  y  $\sigma_{T_n}(E)$ , y la sección que representa el ensanchamiento por colisión de las líneas Rayleigh despolarizadas  $\sigma_{DPR}(E)$ . Mientras que  $\sigma_{DPR}$  y  $\sigma_T$  están cualitativamente bien descritas en la aproximación CS, el tratamiento CS de la  $\sigma_{T_n}$  es totalmente incorrecto.

$\sigma_T 10^{-5} \text{ \AA}^{-2}$						
$E(\text{cm}^{-1})$	Par		Impar		Promedio	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS
5.64	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
9.0	0.000	0.000	0.062	0.002	0.001	0.001
13.6	0.016	0.010	0.001	0.001	0.011	0.007
19.0	0.025	0.026	0.001	0.001	0.017	0.018
24.4	0.026	0.027	0.010	0.002	0.021	0.019
28.5	0.025	0.026	0.098	0.104	0.049	0.052
30.0	0.025	0.026	0.079	0.088	0.043	0.047
34.3	0.024	0.024	0.092	0.099	0.047	0.049
50.1	0.214	0.230	0.103	0.108	0.177	0.189
88.6	0.657	0.729	0.566	0.593	0.626	0.684
173.9	2.760	2.874	2.340	2.457	2.620	2.735
339.0	13.500	13.980	13.300	13.760	13.400	13.910
598.8	56.400	58.330	55.800	57.700	56.200	58.120
875.7	150.500	155.150	150.300	155.400	150.500	155.200
1000.8	212.200	219.490	212.800	220.300	212.400	219.800

**Tabla VI.18** Igual que VI.16 para la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_T$

Esto resultado era de esperar teniendo en cuenta que esta sección eficaz representa el acoplamiento colisional de los momentos angulares rotacionales con las ondas parciales asociadas al movimiento de traslación y, por lo tanto, son muy sensibles tanto a la anisotropía del potencial de interacción como a la precisión del tratamiento dinámico de los acoplamientos rotacionales. Esto indica claramente que el tratamiento cuántico correcto es imprescindible para calcular correctamente este tipo de magnitudes.

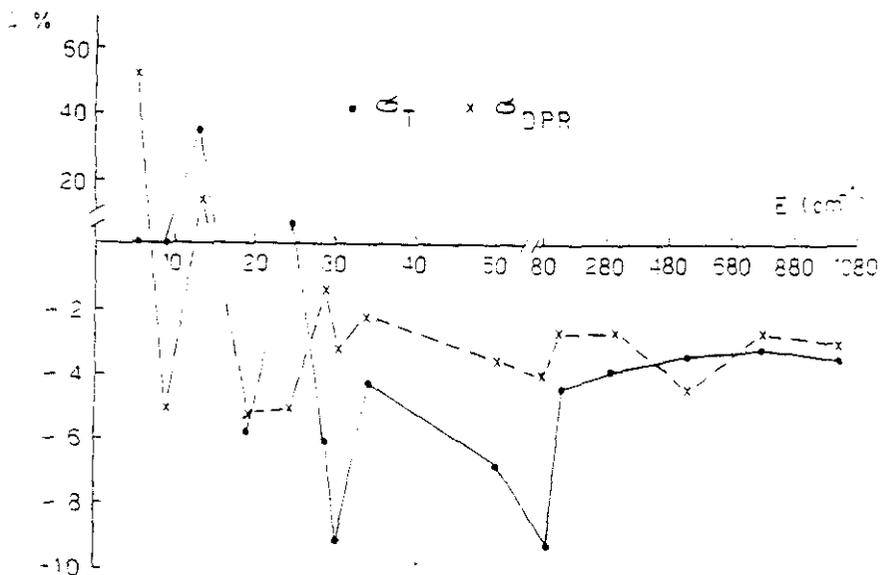
$\sigma_{DPR} \text{ \AA}^{-2}$						
$E(\text{cm}^{-1})$	Par		Impar		Promedio	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS
5.64	0.0	0.0	93.8	42.7	31.3	14.2
9.0	0.0	0.0	120.2	126.2	40.1	42.1
13.6	56.3	36.6	86.8	96.9	66.4	56.7
19.0	89.7	95.5	74.3	76.1	84.6	89.0
24.4	94.6	99.3	83.6	87.9	90.9	95.5
28.5	90.9	93.8	146.2	144.1	109.3	110.6
30.0	90.2	92.9	125.4	130.0	101.9	105.3
34.3	87.3	88.7	132.5	136.4	102.4	104.6
50.1	123.9	129.5	137.2	139.8	128.4	133.0
88.6	158.9	166.8	180.0	184.8	165.9	172.8
173.9	229.2	235.4	247.8	254.3	235.4	241.7
339.0	352.7	361.8	373.7	382.9	359.7	368.9
598.8	523.4	537.7	544.0	558.4	530.3	554.6
875.7	689.7	706.9	708.3	728.0	695.3	714.0
1000.8	756.8	779.3	777.9	800.3	763.8	786.3

**Tabla VI.19** Igual que VI.16 para la sección eficaz  $\sigma_{DPR}$

$\sigma_{T\eta} \text{ \AA}^{-2}$						
$E(\text{cm}^{-1})$	Par		Impar		Promedio	
	CC	CS	CC	CS	CC	CS
5.64	0.0	0.0	2.8	-0.8	0.9	0.3
9.0	0.0	0.0	1.7	-32.8	0.6	10.9
13.6	49.6	3.2	-2.5	-17.1	32.2	-3.6
19.0	20.7	6.0	-9.8	2.7	10.5	4.9
24.4	14.2	10.2	28.6	13.7	19.0	11.4
28.5	13.8	21.7	82.7	10.8	36.7	18.1
30.0	12.8	25.4	84.2	-5.2	36.6	15.2
34.3	13.4	32.6	67.7	-2.2	31.5	21.1
50.1	130.4	17.7	59.8	57.8	106.7	31.0
88.6	242.0	41.7	230.0	92.2	238.0	58.5
173.9	645.1	-56.5	568.8	-106.6	619.7	-73.2
339.0	1718.3	-885.7	1699.7	-883.7	1712.1	-885.0
598.8	4143.7	-3118.3	4115.6	-3148.6	4134.3	-3128.4
875.7	7614.9	-6725.0	7585.8	-6737.7	7605.2	-6729.2
1000.8	9398.2	-8748.0	9350.5	-8725.0	9382.3	-8740.3

**Tabla VI.20** Igual que VI.16 para la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_{T\eta}$

La figura VI.24 muestra las diferenciales porcentuales, definidas como en la figura VI.23, para dos de las secciones eficaces anteriores  $\sigma_T$  y  $\sigma_{DPR}$  (la tercera no se ha representado dado que la aproximación CS no es ni siquiera capaz de producir la sección eficaz con el signo correcto). Como puede verse, el comportamiento de ambas magnitudes es similar, oscilando sensiblemente en función de la energía.



**Figura VI.24** Igual que VI.23 para las secciones eficaces  $\sigma_T$  y  $\sigma_{DPR}$ , calculadas en la aproximación CS. Debido a la mayor sensibilidad de estas secciones eficaces a la anisotropía del potencial, el acuerdo entre los resultados CS y CC es menos satisfactorio que para la difusión y viscosidad (ver figura VI.23).

Al igual que las secciones eficades de difusión y viscosidad, los resultados CS convergen hacia los CC, manteniendose en un márgen de aproximadamente 4% cuando  $E > 80\text{cm}^{-1}$ , confirmando que la validez de la aproximación CS mejora al aumentar la energía.

Teniendo en cuenta que los errores de las medidas experimentales de este tipo de secciones eficaces es relativamente grande<sup>[114]</sup>  $\sim 10\%$ , podemos decir que la aproximación CS proporciona una estimación de las secciones eficaces *DPR* y viscomagnéticas dentro del orden del error experimental, con excepción de la  $\sigma_{T\eta}$ . Es importante destacar el hecho de que el tratamiento IOSA no produce estimaciones correctas en ninguno de los tres casos<sup>[115]</sup>.

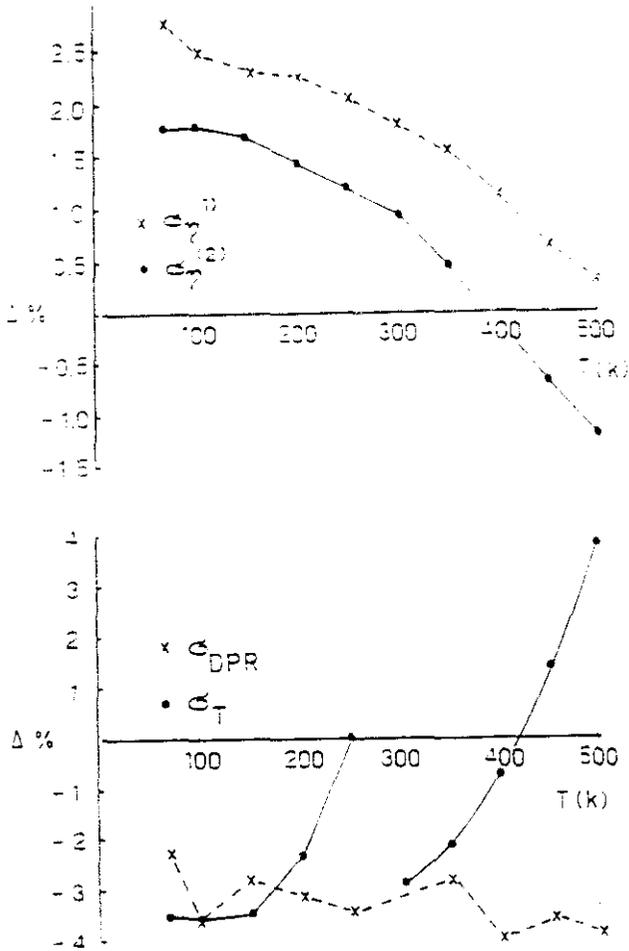
T(K)	$\sigma_{\eta}^{(1)}(T), \text{Å}^{-2}$		$\sigma_{\eta}^{(2)}(T), \text{Å}^{-2}$	
	CC	CS	CC	CS
70	8.73	8.49	0.851	0.836
100	8.02	7.82	0.784	0.770
150	7.40	7.23	0.726	0.715
200	7.02	6.86	0.691	0.681
250	6.75	6.61	0.667	0.659
300	6.54	6.42	0.648	0.642
350	6.37	6.27	0.632	0.629
400	6.22	6.15	0.618	0.619
450	6.09	6.05	0.607	0.611
500	5.98	5.96	0.597	0.604

**Tabla VI.21** Comparación de los resultados CS y CC en función de la temperatura para las secciones eficades de difusión  $\sigma_{\eta}^{(1)}$  y viscosidad  $\sigma_{\eta}^{(2)}$

T(K)	$\sigma_T(T) \text{ \AA}^{-2}$		$\sigma_{DPR}^{(2)}(T) \text{ \AA}^{-2}$	
	CC	CS	CC	CS
70	14.3	14.8	19.8	20.2
100	11.3	11.7	16.6	17.2
150	9.04	9.35	14.3	14.7
200	7.85	8.03	12.8	13.2
250	7.09	7.09	11.9	12.3
300	6.56	6.75	11.3	11.6
350	6.15	6.28	10.8	11.1
400	5.83	5.86	10.3	10.7
450	5.57	5.49	9.97	10.3
500	5.35	5.14	9.67	10.0

**Tabla VI.22** Igual que la tabla VI.21 para las secciones eficaces  $\sigma_T$  y  $\sigma_{DPR}$

Las tablas VI.21-22 muestran los resultados obtenidos en función de la temperatura. La integración con la energía necesaria para obtener la dependencia de las secciones eficaces con la temperatura se ha efectuado con el algoritmo Clenshaw-Curtiss en el modo en el que fue implementado por O'Hara y Smith<sup>[16]</sup>, utilizando interpolación de Chebicheff para calcular las secciones eficaces en los valores de la energía necesarios para la integración. Para facilitar la discusión, en la figura VI.25 se ha representado la dependencia con la temperatura del error relativo  $(\sigma_{cc}(T) - \sigma_{cs}(T))/\sigma_{cc}(T)$  para las cuatro secciones eficaces.



**Figura VI.25** Dependencia con la temperatura de las secciones eficaces  $\sigma_h^{(1)}$ ,  $\sigma_h^{(2)}$ ,  $\sigma_T$  y  $\sigma_{DPR}$  calculadas en la aproximación CS. En los cuatro casos se ha representado la diferencia porcentual con respecto a los resultados CC.

La temperatura más elevada a la que es posible calcular la sección eficaz está limitado por el valor más alto disponible de la energía. En nuestro caso, la mayor energía utilizada en los cálculos CS y CC permiten calcular la dependencia de las secciones eficaces con la temperatura hasta  $\simeq 300K$ . En los cálculos CC se solucionó este problema extendiendo el rango de energías hasta  $31198.6cm^{-1}$  utilizando resultados clásicos<sup>[105a,117]</sup> de las secciones eficaces. Sin embargo, nosotros hemos probado otro método, que consiste en extrapolar linealmente las secciones eficaces CS en el rango de energías necesario para poder aumentar la temperatura límite a  $500K$ . Aunque hemos comprobado este método reproduciendo los resultados CC, los valores obtenidos para las temperaturas más elevadas deben ser tomados con cierta precaución.

La comparación de los resultados CS para las secciones eficaces de difusión y viscosidad con los CC es muy buena a todas las temperaturas estudiadas, siendo el error inferior a un 2%.

Los resultados son también buenos para la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_T$  y DPR, aunque el porcentaje de error es ligeramente mayor ( $\simeq 4\%$ ). La desviación que se observa por encima de  $300K$ , especialmente en  $\sigma_T$ , es muy probablemente debida a la extrapolación lineal utilizada en la integración.

Finalmente, es interesante comparar el valor de los coeficientes de difusión y viscosidad experimentales<sup>[118]</sup> con los obtenidos con los diferentes métodos utilizados en este sistema. La tabla VI.23 muestra los resultados para el coeficiente de difusión  $D_{AB}$  en un rango de temperaturas que se extiende desde  $195K$  a  $973K$ . En primer lugar, es necesario recordar que la superficie HFD1, como se ha mencionado anteriormente, es demasiado anisótropa, por lo que no es de esperar un perfecto acuerdo entre los resultados CC "exactos" y los experimentales.

T(K)	$D_{AB}(cm^2s^{-1})$			
	Exp.	IOS	CC	CS
195.10	0.344	0.340	0.352	0.360
205.20	0.3752	0.370	0.383	0.392
218.07	0.4159	0.411	0.425	0.434
234.22	0.4689	0.464	0.479	0.488
255.50	0.5427	0.537	0.554	0.565
280.00	0.6296	0.627	0.645	0.657
290.00	0.6679	0.665	0.684	0.697
300.00	0.7068	0.705	0.724	0.737
310.00	0.7466	0.745	0.765	0.778
320.00	0.7870	0.786	0.806	0.820
337.90	0.8638	0.861	0.882	0.897
356.07	0.9424	0.941	0.963	0.979
373.09	1.018	1.018	1.042	1.057
385.49	1.073	1.073	1.100	1.115
400.21	1.144	1.146	1.172	1.186
463.15	1.464	1.466	1.495	1.507
563.15	2.047	2.040	2.076	2.072
673.15	2.757	2.759	2.802	2.764
763.15	3.400	3.412	3.462	3.380
873.15	4.21	4.287	4.347	4.189
973.15	5.03	5.155	5.22	4.975

**Tabla VI.23** Comparación del coeficiente de difusión experimental con el obtenido usando diferentes métodos aproximados para varios valores de la temperatura.

Lo más importante es observar que los tratamientos simplificados CC y IOSA producen resultados con una desviación muy similar respecto de los CC, mucho más caros de obtener. Los resultados IOSA<sup>[106]</sup> son aproximadamente un 2% inferiores en todas la temperaturas, indicando que está sobre-estimando los valores de las secciones eficaces ( ver III.1.40 ). En cualquier caso, la conclusión que puede extraerse inmediatamente del comportamiento global es que la aproximación CS, independientemente de los pequeños errores que pudieran derivarse del procedimiento de extrapolación usado para obtener los resultados en función de la temperatura, no supone ninguna mejora sustancial respecto a la más simple IOSA. Este resultado ha sido también encontrado en otros sistemas, como el  $He - CO_2$ , y esta relacionado con el hecho de que las secciones eficaces rotacionales inelásticas en estos sistemas son muy pequeñas.

T(K)	$\eta_{AB}(\mu Pa \cdot s)$			
	Exp.	IOS	CC	CS
298.15	147.5	148.5	148.4	149.3
373.15	171.5	172.5	171.6	172.0
463.15	197.8	199.2	197.6	196.4
563.15	225.5	226.9	224.9	220.9
673.15	254.0	255.8	253.3	245.2
763.15	276.1	278.3	275.6	263.6
877.15	300.0	304.8	301.7	284.6
973.15	322.1	328.2	324.7	302.5

**Tabla VI.24** Comparación del coeficiente de viscosidad ( en micropascales por segundo ) experimental con el obtenido usando diferentes métodos aproximados para varios valores de la temperatura.

Los resultados para la viscosidad se encuentran en la tabla VI.24. Desafortunadamente los únicos resultados disponibles para este coeficiente de transporte fueron obtenidos a temperaturas elevadas, para las que es necesario usar nuevamente el procedimiento de extrapolación. Es de esperar sin embargo que los resultados así obtenidos sean fiables, pues dependencia de la sección eficaz  $\sigma_v^{(2)}$  con la energía es suave, sin presentar oscilaciones. Al igual que sucediera con la difusión, los resultados IOSA Y CS son coincidentes. Esto indica nuevamente que la viscosidad no es sensiblemente afectada por el tratamiento aproximado de la dinámica, al menos en este tipo de sistemas.

Como conclusión final, podemos decir que el tratamiento CS no proporciona ninguna ventaja sobre la aproximación IOSA, que puede ser utilizada para dar una estimación al valor de los coeficientes de transporte. En cualquier caso, el cálculo preciso de las secciones eficaces viscomagnéticas y DPR exige el tratamiento cuántico exacto CC. Por otra parte, los cálculos de trayectorias clásicas efectuados con este tipo de complejos indican que los resultados obtenidos con este formalismo coinciden con los exactos CC para energías altas, donde los efectos cuánticos son menos importantes. Esto sugiere inmediatamente usar un modelo combinado de cálculo, en el que se usa el tratamiento cuántico exacto CC para determinar las secciones eficaces a energías bajas, donde el cálculo clásico es más costoso e incorrecto, y el tratamiento clásico a altas energías, donde el CC es prácticamente inabordable por problemas de tiempo de cálculo. La posibilidad de sustituir el tratamiento CC por el más sencillo CS ha sido estudiada aquí y hemos comprobado que no es ventajoso. Falta todavía determinar a partir de que valor de la energía puede hacerse el cambio cuántico-clásico sin afectar a la precisión de los resultados. Para poder proponer una "regla" práctica que proporcione una estimación de dicho valor de la energía es necesario considerar diferentes mezclas gaseosas para poder analizar la influencia de la

intensidad del potencial de interacción. Esto es lo que vamos a investigar en los siguientes apartados.

### Mezclas gaseosas de Ar con $N_2$

El potencial que hemos utilizado para representar la interacción  $Ar \cdots N_2$  es el denominado BTT. Este modelo fue propuesto por Bowers *et. al.*<sup>[19]</sup>, y en él se admite que la anisotropía puede describirse con un desarrollo en polinomios de Legendre de 3 términos ( [1.1.32], con  $v = v'$ ). El cálculo de la PES en las tres configuraciones necesarias se realizó usando el método de Tang y Toennies<sup>[98]</sup>. Este potencial posee una profundidad media del pozo que es aproximadamente 4 veces mayor que la del potencial del  $He \cdots N_2$  ( $\simeq 20 \text{ cm}^{-1}$ ). Por otra parte, el Ar es mucho más masivo que el He. De ambas propiedades se deduce que un formalismo de trayectorias clásicas debería ser más exacto para el  $Ar \cdots N_2$  que para el  $He \cdots N_2$ , y lo contrario cuando se trata de la aproximación CS.

En las tablas [VI.25-29] se muestra el valor de las secciones eficaces de difusión, viscosidad, efectos viscomagnéticos y DPR en función de la energía, obtenidos utilizando trayectorias clásicas (CT), ecuaciones acopladas (CC) y la aproximación CS. En todos los casos, los errores relativos  $\Delta$ , representados gráficamente en la figura VI.26, se han calculado respecto a los valores, "exactos", CC. Por limitaciones computacionales, los cálculos CC se han limitado a energías inferiores a  $230 \text{ cm}^{-1}$ .

$\sigma_n^{(1)} \text{ \AA}^{-2}$					
E(cm <sup>-1</sup> )	CC	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
20.00	258.37	237.72	7.99	231.22	10.51
27.23	207.19	201.54	2.73	195.27	5.75
57.38	161.19	168.89	-4.78	149.11	7.49
120.89	116.64	121.40	-4.08	111.18	4.68
164.61		83.38		90.01	
179.68		80.29		84.97	
230.63	74.01	71.17	3.84	72.70	1.77
335.05		60.35		60.34	
520.55		51.13		51.59	
808.70		45.71		45.43	
1175.0		42.18		44.36	
1507.9		40.30		39.89	
1646.1		39.66		39.81	
2637.3		36.60			
8230.3		30.03			
25684.1		24.00			
41151.5		21.65			

**Tabla VI.25** Comparación de la sección eficaz de difusión  $\sigma_n^{(1)}$  para el Ar - N<sub>2</sub> calculada en la aproximación *coupled-states*, CS, y trayectorias clásicas, CT, con los resultados "exactos" de ecuaciones acopladas, CC. Las desviaciones porcentuales  $\Delta$  se definen respecto a los cálculos CC.

E(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_n^{(2)} \text{ \AA}^{-2}$				
	CC	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
20.00	506.87	475.70	6.15	488.85	3.56
27.23	435.52	390.37	10.37	473.04	-8.61
57.38	338.89	340.66	-0.52	340.19	-0.38
120.89	271.99	265.73	2.30	269.27	1.00
164.61		224.22		240.29	
179.68		221.60		229.29	
230.63	201.66	194.13	3.73	199.52	1.06
335.05		158.91		159.98	
520.55		128.40		128.65	
808.70		110.37		110.00	
1175.0		100.37		100.88	
1507.9		95.70		95.36	
1646.1		94.02		94.03	
2637.3		87.13			
8230.3		72.97			
25684.1		59.76			
41151.5		54.48			

**Tabla VI.26** Igual que VI.25 para la sección eficaz asociada al coeficiente de viscosidad,  $\sigma_n^{(2)}$ .

E(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_T \text{ \AA}^{-2}$				
	CC	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
20.00	7.47	9.84	-31.73	6.01	19.54
27.23	7.81	8.68	-11.14	6.02	22.92
57.38	6.08	6.91	-13.65	5.45	10.36
120.89	5.35	5.42	-1.31	5.05	5.61
164.61		4.70		4.50	
179.68		4.47		3.90	
230.63	3.61	3.55	1.66	3.49	3.32
335.05		2.73		2.62	
520.55		1.90		1.82	
808.70		1.38		1.36	
1175.00		1.09		1.09	
1507.90		0.96		0.79	
1646.10		0.92		0.33	
2637.30		0.74			
8230.30		0.49			
25684.10		0.35			
41151.50		0.31			

**Tabla VL27** Igual que VL25 para la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_T$ .

E(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{DPR} \text{ \AA}^{-2}$				
	CC	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
20.00	286.62	340.07	-18.65	198.81	30.64
27.23	276.69	305.76	-10.51	187.54	32.20
57.38	222.95	243.90	-9.40	178.21	20.07
120.89	176.72	180.01	-1.86	161.71	8.49
164.61		151.97		140.64	
179.68		144.79		132.23	
230.63	119.31	119.65	-0.28	116.10	2.69
335.05		98.14		98.85	
520.55		77.02		75.95	
808.70		63.34		63.10	
1175.00		60.57		55.14	
1507.90		50.31		49.36	
1646.10		48.97		44.74	
2637.30		42.58			
8230.30		31.67			
25684.10		23.97			
41151.50		21.54			

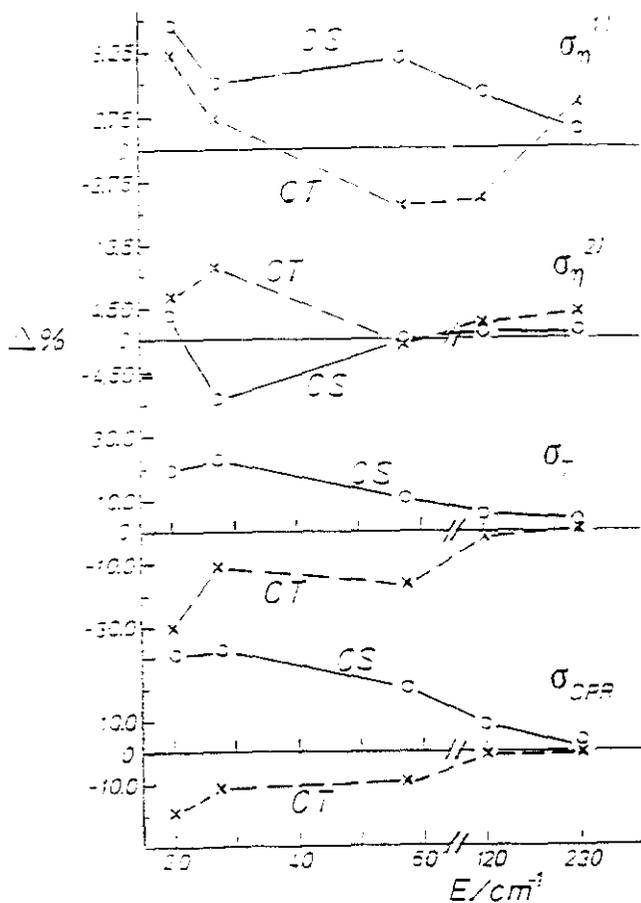
**Tabla VI.28** Igual que VI.25 para la sección eficaz  $\sigma_{DPR}$ .

E(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{T\eta} \text{ \AA}^{-2}$			
	CC	CT	$\Delta\%$	CS
20.00	0.19	0.093	51.05	0.041
27.23	0.12	0.092	23.33	-0.010
57.38	0.14	0.10	28.57	-0.015
120.89	0.044	0.061	-38.64	0.023
164.61		0.048		0.024
179.68		0.050		0.029
230.63	0.057	0.051	10.53	0.021
335.05		0.053		0.0056
520.55		0.046		-0.0066
808.70		0.037		-0.013
1175.00		0.031		-0.018
1507.90		0.027		-0.018
1646.10		0.026		-0.018
2637.30		0.022		
2330.30		0.015		
25684.10		0.011		
41151.50		0.0095		

**Tabla VI.29** Igual que VI.25 para la sección eficaz de viscomagnética  $\sigma_{T\eta}$ .

Si se comparan las figuras VI.26 y VI.23-24 puede comprobarse que la aproximación CS se comporta mejor en el  $He \cdots N_2$  que en el  $Ar \cdots N_2$ , tal y como esperabamos (notese que las figuras poseen escalas diferentes). Así, por ejemplo, mientras que en el caso del  $He$  el error relativo para  $\sigma_T^{(1)}$  oscila entre un 2% y un 6% (para energías superiores a  $20 \text{ cm}^{-1}$ ), en el caso del  $Ar$  el error relativo alcanza el 10% para  $E = 20 \text{ cm}^{-1}$ . Este comportamiento, que se observa también en las otras secciones eficaces, es consecuencia directa de la mayor intensidad de la interacción de vdW del  $N_2$  con el  $Ar$  que con el  $He$ . En ambos casos puede verse que cuando la energía de la colisión es del orden de 2 veces la profundidad media del pozo, los resultados CS pueden considerarse en buen acuerdo con los CC, teniendo en cuenta la precisión en las medidas experimentales.

Respecto a los resultados obtenidos con trayectorias clásicas (CT), la figura VI.26 muestra claramente que incluso a bajas energías proporcionan una descripción cuantitativamente mejor que el modelo CS. En este sentido, conviene destacar el hecho de que, al igual que sucedía en el sistema  $He \cdots N_2$ , la aproximación CS falla en la estimación de la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_{T\eta}$  (tabla VI.29), debido al tratamiento incorrecto del acoplamiento de los momentos angulares que subyacen en dicha aproximación. El formalismo de trayectorias clásicas, sin embargo, sí muestra una tendencia hacia el valor exacto CC. Esto se debe a que los efectos cuánticos son cada vez menos importantes al aumentar la energía, por lo que el tratamiento clásico se convierte en "exacto".



**Figura VI.26** Error relativo  $(\sigma_{CC} - \sigma_X)/\sigma_{CC}$  de las secciones eficaces  $\sigma_{\eta}^{(1)}$ ,  $\sigma_{\eta}^{(2)}$ ,  $\sigma_{DPR}$  y  $\sigma_T$  en función de la energía, calculadas para el sistema  $\text{Ar} \cdots \text{N}_2$  en la aproximación *coupled-states* ( $x = \text{CS}$ ) y en el formalismo clásico ( $x = \text{CT}$ ). Puede apreciarse que ambas aproximaciones tienden asintóticamente hacia el valor exacto CC (ecuaciones acopladas) al crecer la energía.

Los resultados discutidos anteriormente sugieren tomar como punto de paso del tratamiento clásico al cuántico una energía que sea al menos el doble de la profundidad media del pozo. Por encima de esa energía, el tratamiento clásico proporciona una descripción correcta de los fenómenos de transporte y reduce considerablemente el tiempo de cálculo. Por debajo de ese umbral, los efectos cuánticos son importantes y es necesario utilizar el formalismo cuántico. Dado que la aproximación CS no describe adecuadamente el sistema, como hemos visto en los dos complejos estudiados hasta ahora, es necesario acudir al formalismo exacto de ecuaciones acopladas para efectuar el cálculo. Si sólo se trata de obtener una estimación de los coeficientes de transporte, el tratamiento IOSA es incluso suficiente.

En las tablas VI.30-34 se muestran los resultados obtenidos para la dependencia con la temperatura de las cinco secciones eficaces bajo estudio. La integración en energía necesaria se ha efectuado según el mismo formalismo descrito en la sección anterior. Los resultados que aparecen en las columnas marcadas con CC+CT se han calculado tomando los valores cuánticos de las secciones eficaces hasta la energía  $E = 120.89 \text{ cm}^{-1}$  (aproximadamente el doble de la profundidad media del pozo de potencial BTT), y a partir de este valor los resultados clásicos, tomados de un trabajo previo de Venanzi *et. al.*<sup>[113]</sup>, hasta una energía máxima de  $41131.5 \text{ cm}^{-1}$ . Los errores relativos  $\Delta$  se han calculado respecto a los resultados CC+CT. Puede verse que a bajas temperaturas la desviación entre los resultados CT y CC+CT es mayor. Esto se debe a que cuanto menor es la temperatura, mayor es el peso que en la integral (ver, por ejemplo, III.1.42) tienen los valores de la sección eficaz a baja energía, y es precisamente en estos valores donde el tratamiento cuántico difiere más del clásico. Por el contrario, al aumentar la temperatura son los valores clásicos los que más pesan en la integral, por lo que  $\Delta$  tiende a 0.

$\sigma_{\eta}^{(1)} \text{ \AA}^{-2}$					
T(K)	CC+CT	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
77.3	41.92	43.34	-3.39	41.53	0.93
150.0	29.94	30.25	-1.04	30.10	-0.53
300.0	23.45	23.53	-0.34	23.64	-0.81
500.0	20.68	20.72	-0.19	21.17	-2.37
1000.0	18.09	18.10	-0.06	19.53	-7.96

**Tabla VI.30** Sección eficaz asociada a la difusión  $\sigma_{\eta}^{(1)}$  para el Ar - N<sub>2</sub> en función de la temperatura, calculada con diferentes métodos aproximados. Los errores porcentuales  $\Delta\%$  están calculados respecto a los resultados más "exactos" (CC+CT) obtenidos con los resultados de ecuaciones acopladas, CC, completados para altas energías con los resultados de trayectorias clásicas, CT.

$\sigma_{\eta}^{(2)} \text{ \AA}^{-2}$					
T(K)	CC+CT	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
77.3	39.61	39.99	-0.96	40.26	-1.64
150.0	29.04	29.22	-0.62	29.24	-0.69
300.0	22.63	22.70	-0.31	22.67	-0.18
500.0	20.00	20.04	0.20	20.11	0.55
1000.0	17.66	17.68	0.11	18.26	-3.40

**Tabla VI.31** Igual que VI.30 para la sección eficaz asociada al coeficiente de viscosidad  $\sigma_{\eta}^{(2)}$ .

$\sigma_{DPR} \text{Å}^{-2}$					
T(K)	CC+CT	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
77.3	76.85	84.48	-8.24	68.31	11.11
150.0	57.11	60.21	-5.43	53.52	6.29
300.0	40.96	42.09	-2.76	39.49	3.59
500.0	32.97	33.65	-1.79	31.78	3.61
1000.0	25.36	25.63	-1.06	24.34	4.10

**Tabla VI.32** Igual que VI.30 para la sección eficaz asociada a la difusión de luz Rayleigh despolarizada  $\sigma_{DPR}$ .

$\sigma_T \text{Å}^{-2}$					
T(K)	CC+CT	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
77.3	77.16	76.16	1.30	72.90	5.52
150.0	48.98	47.16	3.72	45.73	6.64
300.0	23.96	28.74	-19.95	25.20	-5.18
500.0	16.83	21.18	-25.85	16.69	0.83
1000.0	14.46	15.23	-5.33	6.60	54.36

**Tabla VI.33** Igual que VI.30 para la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_T$ .

$\sigma_{T\eta} \text{ \AA}^{-2}$					
T(K)	CC+CT	CT	$\Delta\%$	CS	$\Delta\%$
77.3	1.437	1.481	-3.06	0.37	74.2
150.0	1.273	1.279	0.47	-0.53	141.6
300.0	0.973	0.973	0.0	-0.36	137.0
500.0	0.775	0.775	0.0	-0.43	155.5
1000.0	0.585	0.585	0.0	-0.39	166.7

**Tabla VI.34** Igual que VI.30 para la sección eficaz viscomagnética  $\sigma_{T\eta}$ .

La dependencia con la temperatura obtenida en la aproximación CS muestra el comportamiento ligeramente oscilante ya observado en el  $He \cdots N_2$ , tendiendo asintóticamente hacia el valor CC+CT. En la integración con la energía hemos empleado nuevamente la interpolación lineal utilizada en el  $He \cdots N_2$ , por lo que los resultados a altas temperaturas son meramente indicativos. La aproximación lineal es muy probablemente el origen de la diferencia del 54% que se observa con respecto al resultado CC+CT para la  $\sigma_T$  a 1000 K.

Para completar el estudio del  $Ar \cdots N_2$ , hemos calculado también los coeficientes de difusión y viscosidad para varios valores de la temperatura. Estos aparecen en las tablas VI.35 y VI.36 respectivamente. En las tablas se muestran también los resultados experimentales disponibles en bibliografía. Los resultados IOSA han sido tomados de trabajos previos de Gianturco *et. al.*<sup>[106]</sup>. Nuevamente, se observa que el tratamiento IOSA proporciona una descripción muy buena de los coeficientes de transporte. Los resultados son ligeramente inferiores a los resultados CC+CT, lo cual indica que la aproximación IOSA sobreestima las secciones eficaces.

$D_{AB}^{(1)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$						
T(K)	Exp.		CC+CT	CT	CS	IOSA
77.3			0.0151	0.0146	0.0152	
218.1	0.1143 <sup>[a]</sup>	0.1135 <sup>[b]</sup>	0.1157	0.1148	0.1149	0.1080
252.7	0.1496	0.1475	0.1514	0.1510	0.1502	0.1419
300.0	0.2033	0.1986	0.2061	0.2053	0.2039	0.1914
356.1	0.2758	0.2676	0.2790	0.2779	0.2755	0.2642
400.2	0.3381	0.3278	0.3422	0.3410	0.3367	0.3251
573.1		0.622 <sup>[c]</sup>	0.635	0.6339	0.6164	0.6088
773.1		1.036 <sup>[c]</sup>	1.054	1.0530	1.0030	1.0170

**Tabla VI.35** Comparación de la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión  $D_{AB}^1$  para el  $Ar - N_2$  calculada usando diferentes aproximaciones con los resultados experimentales ( [a] Ref. 118a; [b] Ref. 120. [c] de datos de viscosidad, ref. 121). El significado de los símbolos es el mismo que en tablas anteriores.

$\eta_{AB}^1 \text{ Pa s}$					
T(K)	Exp.	CC+CT	CT	CS	IOSA
77.3		5.91	5.85	5.81	
298.15	20.16 <sup>[a]</sup>	20.26	20.20	20.24	19.55
373.15	24.04	24.06	24.00	24.01	23.55
473.15	28.69	28.61	28.54	28.50	27.92
673.15	36.83	36.55	36.49	36.06	35.92

**Tabla VI.36** Igual que VI.35 para el coeficiente de viscosidad  $\eta_{AB}$  ( [a] Ref. 121 ).

Por otra parte, el tratamiento CC+CT no mejora los resultados CT respecto a los experimentales, debido a que el potencial BTT no describe exactamente el sistema. En cualquier caso, el error es inferior al 2% para la difusión y al 1% para la viscosidad.

### Mezclas gaseosas de Ne con N<sub>2</sub>

El Ne constituye un caso intermedio entre los ya estudiados He y el Ar. La idea es comprobar que la regla empírica que hemos encontrado en estos dos sistemas para pasar del tratamiento cuántico al clásico se mantienen también en el caso del Ne. El potencial de interacción considerado es, al igual que en el caso anterior, el BTT<sup>[19]</sup>. La profundidad media de este pozo es de aproximadamente  $45 \text{ cm}^{-1}$

En las tablas VI.37-40 se muestran los resultados obtenidos para las secciones eficaces en función de la energía. Los resultados clásicos han sido cedidos por F. R. W. McCourt ( ver ref. [122] ). En este caso no se ha llevado a cabo el cálculo CS dado que, como hemos discutido a lo largo de este capítulo, no ofrece ninguna ventaja especial. Como es habitual, los errores relativos  $\Delta$  que aparecen en las tablas, representados también en la figura VI.27, se refieren a los resultados exactos CC. Si se comparan estos errores relativos con los observados en el sistema Ar...N<sub>2</sub>, puede verse como son ligeramente superiores, indicando que el sistema se comporta " menos clásicamente ", como era de esperar dada la inferior masa del Ne. Lo más importante es señalar que a la energía de  $88.57 \text{ cm}^{-1}$ , que es aproximadamente el doble de la profundidad del pozo de potencial, el tratamiento clásico se acerca al cuántico, siendo la diferencia del orden el 2% para las secciones eficaces de difusión y viscosidad, y del orden del 7% para las viscosagnéticas y DPR, mucho más sensibles a la anisotropía de la interacción. Como ya

se destacó en el estudio el  $Ar \cdots N_2$ , las trayectorias clásicas reproducen el resultado cuántico de la sección eficaz  $\sigma_{\eta}^{(1)}$ , imposible de obtener ni en la aproximación IOSA ni CS.

$\sigma_{\eta}^{(1)}, \text{\AA}^2$			
E(cm <sup>-1</sup> )	CC	CT	$\Delta\%$
13.57	202.52	186.64	7.84
30.00	145.25	135.00	7.06
34.29	137.68	126.13	8.39
50.14	101.48	101.06	3.27
88.57	71.76	71.54	0.31
173.28	50.11	49.73	0.76

**Tabla VI.37** Comparación de la sección eficaz de difusión  $\sigma_{\eta}^{(1)}$  para el sistema  $Ne - N_2$  calculada en la aproximación de trayectorias clásicas, CT, con los resultados "exactos" (ecuaciones acopladas), CC. Los errores relativos  $\Delta$  se definen respecto a los cálculos CC,  $\Delta = \frac{\sigma_{CC} - \sigma_{CT}}{\sigma_{CC}}$ .

$\sigma_{\eta}^{(2)}, \text{\AA}^2$			
E(cm <sup>-1</sup> )	CC	CT	$\Delta\%$
13.57	380.17	339.59	10.67
30.00	311.13	265.17	14.77
34.29	28.49	256.30	11.16
50.14	241.40	231.17	4.24
88.57	197.56	191.97	2.83
173.28	133.23	132.76	0.35

**Tabla VI.38** Igual que VI.37 para la sección eficaz  $\sigma_{\eta}^{(2)}$ .

E(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{DPR}^{(2)} \text{Å}^2$		
	CC	CT	$\Delta\%$
13.57	196.19	251.40	-28.14
30.00	152.79	164.78	-7.85
34.29	152.05	152.96	-0.60
50.14	113.95	119.87	-5.20
88.57	77.03	82.89	-7.54
173.28	53.29	55.60	-4.33

**Tabla VI.39** Igual que VI.37 para la sección eficaz DPR,  $\sigma_{DPR}$ .

E(cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_T \text{Å}^2$			$\sigma_{T\eta} \text{Å}^2$		
	CC	CT	$\Delta\%$	CC	CT	$\Delta\%$
13.57	6.587	6.712	-1.90	0.2625	0.0420	84.00
30.00	3.761	4.665	-24.04	0.1001	0.0370	63.04
34.29	3.082	4.394	-42.57	0.0383	0.0068	82.25
50.14	3.948	3.673	6.97	0.1164	0.0288	75.26
88.57	2.432	2.571	-5.72	0.0772	0.0710	8.03
173.28	1.413	1.495	-5.80	0.0609	0.0626	-2.79

**Tabla VI.40** Igual que VI.37 para la secciones eficaces viscomagnéticas  $\sigma_T$  y  $\sigma_{T\eta}$ .

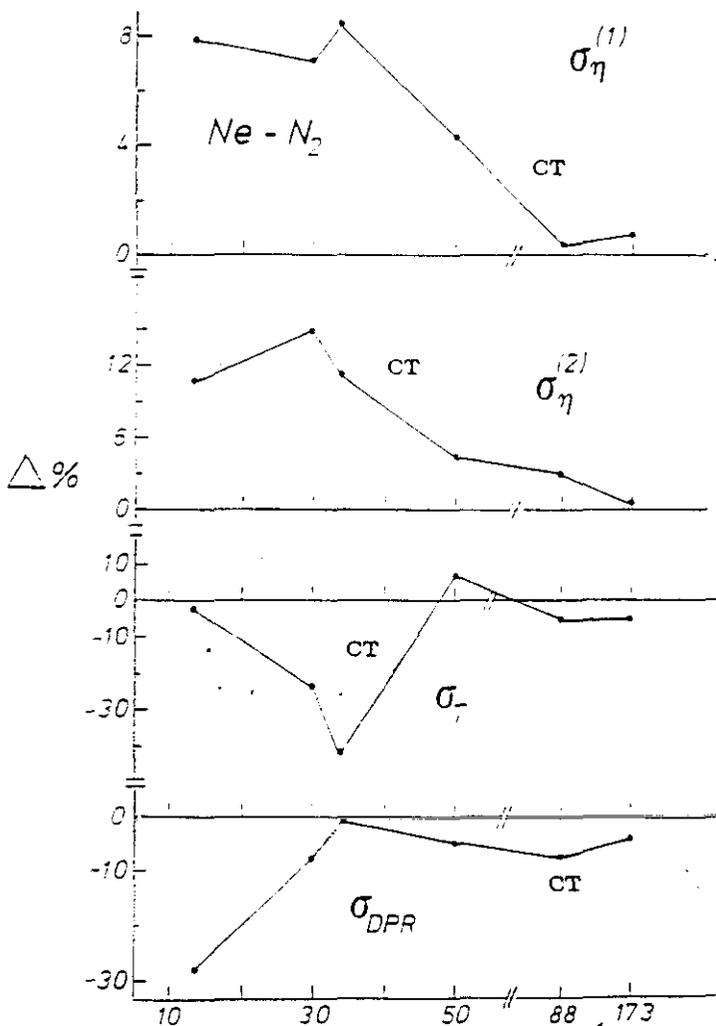


Figura VI.27 Error relativo  $(\sigma_{CC} - \sigma_{CT})/\sigma_{CC}$  de las secciones eficaces  $\sigma_{\eta}^{(1)}$ ,  $\sigma_{\eta}^{(2)}$ ,  $\sigma_{DPR}$  y  $\sigma_T$  en función de la energía, calculadas para el sistema  $Ne \cdots N_2$  usando el formalismo clásico (CT). El error está calculado respecto de los resultados cuánticos "exactos" (CC).

La dependencia de las secciones eficaces con la temperatura aparece en las tablas VI.41-43. Se ha incluido también los resultados IOSA disponibles para este sistema. Como era de esperar, los resultados CC+CT y CT se aproximan al aumentar la temperatura, tal y como se discutió en el estudio del Ar...N<sub>2</sub>.

T(K)	$\sigma_{\eta}^{(1)} \text{Å}^2$		
	CC+CT	CT	IOSA
77.30	25.03	25.19	26.68
100.00	22.65	22.78	24.06
150.00	19.96	20.06	20.87
200.00	18.59	18.67	19.13
273.15	17.40	17.46	17.64
298.15	17.10	17.16	17.28
300.00	17.08	17.14	17.26
373.15	16.40	16.45	16.76
473.15	15.73	15.77	15.71
573.15	15.22	15.26	15.17
673.15	14.81	14.85	14.73
773.15	14.47	14.50	14.37
873.15	14.18	14.20	14.07

**Tabla VI.41** Sección eficaz asociada a la difusión  $\sigma_{\eta}^{(1)}$  para el Ne...N<sub>2</sub> en función de la temperatura, calculada con diferentes métodos aproximados. Los errores porcentuales  $\Delta\%$  esta calculados respecto a los resultados mas " exactos " ( CC+CT ) obtenidos con los resultados de ecuaciones acopladas. CC, completados para altas energías con los resultados de trayectorias clásicos. CT.

$\sigma_{\eta}^{(2)} \text{Å}^2$			
T(K)	CC+CT	CT	IOSA
77.30	12.380	12.480	13.180
100.00	11.170	11.260	11.850
150.00	9.810	9.870	10.200
200.00	9.126	9.175	9.324
273.15	8.553	8.591	8.592
298.15	8.415	8.449	8.422
300.00	8.405	8.439	8.410
373.15	8.089	8.117	8.046
473.15	7.779	7.803	7.721
573.15	7.547	7.567	7.502
673.15	7.361	7.379	7.312
773.15	7.205	7.221	7.161
873.15	7.071	7.086	7.029

**Tabla VI.42** Igual que VI.41 para la sección eficaz asociada a la viscosidad

$\sigma_{\eta}^{(2)}$ .

$\sigma_{DPR}^{-1/2}$			
T(K)	CC+CT	CT	IOSA
100.00	27.74	30.50	36.32
150.00	23.23	24.83	28.88
200.00	20.79	21.86	25.01
293.00	18.29	18.91	21.35
298.15	18.19	18.80	21.22
300.00	18.15	18.76	21.18
400.00	16.70	17.11	19.32
473.15	15.96	16.29	18.46
600.00	15.04	15.29	17.44
673.15	14.63	14.85	16.99
700.00	14.50	14.71	16.84
800.00	14.07	14.25	16.37
873.15	13.80	13.26	16.06

**Tabla VI.43** Igual que VI.41 para la sección eficaz DPR.  $\sigma_{DPR}$ .

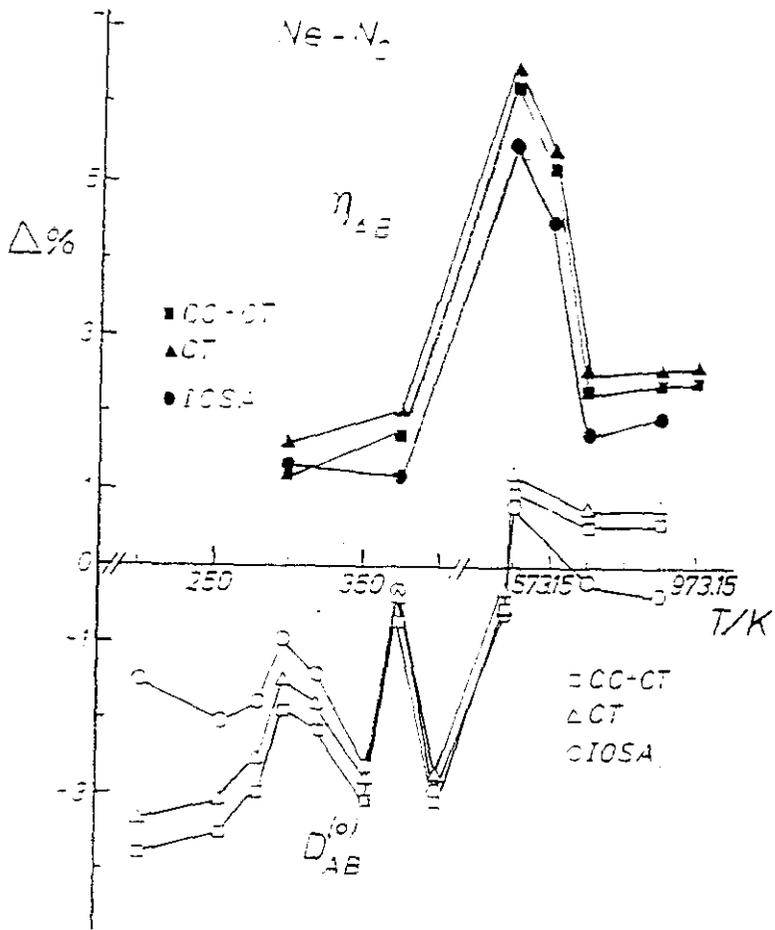
El resultado obtenido para los coeficientes de transporte aparecen en las tablas VI.44-45. Los errores relativos, calculados respecto a los valores experimentales, están representados en la figura VI.28. Puede aplicarse esencialmente la misma discusión que presentamos en el caso del  $Ar \cdots N_2$ . En el coeficiente de viscosidad,  $\eta_{AB}$ , destaca el extraño "salto" que aparece entre 473 y 573 K. que pudiera deberse a algún error en el aparato de medida.

$D_{AB}^{(0)} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$								
T (K)	Exp.		CC+CT	$\Delta\%$	CT	$\Delta\%$	IOSA	$\Delta\%$
212.24		0.1798 <sup>b</sup>	0.1866	-3.78	0.1858	-3.34	0.1825	-1.50
255.44		0.2475	0.2562	-3.52	0.2552	-3.11	0.2526	-2.06
280.00	0.3021 <sup>a</sup>	0.2909	0.2995	-2.96	0.2984	-2.58	0.2962	-1.82
298.00	0.327		0.3331	-1.87	0.3319	-1.50	0.3301	-0.95
300.00	0.3398	0.3283	0.3367	-2.56	0.3355	-2.19	0.3336	-1.61
320.00	0.3798	0.3675	0.3751	-2.15	0.3741	-1.80	0.3727	-1.41
352.51		0.4286	0.4419	-3.10	0.4405	-2.78	0.4399	-2.64
373.15	0.483		0.4863	-0.68	0.4848	-0.37	0.4847	-0.35
398.28		0.5264	0.5426	-3.03	0.5409	-2.75	0.5416	-2.89
445.34		0.6506	0.6542	-0.55	0.6524	-0.28	0.6546	-0.61
473.15	0.731		0.7240	0.96	0.7222	1.20	0.7253	0.78
673.15	1.312		1.305	0.53	1.302	0.76	1.314	-0.15
873.15	2.026		2.014	0.59	2.010	0.78	2.034	-0.39

**Tabla VI.44** Comparación de la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión  $D_{AB}^{(0)}$  para el  $\text{Ne} - \text{N}_2$  calculada usando diferentes aproximaciones con los resultados experimentales ( [a] ref. [123a] , [b] ref. [123b])

$\eta_{AB} \mu Pa s$							
T (K)	Exp.	CC+CT	$\Delta\%$	CT	$\Delta\%$	IOSA	$\Delta\%$
298.15	23.67	23.38	1.23	23.29	1.60	23.36	1.31
373.15	27.69	27.21	1.73	27.12	2.06	27.36	1.19
473.15	33.96	31.86	6.18	31.77	6.45	32.10	5.48
573.15	38.12	36.15	5.17	36.05	5.43	36.41	4.49
673.15	41.13	40.17	2.33	40.07	2.58	40.43	1.70
873.15	48.80	47.62	2.42	47.52	2.62	47.91	1.82
973.15	52.40	51.12	2.44	51.02	2.63		

**Tabla VI.45** Igual que VI.44 para el coeficiente de viscosidad  $\eta_{AB}$ . Los valores experimentales estan tomados de la referencia [123].



**Figura VI.28** Variación con la temperatura del error relativo asociado a los coeficientes de difusión  $D_{AB}$  y viscosidad  $\eta$  del  $Ne \cdots N_2$  obtenidos con diferentes métodos aproximados ( ver texto ). Los errores estan referidos a los resultados experimentales.

## VI.6 Estudio de la difusión elástica de $He$ en superficies de $Cu(110)$ mediante el formalismo dependiente del tiempo de la regla de Oro de Fermi

El estudio de la interacción de gases con superficies ha experimentado un gran desarrollo en los últimos años. En particular, la difusión de átomos de  $He$  en superficies de  $Cu$  ha sido objeto de numerosos trabajos teóricos<sup>[125]</sup> y experimentales<sup>[126]</sup>, ambos centrados esencialmente en el análisis de los procesos elásticos a baja energía.

La interacción atractiva, de naturaleza vdW, que se establece entre la partícula incidente y el cristal es responsable de los fenómenos de fisisorción, en los que el átomo queda atrapado en la superficie durante un cierto tiempo antes de ser expulsado. Desde un punto de vista teórico, este tipo de procesos pueden ser analizados con los mismos tratamientos cuánticos que hemos utilizado para el estudio de los procesos de predisociación y colisión en moléculas de vdW. Nuevamente, esto exige conocer el potencial de interacción que describe el sistema átomo-superficie. Desafortunadamente, no existen apenas cálculos *ab-initio* de estos potenciales<sup>[127]</sup>, por lo que hay que acudir en general a tratamientos empíricos ( ver sección V.4 ) de la interacción.

Los experimentos de difracción ofrecen los datos necesarios para proponer formas funcionales que representen el potencial. El parámetro que se utiliza para describir estos potenciales es la corrugación de la superficie. Del valor de esta magnitud, que representa la rugosidad del cristal, depende la intensidad de los acoplamientos entre los diferentes canales.

El modelo de interacción que hemos elegido para analizar el sistema  $H\epsilon - Cu(110)$ , donde (110) identifica el plano de la red periódica sobre el que incide el átomo de  $H\epsilon$ , es el propuesto por Armand y Manson<sup>[128]</sup>, que consiste en utilizar un potencial Morse corrugado, definido por

$$V(r) = D \left\{ \epsilon^{2\epsilon(\varphi(\vec{R}) - z)} / V_0 - 2\epsilon^{(1-\epsilon z)} \right\} \quad VI.6.1$$

donde  $\varphi(\vec{R})$  es la función de corrugación,  $V_0$  es el promedio de  $\epsilon^{2\epsilon\varphi(\vec{R})}$  calculado en la celda unidad del cristal, y  $D$  y  $\xi$  los parámetros habituales del Morse. En el sistema  $H\epsilon - Cu(110)$  puede asumirse que la corrugación es sólo importante en la dirección  $<100>$ . Tomando esta dirección como el eje  $x$ , asumimos para la  $\phi$  la siguiente forma funcional

$$\phi(x) = hu \cos(2\pi x/a) \quad VI.6.2$$

donde  $h$  es el parámetro adimensional de corrugación y  $a$  es la longitud de la celda unidad en la dirección  $x$ . En estas condiciones, la difusión tiene lugar en planos perpendiculares al eje  $y = 0$ . El valor de los parámetros que hemos usado en el cálculo son<sup>[129]</sup>  $a = 3.6 \text{ \AA}$ ,  $D = 6.532$  y  $\xi = 1.05 \text{ \AA}^{-1}$ . El valor de  $h$  depende de la energía de colisión a la que estemos trabajando.

Los coeficientes del desarrollo de este potencial en serie de Fourier [IV.1.13] son

$$V_0(z) = D \left[ \epsilon^{-2\epsilon z} - 2\epsilon^{-\epsilon z} \right] \quad VI.6.3$$

$$V_G(z) = \frac{V_0}{V_0} \epsilon^{-2\kappa z}; \vec{G} \neq 0 \quad VI.6.4$$

con

$$V_G = \frac{1}{A} \int_A d\vec{R} \epsilon^{2\kappa \epsilon(\vec{R})} \epsilon^{-i\vec{G} \cdot \vec{R}} \quad VI.6.5$$

donde  $A$  es el área de la celda unidad.

En el formalismo de la Regla de Oro, el proceso de desorción, en el que el  $He$  inicialmente adsorbido escapa de la superficie, está caracterizado por la semianchura [IV.1.6]. En este caso, gracias a la forma funcional elegida para el potencial, el problema puede resolverse analíticamente, obteniéndose la siguiente expresión

$$\Gamma_\alpha(\epsilon) = \frac{\pi(2\gamma - 2\alpha - 1)}{5!2\alpha! \Gamma(2\gamma - \alpha)} \left| \frac{V_G}{V_0} \right|^2 \frac{\hbar^2 \omega^2}{D^2} \frac{\sinh(2\pi\beta)}{\cosh^2(\pi\beta) - \cos^2(\pi(\frac{1}{2} + \gamma))} +$$

$$\left[ \left( \gamma - \alpha - \frac{1}{2} \right)^2 + \beta_c^2 + 2\gamma \right]^2 \left[ \Gamma\left(\frac{1}{2} + \gamma - i\beta_c\right) \right]^2 \quad VI.6.6$$

donde se ha definido  $\omega = \xi(M/2D)^{-1/2}$ ,  $\gamma = 2D/\hbar\omega$  y  $\beta_c = (\hbar\xi)^{-1}(2M\epsilon)^{-1/2}$  y con  $\Gamma(x)$  la función Gamma de  $x$ . En la deducción de esta ecuación hemos considerado únicamente la contribución en [IV.1.16] del canal especular ( $\vec{G}' = \vec{0}$ )

Esta ecuación puede utilizarse como punto de partida para ajustar parámetros del potencial. A partir de la dependencia de las semianchuras con el ángulo  $\theta$  y la energía  $E$  de incidencia medida experimentalmente, es posible determinar el valor de  $\Gamma_\alpha(\epsilon)$  y, a partir de [VI.6.5] calcular el valor de la corrugación implícitamente incluido en los términos  $V_0$  y  $V_G$ .

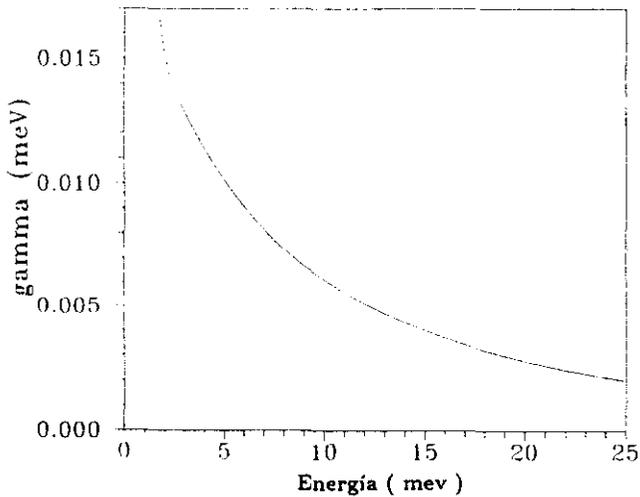
Es interesante mencionar una diferencia esencial que existe entre los procesos de predisiociación vibracional (VP) y el de desorción de átomos en superficies. En primer lugar, en la VP la energía de los canales asintóticos finales está fijada por los parámetros moleculares, mientras que en los procesos con superficies las energías asintóticas  $\frac{E^2}{2M}(\vec{G} + \vec{K})^2$  dependen, además de las características de la red, de la energía cinética y del ángulo de incidencia de partícula que colisiona. En este sentido, se habla de canales móviles. Por otra parte, mientras que los estados cuasiligados en la VP sólo pueden alcanzarse para un valor dado de la energía cinética de colisión  $E$ , una resonancia de adsorción  $E_0$ , puede alcanzarse por todos los valores  $E$  y  $\theta$  que verifiquen la condición<sup>[52]</sup>

$$E_0 = E - \frac{\hbar^2}{2M} (\vec{K} + \vec{G})^2 : E_0 \leq 0 \quad VI.6.7$$

Esto significa que, suponiendo el caso de sólo un canal de entrada y otro de salida, en la VP sóloamente tiene sentido calcular la semianchura para un valor de  $\epsilon$  (energía cinética final), mientras que en superficies debemos considerar todos los  $\epsilon$  que verifican [IV.1.17] para un  $\vec{G}$ ,  $\vec{G}'$  dados.

Puesto que estamos considerando el canal especular, la ecuación [IV.1.17] se simplifica, utilizando [VI.6.7], en  $\epsilon = E \cos^2(\theta)$ . En estas condiciones, cada pareja de valores  $(E, \theta)$  definen un valor de  $\epsilon$ . La figura VI.29 representa la semianchura asociada al primer nivel  $\alpha = 0$  del canal  $\vec{G} = (1, 0)$ ,  $\Gamma(1, 0)$  en función de  $(E, \theta)$ . Para simplificar, sólo se ha representado la escala en energías. Esta misma función ha sido calculada numéricamente en trabajos previos<sup>[52]</sup> utilizando el formalismo de ecuaciones acopladas, mostrando un excelente acuerdo con el resultado analítico. En estos cálculos, el parámetro de corrugación fue fijado a su valor para  $E = 21$  mev. ( $\hbar = 0.008$ ), dado que

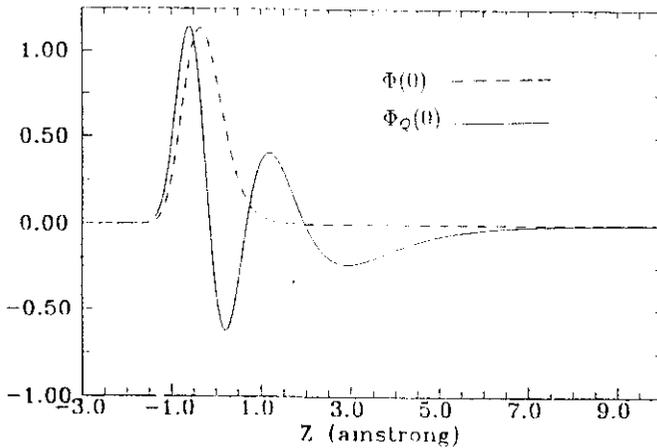
en el entorno de este valor la corrugación es pequeña y varía suavemente con la energía, favoreciendo la convergencia rápida de las ecuaciones acopladas.



**Figura VI.29** Anchura total  $\Gamma_0^{(1,0)}$ , en meV, para la primera resonancia.  $\alpha = 0$  del canal de difracción  $\rho = (1,0)$ , en función de la energía de colisión  $E$ , en meV.

La idea que nos planteamos ahora es obtener la semianchura  $\Gamma_0^{(1,0)}$  utilizando el formalismo dependiente del tiempo<sup>[50]</sup> de la Regla de Oro de Fermi presentado en el capítulo IV. Para ello, es necesario propagar un paquete de ondas inicial,  $\Phi(t=0)$  formado por el producto de la función de onda discreta

que representa el estado adsorbido, con el potencial de acoplamiento ( ver [IV.1.18] ), que en este caso es  $V_G(z)$ . Este paquete debe ser proyectado sobre el subespacio formado por las funciones de onda del continuo ([IV.1.19]), eliminando la contribución de los estados discretos en la evolución temporal. Se ha demostrado que esta contribución produce recurrencias ( oscilaciones ) en la función de correlación  $\langle \Phi(t) | \Phi(t=0) \rangle$  [50].



**Figura VI.30** Representación del paquete inicial  $\Phi(z, t = 0)$  ( línea - - - ) y su proyección en el subespacio de los continuos  $\Phi_Q(z, t)$  ( línea ——— ) en unidades  $\text{cm}^{-1} \text{Å}^{-1/2}$ . La coordenada  $z$  representa la distancia entre el He y la superficie de Cu.

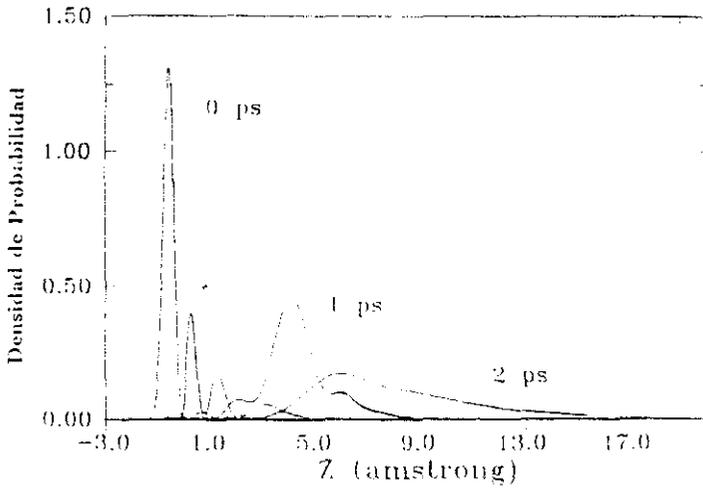
La figura VI.30 muestra el paquete de ondas inicial y su proyección sobre el continuo  $\Phi_Q(t = 0)$ . En este caso, la proyección en el continuo se ha efectuado también de manera totalmente analítica. En los casos en que esto no es posible, se calcula extrayendo del paquete de ondas la contribución de los discretos  $\phi_i$

$$\Phi_Q(t = 0) = \Phi(t = 0) - \sum_i \langle \phi_i | \Phi(t = 0) \rangle \quad VI.6.8$$

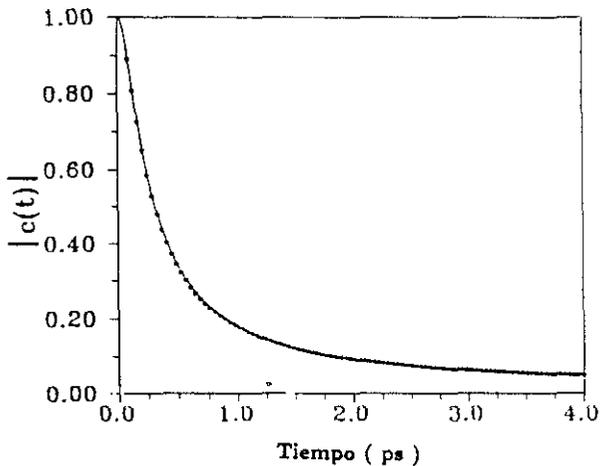
El procedimiento habitual para llevar a cabo la propagación temporal usa la Transformada rápida de Fourier (FFT) para tratar el término cinético  $d^2/dx^2$ , y el algoritmo de Adams-Moulton ( anexo VI.5 ) para resolver la derivada de primer orden en el tiempo. Sin embargo, nosotros hemos elegido un propagador basado en un método de diferencias finitas ( ver anexo VI.4 ) propuesto por Brito *et. al.* [130] en otro contexto. Este esquema presenta una mayor estabilidad numérica y es casi un factor 3 más rápido que la FFT. En el cálculo hemos utilizado 40000 puntos de  $t$ , con un paso de integración de  $2 \times 10^{-16}$  segundos.

La figura VI.31 muestra la evolución del paquete en 3 tiempos diferentes , 0,1 y 2 ps. Como puede verse, el paquete inicial se extiende rápidamente. Por ello, la función de autocorrelación, representada en VI.29, decae a cero también en tiempos muy pequeños. De hecho, en  $t = 0.31ps$  se reduce a la mitad de su valor en  $t = 0$ , indicando que la " memoria " del paquete inicial se pierde rápidamente.

Si la evolución temporal es correcta, la transformada de Fourier (TF) inversa de la función de correlación tiene que coincidir con la semianchura analítica [VI.6.6] (ver [IV.1.19]), o, equivalentemente, la TF de [VI.6.6] debe coincidir con la función de correlación. En la figura VI.32 comparamos ambos resultados, obteniéndose un acuerdo muy bueno.



**Figura VI.31** Evolución del paquete inicial con el tiempo. La figura muestra la función  $|\Phi_Q(z, t)|^2$  en tres tiempos diferentes  $t = 0.1$  y  $2$  ps. Las unidades son  $cm^{-2} \text{Å}^{-1}$ .



**Figura VI.32** Comparación entre el módulo de la función de autocorrelación  $|c(t)|^2$  (línea —) y la transformada de Fourier (\*) de la anchura  $\Gamma$  calculada analíticamente.

Estos resultados demuestran que la propagación del paquete de ondas inicial en el tiempo contiene la misma información que los cálculos estáticos. La principal ventaja es que mientras que en el formalismo independiente del tiempo es necesario hacer un cálculo para cada valor de la energía cinética  $\epsilon$  en el que se quiere evaluar la semianchura, una sola propagación en el tiempo proporciona el valor de la semianchura en todo un intervalo de energías  $[\epsilon_i, \epsilon_f]$ . El tamaño de este intervalo depende del paso de integración en el tiempo y del número de puntos utilizado. De hecho, cuanto más pequeño sea el valor de la energía a la que queremos calcular la  $\Gamma$ , mayor será el tiempo de propagación que habrá que considerar.

## CONCLUSIONES

1. Hemos analizado la dependencia de la dinámica de la predisiociación vibracional de sistemas triatómicos con los acoplamientos entre los diferentes movimientos del sistema. Los sistemas de vdW que hemos elegido para efectuar tanto el análisis teórico como la simulación numérica son el  $He \cdots I_2$  y  $Ar \cdots Cl_2$ . La elección se ha basado en dos motivos fundamentales. En primer lugar, existe abundante información experimental con la que poder comparar los resultados numéricos y, en segundo lugar, la diferencia de intensidad de la interacción de vdW de ambos complejos permite estudiar en detalle la aplicabilidad de algunos de los modelos teóricos propuestos.
2. En el sistema  $He \cdots I_2$ , el débil enlace de vdW permite desacoplar el movimiento de vibración del diátomo, obteniendo un excelente acuerdo con el resultado exacto. Por otra parte, se observa una mayor anchura en las resonancias ( inferior vida media ) al aumentar la excitación vibracional del  $I_2$ , como era de esperar debido a la anarmonicidad de la interacción.

3. Cuando los acoplamientos vibracionales son importantes, el tratamiento diabático de la vibración no describe adecuadamente el sistema. En esos casos, el tratamiento IOSA de la rotación, en el que se tienen en cuenta correctamente el acoplamiento vibración-traslación, puede ser más apropiado. Por otra parte, hemos encontrado que la separación diabática simultánea de la vibración y la rotación sólo proporciona una estimación de la posición de las resonancias, pero no de su anchura, por lo que no constituye un método razonable para estudiar la dinámica de estos sistemas.
4. Las distribuciones rotacionales de los fragmentos resultantes de la predisociación proporciona información sobre la anisotropía de la interacción. En el sistema  $He \cdots I_2$  hemos encontrado que la distribución rotacional final es muy similar a la del estado cuasiligado inicial y prácticamente independiente de  $v$ . Un resultado completamente diferente es encontrado en el  $Ar \cdots Cl_2$ , poniendo de manifiesto un nuevo fenómeno, la relajación vibracional intramolecular (IVR).
5. Hemos estudiado el IVR desde una perspectiva dependiente e independiente del tiempo. En el primer caso, hemos cuantificado el IVR estudiando la influencia en las vidas medias y distribuciones rotacionales finales de la contribución que los diferentes canales vibracionales tienen en el estado cuasiligado inicial. En el segundo caso, la función de autocorrelación nos dice como se redistribuye la energía entre los grados de libertad del sistema en función del tiempo.

6. En un primer paso, hemos fijado el sistema  $Ar \cdots Cl_2$  en su posición de equilibrio, *T-shaped*, congelando así el movimiento de rotación. El fuerte acoplamiento vibracional que existe en este complejo exige utilizar el formalismo de interacción de configuraciones ( CI ) para describir la dinámica de la predisociación. Se observa que la semianchura presenta el crecimiento superlineal con el estado vibracional,  $v$ , observado también en el  $He \cdots I_2$ , hasta que se producen los primeros cierres de canal. En estos casos, la semianchura obtenida con el método CI difiere sensiblemente de la obtenida despreciando la interacción entre estados vibracionales, indicando que ésta es esencial para poder interpretar correctamente la dinámica. El mismo resultado aparece también en el tratamiento cuántico completo (ecuaciones acopladas). Así, hemos encontrado que cuando únicamente se consideran el acoplamiento del canal  $v$  con los adyacentes,  $v \pm 1$ , se reproduce el resultado exacto en el que se incluyen todos los acoplamientos.
7. Hemos presentado un tratamiento aproximado para el análisis de la predisociación vibracional en sistemas tetraatómicos,  $X \cdots AB \cdots Y$ , en los que hay que considerar la probabilidad del proceso de doble fragmentación ( doble continuo ). Proponemos una expresión para calcular la probabilidad de este tipo de procesos basado en un desarrollo perturbativo que incorpora correctamente la simetría de aquellos sistemas con  $X = Y$ . En el análisis llevado a cabo con el sistema  $He \cdots I_2 \cdots He$ , hemos encontrado que la probabilidad de doble fragmentación es despreciable frente a la de fragmentación simple.
8. Se ha analizado la información sobre la superficie de energía potencial ( PES ) que puede extraerse de los experimentos de colisión. En particular, hemos aplicado varios esquemas aproximados a la colisión  $He \cdots Li_2$ ,

discutiendo los resultados obtenidos para 3 diferentes PES disponibles en bibliografía. El análisis de la dependencia de las secciones eficaces con la anisotropía del potencial y la magnitud de los acoplamientos nos ha permitido extraer las siguientes conclusiones

- (a) Cuando la vibración se trata diabáticamente, se observa que el mínimo en la sección eficaz total encontrado experimentalmente es atribuible principalmente a la parte elástica de la interacción.
  - (b) El incremento en la anisotropía que se produce al crecer la excitación vibracional, *v.* del  $Li_2$  favorece los procesos inelásticos rotacionales frente a los elásticos. Del balance entre ambos mecanismos depende la aparición o no del mínimo en la sección total observado experimentalmente. De hecho, sólo una de las PES propuestas reproduce el mínimo, aunque no en la posición correcta.
  - (c) La comparación de los resultados "exactos" (ecuaciones acopladas) y los obtenidos tratando diabáticamente la vibración permiten analizar en detalle la magnitud de los acoplamientos vibracionales y su influencia en la dinámica. En este caso, el tratamiento correcto de las vibraciones hace desaparecer el mínimo, indicando que las PES disponibles presentan un acoplamiento vibración-rotación-traslación mayor que el esperado a partir de los resultados experimentales.
9. En el estudio de sistemas macroscópicos (mezclas binarias de gases) hemos comparado por vez primera el efecto de varios esquemas de desacoplamiento en el análisis de los fenómenos de transporte. De los cálculos efectuados con mezclas gaseosas de  $N_2$  con  $He$ ,  $Ne$  y  $Ar$  puede deducirse

- (a) El tratamiento *coupled-states*, CS, proporciona el valor de las secciones eficaces asociadas a difusión y viscosidad con un error promedio del 2% respecto a los cálculos exactos, CC, mostrando un comportamiento errático cuando la energía de colisión es inferior a aproximadamente el doble de la profundidad media del pozo de interacción. Para estas secciones eficaces, el formalismo CS no supone una mejora importante respecto al mucho más sencillo IOSA, dado que éste proporciona resultados en el mismo margen de error.
- (b) Para las secciones eficaces viscomagnéticas y DPR el tratamiento CS si mejora sensiblemente al IOSA. Mientras que éste falla completamente en la descripción de estos procesos, los resultados CS difieren, en promedio, un 4% – 8% de los CC.
- (c) La sección eficaz viscomagnética  $\sigma_{Tq}$  aparece como la más sensible a la anisotropía del potencial y, por lo tanto, al esquema de desacoplamiento elegido. Tanto el tratamiento CS como el IOSA proporcionan valores totalmente incorrectos, siendo necesario el formalismo cuántico exacto CC, o el de trayectorias clásicas si la energía de colisión suficientemente elevada.
- (d) A la vista de estos resultados, el esquema de cálculo mas adecuado para obtener numéricamente los coeficientes de transporte de una mezcla gaseosa y, a través de ellos, extraer información sobre el potencial de interacción, es un método combinado en el que se usa el tratamiento CC a energías bajas, por debajo del doble de la profundidad media del pozo, y el clásico a energías superiores a ese valor.

10. Otro proceso importante en el que juega un papel esencial las interacciones de vdW es el de colisiones de átomos y moléculas con superficies. Dentro de esta línea, hemos analizado la difusión de átomos de *He* en superficies de *Cu*. Para ello, hemos utilizado la técnica de evolución en el tiempo de paquetes de onda, haciendo uso de un propagador mucho más rápido y sencillo de implementar que el habitualmente utilizado (*Fast-Fourier-Transform*, FFT). Los resultados obtenidos están en excelente acuerdo con la solución analítica existente para el caso simplificado que hemos elegido. Esto demuestra que el tratamiento de paquetes de onda puede ser un esquema alternativo eficiente para tratar este tipo de procesos.

# Capítulo VII

## ANEXOS

### VII.1 Cálculo de funciones de onda ligadas. Método de Thrular-Numerov

Consideremos la ecuación de Schrödinger unidimensional

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) \right] \Phi(R) = E\Phi(R) \quad A.1.1$$

Para simplificar la notación, reescribimos [A.1.1] en la forma siguiente

$$\Phi''(R) = f(R)\Phi(R) \quad A.1.2$$

donde  $\Phi''(R)$  indica derivadas segundas respecto a la coordenada  $R$  y

$$f(R) = -\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V(R)) \quad A.1.3$$

Para calcular numericamente los estados discretos de esta ecuación, consideramos una red de  $N$  puntos en un intervalo  $[R_{in}, R_{fin}]$ ,  $R_i, i = 1, \dots, N$  con un espaciamiento entre puntos constante dado por  $h$ . Desarrollemos ahora la función  $\Phi$  en el punto  $i + 1$  respecto del  $i$  en serie de Taylor

$$\Phi_{i+1} = \Phi_i + \Phi'_i h + \frac{1}{2} \Phi''_i h^2 + \frac{1}{3!} \Phi'''_i h^3 + \frac{1}{4!} \Phi^{IV}_i h^4 + \frac{1}{5!} \Phi^V_i h^5 + O(h^6) \quad A.1.4$$

Analogamente, desarrollamos la función en el punto  $i - 1$  respecto de la función en  $i$

$$\Phi_{i-1} = \Phi_i - \Phi'_i h + \frac{1}{2} \Phi''_i h^2 - \frac{1}{3!} \Phi'''_i h^3 + \frac{1}{4!} \Phi^{IV}_i h^4 - \frac{1}{5!} \Phi^V_i h^5 + O(h^6) \quad A.1.5$$

donde se ha usado la notación abreviada  $\Phi_i = \Phi(R_i)$  y donde  $O(h^6)$  indica que los términos despreciados en el desarrollo son de orden  $h^6$ . Sumando ahora [A.1.4] y [A.1.5] se eliminan las derivadas impares, quedando

$$\Phi_{i+1} + \Phi_{i-1} = 2\Phi_i + \Phi''_i h^2 + \frac{1}{12} \Phi^{IV}_i h^4 + O(h^6) \quad A.1.6$$

La ecuación de Schrödinger [A.1.2] nos proporciona la relación entre la función y su segunda derivada

$$\Phi''_i = f_i \Phi_i \quad A.1.7$$

Nos falta todavía una expresión de la derivada cuarta en función de  $\Phi$ . Si aplicamos un desarrollo de Taylor análogo al descrito en [A.1.4-5] para la derivada segunda, tenemos

$$\Phi''_{i+1} = \Phi''_i + \Phi'''_i h + \frac{1}{2} \Phi^{IV}_i h^2 + O(h^3) \quad A.1.8$$

$$\Phi''_{i-1} = \Phi''_i - \Phi'''_i h + \frac{1}{2} \Phi^{IV}_i h^2 + O(h^3) \quad A.1.9$$

Sumando ahora [A.1.8-9] se obtiene

$$\Phi''_{i+1} + \Phi''_{i-1} = 2\Phi''_i + \Phi^{IV}_i h^2 + O(h^3) \quad A.1.10$$

Utilizando [A.1.7] se obtiene la siguiente expresión para la derivada cuarta

$$\Phi^{IV} = \frac{1}{h^2} [f_{i+1}\Phi_{i+1} + f_{i-1}\Phi_{i-1} - 2f_i\Phi_i] \quad A.1.11$$

Sustituyendo esta igualdad en [A.1.6] queda, después de ordenar términos

$$\left[1 - \frac{1}{12}h^2 f_{i+1}\right] \Phi_{i+1} + \left[1 - \frac{1}{12}h^2 f_{i-1}\right] \Phi_{i-1} + \left[-2 - \frac{10}{12}h^2 f_i\right] \Phi_i = 0 \quad A.1.12$$

Esta es es algoritmo de Numerov de sexto orden para resolver ecuaciones diferenciales de segundo orden del tipo [A.1.2].

Para obtener los estados discretos, debemos resolver [A.1.12] con las condiciones de contorno

$$\Phi_1 = 0 \quad ; \quad \Phi_N = 0 \quad \text{A.1.13}$$

Para poder obtener la función de ondas ligada  $\Phi(R)$  a partir del algoritmo [A.1.12] necesitaríamos conocer previamente la energía del estado ligado,  $E$  dado que ésta aparece en el propio algoritmo a través de la función  $f(R)$ . en el modelo propuesto por Thirular<sup>[131]</sup>, las energías de los estados ligados se estiman previamente usando el algoritmo de Numerov de cuarto orden. Si truncamos los desarrollos de Taylor [A.1.4-5] hasta términos en  $h^3$ . tenemos que [A.1.6] se reduce a

$$\Phi_{i+1} + \Phi_{i-1} = 2\Phi_i + \Phi_i'' h^2 + O(h^4) \quad \text{A.1.14}$$

de donde

$$\Phi_{i+1} + \Phi_{i-1} - (2 + f_i h^2) \Phi_i = 0 \quad \text{A.1.15}$$

Esta ecuación puede escribirse en forma matricial de la manera siguiente

$$\mathbf{M}\Phi = 0 \quad \text{A.1.16}$$

siendo  $\Phi$  como un vector cuyas componentes son  $\Phi_i, i = 2, \dots, N-1$  y donde  $\mathbf{M}$  es una matriz tridiagonal cuyos elementos diferentes de 0 son

$$M_{ii} = -(2 + f_i h^2)$$

$$M_{i,i+1} = M_{i-1,i} = 1 \quad \text{A.1.17}$$

La estimación de las energías de los estados ligados se obtienen a partir de los autovalores  $\epsilon_k$  de  $\underline{\mathbf{M}}$

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2\mu\hbar^2} \epsilon_k \quad \text{A.1.18}$$

Existen en las bibliotecas estandar subrutinas muy rápidas que diagonalizan matrices tridiagonales, basadas en el método de Rutishauser. Puesto que la matriz  $\underline{\mathbf{M}}$  es de dimensión  $N \times N$ , la diagonalización nos proporcionará  $N$  autovalores  $\epsilon_k$ . Solamente aquellos para los que la energía  $E_k$  definida en [A.1.18] cumpla  $E_k < V(R = \infty)$  representarán estados ligados del sistema. Con los autovalores  $E_k$  así estimados, se calcula la función de onda usando [A.1.12]. Para ello se hace una doble propagación de la solución, una desde  $i = 1$  en adelante y otra desde  $i = N$  hacia atrás. En un punto intermedio  $j$  se imponen que la derivada logarítmica de la funciones calculadas en ambas propagaciones sea continua. Si la diferencia entre ambas derivadas logarítmicas es mayor que un cierto criterio de tolerancia impuesto inicialmente, se corrige el valor de la energía (ver Gordon<sup>[132]</sup>) y se repite el proceso. Gracias a la estimación inicial de los autovalores, en general el cálculo converge en unas pocas iteraciones. Una vez calculada, la función de onda debe ser normalizada a la unidad.

## VII.2 Cálculo de funciones de onda unidimensionales del continuo

La ecuación que hay que resolver para la función del continuo es la misma que en el caso de los discretos [A.1.1] pero con diferentes condiciones de contorno

$$\Phi_1 = 0$$

$$\Phi_N = A \sin \left( kR - l \frac{\pi}{2} + \delta_l \right); \quad k^2 = 2\mu E \quad A.2.1$$

donde  $E$  es la energía cinética de colisión,  $A$  se determina imponiendo que la función del continuo este normalizada a la energía

$$\langle \Phi(E) | \Phi(E') \rangle = \delta(E - E') \rightarrow A = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu k \pi} \quad A.2.2$$

Siguiendo un razonamiento idéntico al presentado para funciones del discreto ( ver Anexo I ), se llega a la misma expresión [A.1.12] para la función del continuo. Dividiendo esta expresión por  $\Phi_i$  se obtiene

$$\frac{1}{\mathcal{R}_i} \left[ 1 - \frac{1}{12} h^2 f_{i+1} \right] + \mathcal{R}_{i+1} \left[ 1 - \frac{1}{12} h^2 f_{i-1} \right] + \left[ -2 - \frac{10}{12} h^2 f_i \right] = 0 \quad A.2.3$$

donde se ha definido

$$\mathcal{R}_i = \frac{\Phi_i}{\Phi_{i+1}} \quad A.2.4$$

Operando en [A.2.3] se obtiene la siguiente expresión para  $\mathcal{R}_i$ ,

$$\mathcal{R}_i = - \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{12} h^2 f_{i-1} \mathcal{R}_{i-1} \right] + \left[ -2 - \frac{10}{12} h^2 f_i \right] \right\}^{-1} \left[ 1 - \frac{1}{12} h^2 f_{i+1} \right] = 0 \quad A.2.5$$

Esta ecuación se resuelve iterativamente en  $\mathcal{R}_i$  utilizando la condición inicial  $\mathcal{R}_1 = 0$ . Una vez calculada numéricamente  $\mathcal{R}_N$ , los desfases  $\delta_i$  de [A.2.1] se determinan imponiendo el comportamiento asintótico de  $\Phi$  en los puntos  $i = N - 1$  e  $i = N$  y utilizando la definición de  $\mathcal{R}_N$

$$\mathcal{R}_N = \frac{\Phi_{N-1}}{\Phi_N} = \frac{\sin \left( kR_{N-1} - l\frac{\pi}{2} + \delta_i \right)}{\sin \left( kR_N - l\frac{\pi}{2} + \delta_i \right)} \quad A.2.6$$

Utilizando ahora

$$\sin \left( kR - l\frac{\pi}{2} + \delta_i \right) = \sin \left( kR - l\frac{\pi}{2} \right) \cos(\delta_i) + \cos \left( kR - l\frac{\pi}{2} \right) \sin(\delta_i) \quad A.2.7$$

y dividiendo numerador y denominador por  $\cos(\delta_i)$  se obtiene finalmente, después de algunas operaciones sencillas

$$\tan(\delta_i) = - \frac{\sin \left( kR_{N-1} - l\frac{\pi}{2} \right) - \mathcal{R}_N \sin \left( kR_N - l\frac{\pi}{2} \right)}{\cos \left( kR_{N-1} - l\frac{\pi}{2} \right) - \mathcal{R}_N \cos \left( kR_N - l\frac{\pi}{2} \right)} \quad A.2.8$$

Una vez calculado  $\delta_i$ , podemos reconstruir la función de onda a partir de su valor asintótico  $\Phi_N$  utilizando

$$\Phi_i = \mathcal{R}_i \Phi_{i+1} \quad A.2.9$$

dado que tanto  $\Phi_N$  como las  $\mathcal{R}_i$  son ya conocidas.

### VII.3 Resolución de un conjunto de ecuaciones acopladas. Algoritmo de Fox-Goldwin

La ecuación de Schrödinger para un sistema triatómico  $X \cdots AB$  es

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + Bj^2 + \frac{\vec{p}^2}{2\mu R^2} + U_{AB}(r) + V(r, R, \theta) \right] \Psi(r, R, \theta) = E\Psi(r, R, \theta) \quad A.3.1$$

con la notación descrita en [1.1.1]. Para resolver esta ecuación diferencial desarrollamos la función  $\Psi(r, R, \theta)$  en una base de funciones de  $r$  y  $\theta$  representada por  $\Phi_n(\vec{r}, \hat{R})$

$$\psi^m(r, R, \theta) = \sum_n \Psi_n^m(R) \Phi_n(\vec{r}, \hat{R}) \quad A.3.2$$

donde  $n$  engloba todos los números cuánticos necesarios para describir la base elegida ( por ejemplo,  $n = (r, l, j, J, M)$  en el caso de elegir el sistema de referencia del laboratorio ), y  $m$  representa el valor inicial de esos números cuánticos que describen el sistema antes de la colisión. Sustituyendo [A.3.2] en [A.3.1] se obtiene el usual conjunto de ecuaciones acopladas para  $\Psi_n^m(R)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Psi_n^m + \sum_{n'} U_{n'n}(R) \Psi_n^m = 0 \quad A.3.3$$

donde se ha denotado, para simplificar

$$U_{n'n}(R) = -E\delta_{n'n} +$$

$$\left\langle \Phi_{n'}(\vec{r}, \hat{R}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + B\vec{j}^2 + \frac{\vec{l}^2}{2\mu R^2} + U_{AB}(r) + V(r, R, \theta) \right| \Phi_n(\vec{r}, \hat{R}) \right\rangle_{r,\theta} \quad A.3.4$$

Podemos escribir [A.3.3] en una forma matricial

$$\Psi''(R) = \mathbf{f}(R)\Psi(R) \quad A.3.5$$

donde  $\Psi$  es un vector cuyas componentes son los elementos  $\Psi_n^m$  y  $\mathbf{f}$  es una matriz definida por

$$f_{n'n}(R) = \frac{2\mu}{\hbar^2} U_{n'n}(R) \quad A.3.6$$

La dimension de  $\Psi$  y  $\mathbf{f}$  viene dada por el número de elementos de base  $\Phi_n(\vec{r}, \hat{R})$ .

Aplicando el mismo procedimiento descrito en el Anexo I para obtener estados ligados a cada componente  $\Psi_n^m$  se llega a la siguiente ecuación matricial

$$\left[ \mathbf{1} - \frac{1}{12} h^2 \mathbf{f}_{i+1} \right] \Psi_{i+1} + \left[ \mathbf{1} - \frac{1}{12} h^2 \mathbf{f}_{i-1} \right] \Psi_{i-1} + \left[ -2\mathbf{1} - \frac{10}{12} h^2 \mathbf{f}_i \right] \Psi_i = 0 \quad A.3.7$$

Las condiciones asintóticas son

$$\Psi_1 = 0 \quad 4.3.8$$

$$\Psi_N \sim e^{i\mathbf{k}R} + e^{-i\mathbf{k}R}\underline{\mathbf{S}} \quad 4.3.9$$

donde  $\underline{\mathbf{k}}$  es una matriz diagonal cuyos elementos son los módulos de los vectores de onda sobre cada cana asintótico final. Una forma más conveniente de escribir las condiciones asintóticas se obtiene haciendo uso de la matriz  $\underline{\mathbf{K}}$ , relacionada con la matriz de colisión según la siguiente expresión

$$\underline{\mathbf{S}} = \{\mathbf{I} + i\underline{\mathbf{K}}\}^{-1} \{\mathbf{I} - i\underline{\mathbf{K}}\} \quad 4.3.10$$

En función de  $\underline{\mathbf{K}}$ , las condiciones de contorno se escriben como

$$\Psi_N = \sin(\mathbf{k}R_N) + \cos(\mathbf{k}R_N)\underline{\mathbf{K}} \quad 4.3.11$$

donde

$$[\sin(\mathbf{k}R_N)]_{n'n} = \delta_{n'n} \sin(k_n R_N) \quad 4.3.12$$

y análogamente para el coseno. Estas expresiones asintóticas tienen la ventaja de ser reales, dado que la matriz  $\underline{\mathbf{K}}$  es real, mientras que  $\underline{\mathbf{S}}$  es compleja.

Utilizando ahora el algoritmo de Fox-Codwin

$$\Psi_{i-1} = \underline{\mathcal{R}}_{i-1} \Psi_i \quad A.3.13$$

en [A.3.7] se obtiene

$$\Psi_i = \underline{\mathcal{R}}_i \Psi_{i-1} \quad A.3.14$$

con

$$\underline{\mathcal{R}}_i = - \left\{ \left[ \mathbf{I} - \frac{1}{12} h^2 \underline{\mathbf{f}}_{i-1} \right] \underline{\mathcal{R}}_{i-1} + \left[ -2\mathbf{I} - \frac{10}{12} h^2 \underline{\mathbf{f}}_i \right] \right\}^{-1} \left[ \mathbf{I} - \frac{1}{12} h^2 \underline{\mathbf{f}}_{i+1} \right] \quad A.3.15$$

Esta ecuación nos permite calcular iterativamente el propagador  $\underline{\mathcal{R}}$  partiendo de la condición inicial

$$\Psi_1 = 0 \rightarrow \underline{\mathcal{R}}_1 = 0 \quad A.3.16$$

Una vez propagado  $\underline{\mathcal{R}}$  hasta el punto final  $N$ ,  $\underline{\mathcal{R}}_N$ , la matriz  $\underline{\mathcal{K}}$  se calcula imponiendo la condición

$$\Psi_{N-1} = \underline{\mathcal{R}}_{N-1} \Psi_N \quad A.3.17$$

Utilizando [A.3.11] se obtiene

$$\underline{\mathcal{K}} = \{ \underline{\mathcal{R}}_{N-1} \cos(\underline{\mathbf{k}}R_N) - \cos(\underline{\mathbf{k}}R_{N-1}) \}^{-1} \{ \sin(\underline{\mathbf{k}}R_{N-1}) - \underline{\mathcal{R}}_{N-1} \sin(\underline{\mathbf{k}}R_N) \} \quad A.3.18$$

Finalmente, la matriz de colisión se obtiene a partir de [A.3.10].

## VII.4 Solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es

$$i \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi(x, t) \quad A.4.1$$

La idea es utilizar un método de diferencias finitas que preserve las cantidades conservadas por la física del problema, la norma y la energía total,  $E$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x, t) \Psi^*(x, t) \quad A.4.2$$

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial x} \frac{\partial \Psi^*(x, t)}{\partial x} \quad A.4.3$$

El algoritmo que hemos empleado, desarrollado por Brito *et al*<sup>(130)</sup>, es el siguiente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{\Psi_{j+1}^{n+1} - 2\Psi_j^{n+1} + \Psi_{j-1}^{n+1}}{2\Delta_x^2} + \frac{\Psi_{j+1}^n - 2\Psi_j^n + \Psi_{j-1}^n}{2\Delta_x^2} \right] + V_j \frac{\Psi_j^{n+1} + \Psi_j^n}{2} = i \frac{\Psi_j^{n+1} - \Psi_j^n}{\Delta_t} \quad A.4.4$$

donde  $\Psi_j^n = \Psi(x_j, t_n)$ , siendo  $\{x_j, t_n\}$  son los puntos de una red de  $N_x$  puntos en  $x$  con un espaciado  $\Delta_x$  y  $N_t$  puntos en  $t$  con un espaciado  $\Delta_t$ . Operando en [A.4.4], se obtiene

$$a\Psi_{j+1}^{n+1} + b_j\Psi_j^{n+1} + a\Psi_{j-1}^{n+1} = -a\Psi_{j+1}^n + d_j\Psi_j^n - a\Psi_{j-1}^n \quad A.4.5$$

con las siguientes definiciones

$$\begin{aligned} a &= -\frac{\hbar^2}{4m\Delta_x^2} \\ b_j &= \frac{\hbar^2}{2m\Delta_x^2} + \frac{V_j}{2} - \frac{i}{\Delta_t} \\ d_j &= -\frac{\hbar^2}{2m\Delta_x^2} - \frac{V_j}{2} - \frac{i}{\Delta_t} \end{aligned} \quad A.4.6$$

El sistema [A.4.5] se resuelve con la condición de contorno

$$\Psi_0^n = \Psi_{N_x+1}^n = 0 \quad A.4.7$$

Esta condición equivale a exigir que el paquete de ondas permanezca confinado en el intervalo de  $x$  elegido durante la propagación.

La ecuación [A.4.5] puede escribirse en forma matricial

$$\underline{\mathbf{A}}\Psi^{n+1} = \mathbf{B}^n(\Psi^n) \quad A.4.8$$

donde  $\underline{\mathbf{A}}$  es una matriz tridiagonal compleja definida por

$$A_{i,i} = b_i : A_{i,i+1} = A_{i+1,i} = a \quad A.4.9$$

y

$$B_i^n = -a\Psi_{i+1}^n + d_i\Psi_i^n - a\Psi_{i-1}^n \quad A.4.10$$

La solución formal de [A.4.7] es

$$\Psi^{n+1} = \underline{\mathbf{A}}^{-1} \mathbf{B}^n(\Psi^n) \quad A.4.11$$

Esta expresión nos permite propagar de forma sencilla un paquete de ondas inicial  $\Psi^0(x)$  a lo largo del tiempo mientras se verifique la condición [A.4.7].

## VII.5 Integración de las ecuaciones de Hamilton

Si  $H(p, q)$  representa el Hamiltoniano de un sistema, las ecuaciones de movimiento vienen dadas por

$$\begin{aligned} \dot{q}_k &= \frac{\partial H}{\partial p_k} \\ \dot{p}_k &= -\frac{\partial H}{\partial q_k} \end{aligned} \quad A.5.1$$

donde  $p, q$  representan las coordenadas y los momentos conjugados respectivamente. Para resolver numéricamente este sistema de ecuaciones diferenciales de primer orden utilizaremos el método predictor-corrector de Adams-Moulton<sup>[133]</sup> de orden 4 inicializado por un Runge-Kutta-Gill<sup>[134]</sup> también de 4° orden, con un incremento de tiempo  $\Delta t$  constante. La razón por la que se usa el método de Adams-Moulton en vez del Runge-Kutta se debe a que el algoritmo de Adams-Moulton es casi el doble de rápido, pues sólo requiere dos evaluaciones funcionales por paso, mientras que el Runge-Kutta exige 4.

Si escribimos las ecuaciones de Hamilton en forma vectorial

$$\frac{\partial \dot{X}}{\partial t} = \tilde{f}(t, \tilde{X}), \quad A.5.2$$

con  $X = (q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$  el método de Runge-Kutta-Gill nos proporcionará una solución de la forma

$$\bar{X}_{n+1} = \bar{X}_3 + \frac{1}{6} \bar{\Delta}_4 - \frac{1}{3} \bar{b}_3,$$

donde

$$\bar{\Delta}_4 = \bar{f}(\bar{X}_3, t_n + \Delta t) \Delta t,$$

$$\bar{b}_3 = (2 + \sqrt{2}) \bar{\Delta}_3 - [2 + 3/(2\sqrt{2})] \bar{b}_2,$$

$$\bar{X}_3 = \bar{X}_2 + [1 + 1/(2\sqrt{2})] (\bar{\Delta}_3 - \bar{b}_2),$$

$$\bar{\Delta}_3 = \bar{f}[\bar{X}_2, t_n + 1/(2\sqrt{2}) \Delta t] \Delta t,$$

$$\bar{b}_2 = (2 - \sqrt{2}) \bar{\Delta}_2 - [2 - 3/(2\sqrt{2})] \bar{b}_1,$$

$$\bar{X}_2 = \bar{X}_1 + [1 - 1/(2\sqrt{2})] (\bar{\Delta}_2 - \bar{b}_1),$$

$$\bar{\Delta}_2 = \bar{f}[\bar{X}_1, t_n + (1/2) \Delta t] \Delta t,$$

$$\bar{b}_1 = \bar{\Delta}_1 = \bar{f}(\bar{X}_n, t_n) \Delta t.$$

$$\bar{X}_1 = \bar{X}_n + \frac{1}{2} \bar{\Delta}_1. \quad A.5.4$$

Como vemos, en cada uno de los  $\bar{\Delta}_i$  se tiene que calcular el valor de la función en los correspondientes  $\bar{X}_{i-1}$ , y en el  $\bar{X}_n$  inicial para  $\bar{\Delta}_1$ . Para el Adams-Moulton tenemos como predictor

$$\begin{aligned} \bar{X}_{n+1} = \bar{X}_n + \frac{\Delta t}{720} & \left[ 1901 \bar{f}(\bar{X}_n, t_n) \right. \\ & - 2774 \bar{f}(\bar{X}_{n-1}, t_n - \Delta t) + 2616 \bar{f}(\bar{X}_{n-2}, t_n - 2\Delta t) \\ & \left. - 1274 \bar{f}(\bar{X}_{n-3}, t_n - 3\Delta t) + 251 \bar{f}(\bar{X}_{n-4}, t_n - 4\Delta t) \right]. \quad A.5.5 \end{aligned}$$

y como corrector

$$\begin{aligned} \bar{X}_{n+1} = \frac{\Delta t}{1440} & \left[ 475 \bar{f}(\bar{X}_{n+1}, t_n + \Delta t) \right. \\ & - 1475 \bar{f}(\bar{X}_n, t_n) - 798 \bar{f}(\bar{X}_{n-1}, t_n - \Delta t) \\ & + 482 \bar{f}(\bar{X}_{n-2}, t_n - 2\Delta t) + 173 \bar{f}(\bar{X}_{n-3}, t_n - 3\Delta t) \\ & \left. + 27 \bar{f}(\bar{X}_{n-4}, t_n - 4\Delta t) \right]. \quad A.5.6 \end{aligned}$$

En este caso es necesario calcular en cada paso  $\bar{f}(\bar{X}_n, t_n)$  y  $\bar{f}(\bar{X}_{n+1}, t_n + \Delta t)$ , pues las otras funciones ya están calculadas por el Runge-Kutta o por el propio Adams-Moulton en pasos anteriores.

La convergencia de la integración se determina controlando la conservación de la energía total.

## Referencias

- [1] A. D. Buckingham, P. W. Fowler y J. M. Hutson, *Chem. Rev.*, **88**, (1988), 963
- [2] J. A. Beswick, y J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.*, **47**, (1981), 363
- [3] K. C. Janda, *Adv. Chem. Phys.*, **60**, (1985), 201
- [4] " Dynamics of Polyatomics vdW Complexes ", N. Halberstadt, y K. C. Janda, , NATO ASI Series B. Physics, vol. 227, New York (1990)
- [5] *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **73**, (1982).
- [6] D. H. Levy, *Adv. Chem. Phys.* **47**, (1981), 323
- [7] R. E. Smalley, D. H. Levy y L. Wharton, *J. Chem. Phys.* **64**, (1976), 3266
- [8] R. E. Smalley, L. Wharton y D. H. Levy. " Molecular Optical Spectroscopy with supersonics Beams and Jets ". *Acc. Chem. Res.* **10**, (1977), 139
- [9] E. H. Taylor y S. Datz, *J. Chem. Phys.* **23**, (1955), 1711
- [10] R. E. Lechenby, E. J. Robins y P. A. Trevalion, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A, 280**, (1964), 409
- [11] R. D. Levine y R. B. Bernstein. " Molecular Reaction Dynamics and dinamical Reactivity " . Oxford University Press, New York, (1977)

- [12] M. A. D. Fluendly y K. P. Lawley, "Chemical Applications of Molecular Beam Scattering". Chapman and Hall, London
- [13] G. Scoles, D. Bass, V. Buck y D. Laine, "Atomic and Molecular Beam Methods". vol. 1, Oxford University Press, New York, (1988)
- [14] (a) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss y R. B. Bird, "Molecular Theory of gases and liquids". Wiley, New York (1964)  
 (b) G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith y W. A. Wakeham, "Intermolecular Forces". Clarendon Press, Oxford (1981)
- [15] G. Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure", vol 3, Van Nostrand, New York (1966)
- [16] F. A. Gianturco, A. Palma, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, Chem. Phys. Lett., **11**, (1986), 399
- [17] O. Roncero, S. Miret-Artés, G. Delgado-Barrio, y P. Villarreal, J. Chem. Phys. **85**, (1986), 2084
- [18] J. Campos-Martínez, O. Roncero, S. Miret-Artés, P. Villarreal, y G. Delgado-Barrio, J. Chem. Phys. **91**, (1989), 155
- [19] (a) J. P. Toennies, W. Weitz y G. Wolf, J. Chem. Phys. **71**, (1979), 614  
 (b) M. Faubel, "Vibrational and Rotational Excitation in Molecular Collisions", Adv. At. Mol. Phys. **19**, (1983), 345  
 (c) C. H. Becker, P. Casavecchia y Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **70**, (1979), 2986
- [20] L. Boltzmann, "Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen", Wien Ber. **66**, (1872), 275  
 Traducción inglesa en S. G. Brush, "Kinetic Energie vol. 2. Irreversible Processes", 88-175.
- [21] (a) S. Chapman, "On the law of distribution of molecular velocities and on the theory of viscosity and thermal conduction in a non-uniform

- monoatomic gas ", *Phil. Trans., Roy. Soc. A* , **216**, (1916), 279 (b)  
 D. Enskog. " Kinetische Theorie der vorgänge in mässige verdünnten Gases ", *Almqvist y Wiksell. Uppsala* (1917)
- [22] G. Delgado-Barrio, S. Serna, S. Miret-Artés, O. Roncero, J. Campos-Martínez, y P. Villarreal, *Laser Chemistry* ( en prensa )
- [23] K. P. Huber y G. Hertzberg, " Molecular spectra and molecular structures IV. Constants of diatomic molecules ". Van Nostrand, New York, (1979)
- [24] R. N. Zare. " Angular Momentum ". Wiley, New York, (1988)
- [25] (a) J. A. Beswick, y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **73**, (1980), 3653  
 (b) O. Roncero, J. A. Beswick, N. Halberstadt, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990), 3348  
 (c) N. Halberstadt, O. Roncero, y J. A. Beswick, *J. Chem. Phys.* 129198983
- [26] L. Pauling y E. B. Wilson. " Introduction to Quantum Mechanics " . McGraw-Hill, New York, (1935)
- [27] (a) G. Delgado-Barrio, P. Mareca, P. Villarreal, A. M. Cortina, S. Miret-Artés, y J. Campos-Martínez, *J. Chem. Phys.* **84**, (1986), 4268  
 (b) G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca y J. A. Beswick, *J. Quantum Chem.* **27**, (1985), 173  
 (c) D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **62**, (1975), 710  
 (d) L. W. Hunter, *J. Chem. Phys.* **62**, (1975), 2855  
 (e) L. Eno y G. G. Balint-Kurti, *J. Chem. Phys.* **71**, (1979), 1447
- [28] M. Aguado, P. Villarreal, G. Delgado-Barrio, P. Mareca y J. A. Beswick, *Chemun. Phys. Lett.* **102**, (1988), 62
- [29] J. A. Beswick, y A. Requena, *J. Chem. Phys.* **73**, (1980), 4347

- [30] R. N. Porter, L. M. Raff y W. H. Miller. *J. Chem. Phys.* **63**, (19745), 2214
- [31] (a) A. García-Vela, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *Int. J. Quantum Chem.* **35**, (633), 1989  
 (b) A. García-Vela, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990), 496  
 (c) A. García-Vela, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *J. Mol. Struct.* **210**, (1990), 237  
 (d) A. García-Vela, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990), 6504
- [32] P. Villarreal, A. Varadé y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **90**, (1989), 2648
- [33] G. G. Balint-Kurti y M. Shapiro, *Chem. Phys.* **61**, (1981), 137
- [34] J. R. Taylor, " *Scattering Theory* ", Wiley, New York (1982)
- [35] J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **92**, (1990), 157
- [36] F. A. Gianturco, G. Delgado-Barrio, O. Roncero, y P. Villarreal, *Mol. Phys.* **71**, (1991), 1495
- [37] F. A. Gianturco, S. Serna, G. Delgado-Barrio, y P. Villarreal, , *J. Chem. Phys.* ( en prensa )
- [38] F. A. Gianturco, " *Transfer of molecular energy by collisions* ", Springer Verlag, Berlin (1979)
- [39] R. T. Pack, *J. Chem. Phys.* **60**, (1974), 633
- [40] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, " *Numerical recipes* ", Cambridge University Press, New York, (1986)
- [41] (a) L. Eno y G. G. Balint-Kurti, *Chem. Phys.* **23**, (1977), 295  
 (b) M. N. Novak, G. G. Balint-Kurti y D. C. Cleny, *J. Chem. Phys.* **91**,

(1989), 3509

- [42] (a) S. Chapman y T. G. Cowling. " *Mathematical theory of non uniform Gases* ", 3ª edición, Cambridge University Press, Cambridge (1970)  
(b) H. Grad. " *Statistical mechanics, thermodynamics and fluid dynamics of systems with an arbitrary number of integrals* ", *Commun. Pure and Appl. Math.* **5**, (1952), 435  
(c) S. Hess y L. Waldmann. " *Kinetic theory for a dilute gas of particles with spin Z* ", *Naturforsch.* **21a**, (1966), 1529  
(d) F. R. W. McCourt, J. J. Beenakker, W. E. Köhler y I. Kuscer. " *Nonequilibrium phenomena in polyatomic gases. vol. I. Dilute gases* ". Oxford University Press, Oxford (1990)  
(e) P. L. Bhatnagar, E. P. Gross y M. Krook. " *A model for collision processes in gases. Small amplitude processes in charged and neutral one-component gases* ". *Phys. Rev.* **94**, (1954), 511
- [43] F. Wigner, *Phys. Rev.* **40**, (1932), 749
- [44] (a) R. F. Snider, *J. Chem. Phys.* **32**, (1960), 1051  
(b) L. Z. Waldmann, *Naturforsch.* **13a**, (1958), 609
- [45] C. S. Wang, G. E. Uhlenbeck y J. de Boer. " *Studies in statistical* ", vol 2 C, North Holland, Amsterdam (1964)
- [46] (a) W. K. Liu, F. R. W. McCourt y A. S. Dickinson, *Mol. Phys.* **66**, (1989), 565  
(b) W. K. Liu, F. R. W. McCourt, D. E. Fitz y D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **76**, (1982), 5112
- [47] (a) H. Senfleben, *Phys. Z.* **31**, (1930), 822  
(b) j. j. m. Beenakker y F. R. W. McCourt, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **21**, (1970), 47  
(c) H. Hulsman, F. G. Van Kuik, K. W. Walstra, H. F. P. Knaap y J.

- J. M. Beenakker, *Physica* **57**, (1972), 501
- [48] (a) W. K. Liu, F. R. W. McCourt y W. E. Köler, *J. Chem. Phys.* **71**, (1979), 2566  
 (b) W. K. Liu y F. R. W. McCourt, *J. Chem. Phys.* **71**, (1979), 3750
- [49] (a) H. F. P. Knaap y P. Lallemand, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **26**, (1975), 59  
 (b) R. A. J. Keijser, K. D. van den Hout, M. de Groot y H. F. P. Knaap, *Physica* **75**, (1974), 515  
 (c) K. D. Van den Hout, P. W. Hermans y H. F. P. Knaap, *Physica* **104A**, (1980), 54S
- [50] P. Villarreal, S. Miret-Artés, O. Roncero, G. Delgado-Barrio, J. A. Beswick, N. Halberstadt, y R. D. Coalson, *J. Chem. Phys.* **94**, (1991), 4230
- [51] M. Hernández, S. Serna, O. Roncero, S. Miret-Artés, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *Surf. Sci.* **251**, (1991), 373
- [52] M. Hernández, O. Roncero, S. Miret-Artés, P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **90**, (1989), 3823
- [53] N. Cabrera, V. Colli, F. O. Goodman y R. Manson, *Surf. Sci.* **19**, (1970), 67
- [54] G. Wolken, *J. Chem. Phys.* **58**, (1973), 3047
- [55] Dwight D. Evard, C. R. Bieler, Joseph L. Cline, N. Sivakumar y K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **89**, (1988), 2829
- [56] Dwight D. Evard, Joseph L. Cline y K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **88**, (1988), 5433
- [57] S. Serna, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, J. Campos-Martínez, y S. Miret-Artés, *Anales de Física C*, **86**, (1990), 9

- [58] S. Serna, P. Villarreal, S. Miret-Artés, J. Campos-Martínez, y G. Delgado-Barrio. *J. Mol. Struct.* **210**, (1990), 227
- [59] R. Lefebvre y Savolainen. *J. Chem. Phys.* **60**, (1974), 2509
- [60] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu y F. Laloë. " *Mecanique Quantique* ", Her-  
rman, Paris (1973)
- [61] (a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **24**, (1928), 89  
(b) V. Fock. *Z. Physic.* **61**, (1930), 126
- [62] P. O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **35**, (1963), 496
- [63] (a) J. A. Pople y R. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.* **22**, (1954), 571  
(b) A. T. Amos y G. G. Hall. *Proc. Roy. Soc. A* **263**, (1961), 483
- [64] P. O. Löwdin. *Phys. Rev.* **97**, (1955), 1509
- [65] (a) Y. G. Smeyers y G. Delgado-Barrio. *Int. J. Quant. Chem.* **8**, (1974),  
733  
(b) Y. G. Smeyers y G. Delgado-Barrio. *Bull. Soc. Chem. Belg.* **85**,  
(1976), 1023
- [66] R. F. Prat, *Phys. Rev. A* **6**, (1972), 1735
- [67] G. Delgado-Barrio. y R. F. Prat. *Phys. Rev. A* **12**, (1975), 2288
- [68] (a) P. O. Löwdin, *Phys. Rev.* **97**, (1955), 1474  
(b) A. C. Wahl y G. Das. *Adv. Quant. Chem.* **5**, (1970), 261  
(c) J. Fdez. Rico. *Gazz. Chim. Ital.* **108**, (1978), 237
- [69] (a) S. F. Boys y N. C. Handy, *Proc. Roy. Soc. A* **310**, (1969), 63  
(b) N. C. Handy, *Mol. Phys.* **21**, (1971), 217
- [70] (a) K. F. Freed. *Phys. Rev.* **173**, (1968), 1  
(b) O. Sinanoglu. *Adv. Chem. Phys.* **6**, (1969), 315
- [71] R. K. Nesbet, *Adv. Chem. Phys.* **14**, (1969), 1

- [72] J. H. Van Vleck, A. Sherman, *Rev. Mod. Phys.* **7**, (1935), 167
- [73] G. Nordheim-Pösch, *Ann. Physik* **26**, (1936), 258
- [74] W. Moffit, *Proc. Soc. (London) A* **210**, (1951), 245
- [75] J. C. Phillips y L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, (1957), 287
- [76] F. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, (1963), 3540
- [77] R. N. Porter y M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **40**, (1964), 1105
- [78] (a) D. L. Bunker y N. C. Blais, *J. Chem. Phys.* **41**, (1964), 2377  
 (b) D. L. Bunker y C. A. Parr, *J. Chem. Phys.* **52**, (1970), 5700  
 (c) N. C. Blais y D. L. Bunker, *J. Chem. Phys.* **37**, (1962), 2713 ; **39**, (1963), 315
- [79] (a) M. S. Kim, R. E. Smalley, L. Wharton y D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **65**, (1976), 1216  
 (b) K. E. Johnson, L. Wharton y D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **69**, (1978), 2719  
 (c) W. Sharfin, K. E. Johnson, L. Wharton y D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **71**, (1979), 1283  
 (d) J. A. Blazy, B. M. Dekoven, T. D. Russell y D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **72**, (1980), 2439
- [80] W. Sharfin, P. Krogen y S. C. Wallace, *Chem. Phys. Lett.* **85**, (1982), S1
- [81] (a) E. de Pablo, M. S. Guijarro, P. Villarreal, P. Mareca y G. Delgado-Barrio, *Anales de Física A* **80**, (1984), 210 ; *J. Mol. Struct.* **142**, (1986), 505  
 (b) N. Halberstadt, J. A. Beswick, y K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* **87**, (1987), 3966
- [82] D. W. Norcross y M. J. Seaton, *J. Phys. B*, **6**, (1973), 614

- [83] (a) G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **71**, (1979), 3143  
 (b) J. A. Beswick, y J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **68**, (1978), 2277  
 (c) J. A. Beswick, G. Delgado-Barrio, y J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **70**, (1979), 3895
- [84] O. Roncero, J. Campos-Martínez, A. M. Cortina P. Villarreal y G. Delgado-Barrio, *Chem. Phys. Lett.* **148**, (1988), 62
- [85] M. Heppener, A. G. M. Kunst, D. Bebelaar, y R. P. H. Rettschnick, *J. Chem. Phys.* **83**, (1985), 5311
- [86] N. Halberstadt, S. Serna, y K. C. Janda, *J. Chem. Phys.* ( en prensa )
- [87] J. A. Coxon, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, (1980), 264
- [88] G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, P. Mareca y G. Albelda, *J. Chem. Phys.* **78**, (1983), 587
- [89] B. R. Reid, K. C. Janda, y N. Halberstadt, *J. Phys. Chem.* **92**, (1988), 587
- [90] M. C. Donnamaria, E. A. Castro y M. Fernandez, *J. Chem. Phys.* **80**, (1983), 1179
- [91] P. Villarreal, S. Miret-Artés, O. Roncero, S. Serna, J. Campos-Martínez, y G. Delgado-Barrio, *J. Chem. Phys.* **93**, (1990), 4016
- [92] (a) H. H. Dispert, M. W. Geis y P. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **70**, (1979), 5317  
 (b) Z. Karny y R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **68**, (1972), 3360  
 (c) H. J. Loesch, M. Hoffmeister y F. Stienkemeier, *J. Chem. Soc., Far. Trans.* **225**, (1989), 1052  
 (d) R. B. Bernstein, " *Chemical Dynamics via Molecular Beams and Laser Chemistry* ", Oxford University Press, New York, (1982)
- [93] K. T. Tang y J.P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **76**, (1977), 2524

- [94] H. G. Rubahn *J. Chem. Phys.* **92**, (1990), 5384
- [95] M. Fuchs y J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **85**, (1986), 7062
- [96] H. G. Rubahn y J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **89**, (1968), 287
- [97] U. Stahl, *Diplom. Thesis, University of Bochum* (1986)
- [98] K. T. Tang y J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, (1984), 3726
- [99] H. G. Rubahn y N. Sathyanmurthy, *Chem. Phys.* **171**, (1990), 506
- [100] F. A. Gianturco, J. P. Toennies, M. Bernardi y M. Venanzi, *J. Chem. Phys.* **93**, (1990), 2437
- [101] F. A. Gianturco, M. Bernardi, J. P. Toennies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, (1991), 31
- [102] A. J. C. Varandas ( comunicación privada )
- [103] U. Buck, *Comm. At. Mol. Phys.* **17**, (1986), 143
- [104] R. R. Fuchs, F. R. W. McCourt, A. J. Chakkar y F. Grein, *J. Phys. Chem.* **88**, (1984), 2036
- [105] (a) A. S. Dickinson y M. S. Lee, *J. Phys. B.* **18**, (1985), 4177  
 (b) G. G. Maitland, M. Mustafa y W. A. Wakeham, *Mol. Phys.* **61**, (1987), 359
- [106] F. A. Gianturco, M. Venanzi, A. S. Dickinson, *Mol. Phys.* **65**, (1988), 563
- [107] A. S. Dickinson y E. L. Heck, *Mol. Phys.* **70**, (1990), 239
- [108] (a) F. A. Gianturco, M. Venanzi, M. Faubel, *J. Chem. Phys.* **90**, (1989), 2639  
 (b) F. A. Gianturco, N. Sanna y A. Palma, *J. Chem. Phys.* ( en prensa )

- [109] F. A. Gianturco, M. Venanzi, R. Candori, F. Pirani, F. Vecchiocattivi, A. S. Dickinson y M. S. Lee, *Chem. Phys.* **109**, (1986), 417 ; **113**, (1986), 166
- [110] F. A. Gianturco, S. Serna, y N. Sanna. *Mol. Phys.* ( en prensa )
- [111] P. McGuire y D. J. Kouri , *J. Chem. Phys.* **60**, (1974). 2488
- [112] F. R. W. McCourt, V. Vesovic, W. A. Wakeham, A. S. Dickinson y M. Mustafa, *Mol. Phys.* ( en prensa )
- [113] F. A. Gianturco, M Venanzi, A. S. Dickinson, *J. Chem. Phys.* **93**, (1990), 5552
- [114] R. J. Van den Oord, W. Mischke y J. J. M. Beenakker, *Physica A* **139**, (1986), 41
- [115] F. A. Gianturco, M. Venanzi, *J. Chem. Phys.* **91**, (1989). 2525
- [116] H. O'Hara y F. J. Smith, *J. Comput. Physics* **5**, (1970), 328
- [117] A. S. Dickinson y M. S. Lee, *J. Phys. B* **19**, (1986), 319
- [118] (a) R. D. Trengrove, K. R. Harris, H. L. Robjons y P. J. Dunlop, *Physica A* **131**, (1985), 506  
 (b) J. Kestin, S. T. Ro y W. A. Wakeham. *J. Chem. Phys.* **56**, (1972), 4036
- [119] M. S. Bowers, K. T. Tang y J.P. Toennies. *J. Chem. Phys.* **88**, (1987), 5465
- [120] A. S. M. Wahby, *Physica C*. **145**, (1987). 78.
- [121] J. H. Hellemaans, J. Kestin y S. T. Ro. *J. Chem. Phys.* **57**, (1972), 4038
- [122] C. K. Wong, F. R. W McCourt y P. Casavecchia. *J. Chem. Phys.* **93**, (1990), 4699

- [123] (a) R. D. Trengrove y P. J. Dunlop, *Physica A*, **115**, (1982), 339  
 (b) A. S. M. Wahby y J. Los, *Physica C*, **145**, (1987), 69
- [124] J. Kestin, S. T. Ro y W. A. Wakeham, *J. Chem. Phys.* **56**, (1972), 5837
- [125] J. A. Barker y D. J. Auerbach, *Surf. Sci. Rep.* **4**, (1985), 1
- [126] (a) J. Perreau y J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **119**, (1982), L292  
 (b) G. Armand, J. Lapujoulade, J. R. Manson, J. Perreau y B. Salamon, *Isr. J. Chem.* **22**, (1982), 298  
 (c) J. Lapujoulade, J. Perreau y A. Kara, *Surf. Sci.* **129**, (1983), 59  
 (d) D. Gorse, B. Salanon, F. Fabre, A. Kara, J. Perreau, G. Armand y J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **147**, (1984), 611
- [127] H. Hoinkes, *Mol. Phys.* **52**, (1980), 993
- [128] G. Armand y J. R. Manson, *Surf. Sci.* **119**, (1982), L299
- [129] T. Maniv, E. Englahl y N. Moiseyev, *J. Chem. Phys.* **86**, (1987), 1048
- [130] R. Brito, J. A. Cuesta y A. F. Rañada, *Phys. Lett. A* **128**, (1988), 360
- [131] D. G. Thrular, *J. Compt. Phys.* **10**, (1972), 123
- [132] R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **51**, (1969), 14
- [133] J. B. Scarborough, "Numerical Mathematical Analysis", Johns Hopkins Press, Baltimore, pag. 318.
- [134] S. Gill, *Proc. Cambridge Phys. Soc.* **47**, (1951), 96