

ESTUDIO DE LAS PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN EN SISTEMAS DINÁMICOS

STUDY OF THE TRANSITION PROBABILITIES IN DYNAMIC SYSTEMS

J. L. Paz^{1}, A. Mendoza-García¹ y José F. Récamier²*

RESUMEN

En este trabajo se presenta una metodología algebraica para resolver la ecuación de Schrödinger de un sistema molecular anarmónico diatómico sujeto a un potencial externo dependiente del tiempo. La molécula es descrita a través del potencial de Morse, el cual se desarrolla en una serie de Taylor hasta términos de cuarto orden en la coordenada de desplazamiento, seguido por una transformación generalizada de Bogoliubov. Despreciando los términos superiores al cuadrático como primera aproximación, se obtiene una expresión exacta para el operador de evolución del sistema. En particular, en este trabajo se analizó la colisión colineal entre un átomo y una molécula. En el marco de la aproximación semiclásica, se aplicó el modelo propuesto para los sistemas de colisión H_2 -He y Ga_2 -He y se calcularon sus probabilidades de transición. Finalmente, nuestro modelo se corresponde de forma aceptable a los resultados semiclásicos calculados con una base de funciones propias del potencial de Morse.

SUMMARY

In this work is presented an algebraic methodology for the resolution of the Schrödinger equation in a diatomic anharmonic molecular system interacting with a time dependent external potential. The molecule is described by a Morse potential, using a series expansion of the displacement coordinate keeping up to fourth order terms and a Bogoliubov generalized transformation. In a first approximation, are neglected the higher order terms, an exact expression for the evolution operator of the system, is obtained. In the semiclassical approximation is applied the considered model for the collision systems H_2 -He and Ga_2 -He for the evaluation of the transition probabilities. Finally, our study is comparable with the semiclassical results evaluated with a basis of proper functions of the Morse potential.

Palabras Claves: Probabilidades de Transición, osciladores anarmónicos, potencial de Morse

Keywords: Transition Probabilities, Anharmonic oscillators, Morse potentials.

INTRODUCCIÓN

Muchos esfuerzos se han enfocado en la descripción de la molécula a través del modelo del oscilador armónico cuántico, ya que es uno de los pocos sistemas que admite una solución

analítica exacta, además de sencilla. Sin embargo, éste presenta limitaciones cuando se trata de describir sistemas complejos. En el potencial real, a excitaciones altas, los niveles de energía de la molécula comienzan a converger en lugar de estar separados de manera uniforme. De esta forma, la vibración anarmónica crece en importancia a la par que el aumento en el grado de excitación en la molécula. Este comportamiento se encuentra en el caso de moléculas diatómicas heteronucleares, para las cuales surgen importantes efectos anarmónicos vinculados con la ruptura de la simetría molecular, en el caso de

¹Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1086, Venezuela; ²Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 48-3, Cuernavaca, Morelos 62251, México- * Individuo de Número de la Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales

sistemas con pocos estados ligados o en situaciones donde la energía transferida es mayor que aquella que separa los niveles vibracionales de la molécula (Atkins y Friedman, 1997; Demtroder, 2005).

Los osciladores anarmónicos exhiben propiedades algebraicas simples pero muy interesantes, que permiten varios niveles de aproximación al problema. Por consiguiente ha sido mucho el esfuerzo invertido en la evaluación certera de los niveles de energía de los osciladores anarmónicos cuánticos, entre los cuales se pueden citar los métodos variacionales optimizados, los de diagonalización matricial y los de teoría de perturbación modificada (Cooper *et al.*, 1994; Popescu, 2002; Fanelli y Struzynski, 1983; Bender y Tsun-Wu, 1973; Ho *et al.*, 1996; Récamier *et al.*, 2001). Además del uso de este tipo de métodos, la estructura vibracional de las moléculas puede ser descrita a través de modelos algebraicos. Específicamente, los métodos algebraicos de Lie han sido aplicados con éxito (Récamier y Jauregui, 1997; Récamier *et al.*, 2005) en problemas de dispersión atómica, molecular y en física nuclear, en particular si contemplan el uso de operadores bosónicos de creación y aniquilación, tal y como se pretende hacer en este trabajo.

Si el Hamiltoniano del sistema se encuentra escrito en términos de un conjunto de estos operadores que formen un álgebra de Lie cerrada, es posible utilizar el teorema de Wei-Norman (Wei y Norman, 1964), y escribir el operador de evolución del sistema como un producto de exponenciales, donde cada exponente contiene un generador del álgebra en cuestión. En el caso armónico, el problema puede resolverse de forma exacta; pero una de las virtudes del método, la cual se pretende implementar en este estudio, radica en que aún introduciendo anarmonicidades en el modelo a distintos órdenes a través de términos perturbativos, es posible aplicar métodos algebraicos y obtener aproximaciones sucesivas al operador de evolución lo cual simplifica considerablemente el problema. En

el presente trabajo se pretende analizar la transferencia de energía traslacional-vibracional producto de una colisión de un átomo con una molécula diatómica, estudiando previamente el comportamiento de las probabilidades de transición antes y después de la colisión.

Dos de los primeros y más importantes antecedentes teóricos en el área, son los trabajos publicados por Secrest y Johnson (1966), Clark y Dickinson (1973). En el primero, los autores abordan el problema de la colisión co-lineal entre un átomo y una molécula a través de un cálculo cuántico exacto, modelando la molécula a través de un oscilador armónico. En el segundo, con la intención de modelar la colisión de forma más realista, los autores describen a la molécula a través de un oscilador de Morse.

En ambos trabajos, el modelo es aplicado al cálculo de probabilidades de transición entre estados vibracionales de la molécula producto de la transferencia de energía cinética del proyectil, considerando una exponencial repulsiva como potencial de interacción.

En un estudio posterior, Gazdy y Micha (1985) acuden a la aproximación semiclásica para describir la colisión y determinar las probabilidades de transición del sistema molecular. Para ello, emplean un método basado en álgebra de operadores para su determinación. Con ello, generan una forma compacta para el Hamiltoniano del sistema y logran obtener, además de expresiones algebraicas manejables, resultados numéricos que se aproximan de forma satisfactoria a aquellos calculados de forma exacta. Estudios de la misma índole, donde partiendo del esquema semiclásico se evalúan distintos modelos y aproximaciones, han sido llevados a cabo por varios autores, (Yang *et al.*, 2000; Álvarez-Bajo *et al.*, 2007; Santiago *et al.*, 2008), siendo el presente trabajo una extensión de esta línea de investigación.

Aquí se plantea como objetivo el análisis de efectos anarmónicos en el comportamiento cuántico

tico de sistemas moleculares diatómicos a través de métodos algebraicos, calculando las probabilidades de transición en la colisión H_2 -He y Ga_2 -He. Si el sistema bajo estudio se encuentra en un instante t_i y en un estado $|\Psi_i\rangle$, la amplitud de la probabilidad de encontrarlo en otro instante t_f en un estado $|\Psi_f\rangle$ es dada en la representación de Schrödinger por la expresión siguiente:

$$\langle \Psi_f | U(t_f, t_i) | \Psi_i \rangle \quad (1)$$

donde $U(t_f, t_i)$ representa al operador de evolución entre el tiempo inicial t_i y el tiempo final t_f . Este cálculo de amplitud asume que se conocen los estados $|\Psi_i\rangle$ y $|\Psi_f\rangle$ así como la expresión para el operador de evolución, el cual se determina a través de la diagonalización del Hamiltoniano del sistema. Sin embargo, en muchos casos, resulta imposible calcular de forma exacta los autovalores del Hamiltoniano y es por ello que es necesario acudir a métodos aproximados. Conociendo que los estados de Fock son autoestados del oscilador sin perturbar, la amplitud de probabilidad para este caso particular puede expresarse como:

$$\langle n_f | U(t_f, t_i) | n_i \rangle \quad (2)$$

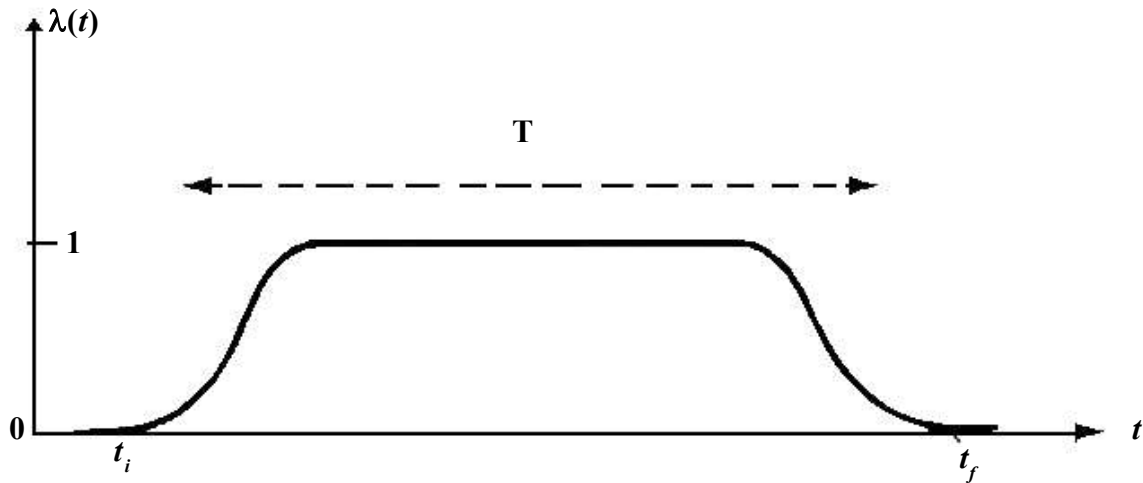


Figura 1. Variación temporal del parámetro $\lambda(t)$ permitiendo que la perturbación V sea adiabáticamente encendida y apagada. Se simula una interacción de duración T .

Cuando el problema bajo estudio puede ser establecido en términos de colisiones, ya sea con una partícula o con un fotón, resulta muy conveniente *encender* y *apagar* la perturbación de forma adiabática, haciendo que la misma sea dependiente del tiempo al multiplicarla por un parámetro $\lambda(t)$, cuya variación en el tiempo se representa en la Fig. 1 (Cohen-Tannoudji *et al.*, 2004).

En este sentido, es posible simular la colisión entre dos sistemas, los cuales inicialmente ($t \leq t_i$) no interactúan, debido a que se encuentran muy lejos uno del otro. Luego, después de la colisión ($t \geq t_f$), se encuentran nuevamente separados y no se perturban más. Por esta razón, la amplitud de probabilidad puede calcularse empleando la ec. (2), a través de la evaluación del operador de evolución entre los estados del oscilador y no de la matriz de dispersión S , ya que para los límites:

$$t_i \rightarrow -\infty \text{ y } t_f \rightarrow \infty,$$

se cumple la igualdad $S=U(t_f, t_i)$. Esta condición resulta fundamental en el desarrollo del modelo propuesto presentado en la siguiente sección, en el cual a través de métodos algebraicos se obtiene el operador de evolución para el caso de un oscilador anarmónico cuántico sujeto a una interacción dependiente del tiempo.

MODELO Y DETERMINACIÓN DE LOS GENERADORES DEL ALGEBRA

El Hamiltoniano no perturbado, correspondiente a la molécula diatómica, puede escribirse como:

$$H_0 = \frac{p^2}{2\mu} + V_M = \frac{p^2}{2\mu} + D_e \left(e^{-2ax} - 2e^{-ax} \right) \quad (3)$$

donde μ es la masa reducida de la molécula y V_M corresponde al potencial de Morse. Se desarrolla el Hamiltoniano en una serie de Taylor hasta términos de cuarto orden alrededor de la posición de equilibrio. Escogiendo $x = 0$, se obtiene:

$$\tilde{H}_0 = \frac{p^2}{2\mu} + x \left[\frac{d}{dx} V_M \right]_{x=0} + \frac{x^2}{2!} \left[\frac{d^2}{dx^2} V_M \right]_{x=0} + \frac{x^3}{3!} \left[\frac{d^3}{dx^3} V_M \right]_{x=0} + \frac{x^4}{4!} \left[\frac{d^4}{dx^4} V_M \right]_{x=0} \quad (4)$$

Haciendo la analogía con el Hamiltoniano del oscilador armónico, se define la relación $(1/2)\mu\omega^2 = 2D_e a^2$ y se reescribe H_0 para el sistema molecular como:

$$\tilde{H}_0 = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}\mu\omega^2 x^2 + \lambda x^3 + \gamma x^4$$

donde $\lambda = D_e(-6a^3)$, $\gamma = D_e(14a^4)$. Si se definen las coordenadas de posición y de momentum del oscilador en términos de los operadores de creación y aniquilación, se obtiene:

$$\tilde{H}_0(\hat{\alpha}, \hat{\alpha}^\dagger) = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) - \lambda \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^{3/2} (\hat{\alpha} + \hat{\alpha}^\dagger)^3 + \gamma \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right)^2 (\hat{\alpha} + \hat{\alpha}^\dagger)^4 = \sum_{0 \leq i+j \leq 4} f_{ij} \hat{\alpha}^{\dagger i} \hat{\alpha}^j \quad (5)$$

A diferencia del Hamiltoniano del oscilador armónico, que puede ser resuelto de forma exacta, los operadores de orden mayor a dos que definen \tilde{H}_0 no permiten obtener una solución sencilla del problema. Una forma de simplificar el procedimiento es la aplicación de una transformación de Bogoliubov (Jauregui y Récamier, 1992; Urdaneta y Paz, 2002). Esta transformación consiste en definir $\hat{\alpha}$ y $\hat{\alpha}^\dagger$ en función de unos nuevos operadores \hat{b} y \hat{b}^\dagger , tal que en esta nueva base el Hamiltoniano resultante sea diagonal. Ésta permite reescribir los operadores de creación y aniquilación como una combinación lineal de operadores:

$$\begin{aligned} \hat{\alpha} &= t_1 \hat{b} + t_2 \hat{b}^\dagger + t_3 I \\ \hat{\alpha}^\dagger &= t_1^* \hat{b}^\dagger + t_2^* \hat{b} + t_3^* I \end{aligned} \quad (6)$$

donde I es el operador identidad. Los coeficientes t_1 y t_2 se encuentran asociados a una rotación en el espacio de fase (P,X) mientras que t_3 representa una traslación. Estos nuevos operadores deben cumplir con las mismas reglas de conmutación, para así asegurar que la transformación realizada sea unitaria. Por ello:

$$[\hat{\mathbf{a}}, \hat{\mathbf{a}}^\dagger] = [\hat{\mathbf{b}}, \hat{\mathbf{b}}^\dagger] = 1 \quad (7)$$

Reescribiendo \tilde{H}_0 en términos de los nuevos operadores, se obtiene:

$$\tilde{H}_0(\hat{\mathbf{b}}, \hat{\mathbf{b}}^\dagger) = \sum_{0 \leq i+j \leq 2} \phi_{ij} \hat{\mathbf{b}}^{i\dagger} \hat{\mathbf{b}}^j + \sum_{3 \leq i+j \leq 4} \phi_{ij} \hat{\mathbf{b}}^{i\dagger} \hat{\mathbf{b}}^j \quad (8)$$

Producto de la transformación, el Hamiltoniano \tilde{H}_0 queda definido como una suma de dos partes: una primera, cuyos operadores forman un álgebra de Lie cerrada, y una segunda cuyos operadores de orden superior a dos no cumplen con esta propiedad. Disponer de un algebra cerrada y conmutativa, permite la construcción de un operador de evolución analítico y compacto. Como primera aproximación importante realizada en este modelo, se desprecia la contribución proveniente del segundo término de la ec.(8). La necesidad o no de tomar en cuenta la parte del Hamiltoniano que no forma un conjunto cerrado radica principalmente en qué tan anarmónico es el sistema que se pretende modelar. Para ello existen diversos métodos en la literatura, como teoría de perturbaciones, método variacional o el empleo de transformaciones iterativas de Bogoliubov, tal como se mencionó. En estas últimas, en cada transformación se obtiene el mismo conjunto de operadores y se incluyen las subsecuentes contribuciones de los términos hasta orden cuadrático (Jauregui y Récamier, 1992). Una vez que se desprecia el segundo término del Hamiltoniano \tilde{H}_0 , resulta necesario determinar

los coeficientes de la transformación, los cuales definen las funciones ϕ_{ij} . A partir de la propiedad de conmutación (7) puede obtenerse la siguiente relación:

$$t_1 t_1^* - t_2 t_2^* = |t_1|^2 - |t_2|^2 = 1 \quad (9)$$

Debido a que la ventaja obtenida al aplicar la transformación de Bogoliubov sobre el sistema es realizar una rotación y una traslación a fin de recuperar la posición en el sistema cartesiano del oscilador armónico, es posible escribir los coeficientes de la transformación como: $t_1 = \cosh(\theta)$ y $t_2 = \sinh(\theta)$. De esta forma sólo quedan por determinar los valores que toman el ángulo θ y el coeficiente t_3 . Para ello, se pide que los coeficientes asociados a los operadores $\hat{\mathbf{b}}^{\dagger 2}, \hat{\mathbf{b}}^2, \hat{\mathbf{b}}^\dagger$ y $\hat{\mathbf{b}}$ sean cero, diagonalizando así el Hamiltoniano y obteniéndose:

$$\theta = \text{ArcTanh}[-2f_{02} / f_{11}] / 2;$$

mientras que para el coeficiente de desplazamiento traslacional $t_3 = -f_{10} / 2f_{20} + f_{11}$. Finalmente, tomando en consideración las condiciones anteriores y aquellos términos que forman un álgebra de Lie cerrada, el Hamiltoniano del sistema sin perturbar queda como:

$$\tilde{H}_0 = \phi_{00} + \phi_{11} \mathbf{b} \mathbf{b}^\dagger.$$

Compatible con el Hamiltoniano de un oscilador armónico. Si el tiempo inicial t_0 se escoge igual a cero, se obtiene:

$$U_0(t) = \exp(-i\tilde{H}_0 t / \hbar) = \exp(-i\phi_{00} t / \hbar) \exp(-i\phi_{11} t \hat{\mathbf{b}}^\dagger \hat{\mathbf{b}} / \hbar) \quad (10)$$

Si ahora se considera que el sistema molecular interactúa con un potencial arbitrario de la forma $V(t) = F(t)x + G(t)x^2$ y donde al definir en términos de los operadores de creación y aniquilación transformados $\hat{\mathbf{b}}^\dagger$ y $\hat{\mathbf{b}}$, se obtiene:

$$V(t) = F(t) \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} (\chi_1 \hat{\mathbf{b}} + \chi_2 \hat{\mathbf{b}}^\dagger + \chi_3) + G(t) \left(\frac{\hbar}{2\mu\omega} \right) \left[\chi_2^2 \hat{\mathbf{b}}^{\dagger 2} + 2\chi_2 \chi_3 \hat{\mathbf{b}}^\dagger + 2\chi_1 \chi_2 \hat{\mathbf{b}}^\dagger \hat{\mathbf{b}} + 2\chi_1 \chi_3 \hat{\mathbf{b}} + \chi_1^2 \hat{\mathbf{b}}^2 + \chi_3^2 + \chi_1 \chi_2 \right] \quad (11)$$

los coeficientes χ_i se encuentran dados por $\chi_1 = t_1 + t_1^*$; $\chi_2 = t_2 + t_2^*$; $\chi_3 = t_3 + t_3^*$. Por otro lado se tiene que:

$$H_1(t) = U_0^\dagger(t)V(t)U_0(t) = \sum_{0 \leq i+j \leq 2} \Psi_{ij}(t) \hat{b}^{\dagger i} \hat{b}^j \exp[i\phi_{11}(i-j)/\hbar] \quad (12)$$

Dado que el Hamiltoniano de interacción se encuentra escrito en términos de un conjunto de operadores que forman un álgebra de Lie cerrada, se acude al teorema de Wei-Norman, el cual establece que el operador de evolución temporal correspondiente a la interacción viene dado por:

$$U_1(t) = \prod_{n=1}^6 e^{\alpha_n(t)X_n} = e^{\alpha_1(t)\hat{b}^{\dagger 2}} e^{\alpha_2(t)\hat{b}^\dagger} e^{\alpha_3(t)\hat{b}^\dagger \hat{b}} e^{\alpha_4(t)\hat{b}^2} e^{\alpha_5(t)\hat{b}} e^{\alpha_6(t)} \quad (13)$$

las funciones complejas $\alpha_n(t)$ son desconocidas, siendo necesario determinarlas. Estos coeficientes cumplen con la condición $\alpha_n(0) = 0$, de modo que $U_1(0) = 1$. Es importante notar que el operador en la ec. (13) se encuentra escrito en lo que se considera *orden normal* (Récamier y Jauregui, 1994) en los operadores, es decir, en potencias decrecientes de \hat{b}^\dagger seguidas por sus correspondientes para \hat{b} . Este procedimiento permite no sólo asegurar que el valor esperado del estado de vacío sea cero (Mandl y Shaw, 1984), sino además facilitar el álgebra a la hora de evaluar el operador de evolución entre dos estados. Para determinar los coeficientes $\alpha_n(t)$ se resuelve la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar dU_1(t)/dt = H_1(t)U_1(t),$$

obteniendo el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden asociados a los generadores del álgebra:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_1(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left(\Psi_{20} + 4\alpha_1^2(t)\Psi_{02} + 2\alpha_1(t)\Psi_{11} \right) \\ \dot{\alpha}_2(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left(\Psi_{10} + 2\alpha_1(t)\Psi_{01} + 4\alpha_1(t)\alpha_2(t)\Psi_{02} + \alpha_2(t)\Psi_{11} \right) \\ \dot{\alpha}_3(t) &= -\frac{i}{\hbar} \left(\Psi_{11} + 4\alpha_1(t)\Psi_{02} \right) \\ \dot{\alpha}_4(t) &= -\frac{i}{\hbar} e^{\alpha_3(t)} \left(\Psi_{01} + 2\alpha_2(t)\Psi_{02} \right) \\ \dot{\alpha}_5(t) &= -\frac{i}{\hbar} e^{2\alpha_3(t)} \left(\Psi_{02} \right) \\ \dot{\alpha}_6(t) &= -\frac{i}{\hbar} e^{2\alpha_3(t)} \left(\Psi_{00} + 2\alpha_1(t)\Psi_{02} + \alpha_2(t)\Psi_{01} + \alpha_2^2(t)\Psi_{02} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Una vez resueltas las ecuaciones, se determina el operador de evolución temporal de la interacción del sistema. Si bien es un hecho que en los fenómenos cuánticos no existe separación entre el sistema y el instrumento a través del cual se observa, lo cual genera que su evolución deje de ser estrictamente causal tan pronto se le someta a una observación, es posible considerar la existencia de sistemas cuánticos aislados cuya evolución pueda predecirse de forma exacta (Messiah, 1961).

COLISIÓN COLINEAL ÁTOMO-MOLÉCULA DIATÓMICA

La colisión colineal entre un átomo y una molécula es el caso más sencillo de resolver de todo el conjunto de problemas de dispersión inelástica cuántica. En aquellos procesos de colisión más complicados, que involucran transferencia de energía rotacional y vibracional entre moléculas, los cálculos exactos de carácter mecano-cuántico son posibles en muy contadas ocasiones. Para energías lo suficientemente altas, capaces de generar transiciones vibracionales, existen un gran número de canales de rotación disponibles. Dado que el espacio entre los mismos es extremadamente pequeño, se producen sistemas acoplados que resultan inmanejables

(Bernstein, 1979). Por esta razón, existen numerosos tratamientos aproximados que permiten considerar solamente transiciones vibracionales, cuya validez puede ser comprobada realizando comparaciones con los resultados de procesos inelásticos más simples que se conozcan de forma exacta. Una de las aproximaciones mayormente empleada en el estudio de transiciones vibracionales, las cuales se pretende estudiar aquí, es la aproximación colineal. En ésta, se modela el impacto entre una molécula lineal, cuyo movimiento se encuentra confinado a una línea recta, y un átomo proyectil restringido a la misma línea. Esta descripción evita la necesidad de considerar transiciones de carácter rotacional, lo cual simplifica considerablemente el problema. El modelo co-lineal posee muchas de las características de los procesos de colisiones reales, siendo posible obtener información valiosa de este tipo de estudios. En el presente trabajo, se plantea el análisis del siguiente sistema de colisión colineal (Fig. 2). El potencial de interacción entre los átomos B y A puede simplificarse y queda una exponencial repulsiva del tipo: $V(z) = D \exp(-z/L)$.

Aquí, D y L son constantes del potencial, z es la distancia entre los átomos B y A y r_{BC} representa la distancia entre los átomos del sistema

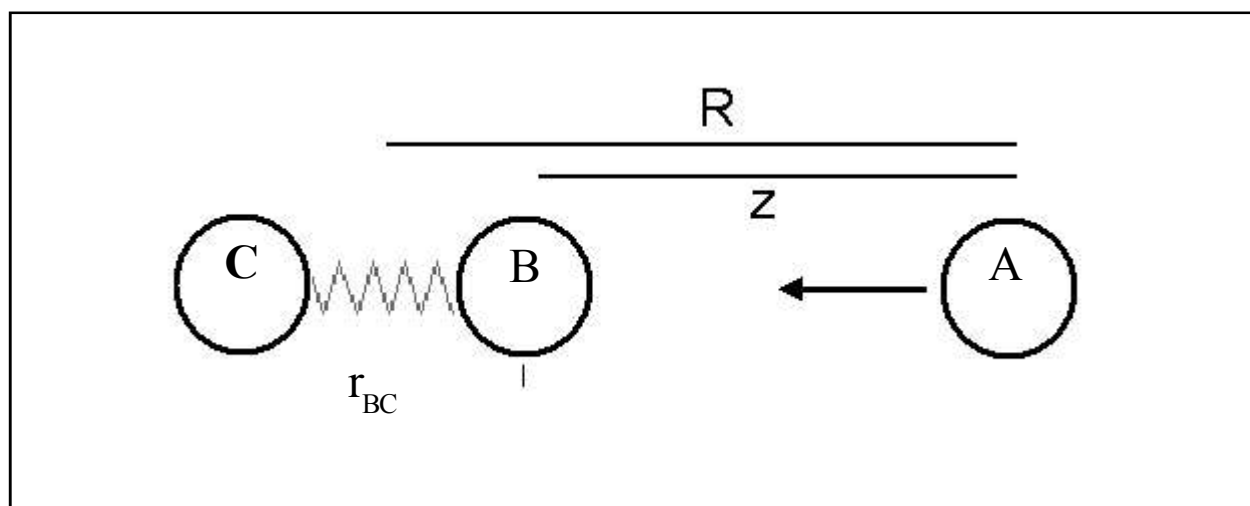


Figura 2. Esquema de colisión colineal átomo-molécula diatómica.

diatómico. Siendo R la distancia entre A y el centro de masa de la molécula BC, se tiene que $R = z - \Gamma(d - x)$, donde x es el desplazamiento de la coordenada vibracional medido desde la posición de equilibrio de la molécula, denotada con la letra d; Γ está relacionado con las masas de los átomos que conforman la molécula según $\Gamma = m_c / (m_b + m_c)$. Esto permite reescribir el potencial como:

$$V(x, t) = E \operatorname{sech}^2 \left(\sqrt{\frac{E}{2m}} \frac{t}{a} \right) \exp(\Gamma x / L) \quad (15)$$

escogiendo $E = D \exp(\Gamma d / L)$ con el propósito de determinar la escala de energía. Si ahora la exponencial se desarrolla en términos de una serie de Taylor hasta segundo orden en la coordenada de desplazamiento, es posible calcular el operador de evolución de la colisión átomo-molécula si se sustituye el potencial dado por la ec. (15) en la expresión (11). Para este caso en particular, las funciones F(t) y G(t) van a estar dadas por:

$$F(t) = E(\Gamma / L) \operatorname{sech}^2 \left(\sqrt{E / 2m} t / a \right);$$

$$G(t) = E(\Gamma^2 / 2L^2) \operatorname{sech}^2 \left(\sqrt{E / 2m} t / a \right)$$

PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN

Resulta de interés el cálculo de las probabilidades de transición producto de la excitación de la molécula. A partir del cálculo de las probabilidades de transición, es posible realizar una evaluación de la metodología propuesta estableciendo comparaciones con los diferentes resultados presentados en la literatura. Para calcular la probabilidad de transición entre dos estados ligados de la molécula, es necesario evaluar los elementos de matriz S_{if} del operador de dispersión entre los autoestados inicial $|i\rangle$ y final $\langle f|$ del oscilador sin perturbar. Tomando como límites $\{t_0 \rightarrow -\infty, t \rightarrow \infty\}$, el operador de dispersión se iguala al operador de evolución del sistema $U_I(t_0, t)$, el cual se obtiene como resultado del modelo propuesto, de acuerdo a la ec. (13). Empleando este último, es posible determinar la amplitud de probabilidad, de acuerdo a la expresión:

$$A_{ij} = \langle f | U_I(t_0, t) | i \rangle$$

$$= \sqrt{i! f!} \exp[\alpha_6(t)] \sum_{j=0}^{[i/2]} \sum_{k=0}^{i-2j} \sum_{n=0}^{[f/2]} \sum_{m=0}^{f-2n} \frac{\alpha_5^j(t)}{j!} \frac{\alpha_4^k(t)}{k!} \exp[\alpha_3(t)(i-2j-k)] \Psi_{12}^{ij} \quad (16)$$

donde:
$$\Psi_{12}^{ij} = \frac{\alpha_1^{*n}(t)}{n!} \frac{\alpha_2^{*m}(t)}{m!} \frac{\delta_{(i-2j-k)(f-2n-m)}}{(i-2j-k)!}$$

Haciendo uso de (16), finalmente se obtiene la expresión para la probabilidad de transición $P_{if} = |A_{if}|^2$. En los siguientes apartados, se analizan dos diferentes tipos de sistemas de colisión y se calculan las probabilidades de transición de la molécula una vez que sufre el impacto del átomo proyectil. Dado que no se están considerando los estados del continuo dentro del cálculo, -para efectos de conformar una base completa- se plantea únicamente el estudio de transferencia de

energía entre estados ligados cercanos al estado base y no se contempla la ruptura del enlace de la molécula por efecto de la colisión.

SISTEMA DE COLISIÓN H₂-HE

Este sistema presenta dos grandes ventajas: la primera, es que la molécula de hidrógeno presenta un grado de anarmonicidad considerable (posee solamente 18 estados ligados) y la segunda, es que esta colisión ha sido estudiada ampliamente en la literatura, lo cual permite establecer comparaciones para comprobar la precisión de la metodología propuesta. Los parámetros

moleculares asociados a la molécula H_2 se reportan en la tabla 1. Empleando el desarrollo en potencias de la coordenada de desplazamiento -propuesto en el modelo-, se calculó el conjunto de probabilidades de transición permitidas para el sistema $H_2 + He$.

Considerando la aproximación semiclassical resulta eficiente en el tratamiento de colisiones moleculares. Numerosos autores (Gazdy y Micha, 1985; Récamier *et al.*, 1985; Récamier, 1987; Yang *et al.*, 2000) entre otros, han llegado a la conclusión de que el tratamiento semiclassical provee resultados notables en sistemas sencillos y puede ser aplicado con seguridad en situaciones más complicadas, donde los resultados mecánico-cuánticos están lejos de ser obtenidos de forma exacta. En la literatura, es posible encontrar resultados análogos a los obtenidos en este trabajo para el sistema $H_2 + He$ como el reportado por Clark y Dickinson (1973), donde la molécula es modelada a través de un oscilador de Morse. Sin embargo este tratamiento, pese a ser exacto, es completamente cuántico y la comparación no resulta directa. Al no considerar los estados pertenecientes al continuo, resulta poco acertada su denominación de “exacto”. Sin embargo, es importante señalar que es la versión más precisa que puede obtenerse del cálculo, tomando en cuenta sólo los estados ligados de la molécula. Para ello, se hizo un desarrollo en términos de una base de funciones propias del potencial de Morse y se evaluaron los elementos de matriz de los operadores x y x^2 entre estas funciones a partir de los resultados dados por Berrondo *et al.* (1987) para la exponencial $\exp(-lax)$, considerando “a” como el rango del alcance del po-

tencial de Morse. El procedimiento planteado por los autores consiste en transformar la ecuación de Schrödinger para el potencial de Morse en la ecuación radial para un oscilador armónico en dos dimensiones. La ventaja de este procedimiento respecto a los demás empleados, consiste en la posibilidad de trabajar con relaciones simples de conmutación, como las correspondientes al oscilador armónico. Para el cálculo de los elementos de matriz del potencial de Morse, Berrondo *et al.* (1987) toman la ecuación para el oscilador $V(x) = D(e^{-2ax} - 2e^{-ax})$, y la reescriben en términos de variables adimensionales para la longitud, energía y fuerza del potencial. Sustituyendo en la ecuación de Schrödinger, obtienen una expresión que, realizando un cambio de variable, transforman en la ecuación para un oscilador armónico en dos dimensiones, con unidades de masa y la frecuencia angular. Comparando ambas ecuaciones (Schrödinger para el Morse transformada y la del oscilador armónico original) es posible determinar que el autovalor de energía para el potencial de Morse corresponde al cuadrado del número cuántico de momento angular. Dado que el uso de coordenadas polares para el oscilador armónico no permite obtener expresiones directamente en términos de operadores algebraicos, los autores realizan ciertas transformaciones en variable compleja y obtienen el Hamiltoniano para el oscilador de Morse en términos de operadores tipo escalera. Usando la base del oscilador armónico, se calculan los elementos de matriz para el Morse y dado que la variable involucrada en el cálculo es la suma de operadores que conmutan, es posible aplicar directamente la expansión binomial y los resultados se simplifican notablemente. La comparación en-

Tabla 1. Parámetros moleculares de H_2

Frecuencia, $\omega(\tau=1.10^{-14}s)$	8,7639	Estados ligados (n)	18,0
Masa H (u)	1,00	Profundidad del potencial, De	9,3
Masa reducida H_2 (u)	0,50	Alcance, a (Å)	1,9322

tre el cálculo propuesto por Clark y Dickinson (1973) y el semiclásico para el potencial de Morse puede verse en Mendoza *et al.*, (2010).

Resulta interesante estudiar la evolución temporal del sistema molecular en el proceso de colisión. Para ilustrar su comportamiento, se realizaron gráficos de las probabilidades [0,0] y [1,2] en función del tiempo de colisión t , medido en unidades de 1.10^{-14} segundos. En cada una de las figuras, se presentan resultados para tres diferentes valores de la energía total transferida, que abarcan desde el valor mínimo necesario para generar excitación hasta el valor máximo que soporta el sistema molecular sin acceder a estados del continuo, los cuales no se toman en cuenta en el modelo desarrollado.

En la Fig. 3 se presenta la probabilidad [0,0] o probabilidad de permanencia en el estado base de la molécula de H_2 al ser impactada por un átomo de Helio (He). Para los tres gráficos, se observa cómo una vez que ocurre la interacción y la energía traslacional se convierte en energía vibracional de la molécula, ésta oscila y es promovida a un estado excitado, lo cual se hace evidente en la disminución del valor de la probabilidad. Para energías muy débiles, del orden de $3\hbar\omega$ (gráfico a), la molécula de hidrógeno prácticamente permanece en el estado base, no así para energías mayores (gráficos b y c) cuya magnitud es suficiente para su promoción.

Un comportamiento que podría catalogarse como complementario es el que se presenta en la Fig. 4 para la probabilidad de transición [1,2] en función de τ . Se realizaron gráficos para los valores de energía total de colisión empleados en la figura anterior, pudiéndose observar cómo para magnitudes bajas, la molécula de hidrógeno previamente excitada prácticamente no accede al siguiente nivel. Al aumentar el valor de la energía transferida hasta poco menos de $7\hbar\omega$, resulta evidente cómo la probabilidad de encontrar a la molécula en el estado final asignado toma valores importantes. Sin embargo, si se continúa aumentando el valor de la energía, la probabilidad de

que la molécula permanezca en el segundo estado vibracional se hace menor, ya que le es posible acceder a otros estados cuya transición involucra una mayor energía. En cada uno de los seis gráficos analizados es fácil seguir la evolución temporal del sistema conforme se lleva a cabo la interacción. Para un intervalo de tiempo entre $t_i = -10\tau$ y $t_f = 10\tau$ no sólo puede determinarse el estado del sistema previo a la colisión, sino también puede observarse cómo cambia su estado en el momento en que impacta con el átomo proyectil y luego cómo la molécula de H_2 permanece oscilando en el estado inicial o en algún estado excitado, si la energía transferida es lo suficientemente grande.

SISTEMA DE COLISIÓN GA_2 -HE

Numerosos estudios teóricos y experimentales del dímero de Galio, Ga_2 , han sido reportados en los últimos años. Los vapores de Galio son conocidos por contener no solamente átomos en su composición, sino también una pequeña, pero significativa fracción de Galio molecular. En particular, en este trabajo el interés en la molécula de Galio radica en su anarmonicidad. Con sólo 8 estados ligados y un parámetro de anarmonicidad reportado de $\chi = 0,06$ (Varshni, 2007), el cual es ciertamente no despreciable, este sistema resulta ideal para comprobar la versatilidad de la metodología presentada. A diferencia de la molécula de hidrógeno, la cual ha sido ampliamente estudiada en la literatura en problemas de colisiones moleculares, para el dímero de galio no existen referencias relacionadas, por lo que el cálculo semiclásico en una base de Morse resulta esencial para poder analizar los resultados arrojados por el modelo propuesto en este trabajo. Para ambos cálculos, se emplearon diversos parámetros moleculares de este sistema, los cuales se presentan en la tabla 2. El cálculo de las probabilidades de transición permitidas para la molécula de galio se realizó, empleando el desarrollo en potencias de la coordenada de desplazamiento propuesto en el modelo y el cálculo con una base de funciones propias del potencial de Morse. Este cálculo se restringió a valores de energías menores o igua-

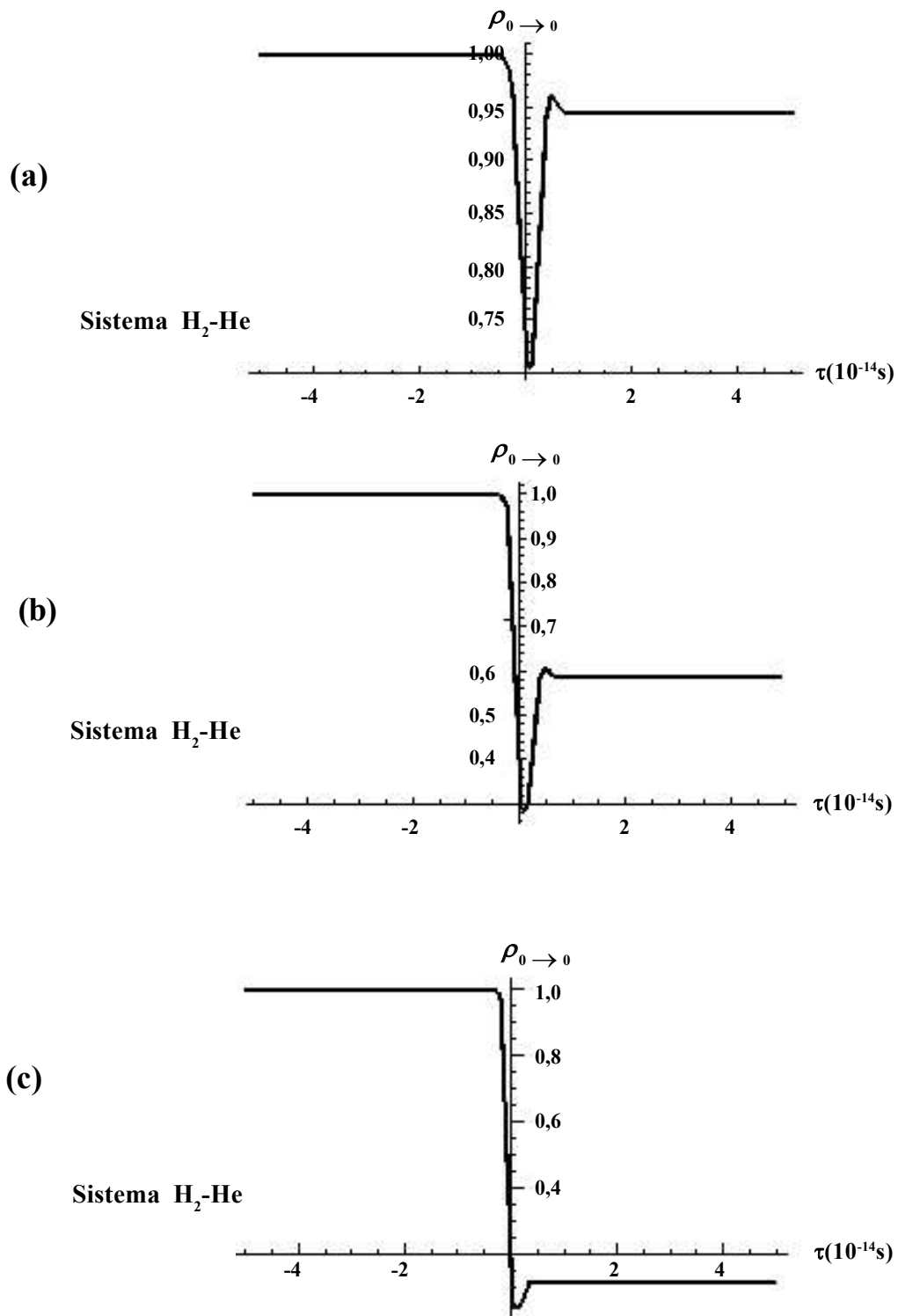


Figura 3. Probabilidad de transición $[0,0]$ en función de $\tau(10^{-14}\text{s})$ para diferentes valores de energía total de colisión: (a) $E(\hbar/2\omega)=6$; (b) $E(\hbar/2\omega)=11$ y (c) $E(\hbar/2\omega)=16$

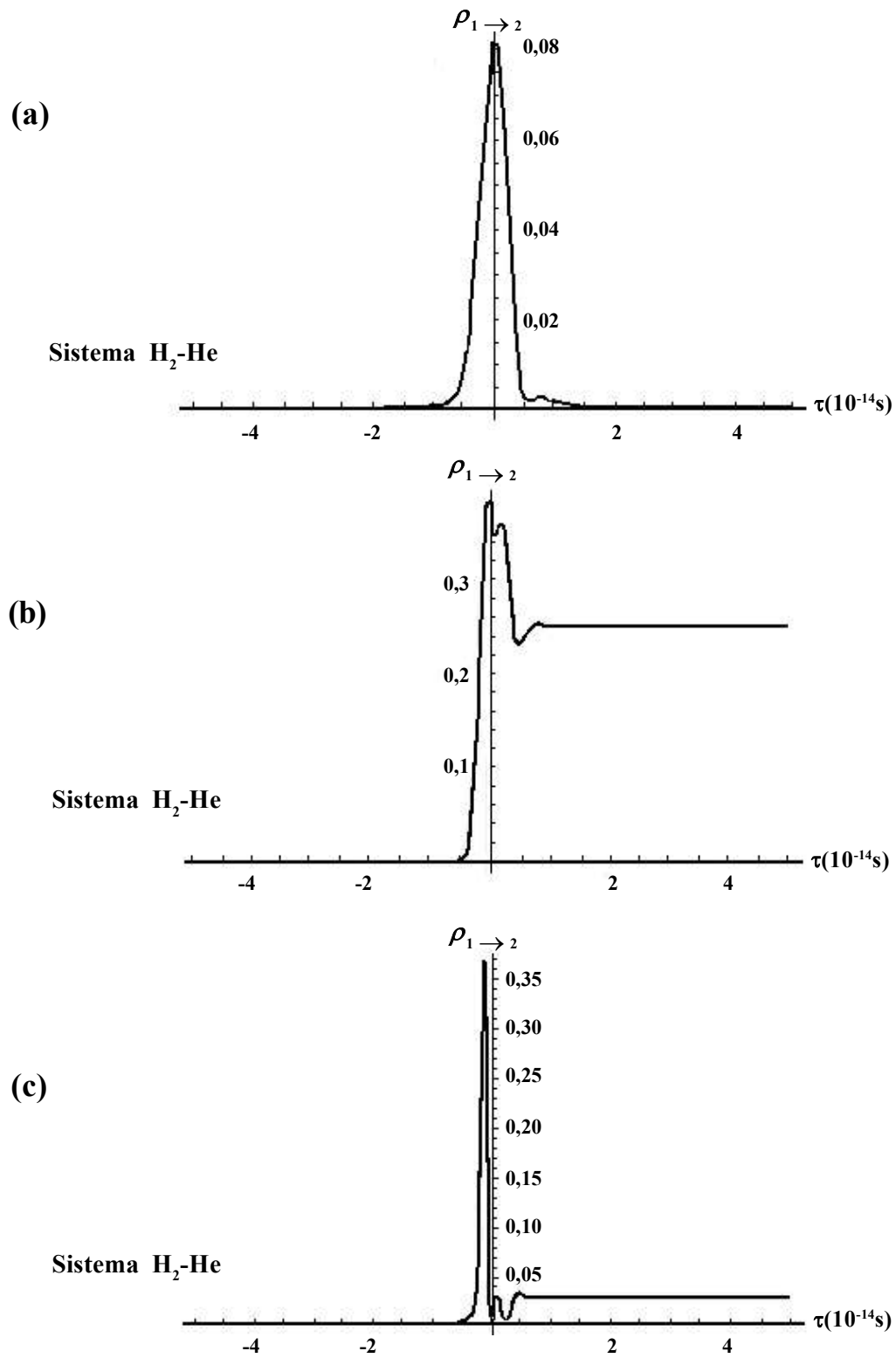


Figura 4. Probabilidad de transición [1,2] en función de $\tau(10^{-14}s)$ para diferentes valores de energía total de colisión

les a $4\hbar\omega$ ya que no se están tomando en cuenta los estados del continuo.

Así como en el caso de la colisión H_2 -He, resulta interesante estudiar la evolución temporal de la molécula de galio antes, durante y después del impacto con el átomo proyectil. Como ejemplo de ello, se realizaron gráficos de las probabilidades $[0,0]$ y $[1,2]$ en función del tiempo de colisión τ , medido en unidades 1.10^{-14} de segundos. En cada una de las figuras, se presentan resultados para tres diferentes valores de la energía total transferida, que abarcan desde el valor mínimo necesario para generar excitación, hasta el valor máximo que soporta el sistema molecular sin acceder a estados del continuo. En la Fig. 5 se presenta la probabilidad de permanencia $[0,0]$ de la molécula de Ga_2 . En los tres gráficos, es posible observar cómo una vez que ocurre la interacción y por ende la transferencia de energía, la molécula es promovida a un estado excitado, lo cual se hace evidente en la disminución del valor de la probabilidad. La tendencia resulta clara: para energías bajas, la molécula de Galio prácticamente permanece en el estado base, no así para energías mayores (gráficos b y c) cuya magnitudes son suficiente para excitar a la molécula. En el caso de la probabilidad de transición $[1,2]$ en función de τ (Fig. 6), puede observarse un comportamiento contrario. Para magnitudes de energía bajas, la molécula de galio tiene muy pocas probabilidades de acceder al siguiente nivel, pero a medida que aumenta la energía transferida hasta $4\hbar\omega$, máximo valor permitido, resulta evidente cómo la probabilidad de encontrar a la molécula en el estado final asignado toma valores importantes.

A diferencia de los gráficos análogos para el sistema H_2 -He, es importante notar que las curvas de las Figs. 5 y 6 no presentan oscilaciones en el valor de la probabilidad de transición. Dado que el Ga_2 es mucho más masivo que el H_2 si se los compara con el proyectil de Helio. En consecuencia, el movimiento de la molécula de Galio al oscilar es más restringido y debido a ello podría no presentar variaciones notables alrededor del momento en que ocurre la colisión. Por otra parte, esta situación también puede explicarse en términos del tiempo que le toma a la molécula de Galio acceder al estado excitado. A diferencia de la molécula de H_2 , el Ga_2 necesita un intervalo entre $t_i = -100\tau$ y $t_f = 100\tau$ aproximadamente (un orden de magnitud mayor) para estabilizarse una vez transferida la energía.

COMENTARIOS FINALES

El tratamiento colisional tiene aplicación directa en el estudio de las reacciones químicas. La probabilidad de reacción de estado a estado a una energía de colisión determinada, o bien propiedades estereodinámicas, es decir, la probabilidad de reacción en función de la orientación relativa de las moléculas reactantes, pueden derivarse a partir de la metodología propuesta. La propuesta considerada en el presente trabajo es completamente general y permite obtener una expresión exacta para el operador de evolución del sistema, el cual contiene información relacionada con toda la dinámica del proceso. De los resultados expuestos, podemos inferir que la dependencia temporal del potencial se vuelve irrelevante, ya que la metodología se fundamenta únicamente

Tabla 2. Parámetros moleculares de Ga_2

Frecuencia, $\omega(\tau=1.10^{-14}s)$	0,0339	Estados ligados (n)	8,0
Masa Ga (u)	69,72	Profundidad del potencial, De	4,5
Masa reducida Ga_2 (u)	34,86	Alcance, a (Å)	1,4435

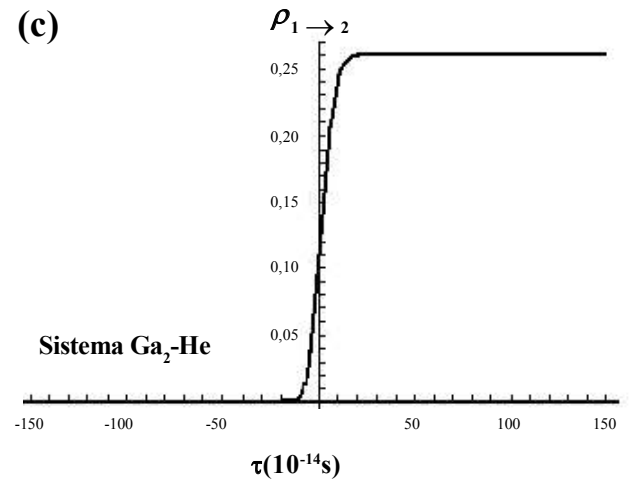
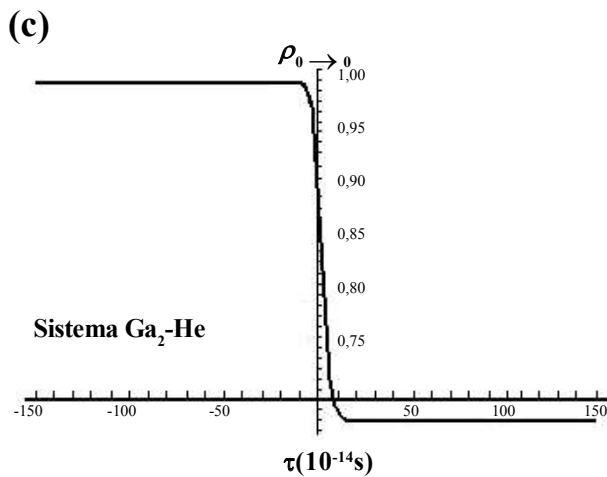
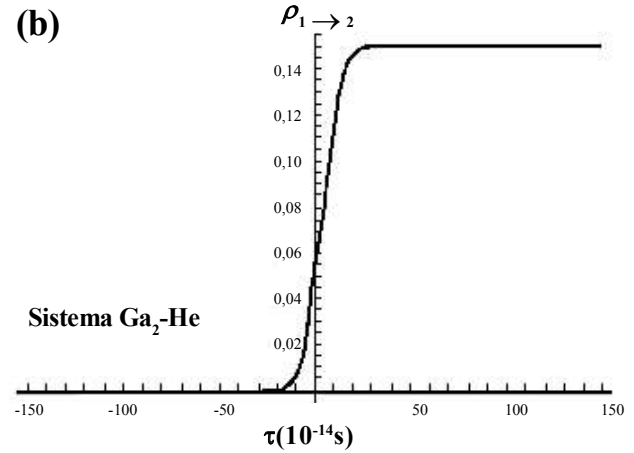
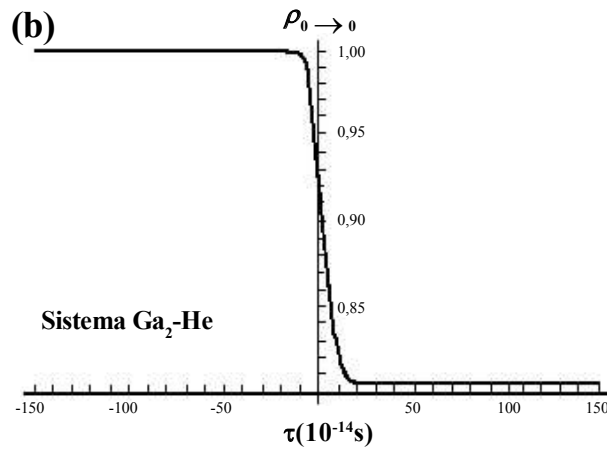
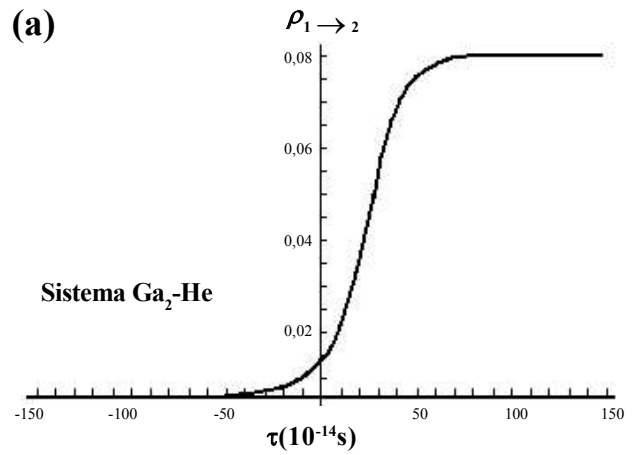
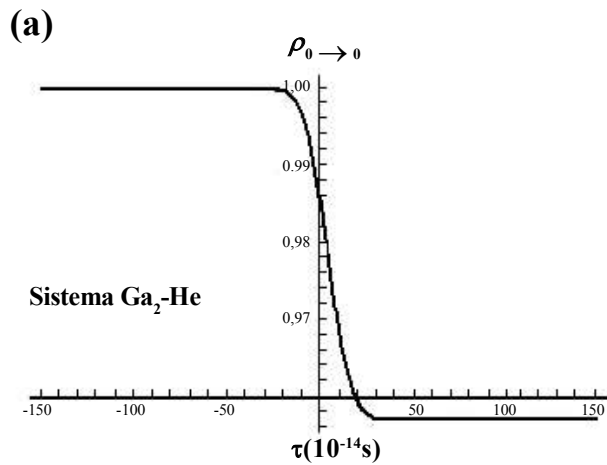


Figura 5. Probabilidad de transición [0,0] en función de $\tau(10^{-14}\text{s})$ para diferentes valores de energía total de colisión: **(a)** $E(\hbar/2\omega)=2$; **(b)** $E(\hbar/2\omega)=5$ y **(c)** $E(\hbar/2\omega)=8$.

Figura 6. Probabilidad de transición [1,2] en función de $\tau(10^{-14}\text{s})$ para diferentes valores de energía total de colisión: **(a)** $E(\hbar/2\omega)=4$; **(b)** $E(\hbar/2\omega)=6$ y **(c)** $E(\hbar/2\omega)=8$.

en la estructura algebraica del Hamiltoniano. Finalmente, para todas las transiciones vibracionales, incluso aquellas que implican estados finales cercanos al continuo, el modelo desarrollado se corresponde de forma aceptable con los resultados semiclásicos calculados con una base de funciones propias del potencial de Morse.

AGRADECIMIENTOS

Nuestra investigación es soportada parcialmente por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (Proyecto GID-13) y por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (Proyecto G-97000593)

LITERATURA CITADA

- ATKINS, P. y R. FRIEDMAN
1997. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, N.Y.
- ÁLVAREZ-BAJO, O., R. D. SANTIAGO, R. LEMUS, J. M. ARIAS, J. GÓMEZ-CAMACHO, y M. RODRÍGUEZ-GALLARDO
2007. An algebraic model to describe atom-diatom inelastic collisions in the Semiclassical approximation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40: 4513-4527.
- BENDER, C. M. y T. TSUN-WU
1973. Anharmonic Oscillator. II A study of perturbation theory in large order *Phys. Rev.*, D 7: 1620-1636.
- BERNSTEIN, R. B.
1979. *Atom-Molecule Collision Theory- A guide for the Experimentalist*. Plenum Press, N.Y.
- BERRONDO, M., A. PALMA y J. L. LÓPEZ-BONILLA
1987. Matrix elements for the Morse potential using Ladder operators. *Int. J. Quantum Chem.*, 31: 243-249.
- CLARK, A. y A. DICKINSON
1973. Collinear collision of an atom and a Morse oscillator: exact quantum mechanical results. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 6: 164-180.
- COHEN-TANNOUJJI, C., J. DUPONT-ROC y G. GRYNBERG
2004. *Atom-Photon Interactions - Basic Processes and Applications*. Wiley-VCH Alemania.
- COOPER, F., J. DAWSON y H. SHEPARD
1994. SUSY-based variational Method for the anharmonic oscillator. *Phys. Lett.*, A, 187: 140- 144.
- DEMTRODER, W.
2005. *Molecular Physics- Theoretical Principles and Experimental Methods*. Wiley-VCH, Alemania.
- FANELLI, R. y R. E. STRUZYNSKI
1983. Energy eigenvalues of a quantum anharmonic oscillator. *Am. J. of Phys.*, 51: 561-563.
- GAZDY, B. y D. A. MICHA
1985. The linearly driven parametric oscillator: Application to collisional energy transfer. *J. Chem. Phys.*, 82: 4926-4936.
- HO, K.C., Y. T. LIU, C. F. LO, K. L. LIU, W. M. KWOK y M. L. SHIU
1996. Study of Quantum anharmonic oscillators by state-dependent diagonalization *Phys. Rev.*, A 53: 1280-1284.
- JÁUREGUI, R. y J. RÉCAMIER
1992. Iterative Bogoliubov transformations and anharmonic oscillators. *Phys. Rev.*, A 46: 2240-2249.
- MANDL, F. y G. SHAW
1984. *Quantum Field Theory*, John Wiley & Sons, UK.
- MENDOZA-GARCIA, A., A. DEPABLOS-ROMERO, J. RECAMIER, W. L. MOCHAN y J. L. PAZ
2010. Algebraic methods applied to the study of energy transfer in anharmonic systems. *Mol. Phys.*, 108: 3417-3424.
- MESSIAH, A.
1961. *Quantum Mechanics*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam.
- POPESCU, V.
2002. Combination of the variational and finite element methods for the D-dimensional generalized anharmonic oscillator. *Phys. Lett.*, A, 297: 338-343.
- RÉCAMIER, J.
1987. Vibration-translation energy transfer in atom-diatom collisions including cubic terms in the expansion of the interaction. *Chem. Phys. Lett.*, 133: 259-266.
- RÉCAMIER, J., D. A. MICHA y B. GAZDY
1985. Energy transfer in collisions between two-vibrating molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 119: 383-387.
- RÉCAMIER, J. y R. JAUREGUI
1994. On the harmonic approximation to a Morse oscillator perturbed by a time-dependent interaction. *Chem. Phys. Lett.*, 230: 25-34.

RÉCAMIER, J. y R. JAUREGUI

1997. Time-evolution operator for a forced parametric oscillator. *Int. J. Quantum Chem.*, 62: 125-135

RÉCAMIER, J., R. JÁUREGUI y J. L. PAZ

2001. Algebraic methods applied in the study of anharmonic potentials. *Trends in Chem. Phys.*, 9: 63-70.

RÉCAMIER, J., W. L. MOCHÁN y J. MAYTORENA

2005. Nonlinear response of a harmonic diatomic molecule algebraic nonperturbative calculation. *Phys. Rev.*, A 72:023805-7.

SANTIAGO, R. D., O. ALVAREZ-BAJO, R. LEMUS, J. M. ARIAS, J. GÓMEZ-CAMACHO y M. RODRÍGUEZ-GALLARDO

2008. Algebraic description of the inelastic collision between an atom and a Morse oscillator in one dimension. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 41: 145203 (10 pp).

SECRET, D. y B. JOHNSON

1966. Exact quantum-Mechanical calculation of a Colinear collision of a particle with a Harmonic oscillator. *J. Chem. Phys.*, 45: 4556-4571

URDANETA, I. y J. L. PAZ

2002. Transition Probabilities of Anharmonic Systems Coupled to Time dependent Electric Fields. *Phys. Lett.*, A 296: 181-186.

VARSHNI, Y. P.

2007. Systematics of spectroscopic constants of homonuclear diatomic molecules. *Chem. Phys.*, 342: 297-308.

YANG, B., K. HAN y S. DING

2000. Dynamical Lie algebraic approach to energy transfer of the scattering system A + BC. *Int. J. Quantum Chem.*, 78: 295-302.

WEI, J. y E. NORMAN

1964. On global representations of the solutions of linear differential equations as a product of exponentials. *Proc. Am. Math. Soc.*, 15: 327-334.