

Predisociación

POR
A. REQUENA

SUMARIO

- A) INTRODUCCION.
- B) ASPECTOS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LA PREDISOCIACION.
 - I. NATURALEZA DEL FENÓMENO.
 - II. ASPECTO CUALITATIVO.
 - III. ASPECTO TEÓRICO CUANTITATIVO.
 - III-A) *Interacción de configuraciones entre un estado discreto y un continuo.*
 - III-B) *Aproximaciones analíticas.*
 - III-C) *Método de las ecuaciones acopladas.*
- C) PREDISOCIACION ACCIDENTAL EN MOLECULAS DIATOMICAS.
 - I. INTRODUCCIÓN.
 - II. MODELOS TEÓRICOS PARA LA PREDISOCIACIÓN ACCIDENTAL.
 - III. MODELO SEMICLÁSICO UNIFORME.
 - IV. MATRIZ DE DIFUSIÓN SEMICLÁSICA.
 - V. RESULTADOS PARA DOS CASOS TEST EN EL LÍMITE ADIABÁTICO.
- D) UNA NUEVA METODOLOGIA PARA LA DETERMINACION DE RESONANCIAS.
 - I. INTRODUCCIÓN.
 - II. DETERMINACIÓN DIRECTA DE LOS ESTADOS DE SIEGERT.
 - III. POSICIÓN DE LAS RESONANCIAS Y CÁLCULO DE LAS ANCHURAS.
 - IV. FUNCIONES DE ONDA EN EL MÉTODO DE COORDENADAS COMPLEJAS.



E) PREDISOCIACION EN MOLECULAS TRIATOMICAS DE VAN DER WAALS.

I. MOLÉCULAS DE VAN DER WAALS.

I-A) *Introducción.*I-B) *Importancia de las moléculas de van der Waals en Química-Física.*I-B-1) *Propiedades macroscópicas de gases.*I-B-2) *Cinética Química.*I-B-3) *Fenómeno de nucleación.*I-B-4) *Transferencia de energía.*I-C) *Preparación y detección experimental.*I-C-1) *Técnica de equilibrio.*I-C-2) *Técnicas de no-equilibrio.*

II. SUPERFICIES DE POTENCIAL INTERMOLECULAR.

II-A) *Introducción.*II-B) *Potencial isotrópico.*II-C) *Interacciones anisotrópicas.*II-D) *Tiempos de vida media de las moléculas de van der Waals.*II-D-1) *Estados enlazantes.*II-D-2) *Estados metaestables.*

III. PREDISOCIACIÓN ROTACIONAL EN MOLÉCULAS DE VAN DER WAALS.

III-A) *Introducción.*III-B) *Modelo para la predisociación rotacional en moléculas triatómicas de van der Waals.*III-C) *Base rotacional «intermedia».*III-D) *Resultados numéricos y discusión.*

Los trabajos de investigación que sustentan esta monografía han sido desarrollados durante mi estancia en el Laboratoire de Photophysique Moleculaire du Centre National de la Recherche Scientifique de la Universidad de París-Sud, Orsay (Francia).

A la Fundación Cultural Privada «Esteban Romero» debo el haber podido dedicar una larga temporada al estudio de este apasionante tema y a ello dedico esta memoria que está destinada a rendir cuenta de mis conclusiones y a tratar de dar una visión general del fenómeno de la PREDISOCIACION, de su relevancia y de su actualidad.

Al profesor R. Lefebvre y a los doctores Beswick y Atabek, con los que realicé estos trabajos y de los que aprendí algo de lo mucho que conocen, mi sincero agradecimiento. El tiempo pasado con ellos es difícil de olvidar.

A los profesores Sabater y López Alarcón, por su decisiva intervención en la consecución de los medios para llevar a cabo estos estudios, una vez más mi gratitud.



A mi maestro, el profesor Serna, que me inició en la difícil tarea de la investigación, y a los profesores Fuster y Murcia, que me animan sin desmayo, gracias.

A) INTRODUCCION

Los dos fenómenos más característicos de los espectros de bandas son la difusividad de ciertas bandas del espectro y la ruptura de la estructura rotacional en algunas bandas de emisión. Aunque algunos casos de espectros de bandas difusas se explican de otro modo, en la mayor parte de los casos parece que tienen su origen en los procesos de PREDISOCIACION o PREIONIZACION (1).

El estudio de la predisiociación permite obtener conclusiones muy valiosas concernientes a la estructura molecular, permite explicar algunos procesos fotoquímicos y su observación experimental permite determinar con precisión las energías de disociación (1, 2).

La predisiociación de un nivel rovibrónico en una molécula diatómica es un fenómeno bien conocido en espectroscopía electrónica molecular que traduce la interacción entre un nivel enlazante y un continuo de disociación: En la figura I-1 se ilustra esta definición.

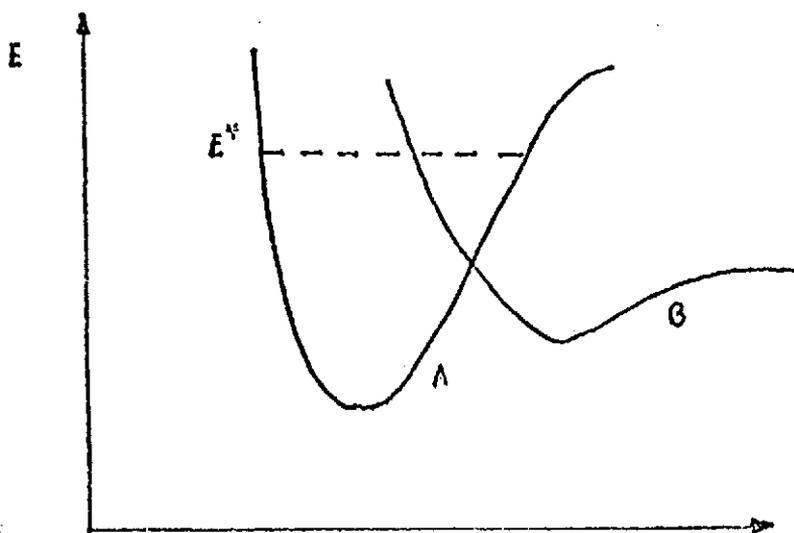


Figura I-1. Esquema típico de predisiociación

Si la energía E^* corresponde a un nivel rovibrónico estable de la molécula en el estado electrónico A y al mismo tiempo también pertenece al dominio del espectro continuo en el estado B, además de la transición no radiativa del estado A al B, existe una cierta probabilidad para que la molécula se disocie. Este último fenómeno se conoce con el nombre de predisociación.

Como veremos a lo largo de esta monografía, los procesos predisociativos son muy variados, aunque a nivel general y a modo de introducción vale el esquema genérico expuesto y el estudio teórico cuantitativo se complica considerablemente, ya en los sistemas diatómicos, por una parte debido al habitual desconocimiento de los potenciales moleculares e intermoleculares y por otra parte porque no olvidemos que no se trata en la mayor parte de los casos de dar una explicación cualitativa que por otra parte es ya largo tiempo conocida, sino que se pretende dar una respuesta cuantitativa y a nivel no químico, sino espectroscópico, y no olvidemos que el método espectroscópico es capaz de ofrecer unos resultados con una precisión exquisita, sobre todo actualmente, con la incorporación de las técnicas del láser, de haces moleculares, haces supersónicos y jets supersónicos que permiten enfriamientos de centésimas de grado kelvin y en los que es necesaria una muy fina descripción de la estructura molecular para poder explicar los detalles superfinos del espectro. Estas técnicas han popularizado el picosegundo y el aparato teórico necesario para poder explicar anchuras de línea o desplazamiento de niveles a este nivel es muy complejo. No obstante, es un reto para los teóricos el adentrarse tan profundamente en el conocimiento de la estructura microscópica y esta monografía pretende dar cuenta de los últimos avances efectuados en este sentido en el campo teórico y en los que he tenido la gran suerte y el gran honor de participar.

Los trabajos de investigación que sustentan esta monografía se han publicado en parte en la revista *Journal of the Chemical Physics* y en parte aparecerán en las revistas *Molecular Physics*, *Journal of Molecular Spectroscopy* y *Nuovo Cimento*, en donde puede encontrar el lector una explicación más detallada de la aquí desarrollada.

B) ASPECTOS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LA PREDISOCIACION

I. NATURALEZA DEL FENÓMENO

Las primeras observaciones del fenómeno de la predisociación fueron efectuadas por Henri y col. (3-5) en 1923. Encontraron que en el



espectro de absorción del S_2 las bandas correspondientes a transiciones en que estaban implicados niveles vibracionales bajos pertenecientes al estado electrónico superior exhibían una estructura fina rotacional normal, pero las transiciones en que estaban implicados niveles superiores las líneas rotacionales aparecían difusas. Henri, correctamente, atribuyó esta difusividad a alguna inestabilidad de la molécula que originaba su disociación y de aquí que empleara el término «PREDISOCIACION».

Efectos similares a los mencionados se observaron en moléculas tanto diatómicas como poliatómicas (2).

Los primeros desarrollos teóricos aparecen debidos a Kronig (6-8) y a Herzberg (9). En principio se pensó en que el efecto era debido a una transición no radiativa entre un estado electrónico estable y uno inestable de la misma energía y que originaba, por tanto, la disociación de la molécula. Estas transiciones invierten un tiempo que es demasiado grande comparado con el tiempo de una vibración, pero más corto que el requerido para la rotación, de forma que la energía vibracional que determina la estructura gruesa del espectro de un sistema de bandas permanece cuantizada, pero la energía rotacional no lo está estrictamente y por tanto la estructura fina rotacional se convierte en difusa.

También son conocidos en la literatura los fenómenos de ruptura de la estructura de bandas en emisión (2), atribuidos en un principio a inestabilidades de la molécula y que efectivamente son debidos a la predisociación de la molécula. Si la molécula es excitada a un nivel energético de un estado electrónico estable situado por encima del límite de disociación y es posible un tránsito no radiativo a un estado inestable con la misma energía, es evidente que habrá una cierta probabilidad de que la molécula irradie o sufra transición al estado inestable y por tanto disociarse. La elección entre ambos procesos será consecuencia de la selección impuesta por el tiempo de vida media del estado excitado; así, si el tiempo de vida media para la transición no radiativa es menor que el correspondiente a la transición radiativa, la mayor parte de moléculas se disociarán en lugar de efectuar emisión, de forma que la fuerza de las líneas de emisión implicando transiciones a partir de niveles situados por encima del límite de disociación pueden quedar reducidas significativamente e incluso desaparecer. Cabe resaltar en este punto el hecho de que este proceso tendrá lugar única y exclusivamente si la excitación del espectro no es de naturaleza térmica, ya que en equilibrio térmico el número de moléculas que se predisociarán en un estado estable estarán compensadas por la formación de nuevas moléculas en este estado y la intensidad de las líneas de emisión permanecerían inalteradas, aunque sí aparecerán ensanchadas por la



carencia de una cuantización rígida de los niveles influenciados por la predisociación y pueden por tanto aparecer como difusas.

La anchura media de una línea del espectro Γ está relacionada con el tiempo de vida media del estado excitado por medio de la relación de incertidumbre de Heisenberg:

$$\Gamma\tau = h/2\pi \quad (I-1)$$

o, en cm^{-1}

$$\Gamma = 5,30 \cdot 10^{12}/\tau \quad (I-2)$$

El tiempo radiativo de una transición electrónica permitida es del orden de $10^{-8} - 10^{-7}$ seg., de forma que la anchura «natural» es muy pequeña, del orden de $0,0005 \text{ cm}^{-1}$. En la práctica la anchura del espectro es mayor debido a otros factores concomitantes, a saber: anchura Doppler, debida al movimiento térmico de las moléculas y que es del orden de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ para una molécula pesada a temperatura ambiente y del orden de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ para una molécula ligera a temperatura elevada; otro factor es la presión en muestras gaseosas, aunque menos importante para moléculas que en el espectro de átomos; el poder de resolución del aparato, con frecuencia del orden de 1 cm^{-1} . De todo ello se infiere que es necesario que la transición no radiativa tenga un tiempo de vida media no inferior a $10^{-10} - 10^{-12}$ seg., que es desde luego mucho menor que el tiempo de vida radiativo. En cualquier caso, para la detección de la predisociación en emisión, la debilidad de la intensidad de las bandas derivadas de transiciones en que intervienen los niveles que se predisocian será tanto más apreciable cuanto la magnitud de la probabilidad de transición no radiativa sea del orden de magnitud de la probabilidad de transición radiativa, por lo que usualmente es un test mucho más sensible la observación de la predisociación en emisión que en absorción.

Cuando, como es el caso más común, las líneas de absorción del espectro son más estrechas que el poder de resolución del aparato, el espectro aparecerá débil, salvo que empleemos gran espesor de célula, y parcialmente oscurecido por el solapamiento del espectro continuo de la fuente con las líneas de absorción. Bajo estas condiciones, cualquier ensanchamiento de las líneas debido a una débil predisociación puede causar un aparente reforzamiento de la absorción por la contribución al ensanchamiento de la línea. Este es el efecto observado en el S_2 (10) en la que en la progresión $v'' = 0$ es muy difusa por encima del tránsito (18,0) (resultado de la predisociación), pero hay otra predisociación en (11,0) que muestra un ensanchamiento de las líneas y detec-

table porque en el tránsito (10,0) hay una disminución en la intensidad, por lo que podemos sacar en conclusión que la predisociación comienza en $v' = 10$, tal y como encontró experimentalmente Olsson (11), que sólo obtuvo las bandas $v' \leq 9$ en el espectro de emisión.

Se puede también detectar la predisociación fotoquímicamente y éste es probablemente el método más sensible, ya que cualquier cambio químico, por pequeño que sea, será detectable aun cuando la probabilidad de transición no radiativa sea apreciablemente más pequeña que la radiativa. Tales experiencias se deben llevar a cabo a muy bajas presiones de gas para prevenir los efectos inducidos y en aquellos sistemas químicamente estables susceptibles de tener en fase gaseosa. El método más extendido para detectar la predisociación es con ventaja la observación del espectro de emisión.

II. ASPECTO CUALITATIVO

Como ya hemos señalado anteriormente, el interés de los fenómenos de predisociación está justificado por las enseñanzas que pueden proporcionarnos estos fenómenos: en primer lugar, en los casos favorables nos permitirán obtener valores muy precisos de las energías de disociación o al menos un límite superior para tal valor; permiten igualmente detectar la presencia de estados que no pueden ser observados directamente, y éste es el caso particular de los estados electrónicos puramente disociativos, es decir, aquellos estados en cuya curva de energía potencial no hay la presencia de un mínimo.

Habitualmente se distinguen tres tipos principales de predisociación:

— El caso más frecuente en las moléculas diatómicas es la interacción de un estado electrónico discreto con un continuo disociativo (figura I-1) de otro estado electrónico. Como ya hemos citado, en espectroscopía de absorción se observa un ensanchamiento de las rayas de rotación para los niveles rovibrónicos de energía al menos superior al primer límite de disociación, pero si este alargamiento es superior al espaciado rotacional o vibracional, se obtendrá un espectro difuso. La anchura media de un perfil espectral es de forma lorentziana y ligada al tiempo de vida media por la relación de incertidumbre de Heisenberg (Ec. I-2).

Para las transiciones radiativas, el tiempo de vida «natural» de un nivel es de $10^{-8} - 10^{-7}$ seg., lo que corresponde a longitudes de raya del orden de $10^{-4} - 10^{-5}$ cm^{-1} perfectamente inobservables en espectroscopía clásica, en donde la anchura de las rayas está dominada por el efecto Doppler. Las técnicas modernas (incorporación del Láser) permiten me-

jorar muy netamente estas medidas franqueando la anchura Doppler, pero aún no pueden extenderse a todos los dominios espectrales cubiertos por la espectroscopía clásica, en particular al ultravioleta de vacío o al visible. Para obtener anchuras de rayas espectroscópicamente medibles es necesario que el tiempo de vida no radiativo sea del mismo orden de magnitud que el período de rotación de la molécula, muy inferior al de vibración.

En el caso concreto de la molécula de N_2 (13) el período de vibración es de $8 \cdot 10^{-6}$ seg. y el de rotación es de $3 \cdot 10^{-12}$ seg., lo que comporta anchuras del orden de 1 cm^{-1} .

Cuando la anchura de las rayas es inferior a la anchura instrumental, la predisociación no es observable en absorción, pero hay que examinar la emisión. El tiempo de vida media de un nivel viene dado por la expresión

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{nr}^{-1} \quad (I-3)$$

si $\tau_{nr} \ll \tau_r$ la mayor parte de las moléculas se disociarán, la emisión estará debilitada y no se observará fácilmente. En ciertos casos será incluso posible observar una detención brusca de la estructura rotacional. Pero si $\tau_{nr} \approx \tau_r$ se observarán anomalías en la intensidad en el espectro de emisión porque hay competencia entre la emisión y la predisociación. Este tipo de predisociación se ha observado en el estado $C^2 \Sigma_u^+$ de N_2^+ (13).

Además del ensanchamiento de las rayas de rotación, la interacción con un continuo también provoca un desplazamiento de los niveles discretos. Esto ha sido observado por Barrow, Chandler y Meyer (14) en el caso de la transición $BO_u^+ \leftarrow XO_g^+$ de la molécula de Se_2 .

— El segundo tipo es el de la predisociación por vibración que no aparece más que en sistemas poliatómicos y en el que el continuo pertenece al mismo estado electrónico, pero el límite de disociación es más bajo que aquel al que convergen los niveles discretos. Únicamente cambia en este caso el movimiento vibracional y de aquí su nombre.

— El tercer tipo de predisociación es el llamado por rotación y deriva del solapamiento entre los niveles rotacionales elevados de un nivel vibracional dado de una molécula diatómica con el continuo de disociación perteneciente al mismo estado electrónico. Por tanto, hay una descomposición no radiativa de la molécula que no cambia de estado electrónico. Este caso se da en aquellos niveles vibracionales de un estado electrónico próximos al límite de disociación, ya que los niveles rotacionales, discretos, pertenecientes a este nivel vibracional pueden estar por encima del límite de disociación. En muchos casos no se pue-

de distinguir entre los casos primero y tercero. Este caso es fácilmente detectable cuando la energía de disociación es pequeña, como es el caso de las moléculas de AlH y HgH .

Como en el caso de las transiciones radiativas, la predisociación debe satisfacer un cierto número de reglas de selección para producirse con probabilidad no despreciable. De hecho, son las mismas reglas que rigen en el caso de los fenómenos de perturbación, ya que la predisociación no es más que un caso de perturbación en el cual el estado perturbador es un continuo. Así pues, la regla de selección para el número cuántico de rotación $\Delta J = 0$ es válida en los casos de predisociación. Si nos atenemos a la clasificación de Hougen (15), definiremos dos tipos de predisociación:

— Predisociación homogénea que obedece la regla $\Delta\Omega = 0$, es decir, cuyo elemento matriz de interacción es independiente del número cuántico de rotación J .

a) Las predisociaciones causadas por los elementos matriz electrónicos se definen además por las reglas:

$$\Delta\Lambda = 0, \Delta\Sigma = 0, \Delta S = 0 \quad (\text{I-4})$$

Este elemento matriz es debido bien a la interacción electrostática en las curvas de potencial que se cruzan, bien al operador de energía cinética de los núcleos en el caso de que las curvas de potencial se eviten.

b) Las predisociaciones causadas por el operador spin-órbita están definidas bien por las reglas

$$\Delta\Lambda = 0, \Delta\Sigma = 0 \quad (\text{I-5})$$

bien por las reglas

$$\Delta\Lambda = -\Delta\Sigma = \pm 1 \quad (\text{I-6})$$

$$\Delta S = 0, \pm 1 \quad (\text{I-7})$$

— Las predisociaciones heterogéneas son aquellas que obedecen a la regla $\Delta\Omega = \pm 1$ dependiente del número cuántico de rotación J .

A estas reglas de selección hay que agregar las reglas concernientes a la simetría de los estados electrónicos implicados y la de los niveles rotacionales:

$$g \leftarrow | \rightarrow u \quad e \leftarrow | \rightarrow f$$

Las diversas reglas de selección que acabamos de citar son las condiciones necesarias para que dos estados cualesquiera puedan interactuar.

Es necesario resaltar que no son condiciones suficientes, pues es necesario tener en cuenta la magnitud del acoplamiento entre el estado ligado y el continuo, así como las integrales de solapamiento entre los niveles de vibración; en el caso en que estas integrales sean pequeñas, puede no haber predisociación detectable.

Las predisociaciones más fuertes se producen en el punto de cruzamiento de las curvas de potencial y se manifiestan particularmente en los niveles situados por encima del punto de cruzamiento. Según la posición respectiva de las curvas de potencial de los estados implicados, Mulliken (16) ha clasificado en tres categorías los casos de predisociación posibles:

Primer caso: Las curvas de potencial están muy próximas una de otra, pero no se cruzan. Mulliken distingue tres casos según que el límite de disociación del estado perturbador esté situado por encima, a la misma energía o por debajo del mínimo de la curva de potencial del estado que se predisocia (fig. III-1).

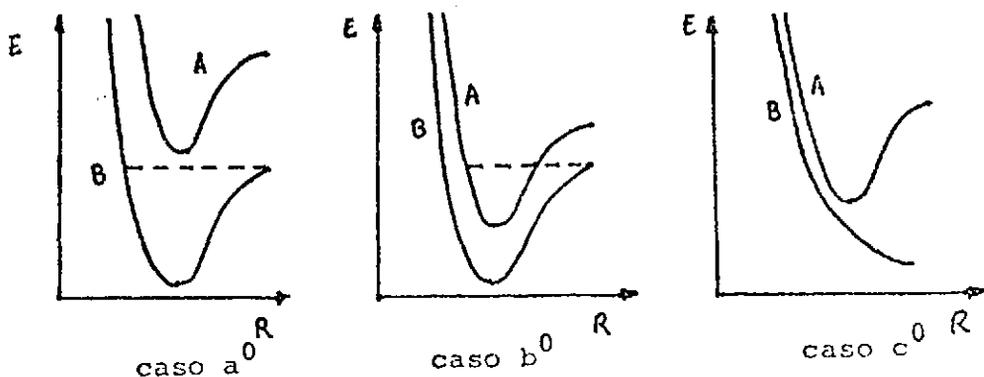


Figura III-1. Casos, según Mulliken (16), cuando las curvas de potencial están muy próximas pero no se cruzan

Segundo caso: Las curvas de potencial se cruzan y el punto de cruzamiento está situado por encima del límite de disociación del estado disociativo. Se trata del llamado tipo c de predisociación con tres subdivisiones, denotadas por $-$, i y $+$, según que la posición del punto de cruzamiento r_c de las curvas de potencial esté situado a la izquierda, sea igual o esté situado a la derecha del valor de la distancia de equilibrio del estado ligado según se ilustra en la fig. III-2.

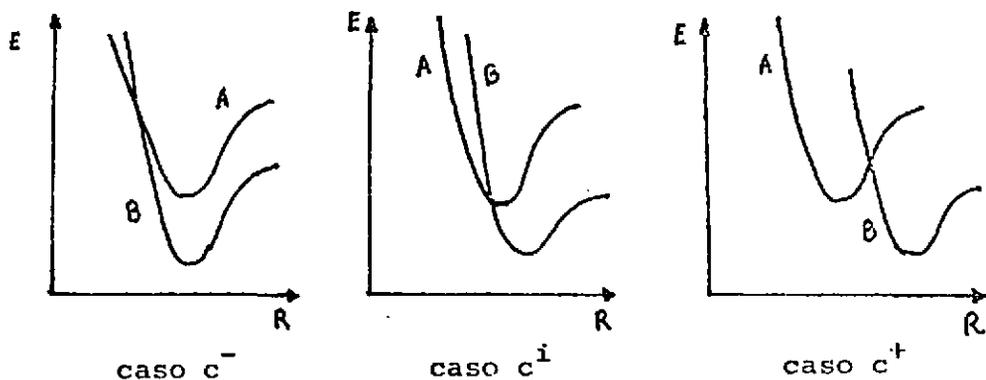


Figura III-2. Casos, según Mulliken (16), cuando las curvas de potencial se cruzan y el punto de cruzamiento está situado por encima del límite de disociación

Tercer caso: Las curvas de potencial se cruzan y el punto de cruzamiento está situado por debajo del límite de disociación del estado disociativo B. De nuevo se emplean los signos $-$, i y $+$ para distinguir si el punto de cruzamiento está situado a la izquierda, en o a la derecha del punto de equilibrio de la curva del estado enlazante, según se muestra en la fig. III-3.

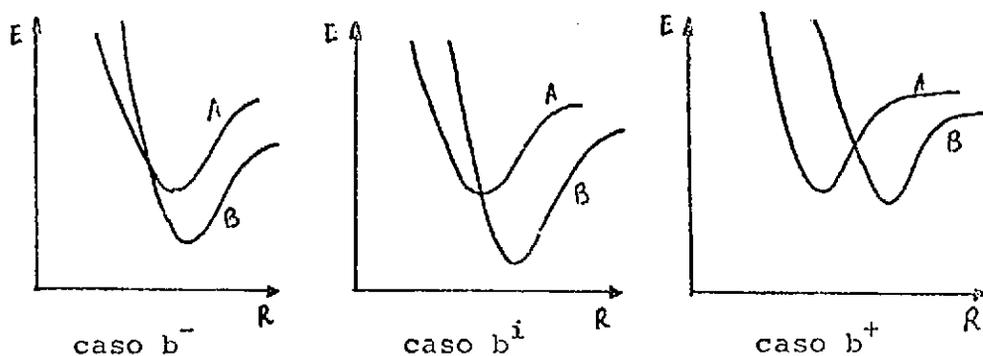


Figura III-3. Casos, según Mulliken (16), cuando las curvas de potencial se cruzan y el punto de cruzamiento está a la izquierda, en o a la derecha de la posición de equilibrio del estado enlazante y además el punto de cruzamiento está situado por debajo del límite de disociación del estado disociativo

Aún podríamos construir los casos en que el punto de cruzamiento está situado a la misma altura que el límite de disociación del estado

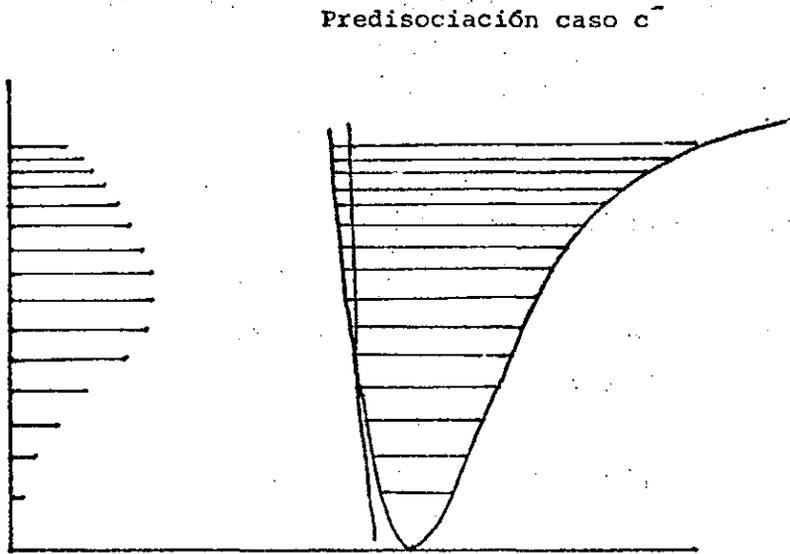
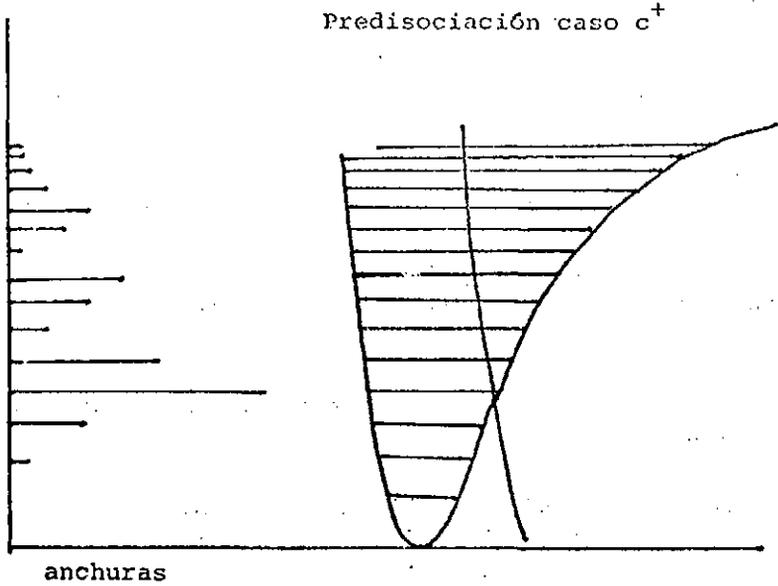
disociativo, pero los casos más comunes son los ya citados y concretamente en las moléculas diatómicas los más frecuentes son c^+ , b^+ , c^- y b^- .

A partir del estudio de la variación de las anchuras de las líneas con v y J se puede deducir el tipo de predisociación a que pertenece. En particular, si los niveles situados bajo del punto de cruzamiento son desplazados hacia abajo (esto se mide a partir de las variaciones de la segunda diferencia vibracional $\Delta^2 G_v$) encontraremos los casos c^+ o b^+ . Las oscilaciones de las anchuras y de los desplazamientos de los niveles situados por encima del punto de cruzamiento en estos dos casos pueden ser importantes y son máximos en el punto de cruzamiento en el caso c^+ . Estas oscilaciones son debidas al comportamiento de los factores de Franck-Condon, definido por $\langle \chi_v | \chi_E \rangle$, donde $|\chi_v\rangle$ y $|\chi_E\rangle$ son las funciones de onda vibracionales de los niveles del discreto y del continuo (la función del continuo no está cuantizada y está definida por el valor de la energía, E , por encima del límite de disociación).

En los casos c^- y b^- los niveles situados bajo el punto de cruzamiento son desplazados hacia arriba y las anchuras y los desplazamientos de los niveles hacia arriba del punto de cruzamiento siguen una curva regular en el caso c^- . Para ilustrar esto nos referimos a la fig. III-5, en la que ilustramos los comportamientos de las anchuras en un caso c^+ y en uno c^- según el cálculo efectuado por Murrell y Taylor (17). A partir de medidas precisas de la anchura de los niveles del estado $B^3\Sigma_u^-$ del O_2 (bandas de Shumann-Runge) en función de v , estos autores pudieron determinar una forma analítica del potencial del estado disociativo.

Finalmente citaremos que mediante un método semiclásico Child (18) ha determinado el comportamiento oscilatorio de las anchuras de las rayas en función de v .





Anchuras

Figura I-5. Comparación entre las anchuras de raya en los casos de predisociación c^+ y c^- según Murrell y Taylor (ref. 17)

III. ASPECTO TEÓRICO CUANTITATIVO

Nos ceñiremos en este párrafo al caso más simple consistente en un estado enlazante enfrentado a un continuo. El empleo de la teoría de perturbaciones es totalmente inadecuado en razón de la coincidencia exacta de las energías del estado discreto y del continuo, lo que ha hecho necesario la puesta a punto de métodos especiales.

Antes de abordar los diferentes métodos de tratamiento de la predisiociación, nos enfrentamos con el problema de la normalización de las funciones de onda del continuo. En la mayor parte de los casos emplearemos funciones de onda normalizadas a la energía y en el apéndice damos los detalles sobre las técnicas de normalización.

III-A) *Interacción de configuraciones entre un estado discreto y un continuo*

Estudiaremos el método conocido como de Fano (19) y está destinado sobre todo al estudio de problemas de autoionización, aunque se aplica perfectamente a la predisiociación.

Si designamos por $|\phi_r\rangle$ al ket del estado discreto y $|\phi_E\rangle$ el del continuo de energía E y si \hat{H} es el hamiltoniano del sistema, debemos encontrar las soluciones estacionarias de:

$$(H-E) |\psi_E\rangle = 0 \quad (\text{III-A-1})$$

Podemos desarrollar el ket $|\psi_E\rangle$ en la base definida por $|\phi_r\rangle$ y el conjunto de funciones del continuo en la forma:

$$|\psi_E\rangle = a(E)|\phi_r\rangle + \int b_{E'}(E)|\phi_{E'}\rangle dE' \quad (\text{III-A-2})$$

Las funciones de base son ortonormales, de forma que

$$\begin{aligned} \langle \phi_r | \phi_r \rangle &= 1 & \langle \phi_E | \phi_{E'} \rangle &= \delta(E-E') \\ \langle \phi_r | \phi_E \rangle &= 0 \end{aligned} \quad (\text{III-A-3})$$

El hamiltoniano posee elementos no diagonales, denotados por

$$\langle \phi_{E'} | \hat{H} | \phi_r \rangle = V_{E'} \quad (\text{III-A-4})$$

y las funciones de onda del continuo prediagonalizan al hamiltoniano, lo que significa que:

$$\langle \phi_{E'} | \hat{H} | \phi_E \rangle = E \delta(E'-E) \quad (\text{III-A-5})$$

Multiplicando por la izquierda por $\langle \phi_r |$ y por $\langle \phi_{E''} |$ se obtienen las ecuaciones seculares del problema

$$a(E) [E_r - E] + \int b_{E'}(E) V_{E'} dE' = 0 \quad (\text{III-A-6})$$

$$a(E) V_{E''} + b_{E''}(E) [E'' - E] = 0 \quad (\text{III-A-7})$$

Fano (19) ha demostrado que la solución de estas ecuaciones es una distribución:

$$b_{E'}(E) = \left[\frac{PP}{E' - E} + Z(E) \delta(E' - E) \right] V_{E'} a(E) \quad (\text{III-A-8})$$

donde PP significa distribución «parte principal», es decir, que en la integración que contenga a este integrando debemos suprimir la singularidad en $E' = E$.

Introduciendo la expresión para $b_{E'}(E)$ en la relación obtenemos la expresión para $Z(E)$ que es el termino más importante de la teoría:

$$Z(E) = \frac{E - E_r - F(E)}{|V_E|^2} \quad (\text{III-A-9})$$

con

$$F(E) = \mathcal{P} \int \frac{|V_{E'}|^2}{E' - E} dE' \quad (\text{III-A-10})$$

donde \mathcal{P} designa la parte principal en el sentido de Cauchy de la integral. $F(E)$ traduce el desplazamiento de la posición de la resonancia, es decir, el desplazamiento del nivel discreto referido a su posición «desperturbada», bajo la acción del continuo (el término resonancia proviene de la analogía entre la teoría de la difusión y la de la predisociación).

Así pues, la resonancia se encuentra en la energía $E = E_r + F(E)$. Atabek y Lefebvre (20) han demostrado que esta ecuación implícita se puede reemplazar por una expresión aproximada pero explícita, sin afectar sensiblemente a los resultados.

Nos resta únicamente determinar $a(E)$, para lo que consideraremos el comportamiento asintótico de $|\psi_E\rangle$:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |\psi_E\rangle \rightarrow C(E) \text{ sen } (K(E)r + \delta(E)) \quad (\text{III-A-11})$$



donde $C(E)$ es el coeficiente de normalización a la energía de las funciones de onda del continuo. Sustituyendo este resultado en la ecuación (III-A-8) encontramos que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} |\psi_E\rangle \rightarrow C(E) a(E) V_E |\Pi^2 + Z^2(E)|^{1/2} \otimes \otimes \text{sen}(K(E)R + \delta(E) + \eta(E)) \quad (\text{III-A-12})$$

donde

$$\eta(E) = -\text{arctg}(\Pi/Z(E)) \quad (\text{III-A-13})$$

representa el cambio de fase en la función de onda del continuo debido a la interacción de configuración entre la función de onda del estado ligado y la del continuo. Obtenemos:

$$a(E) = \frac{|V_E|}{E - E_r - F(E) + i\Pi|V_E|^2} \quad (\text{III-A-14})$$

Tomando $F(E_r)$ como valor de $F(E)$ y $|V_{E_r}|$ como valor de $|V_E|$, la variación de la cantidad $|a(E)|^2$ que es proporcional a la intensidad de la raya, en función de la energía es una función lorentziana centrada en $E = E_r + F(E_r)$ y cuya anchura media es $\Gamma_{E_r} = 2\Pi|V_{E_r}|^2$.

Esta última fórmula es la llamada regla de oro de Fermi-Wentzel (golden rule) para las funciones de onda normalizadas a la energía y permite calcular la anchura de un nivel que se predispone con un tiempo de vida media de $\tau = \kappa/\Gamma$, cuando se conoce el elemento de matriz no-diagonal $V_E = \langle \phi_r | H | \phi_E \rangle$.

En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer que consiste en separar los movimientos de los núcleos y de los electrones (1) se puede escribir $|\phi_E\rangle$ como producto de una función puramente electrónica $|\phi_E^*(q, R)\rangle$ siendo q las coordenadas de los electrones en el sistema de referencia escogido y R la distancia internuclear, por la función de la coordenada R dependiente de la energía $|\chi_E(R)\rangle$:

$$|\phi_E\rangle = |\phi_E^*(q, R)\rangle |\chi_E(R)\rangle \quad (\text{III-A-15})$$

y $|\phi_r\rangle$ en la forma:

$$|\phi_r\rangle = |\phi_r^*(q, R)\rangle |\chi_r(R)\rangle \quad (\text{III-A-16})$$

Si el término de acoplamiento electrónico es una función constante (o lentamente variable) de la energía, como es el caso del operador de spin-órbita o el de acoplamiento electrónico, pero no lo es el de energía cinética de vibración o de rotación de los núcleos, podemos escribir:

$$\langle \phi_r | H | \phi_E \rangle \approx \langle \phi_r^* | H | \phi_E^* \rangle \langle \chi_r | \chi_E \rangle \quad (\text{III-A-17})$$

Esta separación no es otra que la aproximación de Condon (11). El elemento matriz no diagonal de H es entonces igual al producto del acoplamiento electrónico por el solapamiento vibracional entre el estado discreto y el continuo.

La regla de oro de Fermi-Wentzel se expresa de forma un poco diferente si se emplean funciones de onda normalizadas en una caja, según el procedimiento de Gordon y Cashion (21), en lugar de emplear funciones normalizadas a la energía. La expresión en este caso es:

$$\Gamma = 2\pi |\langle \phi_E | H | \phi_r \rangle|^2 \rho_E \quad (\text{III-A-18})$$

donde $\rho(E)$ es la densidad de estados del cuasi-continuo por unidad de energía, para la energía $E = E_r$ considerada; $\rho(E) = 1/\Delta E$, siendo ΔE la distancia que separa dos niveles del cuasi-continuo.

Nos resta solamente recordar una interesante propiedad del término

de fase suplementario $\eta(E) = -\arctg \left(\frac{\Pi}{Z(E)} \right)$. Cada vez que $Z(E)$

se anula, es decir, al alcanzar una resonancia centrada en $E_r + F(E)$, $\eta(E)$ varía Π . Esta propiedad será utilizada más adelante. Resaltamos el hecho de que $\eta(E)$ es una función que varía lentamente con la energía E .

Resumiendo, la interacción de configuración entre un discreto y un continuo se traduce en:

- 1) un desplazamiento del nivel de energía igual a

$$F(E) = \mathcal{P} \int \frac{|V_{E'}|^2}{E' - E} dE' \quad (\text{III-A-18})$$

- 2) Un alargamiento de este nivel dado por la regla de oro de Fermi-Wentzel

$$\Gamma = 2\pi |V_E|^2 \quad (\text{III-A-19})$$

- 3) Introducción de un desfase suplementario en la expresión asintótica de la función de onda del continuo, que varía bruscamente (20) cuando pasa por una resonancia.

Atabek y Lefebvre (20) han empleado el método de Fano (19) para estudiar teóricamente los desplazamientos y las anchuras de los niveles discretos del estado BO^+ de la molécula de Se_2 . Estos autores han localizado las resonancias evaluando numéricamente las cantidades $F(E_r)$, obteniendo resultados compatibles con una predisociación del tipo c^+ : los niveles situados por debajo del punto de cruzamiento son

«empujados» hacia abajo y para los niveles situados por encima del punto de cruzamiento se observa un comportamiento oscilatorio de la posición de los niveles referidos a la posición del sistema «desperturbado», con un desplazamiento máximo para los niveles situados cerca del punto de cruzamiento.

Este método supone la determinación de un importante número de elementos matriz no diagonales V_E y por tanto de funciones de onda del continuo en un gran dominio de energías, así como de las integrales que dan el desplazamiento de los niveles.

Se trata de un método que tiene el inconveniente de presentar una utilización poco cómoda y es por esto por lo que se han desarrollado otro tipo de aproximaciones, como son las analíticas.

III-B) Aproximaciones analíticas

Child (22) ha desarrollado aproximaciones analíticas para el ensanchamiento y desplazamiento de los niveles de energía. Su método consiste en representar las funciones de onda vibratoriales en la aproximación semi-clásica y mediante la aproximación W. K. B.

$$\chi_{2v} = \frac{2 \mu \kappa \omega}{\Pi \kappa^2 K_2(R)}^{1/2} \operatorname{sen} \left(\int_r^{b_2} K_2(R) dR + \frac{\Pi}{4} \right) \quad (\text{III-B-1})$$

$$\chi_{1E} = \frac{2 \mu}{\Pi \kappa^2 K_2(R)}^{1/2} \operatorname{sen} \left(\int_{a_1}^r K_1(R) dR + \frac{\Pi}{4} \right) \quad (\text{III-B-2})$$

En la figura 1 se precisa la notación empleada.

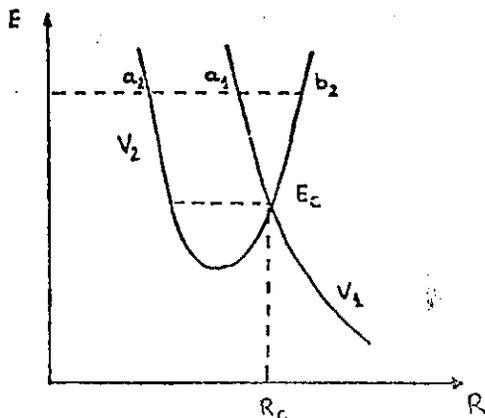


Figura III-B-1. Notación empleada en la aproximación semiclásica

siendo μ la masa reducida de la molécula,

$$K_1(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\kappa^2} (E - V_1(R))} \quad (\text{III-B-3})$$

y

$$K_2(R) = \sqrt{\frac{2\mu}{\kappa^2} (E - V_2(R))} \quad (\text{III-B-4})$$

y κw es la distancia que separa dos niveles vibracionales sucesivos a la altura energética E .

$$\kappa w = \frac{\delta E}{\delta h} \text{ sabiendo que un nivel ligado está definido por la condi-}$$

ción de cuantificación de Bohr-Sommerfeld:

$$2\pi \left(h + \frac{1}{2} \right) \kappa = \oint p \, dx \quad (\text{III-B-5})$$

por lo que podemos escribir:

$$\kappa w = \pi \int_{a_2}^{b_2} \frac{dR}{\kappa V_2(R)} \quad (\text{III-B-6})$$

donde $v_2(R)$ representa la velocidad clásica:

$$v_2(R) = \sqrt{\frac{2}{\mu} (E - V_2(R))} \quad (\text{III-B-7})$$

Child (22) ha encontrado que el ensanchamiento de los niveles ligados se puede expresar en la forma:

$$\Gamma = \Gamma_0 \sin^2 (\varnothing^\pm + \pi/4) \quad (\text{III-B-8})$$

donde

$$\Gamma_0 = \frac{4 \kappa w V_{12}^2}{\kappa v \Delta F} \quad (\text{III-B-9})$$

ΔF es la diferencia de las pendientes de los dos potenciales en el punto de cruzamiento, v es la velocidad clásica definida anteriormente, V_{12} es el acoplamiento entre las funciones electrónicas, teniendo en cuenta el solapamiento vibracional, \varnothing^\pm es una integral de fase.

Si la predisociación es del tipo a^+ , b^+ o c^+ , siguiendo la nomenclatura de Mulliken (16), se emplea:

$$\varnothing^+ = \int_{a_1}^{R_c} c K_1(R) dR + \int_{R_c}^{b_2} c K_2(R) dR \quad (\text{III-B-10})$$

Si la predisociación es del tipo a^- , b^- o c^- se emplea:

$$\varnothing^- = \int_{a_2}^{R_c} c K_2(R) dR - \int_{a_1}^{R_c} c K_1(R) dR \quad (\text{III-B-11})$$

Landau (23), Zener (24) y Stuckelberg (25) habían determinado con anterioridad una fórmula totalmente equivalente a la obtenida por Child para la probabilidad de predisociación de un nivel discreto:

$$K_p = \frac{8 \Pi}{\kappa} \frac{|\langle \psi_A | V | \psi_B \rangle|^2}{v \Delta F} \cos^2 \frac{S_0}{\kappa} + \frac{\Pi}{4} \quad (\text{III-B-12})$$

donde S_0 es una integral de fase. A menudo se empleaba en esta fórmula $1/2$ en lugar de \cos^2 (su valor medio) y de esta forma se perdía el carácter oscilatorio de la probabilidad de transición y se obtenían resultados mediocres.

En cuanto al desplazamiento de los niveles, la expresión propuesta por Child es:

$$\Delta E = \pm \frac{1}{2} \Gamma_0 \text{sen} \left(\varnothing^\pm + \frac{\Pi}{4} \right) \cos \left(\varnothing^\pm + \frac{\Pi}{4} \right) \quad (\text{III-B-13})$$

Es interesante destacar que en las fórmulas de Child que a $\Delta E = 0$ corresponde un ensanchamiento nulo.

La expresión de las funciones de onda en la aproximación semi-clásica no es válida para los niveles situados cerca del punto de cruzamiento de las curvas de potencial, ya que la cantidad Γ_0 tiende a infinito. Es necesario en este caso reemplazar las funciones de onda semi-clásicas por una representación con la ayuda de las funciones de Airy del tipo:

$$\chi_{2v} = \left\{ \frac{2 \mu \kappa w}{\alpha_2 \kappa^2} \right\}^{1/2} \text{Ai}(-\alpha_2(R - a_2)) \quad (\text{III-B-14})$$

$$\chi_{1E} = \left\{ \frac{2 \mu}{\alpha_1 \kappa^2} \right\}^{1/2} \text{Ai}(-\alpha_1(R - a_1)) \quad (\text{III-B-15})$$

donde Ai es la función de Airy y

$$\alpha_1 = \left\{ \frac{-2\mu}{\kappa^2} \left(\frac{\delta V_1}{\delta R} \right)_{R=R_c} \right\}^{1/3} \quad (\text{III-B-16})$$

Estas funciones de onda conducen a las siguientes expresiones para los desplazamientos y anchuras de los niveles, establecidas por Child y Lefebvre (27):

$$\Delta E_1 = - \int_{a_2}^{b_2} \frac{V_{12}^2 dR}{|V_1(R) - V_2(R)| V_2(R)} \Big/ \int_{a_2}^{b_2} \frac{dR}{V_2(R)} \quad E < E_c \quad (\text{III-B-17})$$

$$\Delta E_2 = \mathcal{P}(\Delta E_1) \mp \frac{2 \Pi \kappa w V_{12}^2}{\kappa v \Delta F} \zeta^{1/2} Ai(-\zeta) Bi(-\zeta) \quad E > E_c \quad (\text{III-B-18})$$

$$\Gamma = \frac{4 \Pi \kappa w V_{12}^2}{\kappa v \Delta F} \zeta^{1/2} Ai^2(-\zeta) \quad \zeta = \left(\frac{3}{2} \varnothing^\pm \right)^{2/3} \quad (\text{III-B-19})$$

Para $\zeta \gg 1$ la función de Airy tiene un comportamiento asintótico que es:

$$Ai(-\zeta) \rightarrow \Pi^{-1/2} \zeta^{-1/4} \text{sen} \left(\frac{2}{3} \zeta^{3/2} + \frac{\Pi}{4} \right) \quad (\text{III-B-20})$$

Efectuando el cambio de variable $\zeta = \left(\frac{3}{2} \varnothing^\pm \right)^{2/3}$ se reencuentran los

resultados establecidos precedentemente por Child. Para la expresión de la anchura del nivel encontramos:

$$\Gamma = \Gamma_0 \text{sen}^2(\varnothing^\pm + \Pi/4) \quad (\text{III-B-21})$$

III-C) Método de las ecuaciones acopladas

Está basado en la analogía directa que existe entre los fenómenos de predisociación y los fenómenos de difusión. En ambos intervienen continuos que corresponden a energías no cuantificadas.

Sean dos estados electrónicos de una molécula diatómica representados por los potenciales $V_1(R)$ y $V_2(R)$ (comprendida la rotación en el caso más general). Debemos resolver el sistema de ecuaciones acopladas siguiente:

$$\left\{ -\frac{\kappa^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_1(R) - E \right\} \chi_1(R) = V_{12}(R) \chi_2(R) \quad (\text{III-C-1})$$

$$\left\{ -\frac{\kappa^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + V_2(R) - E \right\} \chi_2(R) = V_{12}(R) \chi_1(R) \quad (\text{III-C-2})$$

donde R es la separación interatómica, μ la masa reducida de la molécula, $V_{12}(R)$ es en general real y varía suavemente con R en el dominio de interacción de suerte tal que se toma habitualmente constante (aproximación de Condon).

En el caso de predisiociación se supone que en el sistema de ecuaciones acopladas $V_1(R)$ corresponde al continuo y $V_2(R)$ a un estado ligado [para ser coherente con la formulación de Child (22)].

Diremos entonces que la ecuación (III-C-1) define un canal abierto y que la ecuación (III-C-2) define un canal cerrado (en ausencia de acoplamiento).

Se sabe que el comportamiento de una función de onda del continuo en la región asintótica es de la forma:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \chi_1(R) \rightarrow A \text{ sen}(K(E)R + \delta(E)) \quad (\text{III-C-3})$$

Cuando las ecuaciones están acopladas, la teoría de Fano (19) nos ha mostrado que el comportamiento asintótico de $\chi_1(R)$ es:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \chi_1(R) \rightarrow A \text{ sen}(K(E)R + \delta(E) + \eta(E)) \quad (\text{III-C-4})$$

donde $\eta(E)$ es una variación suplementaria de la fase del canal abierto que tiene una variación de Π cuando pasa por una resonancia.

Vamos a utilizar estas propiedades para buscar las posiciones y anchuras de los niveles discretos. Supondremos que el acoplamiento es suficientemente débil para que las anchuras inducidas permanezcan insignificantes frente a la separación entre los niveles, es decir, que las resonancias están aisladas e individualizadas. (Para $V_{12}(R)$ muy pequeño las resonancias permanecen localizadas en la vecindad de las posiciones «desperturbadas» de los estados discretos.)

Por último elegimos $V_{12}(R)$ tal que el perfil de un nivel discreto ensanchado sea una función lorentziana.

Se puede ligar el cambio en la fase $\eta(E)$ con la posición de la resonancia, desplazada por la acción del continuo:

$$E_S = E_R + F(E_R) \quad (\text{III-C-5})$$

y su anchura [ver Child (22)]

$$\operatorname{tg} \eta(E) = \frac{\Gamma(E)}{2(E - E_r - F(E))} \quad (\text{III-C-6})$$

que se aproxima por

$$\operatorname{tg} \eta(E) = \frac{\Gamma(E_r)}{2(E - E_s)} \quad (\text{III-C-7})$$

En la figura 2 hemos representado simultáneamente la variación de la fase $\eta(E)$ al pasar por una resonancia localizada en la energía E_s , de anchura $\Gamma = 2 \text{ cm}^{-1}$ y el perfil de la raya correspondiente que es proporcional a $|a(E)|^2$ definida en la teoría de Fano.

En esta figura se puede comprender en qué consiste el método. Se busca el valor de la fase de la función de onda del canal abierto en el infinito, con y sin acoplamiento $V_{12}(R)$, para dos valores de energía E_1 y E_2 y así se determinan $\eta(E_1)$ y $\eta(E_2)$.

Por medio de un proceso iterativo se hacen variar los valores de E_1 y E_2 hasta que $\eta(E_1) = \Pi/4$ y $\eta(E_2) = \frac{3\Pi}{4}$ con una precisión pre-fijada.

Si la función $|a(E)|^2$ es lorentziana, el máximo se alcanzará para la energía $\frac{E_1 + E_2}{2}$ lo que nos da la posición del nivel desplazado y la distancia $(E_2 - E_1)$ es la anchura total a la semialtura (anchura media Γ).

Aparecen problemas a la hora de calcular, derivados de que se pretenda detectar niveles cuya anchura es muy débil bien sea porque están situados lejos del límite de disociación del estado repulsivo (la anchura es incluso nula en casos) o bien en razón de las fluctuaciones de Franck-Condon de las que ya hemos hablado anteriormente, para los niveles situados por encima del límite de disociación. En estos casos basta la introducción de un canal artificial, abierto, acoplado solamente al estado discreto que se busca, para dos valores diferentes del acoplamiento y se extrapola a acoplamiento nulo. La introducción de este canal artificial permite, pues, extender este estudio a las perturbaciones entre niveles discretos.

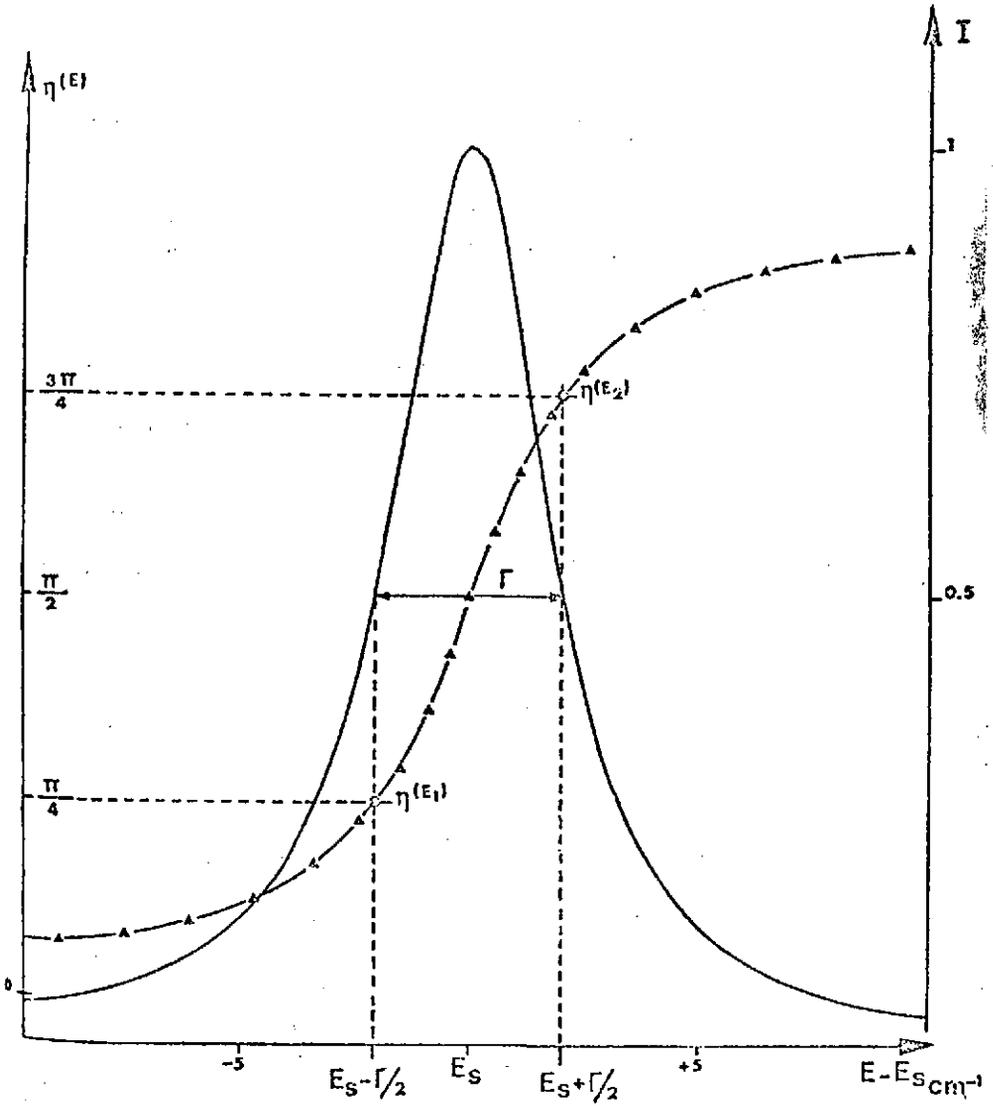


Figura III-2. Variación de la fase $\eta(E)$ en función de la energía y perfil de la raya correspondiente

La interpretación de los resultados proporcionados por el método de las ecuaciones acopladas debe ser cuidadosa, ya que este método permite localizar una resonancia que corresponde a un nivel que no es característico ni de uno ni de otro estado antes de la interacción, sino un nivel que corresponde a una mezcla proporcional a la interacción.

La ventaja fundamental del método de las ecuaciones acopladas reside en el hecho de que puede extenderse a casos en que intervengan varios canales cerrados, o abiertos desacoplados sin especiales dificultades, aunque en el caso de que los canales abiertos estén acoplados hay que ser muy escrupuloso en el análisis de los resultados.

REFERENCIAS

1. G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2.^a ed., Van Nostrand, New York (1966).
2. A. G. GAYDON, F. R. S., *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3.^a ed., Chapman y Hall, London (1968).
3. V. HENRI, *C. R. Acad. Sci.*, 177, 1037 (1923).
4. J. T. HERRON y V. H. DIBELER, *J. Chem. Phys.*, 32, 1884 (1960).
5. V. HENRI y M. C. TEVES, *Nature*, 114, 894 (1924).
6. R. L. KRONIG, *Z. P.*, 50, 347 (1928).
7. R. L. KRONIG, *Z. Phys.*, 62, 300 (1930).
8. R. L. KRONIG, *Band Spectra and Molecular Structure*, Cambridge (1930).
9. G. HERZBERG, *Molecular Spectra of polyatomic Molecules*, 2.^a ed., Van Nostrand, New York (1950).
10. G. HERZBERG y L. G. MUNDIE, *J. Chem. Phys.*, 263 (1940).
11. E. OLSSON, *Z. Phys.*, 108, 40 (1937).
12. J. M. ROBBE, tesis doctoral, Universidad de Lille (1978).
13. A. L. ROCHE, tesis doctoral, Universidad de París-VI (1976).
14. R. F. BARROW, G. G. CHANDLER y C. B. MAYER, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 260, 395 (1960).
15. J. T. HOUGEN, *Monografía 115*, National Bureau of Standards, Washington (1970).
16. R. S. MULLIKEN, *J. Chem. Phys.*, 33, 247 (1960).
17. J. N. NURREL y J. M. TAYLOR, *Mol. Phys.*, 16, 609 (1969).
18. M. S. CHILD, *J. Mol. Spectry*, 33, 487 (1970).
19. U. FANO, *Phys. Rev.*, 124, 1866 (1961).
20. O. ATABEK y R. LEFEBVRE, *Chem. Phys. Lett.*, 17, 167 (1972).
21. R. G. GORDON y J. K. CASHION, *J. Chem. Phys.*, 44, 1190 (1966).
22. M. S. CHILD, *Specialist Periodical Report of Chem. Soc.* (London), Ed. R. F. Barrow (1973).
23. L. LANDAU y L. LIFSCHITZ, *Mecanique Quantique*, Ed. Mir., Moscú (1967).
24. C. ZENER, *Proc. Roy. Soc.*, A137, 696 (1932).
25. E. C. G. STUCKELBERG, *Helv. Phys. Acta*, 5, 369 (1932).
26. M. ABRAMOWITZ y J. A. STEGUN, *Handbook of Mathematical functions*, Dover Publishing Co., New York (1965).
27. M. S. CHILD y R. LEFEBVRE, *Mol. Phys.*, 34, 979 (1977).



C) PREDISOCIACION ACCIDENTAL EN MOLECULAS DIATOMICAS

I. INTRODUCCIÓN

Coster, Brons y Van der Ziel (1) fueron los primeros que observaron la predisociación accidental en el sistema de bandas segundo positivo de la molécula de N_2 . Posteriormente Schmid y Gero (2) encontraron el mismo efecto en los primeros estados de las bandas de la molécula de NO. Simmons y Tilford (3) interpretaron en términos de predisociación accidental la perturbación de la banda E-X (0-0) del espectro de absorción en la molécula de CO. Experimentalmente la predisociación accidental da lugar a una difusión o ausencia de bandas en algunas líneas en una progresión normal y en el espectro de absorción se manifiesta por un ensanchamiento de esas líneas y un aumento considerable de la intensidad (4). Esto contrasta con la predisociación directa en la que todas las líneas situadas por encima del límite de disociación sufren una disminución en intensidad. En cuanto a la terminología, diremos que si sólo quedan afectados dos o tres niveles, como es el caso más común, el término apropiado es predisociación accidental y si por el contrario hay implicados muchos niveles se prefiere en la literatura aplicar el término predisociación indirecta.

Las interpretaciones teóricas que se han propuesto hasta muy recientemente se basan fundamentalmente en el modelo de Kovacs y Budo (5) que aplicaron la teoría de perturbaciones al sistema constituido por dos discretos y un continuo, demostrando que algunas líneas del primer discreto pueden predisociarse cuando están muy próximos los niveles correspondientes a los del segundo estado discreto que si interactúa con el continuo y aunque el primer discreto no interactúe con este continuo.

Aunque la predisociación accidental no es un fenómeno muy frecuente y el número de determinaciones experimentales de las anchuras de las líneas es limitado, recientemente se han detectado unos efectos isotópicos anómalos que han acrecentado el interés del tema. Como la competición entre la fluorescencia y la predisociación se controla por el salto energético entre los estados enlazantes implicados en el mecanismo de predisociación accidental, es fácil comprender que las sustituciones isotópicas pueden tener efectos significativos. Un ejemplo de este tipo es el caso del decaimiento del estado $C^2 \Sigma_u^+ N_2^+$ estudiado por Lorquet y col. (6) y otro ejemplo es el estado $B^2\Pi$ del BeH (3pII) para el que Lefebvre-Brion y Colin (7) han explicado, mediante un pro-

ceso de predisociación en dos etapas, el gran efecto isotópico que afecta a las anchuras de las líneas.

En algunas medidas recientes de anchuras en las líneas de N_2 y H_2 también se ha revelado el proceso de predisociación accidental. Leoni y Dressler (8a) sugirieron un mecanismo de predisociación indirecta para los niveles inferiores del estado $b^1\Pi_u$ del N_2 perturbado por el $C^3\Pi_u$ (o $F^3\Pi_u$) y que se disocian al continuo del estado $C^3\Pi_u$. Sobre estos estados Robbe (8b) ha efectuado recientemente algunas medidas y cálculos. Mulliken (9) también propuso un mecanismo de predisociación indirecta para los niveles rotacionales del estado Π^+ del N_2 perturbado por el estado $^1\Sigma_g^+$. Finalmente Glass-Maujean, Breton y Guyon (10) predicen efectos de interferencia entre dos caminos posibles de predisociación accidental del estado $4p\Pi D^1\Pi_u^+$ del H_2 perturbado bien por el $4p\sigma^1\Sigma_u^+$ (acoplamiento giroscópico) bien por el estado $3p\Pi D^1\Pi_u^+$ (acoplamiento rovibrónico).

Llegados a este punto parecía necesario una generalización de la teoría. Como demostraremos más adelante el modelo de Kovacs y Budo es solamente válido cuando los acoplamientos satisfacen determinadas relaciones, además de que este modelo es de tipo fenomenológico y no liga la velocidad de predisociación con el potencial molecular. En la sección II daremos una pequeña revisión de los posibles modelos cuánticos (exactos y aproximados) antes de discutir una aproximación semi-clásica en las secciones siguientes con dos niveles discretos acoplados, sin distinción especial entre los mecanismos de predisociación «indirecta» y «accidental».

II. MODELOS TEÓRICOS PARA LA PREDISOCIACIÓN ACCIDENTAL

Las aproximaciones para el estudio del problema de la predisociación accidental utilizan o bien algoritmos numéricos o expresiones analíticas para obtener las anchuras de las líneas y los desplazamientos de los niveles. La teoría de configuraciones de Fano, expuesta extensamente en la sección B (11), que estudia el problema de la interacción de un nivel enlazante con un continuo para débiles acoplamientos, y la extensión de Mies (12) para el límite de acoplamiento fuerte con inclusión de los efectos del solapamiento de las resonancias, puede emplearse como aproximación numérica exacta. La dificultad de su aplicación como ya hemos señalado estriba en la cantidad de funciones de onda del continuo que hay que determinar y la dificultad que entraña el cálculo de la parte principal de algunas integrales (13).



Las ecuaciones acopladas se han aplicado recientemente a situaciones que envuelven un nivel discreto que interactúa con un continuo (14). El desplazamiento de la fase $\delta(E)$ de la función de onda del continuo sufre un cambio de Π cuando pasa a través de una resonancia, E_r y en las proximidades de una resonancia aislada es válida la relación (11):

$$\operatorname{tg} \delta(E) = -\frac{\Gamma}{(E - E_r)} \quad (\text{II-1})$$

Dos determinaciones sucesivas de $\delta(E)$ para dos energías diferentes dan la anchura Γ y el desplazamiento de la energía, ahora situada en E_r . Este tratamiento se ha extendido al caso en que dos estados enlazantes interactúan con un continuo (es decir, el caso de la predisociación accidental) (7). Una mejora del método sería tener en cuenta los posibles solapamientos de las resonancias (cuasi-degeneración y débil interacción entre los niveles discretos). Una forma simple de efectuarlo es mediante la introducción en el análisis de la fase en lugar de la relación (II-1) la fórmula (11):

$$\operatorname{tg} \delta(E) = -\frac{\Gamma_1}{(E - E_{r_1})} - \frac{\Gamma_2}{(E - E_{r_2})} \quad (\text{II-2})$$

En este caso es necesario calcular cuatro energías en la región del salto para la determinación de las posiciones E_{r_1} , E_{r_2} y las anchuras Γ_1 , Γ_2 de las resonancias.

Otra posibilidad de tratamiento del problema mediante las ecuaciones acopladas sería transformar el problema de una semicolisión en una colisión introduciendo un canal arbitrario siguiendo el método propuesto por Shapiro (15) y desplazarlo verticalmente junto al estado electrónico fundamental mediante un fotón que tuviera la energía necesaria para alcanzar el nivel discreto que se predisocia accidentalmente. El canal de salida es el continuo del estado disociativo. Los elementos matriz no diagonales de la matriz de scattering contienen toda la información necesaria para estimar la velocidad de disociación (o la forma de las líneas).

Se pueden explorar aún otros esquemas: *a*) elección de acoplamientos independientes de la energía y un continuo, dando lugar a un modelo de tres parámetros (16), la diferencia de energía entre los niveles discretos, su interacción mutua y la anchura primaria; *b*) acoplamientos dependientes de la energía evaluados con una representación de Airy para las funciones de onda como sugirió Miller (17) y como aplicó

al usual tipo de predisociación II en moléculas diatómicas (14, 18); c) elección de potenciales armónicos para los estados enlazantes y un potencial lineal para el estado disociativo, empleando la aproximación de Condon para los acoplamientos (19).

Una última posibilidad es la debida a la teoría semiclásica, ya aplicada con éxito a la predisociación ordinaria (20) y que en las secciones siguientes extenderemos al caso que nos ocupa de la predisociación accidental.

III. EL MODELO SEMICLÁSICO UNIFORME

Child (20) ha demostrado que las descripciones analíticas aproximadas se pueden aplicar a una gran variedad de fenómenos espectroscópicos, estableciendo soluciones locales para la penetración de barreras (21) y problemas de cruzamiento de curvas (22). Esta teoría semiclásica uniforme es aplicable desde el límite de débil interacción al límite de fuerte interacción. El método lo ha propuesto en forma diagramática y ya se han presentados varias aplicaciones a problemas de perturbación y predisociación en moléculas diatómicas (20). La predisociación accidental se puede ver, en este contexto, como la combinación de dos problemas de cruzamiento de curvas. El primero entre un potencial atractivo y uno disociativo, que implica un punto de cruzamiento y tres puntos de retorno y el segundo entre dos curvas atractivas que soportan los niveles discretos e implica un punto de cruzamiento y cuatro puntos de retorno. La situación está descrita en la figura III-1 en el que se han representado las curvas de potencial para los tres potenciales electrónicos excitados en los esquemas diabático y adiabático, respectivamente, para acoplamiento intersistemas razonablemente débiles. El álgebra desarrollada más adelante es válida para una situación de los puntos de retorno y los puntos de cruzamiento tales como los ilustrados en la figura III-1; esto es, la intersección R_{12} entre V_1 y V_2 se da a una distancia grande y a una energía más elevada que R_{23} de V_2 y V_3 y los niveles discretos se encuentran por encima de punto de cruzamiento R_{12} . Se suponen dos acoplamientos, $V_{12}(r)$ entre los estados 1 y 2, y $V_{23}(r)$ entre los estados 2 y 3. Este esquema es válido para la molécula de N_2 (8b). El tratamiento de otros casos de cruzamiento de curvas se podrá efectuar con los cambios apropiados.

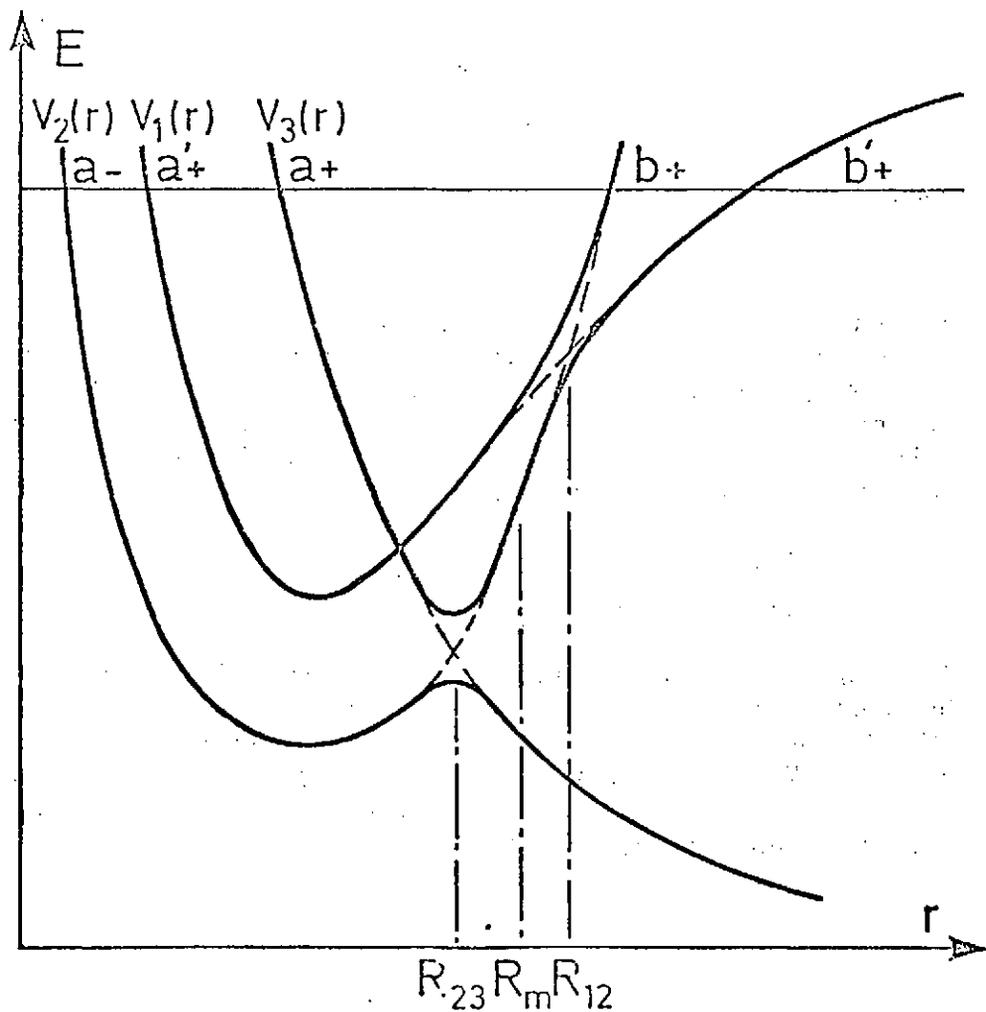


Figura III-1. Representaciones diabática (línea de trazos) y adiabática (líneas sólidas) de las tres curvas de potencial implicadas en la predisiociación accidental

La forma típica JWKB para la función de onda

$$\psi(r) = [\mu/2\pi\kappa^2 k(r)]^{1/2} \left\{ P' \exp \left[i \int_p^r k(r) dr \right] \right. \\ \left. + P'' \exp \left[-i \int_p^r k(r) dr \right] \right\} \quad (\text{III-3})$$

donde

$$k^2(r) = 2\mu [E - V(r)] / \kappa^2 \quad (\text{III-4})$$

es válida en las regiones semiclásicas, lejos de los puntos de retorno. Los valores particulares de las amplitudes semiclásicas entrante y saliente (A'' y A' para la izquierda del punto de retorno y B'' y B' para la derecha del punto de retorno b) están relacionadas con las amplitudes (\mathcal{A} o \mathcal{B} respectivamente) de la forma asintótica de la solución regular de Airy (20) por la ecuación:

$$\begin{bmatrix} A' \\ A'' \end{bmatrix} = \mathcal{A} \begin{bmatrix} e^{-i\pi/4} \\ e^{i\pi/4} \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} B' \\ B'' \end{bmatrix} = \mathcal{B} \begin{bmatrix} e^{i\pi/4} \\ e^{-i\pi/4} \end{bmatrix} \quad (\text{III-5})$$

En la figura II-2 se representa un diagrama elemental para este cambio donde se resalta el hecho del cambio de fase cuando pasamos de A'' a A' o de B'' a B' . Las curvas simples se cruzan en el punto R_{12} entre V_1 y V_2 y dan lugar a cambios en las amplitudes entrante y saliente de las dos componentes $\psi_1(r)$ y $\psi_2(r)$ de la función de onda dando lugar a las siguientes expresiones:



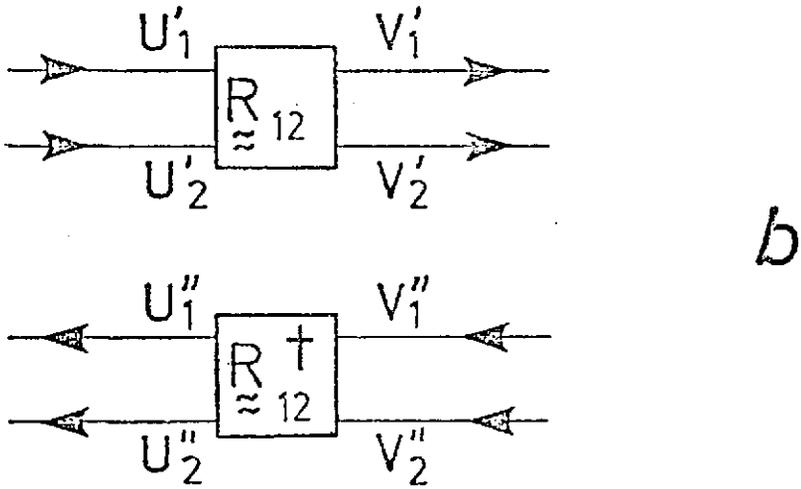
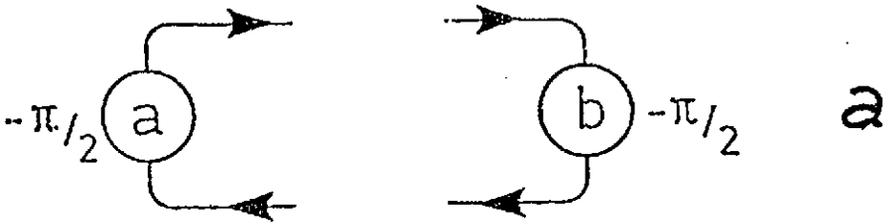


Figura III-2. Diagramas elementales para: a) puntos de retorno clásicos; b) puntos de cruzamiento; c) cambio del punto de referencia de la fase

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \psi_1(r) \\ \psi_2(r) \end{bmatrix} \underset{r \ll R_{12}}{\sim} & \begin{bmatrix} [k_+^{12}(r)]^{-1/2} \left\{ U'_1 \exp \left[i \int_{R_{12}}^r k_+^{12}(r) dr \right] + U''_1 \exp \right. \\ [k_-^{12}(r)]^{-1/2} \left\{ U'_2 \exp \left[i \int_{R_{12}}^r k_-^{12}(r) dr \right] + U''_2 \exp \right. \\ \left. \left. \left[-i \int_{R_{12}}^r k_+^{12}(r) dr \right] \right\} \right. \\ \left. \left. \left[-i \int_{R_{12}}^r k_-^{12}(r) dr \right] \right\} \right. \end{bmatrix} \quad (III-6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} \psi_1(r) \\ \psi_2(r) \end{bmatrix} \underset{r \gg R_{12}}{\sim} & \begin{bmatrix} [k_-^{12}(r)]^{-1/2} \left\{ V'_1 \exp \left[i \int_{R_{12}}^r k_-^{12}(r) dr \right] + V''_1 \exp \right. \\ [k_+^{12}(r)]^{-1/2} \left\{ V'_2 \exp \left[i \int_{R_{12}}^r k_+^{12}(r) dr \right] + V''_2 \exp \right. \\ \left. \left. \left[-i \int_{R_{12}}^r k_-^{12}(r) dr \right] \right\} \right. \\ \left. \left. \left[-i \int_{R_{12}}^r k_+^{12}(r) dr \right] \right\} \right. \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Los números de onda $k_{\pm}^{12}(r)$ están definidos en la ecuación (III-4) en términos de los potenciales adiabáticos dados

$$V_{\pm}^{12}(r) = \frac{1}{2} [V_1(r) + V_2(r)] \pm \frac{1}{2} \{ [V_1(r) - V_2(r)]^2 + 4 V_{12}^2(r) \}^{1/2} \quad (III-7)$$

Los límites de integración en la expresión (III-6) implican que $V_1(r) > V_2(r)$ para $r < R_{12}$. Las fórmulas de conexión se pueden poner en notación matricial como:

$$\underset{\sim}{V}' = \underset{\sim}{R}_{12} \underset{\sim}{U}' \quad (III-8a)$$

$$\underset{\sim}{U}'' = \underset{\sim}{R}_{12}^+ \underset{\sim}{V}'' \quad (III-8b)$$



con

$$R_{12} = \begin{bmatrix} \lambda_{12} & -(1 - \lambda_{12}^2)^{1/2} e^{-i\chi_{12}} \\ (1 - \lambda_{12}^2)^{1/2} e^{i\chi_{12}} & \lambda_{12} \end{bmatrix} \quad (\text{III-9})$$

Los parámetros de la ecuación (III-9) están definidos por:

$$\lambda_{12} = \exp(-\pi \nu_{12}) \quad (\text{III-10})$$

$$\nu_{12} = (1/2\pi) \text{Im} \left\{ \int_{r_+^{12}}^{r_-^{12}} [k_-^{12}(r) - k_+^{12}(r)] dr \right\} \quad (\text{III-11})$$

$$\chi_{12} = \arg \Gamma(i \nu_{12}) - \nu_{12} \ln \nu_{12} + \nu_{12} + \pi/4 \quad (\text{III-12})$$

r_{\pm}^{12} son las abscisas de las intersecciones de $V_{\pm}^{12}(r)$ con $([V_1(r) - V_2(r)]^2 + 4V_{12}^2(r) = 0)$. Es posible llevar a cabo la cuadratura numérica de la ecuación (III-11) empleando la aproximación de Landau-Zener (23) para ν_{12}

$$\nu_{12} = V_{12}^2 / \kappa v (F_1 - F_2) \quad (\text{III-13})$$

siendo v la velocidad clásica, F_1 y F_2 las pendientes cambiadas de signo de $V_1(r)$ y $V_2(r)$ en el punto de cruzamiento y $V_{12} = V_{12}(r) = \text{constante}$. En la figura (III-2-b) se representan diagramáticamente las ecuaciones (III-8).

Finalmente hay un tercer tipo de modificación de la amplitud correlacionada con el cambio del punto de referencia de la fase, denotado por p en la ecuación (III-3). Cuando pasamos de p a q (en el mismo segmento semiclásico), las amplitudes P' y P'' se transforman en las Q' y Q'' de tal forma que (20)

$$\begin{bmatrix} Q' \\ Q'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\sigma} & 0 \\ 0 & e^{-i\sigma} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P' \\ P'' \end{bmatrix} \quad (\text{III-14})$$

y

$$\sigma = \int_p^q k(r) dr \quad (\text{III-15})$$

En el diagrama elemental de la figura (III-2-c) se ilustra esta situación.



Las ecuaciones (III-5), (III-8) y (III-14) y sus respectivos diagramas son los elementos básicos cuyo entroncamiento, más o menos complejo, proporciona el diagrama completo que soporta el aparato matemático necesario para resolver los diferentes problemas espectroscópicos. El caso de la predisociación accidental queda reflejado en la figura (III-3).

Ahora podemos expresar todos los coeficientes \underline{U} , \underline{V} , \underline{W} en términos de las amplitudes asintóticas de cada canal A_1 , A_2 , A_3 , B_1 , B_2 asociados con los puntos de retorno clásicos a' , a_+ , a_- , b' , b_+ y sistemáticamente introducidos en la siguiente forma:

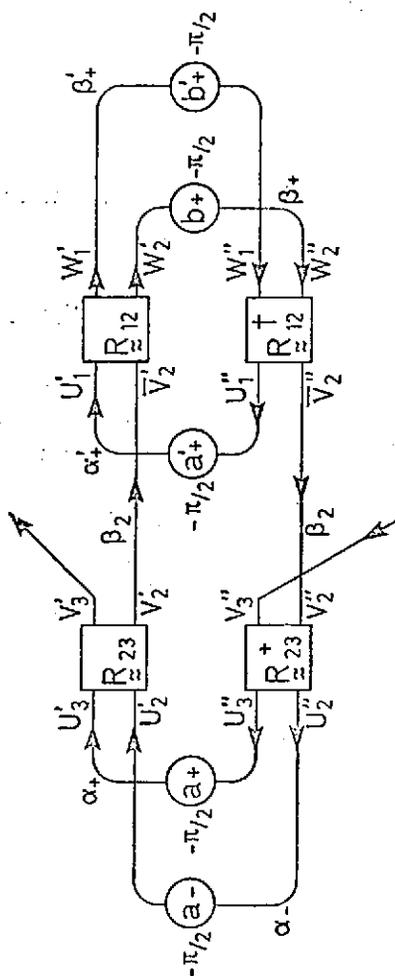


Figura III-3. Diagrama correspondiente al modelo para la predisociación accidental de la figura (III-1)

a) Puntos de referencia de fase:

$$\begin{bmatrix} \bar{V}'_2 \\ \bar{V}''_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{i\beta_2} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} V'_2 \\ V''_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{III-16})$$

con

$$\beta_2 = \int_{R_{23}}^{R_{2n}} k_{+}^{23}(r) dr + \int_{R_m}^{R_{12}} k_{-}^{12}(r) dr \quad (\text{III-17})$$

R_m es el punto medio entre R_{12} y R_{23} : $R_m = 1/2 (R_{12} + R_{23})$.

b) Puntos de retorno y de referencia de fase:

$$\begin{bmatrix} U'_1 \\ U''_1 \end{bmatrix} = \mathcal{A}_1 \begin{bmatrix} e^{i(\alpha'_+ - \pi/4)} \\ e^{-i(\alpha'_+ - \pi/4)} \end{bmatrix} \quad (\text{III-18a})$$

$$\begin{bmatrix} U'_2 \\ U''_2 \end{bmatrix} = \mathcal{A}_2 \begin{bmatrix} e^{i(\alpha'_- - \pi/4)} \\ e^{-i(\alpha'_- - \pi/4)} \end{bmatrix} \quad (\text{III-18b})$$

$$\begin{bmatrix} U'_3 \\ U''_3 \end{bmatrix} = \mathcal{A}_3 \begin{bmatrix} e^{i(\alpha'_+ - \pi/4)} \\ e^{-i(\alpha'_+ - \pi/4)} \end{bmatrix} \quad (\text{III-18c})$$

$$\begin{bmatrix} W'_1 \\ W''_1 \end{bmatrix} = \mathcal{B}_1 \begin{bmatrix} e^{i(\beta'_+ - \pi/4)} \\ e^{-i(\beta'_+ - \pi/4)} \end{bmatrix} \quad (\text{III-18d})$$

$$\begin{bmatrix} W'_2 \\ W''_2 \end{bmatrix} = \mathcal{B}_2 \begin{bmatrix} e^{-i(\beta'_+ - \pi/4)} \\ e^{i(\beta'_+ - \pi/4)} \end{bmatrix} \quad (\text{III-18e})$$

con

$$\alpha'_+ = \int_{a'_+}^{R_{12}} k_+^{12}(r) dr \quad (\text{III-19a})$$

$$\alpha_{\pm} = \int_{a_{\pm}}^{R_{23}} k_{\pm}^{23}(r) dr \quad (\text{III-19b})$$

$$\rho'_+ = \int_{R_{12}}^{b'_+} k_-^{12}(r) dr \quad (\text{III-19c})$$

$$\beta_+ = \int_{R_{12}}^{b_+} k_+^{12}(r) dr \quad (\text{III-19d})$$

c) Puntos de cruzamiento:

$$\begin{bmatrix} W'_1 \\ W'_2 \end{bmatrix} = \underset{\approx}{R}_{12} \begin{bmatrix} U'_1 \\ \bar{V}'_2 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} U''_1 \\ \bar{V}''_2 \end{bmatrix} = \underset{\approx}{R}_{12}^{+*} \begin{bmatrix} W''_1 \\ W''_2 \end{bmatrix} \quad (\text{III-20a, b})$$

$$\begin{bmatrix} V'_3 \\ V'_2 \end{bmatrix} = \underset{\approx}{R}_{23} \begin{bmatrix} U'_3 \\ U'_2 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} U''_3 \\ U''_2 \end{bmatrix} = \underset{\approx}{R}_{23}^+ \begin{bmatrix} V''_3 \\ V''_2 \end{bmatrix} \quad (\text{III-20c, d})$$

En la predisociación accidental estamos interesados en las poblaciones relativas de los tres estados en el infinito, que son proporcionales al cuadrado de los módulos \mathcal{A}_1 , \mathcal{A}_2 y \mathcal{A}_3 . En otras palabras, la información que podemos obtener estudiando los cuadrados del módulo de \mathcal{A}_1 en función de la energía, es el equivalente semiclásico de la velocidad de disociación cuántica, aunque el álgebra implicada en el cálculo del único elemento de la matriz de scattering semiclásica para esta situación de tres canales, con el propósito de encontrar sus polos complejos, se simplifica obteniendo la misma información a partir de $|\mathcal{A}_1|^2$. Sink y Bandrauk (24) y Eu y Zaritsky (25) han empleado una aproximación similar en otro problema de tres potenciales con dos canales abiertos y uno cerrado. También podemos encontrar trabajo relacionado con el presente tratamiento en Woolley (26) y McLafferty y George (27).

IV. MATRIZ DE DIFUSIÓN SEMICLÁSICA

Podemos obtener los elementos de la matriz de difusión semiclásica a partir del comportamiento asintótico de la función JWKB (ecuación (III-3) para el canal 3 (28).

$$\begin{aligned} \psi_i(r) \xrightarrow[r \rightarrow \infty]{} [\kappa k_i(r)]^{-1/2} \{ & A_i(+\infty) \exp \left[i \left(\int_{a_i}^r k_i(r) dr - \pi/4 \right) \right] + \\ & + A_i(-\infty) \exp \left[-i \left(\int_{a_i}^r k_i(r) dr - \pi/4 \right) \right] \} \end{aligned} \quad (IV-1)$$

S_{33} está definida, además de un factor de fase, como la relación entre la amplitud asintótica saliente ($A_3(+\infty)$) y la incidente ($A_3(-\infty)$) (24, 29).

$$S_{33} = s_{33} \exp(2i\eta_3) \quad , \quad (IV-2)$$

con

$$s_{33} = A_3(+\infty) / A_3(-\infty) \quad , \quad (IV-3)$$

y

$$\eta_3 = \lim_{R \rightarrow \infty} \int_{a_+}^R k_3(r) dr - k_3(R) + \pi/4 \quad (IV-4)$$

Las relaciones entre las amplitudes \tilde{V} de las fórmulas de conexión de Stueckelberg y $A_i(\pm\infty)$ se deducen comparando las ecuaciones (III-6) y (IV-1). El resultado es:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} V'_3 \\ V'_1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} e^{i(\alpha_+ - \pi/4)} & 0 \\ 0 & e^{i(\alpha_- - \pi/4)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_3(+\infty) \\ A_2(+\infty) \end{bmatrix} ; \begin{bmatrix} V''_3 \\ V''_2 \end{bmatrix} = \\ &= \begin{bmatrix} e^{-i(\alpha_+ - \pi/4)} & 0 \\ 0 & e^{-i(\alpha_- - \pi/4)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_3(-\infty) \\ A_2(-\infty) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (IV-5a, b)$$



Combinando las ecuaciones (IV-5), (III-20c, d), (III-18b, c) deducimos una matriz de transformación que liga las amplitudes asintóticas incidente y saliente en los canales 2 y 3.

$$\begin{bmatrix} A_3(+\infty) \\ A_2(+\infty) \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} A_3(-\infty) \\ A_2(-\infty) \end{bmatrix} \quad (\text{IV-6})$$

T está definida como

$$T = \begin{bmatrix} x & y \\ y & x^* \end{bmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

donde

$$x = \lambda_{23}^2 + (1 - \lambda_{23}^2) e^{-2i(\theta'_3 - \theta_2)} \quad (\text{IV-8})$$

$$y = 2i\lambda_{23}(1 - \lambda_{23}^2)^{1/2} \sin(\theta'_3 - \theta_2) \quad (\text{IV-9})$$

$$\theta_2 = \alpha_- + \beta_2 + \beta_+ \quad (\text{IV-10})$$

$$\theta'_3 = \alpha_+ + \beta_2 + \beta_+ + \chi_{23} \quad (\text{IV-11})$$

Empleando la relación (IV-8) podemos expresar la definición (IV-3) en términos de las amplitudes asintóticas del canal 2:

$$S_{33} = \frac{A_2(-\infty) - x A_2(+\infty)}{x^* A_2(-\infty) - A_2(+\infty)} \quad (\text{IV-12})$$

Finalmente una combinación de las ecuaciones (IV-5), (III-16) y (III-20) da:

$$\begin{bmatrix} A_3(+\infty) \\ A_2(-\infty) \end{bmatrix} = i\lambda_{12} \begin{bmatrix} -e^{-i\theta_2} & e^{-i\theta_3} \\ e^{i\theta_2} & -e^{-i\theta_3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{B}_1 \\ \mathcal{B}_2 \end{bmatrix} \quad (\text{IV-13})$$

Fórmula que insertada en la (IV-12) proporciona:

$$S_{33} = \frac{u_{12}^{1/2} [\cos\theta_3 + u_{23} \cos(\theta'_3 + \theta_3 - \theta_2) e^{-i(\theta'_3 - \theta_2)}]}{u_{12}^{1/2} [\cos\theta_3 + u_{23} \cos(\theta'_3 + \theta_3 - \theta_2) e^{i(\theta'_3 - \theta_2)}] - (\mathcal{B}_2 / \mathcal{B}_1) [\cos\theta_2 + u_{23} \cos\theta'_3 e^{-i(\theta'_3 - \theta_2)}]}{- (\mathcal{B}_2 / \mathcal{B}_1) [\cos\theta_2 + u_{23} \cos\theta'_3 e^{i(\theta'_3 - \theta_2)}]}$$

donde

$$\theta_3 = \alpha_- + \beta_2 + \beta'_+ - \chi_{12} \quad (IV-15)$$

$$u_{12} = (\lambda_{12}^{-2} - 1) \quad ; \quad u_{23} = (\lambda_{23}^{-2} - 1) \quad (IV-16a, b)$$

las cantidades adimensionales u , miden la fuerza de interacción efectiva y los límites de débil y fuerte acoplamiento están asociados respectivamente a $u \rightarrow 0$ y $u \rightarrow \infty$. Es de notar que en el caso simple de la predisociación directa que conlleva dos estados (los 2 y 3), la fórmula (IV-14) con $u_{12} = 0$ es idéntica a la expresión dada en la referencia 28 (ecuación 33).

La cantidad real $\mathcal{B}_2 / \mathcal{B}_1$ se obtiene eliminando $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2, \mathcal{A}_3$ en las ecuaciones (III-16), (III-18) y (III-20),

$$\mathcal{B}_2 / \mathcal{B}_1 = \frac{u_{12}^{3/2} \cos\theta_+ \text{sen}(\theta_3 - \theta'_+) + u_{12}^{1/2} [\cos\theta_2 \text{sen}(\theta_1 - \theta'_1)]}{u_{12} [\cos\theta_3 \text{sen}(\theta'_3 - \theta_+) + \cos\theta'_+ \text{sen}(\theta_+ - \theta_2)] + \cos\theta'_3 \text{sen}(\theta_1 - \theta_3)} \quad (IV-17)$$

$$\cos\theta_1 \text{sen}(\theta'_3 - \theta_2)$$

donde

$$\theta_+ = \alpha'_+ + \beta_+ + \chi_{12} \quad (IV-18)$$

$$\theta'_+ = \alpha_+ + \beta_2 + \beta'_+ + \chi_{23} - \chi_{12} \quad (IV-19)$$

$$\theta_1 = \alpha'_+ + \beta'_+ \quad (IV-20)$$

La definición (IV-3) y las expresiones relacionadas (IV-14) y (14-17) dan la amplitud de difusión unitaria semiclásica del problema de la predisociación accidental, cuyos polos son las resonancias que buscamos. Agrupando las potencias crecientes del denominador de la ecuación (IV-14) e igualando a cero obtenemos:

$$a_1 + a_2 u_{23} + a_3 u_{12} + a_4 u_{12} u_{23} + a_5 u_{12}^2 + a_6 u_{12}^2 u_{23} = 0 \quad (IV-21)$$

con las siguientes relaciones para los parámetros:

$$a_1 = \cos\theta_1 \text{sen}(\theta_2 - \theta'_3) \cos\theta_2 \quad (IV-22)$$

$$a_2 = \cos\theta_1 \text{sen}(\theta_2 - \theta'_3) \cos\theta'_3 e^{i(\theta'_3 - \theta_2)} \quad (IV-23)$$



$$\begin{aligned}
 a_3 &= [\cos\theta_2 \operatorname{sen}(\theta_1 - \theta'_+) - \cos\theta'_3 \operatorname{sen}(\theta_1 - \theta_3)] \\
 \cos\theta_3 &- [\cos\theta_3 \operatorname{sen}(\theta'_3 - \theta_+) + \cos\theta'_+ \operatorname{sen}(\theta_+ \\
 &- \theta_2) \cos\theta_2] \quad (IV-24)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 a_4 &= [\cos\theta_2 \operatorname{sen}(\theta_1 - \theta'_+) - \cos\theta'_3 \operatorname{sen}(\theta_1 - \theta_3)] \\
 \cos(\theta'_3 + \theta_3 - \theta_2) &e^{i(\theta'_+ - \theta_2)} \\
 &- [\cos\theta_3 \operatorname{sen}(\theta'_3 - \theta_+) + \cos\theta'_+ \operatorname{sen}(\theta_+ - \theta_2)] \quad (IV-25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \cos\theta'_3 &e^{i(\theta'_+ - \theta_2)} \\
 a_5 &= \cos\theta'_+ \operatorname{sen}(\theta_3 - \theta'_+) \cos\theta_3 \quad (IV-26)
 \end{aligned}$$

$$a_6 = \cos\theta'_+ \operatorname{sen}(\theta_3 - \theta'_+) \cos(\theta'_3 + \theta_3 - \theta_2) e^{i(\theta'_+ - \theta_2)} \quad (IV-27)$$

$$\theta_1 = (n_1 + 1/2) \pi \quad n_1 = 0, 1, \dots \quad (IV-28)$$

$$\theta_2 = (n_2 + 1/2) \pi \quad n_2 = 0, 1, \dots \quad (IV-29)$$

En el caso de interacción fuerte emplearemos θ_+ , θ'_+ como condiciones de cuantización y es de esperar que los polos de S_{33} estén en las energías adiabáticas. Se pueden pensar también situaciones mixtas (por ejemplo $u_{12} \gg 1$ y $u_{23} \ll 1$) donde será necesaria la consideración de las energías diabáticas y adiabáticas. En el límite se puede estudiar el comportamiento de S_{33} en la proximidad de sus polos mediante desarrollos lineales de θ_1 y θ_2 para las energías en las proximidades de las condiciones de cuantización, ecuación (IV-28) y (IV-29). En la aproximación de primer orden obtenemos:

$$\theta_1 \approx (n_1 + 1/2) \pi + \frac{\partial \theta_1}{\partial E} \Bigg|_{E = E_{n_1}} (E - E_{n_1}) \quad (IV-30)$$

y

$$\theta_2 \approx (n_2 + 1/2) \pi + \frac{\partial \theta_2}{\partial E} \Bigg|_{E = E_{n_1}} (E - E_{n_1}) \quad (IV-31)$$

donde $\frac{\partial \theta_1}{\partial E} \Big|_{E = E_{n_1}}$ y $\frac{\partial \theta_2}{\partial E} \Big|_{E = E_{n_2}}$ se puede identificar fácilmente con $\Pi/\kappa \bar{\omega}_1$ y $\Pi/\kappa \bar{\omega}_2$ respectivamente, siendo $\bar{\omega}_1$ y $\bar{\omega}_2$ los espaciados

locales de energía (20). Las distintas funciones trigonométricas de θ_1 y θ_2 se pueden expresar como:

$$\text{sen } \theta_1 \simeq (-1)^{n_1} (1 - c_1 \delta_{12} x) \quad (\text{IV-32})$$

$$\text{cos } \theta_1 \simeq (-1)^{n_1+1} (\delta_{12} + c_1 x) \quad (\text{IV-33})$$

$$\text{sen } \theta_2 \simeq (-1)^{n_2} \quad (\text{IV-34})$$

$$\text{cos } \theta_2 \simeq (-1)^{n_2+1} c_2 x \quad (\text{IV-35})$$

donde hemos hecho uso de las siguientes notaciones:

$$c_1 = \pi/\kappa \bar{\omega}_1 \quad , \quad c_2 = \pi/\kappa \bar{\omega}_2 \quad (\text{IV-36a, b})$$

$$x = E - E_{n_2} \quad (\text{IV-37})$$

$$\delta_{12} = c_1 (E_{n_2} - E_{n_1}) \quad (\text{IV-38})$$

Con la hipótesis de pequeña separación entre niveles δ_{12} , todas las integrales de fase que intervienen en S_{33} , deben ser muy poco dependientes de la energía para $E \sim E_{n_1} \sim E_{n_2}$ y pueden considerarse constantes, de forma que el denominador de S_{33} tiene la forma de un polinomio de segundo grado, cuyas raíces (complejas y analíticas) son las resonancias y satisfacen

$$A_1(u_{12}, u_{23}, \delta_{12}) x^2 + A_2(u_{12}, u_{23}, \delta_{12}) x + A_3(u_{12}, u_{23}, \delta_{12}) = 0 \quad (\text{IV-39})$$

A_1 , A_2 y A_3 son funciones de los tres parámetros adimensionales u_{12} , u_{23} , δ_{12} con valores complejos, cuyas expresiones son:

$$A_1 = (-1)^{n_1} (\cos \theta'_3 c_1 c_2 + \text{sen } \theta'_3 \delta_{12} c_2^2) + u_{23} (-1)^{n_1} \cos \theta'_3 e^{2i\theta'_3} c_1 c_2 \quad (\text{IV-40})$$

$$+ u_{12} [(-1)^{n_1+n_2+1} \cos \theta_3 \text{sen } \theta'_+ c_1 c_2 - \text{sen } \theta_+ \cos \theta'_+ c_2^2$$

$$+ (-1)^{n_1+n_2} \cos \theta_3 \cos \theta'_+ \delta_{12} c_1 c_2]$$

$$A_2 = (-1)^{n_1} \cos \theta'_3 \delta_{12} c_2 + u_{23} (-1)^{n_1} \cos \theta'_3 e^{i\theta'_3} (i \cos \theta'_3 c_1 + e^{i\theta'_3} \delta_{21} c_2) \quad (\text{IV-41})$$

$$+ u_{12} [(-1)^{n_1+1} \cos \theta_3 \cos \theta'_3 \text{sen } \theta_3 c_1 + ((-1)^{n_2}$$

$$\cos \theta_3 \text{sen } (\theta'_3 - \theta_+) + (-1)^{n_1+n_2+1} \cos \theta_3 \cos \theta'_+$$

$$- \cos \theta_+ \cos \theta'_+) c_2 + (-1)^{n_1} \cos \theta_3 \delta_{12} (\cos \theta'_3 c_1 + (-1)^{n_2+1} \text{sen } \theta'_+ c_2)] \quad (\text{IV-42})$$

$$A_3 = u_{23} (-1)^{n_1} i \cos^2 \theta'_3 e^{i\theta'_3} \delta_{12} + u_{12} (-1)^{n_1+1}$$

$$\cos \theta_3 \cos \theta'_3 (\cos \theta_3 + \text{sen } \theta_3 \delta_{12})$$

Si efectuamos otras suposiciones acerca de los acoplamientos, obtendremos otras condiciones de resonancia y más que una lista exhaustiva de los casos posibles es preferible caracterizar un problema concreto por sus constantes de acoplamiento y deducir entonces la matriz de difusión correspondiente a partir de las ecuaciones (IV-14) y (IV-17).

V. RESULTADOS PARA DOS CASOS TEST EN EL LÍMITE ADIABÁTICO

Nuestro propósito ahora es comparar los resultados obtenidos haciendo uso de esta aproximación semiclásica con el modelo cuántico de tres parámetros mencionado en la sección II. Denotaremos el acoplamiento entre los estados discretos por V_{12} y la anchura primaria por Γ_{23} y podremos tener los siguientes casos: a) $v_{12} \gg \Gamma_{23}$ o b) $v_{12} \ll \Gamma_{23}$. Para ambos casos tomaremos el origen de energías como el correspondiente al nivel 2, con lo que el nivel 1 está localizado en $-\Delta_{12}$. Una hipótesis adicional es $\Delta_{12} < v_{12}$ para el caso a) y $\Delta_{12} < \Gamma_{23}$ para el caso b). No hay acoplamiento directo entre el nivel 1 y el continuo 3.

Caso a)

Este caso es el que tratan la mayor parte de las aproximaciones teóricas (6, 7) basadas en el modelo de Kovacs y Budo. El acoplamiento entre los niveles discretos cuasi degenerados supera la anchura primaria. Se forman dos nuevos estados (\pm) como consecuencia de la interacción de los estados discretos de orden cero, cada uno de ellos acoplados al continuo. El tratamiento de primer orden indica que si Δ_{12} es cero, hay una mezcla de los estados 1 y 2, de forma que ambos estados se predisocian con una velocidad que es la mitad de la anchura primaria. Si no es exacta la degeneración ($\Delta_{12} \neq 0$), los niveles se predisocian con una velocidad Γ_{23} promediada para la mezcla de coeficientes. En un tratamiento de primer orden, válido para $v_{12} > \Delta_{12}$, esas velocidades son:

$$\Gamma_{\pm} = 1/2 \left(1 \pm \frac{\Delta_{12}}{2 v_{12}} \right) \Gamma_{23} \quad (\text{V-1})$$

los correspondientes desplazamientos de los niveles están dados por:

$$\Delta_{\pm} = \pm v_{12} - 1/2 \Delta_{12} \quad (\text{V-2})$$

Las expresiones semiclásicas para v_{12} y Γ_{23} se pueden obtener fácilmente a partir del tratamiento de dos potenciales (ref. 20) con los resultados siguientes:

$$v_{12} = (-1)^{n_1+1} u_{12}^{1/2} \cos \theta_3 c_1^{-1/2} c_2^{-1/2} \quad (V-3)$$

$$\Gamma_{23} = u_{23} \cos^2 \theta'_3 c_2^{-1} \quad (V-4)$$

Resaltamos el hecho de que:

$$\Delta_{12} = -\delta_{12} c_1^{-1} \quad (V-5)$$

Son fácilmente deducibles las correspondientes expresiones:

$$\Gamma_{\pm} \approx 1/2 u_{23} \cos^2 \theta'_3 c_2^{-1} \pm (-1)^{n_1+1} 1/4 u_{12}^{-1/2} u_{23} \delta_{12} \frac{\cos^2 \theta'_3}{\cos \theta_3} c_1^{-1/2} c_2^{-1/2} \quad (V-6)$$

$$\Delta_{\pm} \approx \pm (-1)^{n_1+1} u_{12}^{1/2} \cos \theta_3 c_1^{-1/2} c_2^{-1/2} - 1/2 \delta_{12} c_1^{-1} \quad (V-7)$$

que para el caso a) son válidas además las siguientes desigualdades:

$$u_{23}^2 < u_{23} < \delta_{12} < u_{12} < 1 \quad (V-8)$$

Empleando estas desigualdades podemos evaluar los diferentes términos para obtener las raíces complejas de la ecuación (IV-39), obteniendo el siguiente resultado:

$$\begin{aligned} A_2^2 = & 2(-1)^{n_1} u_{12} \delta_{12} \cos \theta'_3 c_2 [(-1)^{n_1+1} \cos \theta_3 \operatorname{sen} \theta_3 \cos \theta'_3 c_1 \\ & + (-1)^{n_2} \cos \theta_3 \operatorname{sen} (\theta'_3 - \theta_+) c_2 \\ & + (-1)^{n_1+n_2+1} \cos \theta_3 \cos \theta'_+ c_2 - \cos \theta_+ \cos \theta'_+ c_2] \\ & + 2 u_{23} \delta_{12} \cos^2 \theta'_3 e^{2i\theta'_3} [e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i] c_1 c_2 + \dots \end{aligned} \quad (V-9)$$

$$\begin{aligned} A_1 A_3 = & -4 u_{12} \cos^2 \theta'_3 \cos^2 \theta_3 c_1 c_2 - 4 u_{12} \delta_{12} \\ & [\cos^2 \theta'_3 \operatorname{sen} \theta_3 \cos \theta_3 c_1 c_2 + \cos \theta_3 \operatorname{sen} \theta'_3 \cos \theta'_3 c_2^2] \\ & + 4 u_{23} \delta_{12} \cos^2 \theta'_3 e^{2i\theta'_3} [e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i] c_1 c_2 + \dots \end{aligned} \quad (V-10)$$

De forma que:

$$\begin{aligned} (A_2^2 - 4 A_1 A_3)^{1/2} = & 2 u_{12}^{1/2} \cos \theta'_3 \cos \theta_3 c_1^{1/2} c_2^{1/2} \\ & [1 + \frac{1}{4} \delta_{12} \alpha_1 \cos^2 \theta_3 \cos^2 \theta'_3 c_1^{-1} \\ & - 1/4 u_{12}^{-1} u_{23} \delta_{12} \cos^2 \theta_3 e^{2i\theta'_3} (e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i)] + \dots \end{aligned} \quad (V-11)$$

encontrando

$$A_1^{-1} = (-1)^{n_1} \cos^{-1} \theta'_3 c_1^{-1} c_2^{-1} [1 - u_{12} \alpha_2] + \dots \quad (\text{V-12})$$

$$A_2 = u_{12} \alpha_3 [1 + (-1)^{n_1} u_{12}^{-1} \delta_{12} \alpha_3^{-1} \cos \theta'_3 c_2 + (-1)^{n_1} u_{12}^{-1} u_{23} \alpha_3^{-1} \cos \theta'_3 e^{2i\theta'} e^{-i\theta'} (\cos \theta'_3 + i) c_1] + \dots \quad (\text{V-13})$$

α_1 , α_2 y α_3 son funciones reales de θ_3 , θ'_3 , θ_+ , θ'_+ , c_1 y c_2 . Las anchuras y los desplazamientos son la parte real y la imaginaria de las raíces, de forma que:

$$x_{\pm} = [-A_2 \pm (A_2^2 - 4 A_1 A_3)^{1/2}] / 2 A_1 = \Delta_{\pm} - i \Gamma_{\pm} \quad (\text{V-14})$$

son en primera aproximación (cuando retenemos solamente su término dominante) idénticas a las indicadas en las (V-6) y (V-7).

Caso b)

Otra interesante situación es cuando el nivel 1 está sólo débilmente acoplado al nivel 2, que tiene una anchura grande. En esta circunstancia, una de las resonancias sufre el fenómeno de «resonance narrowing» (16, 30), mientras que la otra retiene la anchura primaria. Más precisamente, el resultado es:

$$\Gamma_+ = \Gamma_{23} \quad , \quad (\text{V-15})$$

$$\Gamma_- = v_{12}^2 / \Gamma_{23} \quad , \quad (\text{V-16})$$

$$\Delta_+ = \Delta_{23} \quad (\text{V-17})$$

$$\Delta_- = \Delta_{12} \quad (\text{V-18})$$

Estos resultados no se pueden obtener en el modelo de Kovacs y Budo. Si suponemos que los dos niveles enlazantes están degenerados, el modelo predice dos anchuras iguales a $\Gamma_{23}/2$. Un tratamiento cuántico correcto da una resonancia con anchura Γ_{23} y otra un poco menor v_{12}^2/Γ_{23} . Esta circunstancia es bien conocida en otros campos de la Física y por ejemplo véase la discusión de Lamb y Retherford sobre el decaimiento radiativo del estado $^2S_{1/2}$ del átomo de hidrógeno (31).

También aquí se deduce la expresión semiclásica para Δ_{12} a partir de una situación de dos estados (véase ref. 20, fórmula 88):

$$\Delta_{23} = u_{23} \operatorname{sen} \theta'_3 \cos \theta'_3 c_2^{-1} \quad (\text{V-19})$$

y cuando introducimos las expresiones (V-3), (V-4), (V-5) y (V-19) en las ecuaciones ((V-16)-(V-18)) obtenemos:

$$\Gamma_+ = u_{23} \cos^2 \theta'_3 c_2^{-1} \quad (\text{V-20})$$

$$\Gamma_- = u_{12} u_{23}^{-1} \frac{\cos^2 \theta_3}{\cos^2 \theta'_3} c_1^{-1} \quad (\text{V-21})$$

$$\Delta_+ = u_{23} \operatorname{sen} \theta'_3 \cos \theta'_3 c_2^{-1} \quad (\text{V-22})$$

$$\Delta_- = -\delta_{12} c_1^{-1} \quad (\text{V-23})$$

El caso b) se puede caracterizar en el modelo semiclásico de tres estados por las desigualdades:

$$u_{12} < u_{23} \delta_{12} < u_{23} < \delta_{12} < u_{23} < 1 \quad (\text{V-24})$$

Como los términos dominantes son u_{23}^2 y u_{12} (de A_2^2 y $4 A_1 A_3$) podemos desarrollar $(A_2^2 - 4 A_1 A_3)^{1/2}$ como:

$$(A_2^2 - 4 A_1 A_3)^{1/2} \approx A_2 [1 - 2 A_1 A_3 A_2^{-2}] \quad (\text{V-25})$$

de forma que las expresiones para las raíces son:

$$x_+ = -A_3 A_2^{-1} \quad (\text{V-26a})$$

$$x_- = -A_2 A_1^{-1} + A_3 A_2^{-1} \quad (\text{V-26b})$$

con

$$1 = (-1)^{n_1} \cos^{-1} \theta'_3 c_1^{-1} c_2^{-1} [1 - u_{23} e^{2i\theta'_3} - \delta_{12} \operatorname{tg} \theta'_3 c_1^{-1} c_2] + \dots \quad (\text{V-27})$$

$$A_2^{-1} = (-1)^{n_1} u_{23}^{-1} \cos^{-1} \theta'_3 e^{-2i\theta'_3} [e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i]^{-1} c_1^{-1} [1 - u_{23}^{-1} \delta_{12} e^{-2i\theta'_3} (e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i)^{-1} c_1^{-1} c_2] + \dots \quad (\text{V-28})$$

$$A_3 = (-1)^{n_1} u_{23} \delta_{12} \cos \theta'_3 e^{2i\theta'_3} (e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i) [1 - u_{12} u_{23}^{-1} \delta_{12}^{-1} \cos^2 \theta_3 e^{-2i\theta'_3} (e^{-i\theta'_3} \operatorname{sen} \theta'_3 + i)^{-1}] + \dots \quad (\text{V-29})$$



donde podemos observar que los términos dominantes de las partes real e imaginaria se comportan como los de las ecuaciones (V-20)-(V-23).

El test que hemos presentado indica que el modelo presentado tiene la capacidad de dar cuenta de las distintas situaciones en que los parámetros de las resonancias pueden relacionarse con las anchuras y los desplazamientos de los subproblemas (es decir, los problemas de dos potenciales) incluidos en los problemas de tres potenciales. En vista de este resultado, la aproximación semiclásica propuesta es capaz de rendir cuenta del mecanismo usual de la predisociación y es válido para obtener estimaciones precisas de la predisociación accidental.



UNIVERSIDAD DE MURCIA
FACULTAD DE VETERINARIA
BIBLIOTECA

REFERENCIAS

1. C. COSTER, F. BRONS y VAN DER ZIEL, *Zeits. f. Physik*, 84, 304 (1933).
2. R. SCHID y L. GERO, *Math. u. Naturwiss. Anz. d. Ung. Akad. der Wiss.*, 62, 408 (1943).
3. J. D. SIMMONS y S. G. TILFORD, *J. Mol. Spectrosc.*, 49, 167 (1974).
4. G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules*, Ed. Van Nostrand, pág. 415 (1950).
5. I. KOVACS y A. BUDO, *J. Chem. Phys.*, 15, 166 (1947).
6. a) J. C. LORQUET y M. DESOUTER, *Chem. Phys. Lett.*, 16, 136 (1972); b) A. J. LORQUET y J. C. LORQUET, *Chem. Phys. Lett.*, 26, 138 (1974).
7. H. LEFEBVRE-BRION y R. COLIN, *J. Mol. Spectrosc.*, 65, 33 (1977).
8. a) K. DRESSLER, *Can. J. Phys.*, 47, 547 (1969); M. LEONI y K. DRESSLER, *J. Appl. Math. and Phys.*, 22, 794 (1971). b) J. M. ROBBE, Tesis Lille (1978).
9. R. S. MULLIKEN, *J. Mol. Spectrosc.*, 61, 92 (1976).
10. M. GLASS-MAUJEAU, J. BRETON y P. M. GUYON, *Phys. Rev. Lett.*, 40, 181 (1978).
11. U. FANO, *Phys. Rev.*, 124, 1866 (1961).
12. F. H. MIES, *Phys. Rev.*, 175, 161 (1968).
13. a) O. ATABEK y R. LEFEBVRE, *Chem. Phys. Lett.*, 17, 167 (1972). b) P. S. JULIENNE y M. KRAUSS, *J. Mol. Spectrosc.*, 56, 270 (1975).
14. M. S. CHILD y R. LEFEBVRE, *J. Mol. Phys.*, 34, 979 (1977).
15. M. SHAPIRO, *J. Chem. Phys.*, 56, 2582 (1972).
16. R. LEFEBVRE, *Proc. XIVth Latin American School of Physics*, Caracas (1972), Ed. D. Reidel.
17. W. H. MILLER, *J. Chem. Phys.*, 48, 464 (1968).
18. M. S. CHILD, *Can. J. Phys.*, 53, 1838 (1975).
19. M. L. SINK y A. D. BANDRAUK, *Chem. Phys. Lett.*, 49, 508 (1977).
20. M. S. CHILD, *J. Mol. Spectrosc.*, 53, 280 (1974).
21. S. C. MILLER y R. H. GOOD, *Phys. Rev.*, 91, 174 (1953).
22. E. C. G. STUECKELBERG, *Hev. Phys. Sct.*, 5, 369 (1932).
23. L. D. LANDAU, *Phys. Z. Sow.*, 2, 46 (1932). C. ZENNER, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A137, 696 (1932).
24. M. L. SINK y A. D. BANDRAUC, *J. Chem. Phys.*, 66, 5313 (1977).
25. B. C. EU y N. ZARITSKY, *J. Chem. Phys.*, 70, 4986 (1979).
26. A. M. WOOLEY, *Mol. Phys.*, 22, 607 (1971).
27. F. J. MCLAFFERTY y T. F. GEORGE, *J. Chem. Phys.*, 63, 2609 (1975).
28. A. D. BANDRAUK y M. S. CHILD, *Mol. Phys.*, 19, 95 (1970).
29. N. F. MOTT y H. S. W., *Theory of Atomic Collision*, Oxford University Press, Oxford (1965).
30. F. H. MIES y M. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 45, 4455 (1966). F. H. MIES, *J. Chem. Phys.*, 51, 787 (1969).
31. W. E. LAMB y R. C. RETHERFORD, *Phys. Rev.*, 79, 549 (1970).
32. M. S. CHILD y R. LEFEBVRE, *Chem. Phys. Lett.*, 55, 213 (1978).



D) UN NUEVO METODO PARA EL CALCULO DE RESONANCIAS

I. INTRODUCCIÓN

Muchas experiencias numéricas efectuadas con el método de coordenadas complejas para el cálculo de las posiciones y anchuras de las resonancias muestran (1, 9) que el método es fiable y preciso. Recordaremos brevemente el principio del procedimiento (1, 10-13) para el problema de un solo canal. Una resonancia corresponde a una onda (función propia de Siegert (14)) con una onda saliente del tipo:

$$\psi(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} e^{ikr} \quad (\text{I-1})$$

Esto puede obtenerse únicamente con un número de ondas complejo (13, 15):

$$k = k_0 - ik \quad (k_0, k_i > 0) \quad (\text{I-2})$$

La energía correspondiente es compleja, de la forma $E = E_r - \frac{i\Gamma}{2}$ siendo E_r y Γ la posición de la resonancia y su anchura. Nótese que la función (I-1) es asintóticamente divergente, ya que

$$\psi(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\propto} e^{ik_0 r} e^{k_i r} \quad (\text{I-3})$$

de forma que no es posible representarla mediante una base de funciones integrables. Si efectuamos el cambio $r \rightarrow re^{i\theta}$, con la condición

$$\text{tg } \theta > k_i/k_0 \quad (\text{I-4})$$

la función de onda se anula asintóticamente y por tanto ahora disfruta de las propiedades de las funciones de los estados enlazantes. Ello implica que podemos desarrollar esta función en términos de una base localizada:

$$\psi(r, \theta) = \sum_i c_i(\theta) \chi_i(r) \quad (\text{I-5})$$

y podemos obtener la energía aplicando el método variacional de Ritz-Rayleigh, ya que será un valor propio de la matriz hamiltoniana. En lo que sigue nos referiremos a este procedimiento como el método de la matriz compleja rotada (MCRM). Aunque en principio (16, 18) la energía de la resonancia debe ser independiente de θ ya que se debe cumplir la expresión (I-4), en la práctica se observa que esto no es cierto y se han propuesto criterios para seleccionar la mejor energía

de resonancia (3, 6, 19), que están relacionados con el hecho de que cuando varía θ la energía sigue una trayectoria en el plano complejo que muestra un «accidente» cuando encuentra un mínimo en θ . También se ha observado que se puede mejorar la independencia relativa en θ variando algún otro parámetro tal como el factor de escala $r \rightarrow ar$ empleado en la construcción de las funciones de base de la ecuación (I-5) (6).

Pese a que se han hecho muchas comparaciones entre las energías del método de rotación compleja y las obtenidas por otros procedimientos, se ha dedicado poca consideración a las funciones de onda. Un estudio de un modelo anarmónico efectuado por Yaris y col. (7) ha demostrado que la función está localizada, como debe ocurrir, pero no está claro que esto sea una propiedad intrínseca de la función o una consecuencia de la elección de la base. Vamos a tomar otro modelo recientemente estudiado (6) con el propósito de comparar la función MCRM con la obtenida directamente a partir de la ecuación de ondas.

II. DETERMINACIÓN DIRECTA DE LOS ESTADOS DE SIEGERT

Burke y Tate (20) han desarrollado un método para la determinación de los estados de Siegert por medio de la integración directa de la ecuación de Schrödinger. El objetivo fue obtener los polos de Regge, que corresponden a permitir momentos angulares complejos pero manteniendo las energías reales. Se calculan dos funciones por integración hacia dentro y hacia fuera, con las condiciones iniciales de que corresponda a una onda de Siegert o a una función compatible con el potencial concreto en $r = 0$. Emplean un procedimiento iterativo cambiando el momento angular (complejo) hasta que hay acuerdo entre ambas funciones y sus derivadas para algún valor de r . El procedimiento claramente se puede extender a los estados resonantes, para los que la energía es compleja mientras que el momento angular se mantiene real (10, 21).

En orden a determinar directamente los estados de Siegert, hemos adaptado el bien conocido programa originalmente desarrollado por Cooley (22, 23) para el cálculo de valores y vectores propios de estados enlazantes. Los dos problemas son similares en el sentido de que ambos requieren satisfacer condiciones límite tanto para la integración hacia dentro como la integración hacia fuera y esto es equivalente a una cuantización de la energía, que para los estados de Siegert adquiere forma compleja. Las dos funciones de onda se propagan a partir de las condiciones límite empleando el algoritmo de Numerov y efectuando un test del acuerdo en algún punto intermedio, r_m por medio

de la multiplicación por un factor de escala apropiado. A partir del algoritmo de Newton-Raphson se determina un corrector que adopta la forma

$$F(E) = - \left[1 - \frac{\rho^2}{12} (V(r_m - \rho) - E) \right] \psi(r_m - \rho) + 2 \left[1 + \frac{5\rho^2}{12} (V(r_m) - E) \right] \psi(r_m) - \left[1 - \frac{\rho^2}{12} (V(r_m + \rho) - E) \right] \psi(r_m + \rho) \quad (\text{II-1})$$

La cantidad $F(E)$ representa el valor para el que la ecuación de Numerov no se satisface en el punto de acuerdo, es un incremento constante para r y V es la función potencial. El corrector es:

$$\Delta E = - \frac{F(E)}{F'(E)} \quad (\text{II-2})$$

donde $F'(E)$ es la derivada de $F(E)$ con respecto a E . Podemos hacer que la coordenada sea compleja exactamente igual que en el método MCRM (es decir, $r e^{i\theta}$ en lugar de r). Este procedimiento le daremos el nombre de DCRM.

Como índice de la precisión del método en la tabla II-1 se dan los resultados para las resonancias de un potencial de Lennard-Jones con energía centrífuga para el que se han obtenido resultados por otros procedimientos (desplazamiento de la fase (24), cuántico (25) o semi-clásico (26, 27)). La tabla indica que pueden estudiarse con este método incluso las resonancias estrechas. En nuestros cálculos el potencial se hizo constante a partir de un cierto punto a la derecha de la barrera centrífuga, de forma que fue correcta la iniciación de la integración hacia dentro, tomada como e^{ikr} . Es posible que puedan reducirse las discrepancias observadas en la tabla mediante la iniciación de la integración hacia fuera empleando la función correspondiente a la barrera centrífuga, es decir, empleando la función de Hankel $h_1^+(kr)$ (1). Otra posibilidad sería emplear como función saliente la correspondiente a un potencial lineal o parabólico cuando la energía está por encima de la barrera (28).

En la tabla II-2 se ofrecen los resultados obtenidos para el potencial anarmónico de Yaris y col. (7) junto con los obtenidos por DCRM. También aquí el potencial se hace constante a partir de un punto suficientemente alejado y situado a la derecha de la barrera. Encontramos un relativo acuerdo con el método WKB y matricial.

TABLA II-1

ENERGIAS DE RESONANCIA COMPLEJAS PARA UN POTENCIAL DE LENNARD-JONES CON ENERGIA CENTRIFUGA. LOS PARAMETROS l Y Λ^* ESTAN DEFINIDOS EN LA REFERENCIA 24: a) RESULTADO CUANTICO, b) RESULTADO SEMICLASICO (26-27), c) PRESENTE RESULTADO. LA PRIMERA RESONANCIA ESTA SITUADA EN EL LIMITE DE PRECISION QUE PUEDE ALCANZARSE CON EL METODO DCRM

l	Λ^*	a	b	c
118	0.0671	0.3100 — i0.6 — 17	0.3100 — i0.605 — 17	0.3111 — i0.1 — 17
128	0.0619	0.3501 — i0.1 — 10	0.3501 — i0.101 — 10	0.3518 — i0.1425 — 10
77	0.1025	0.3494 — i0.345 — 7	0.3494 — i0.3445 — 7	0.3484 — i0.3075 — 7
123	0.0643	0.3896 — i0.42 — 4	0.3896 — i0.432 — 4	0.3881 — i0.3534 — 4
25	0.3117	0.3486 — i0.3 — 3	0.3485 — i0.3 — 3	0.3488 — i0.2837 — 3
87	0.0908	0.3901 — i0.21 — 3	0.3901 — i0.211 — 3	0.3894 — i0.1924 — 3
137	0.0578	0.4023 — i0.17 — 2	0.4025 — i0.16 — 2	0.4017 — i0.1298 — 2

TABLA II-2

POSICIONES Y ANCHURAS DE LAS RESONANCIAS PARA EL POTENCIAL
DE LA REFERENCIA (7): a) MCRM, b) WKB, c) DCRM

λ	V_{\max}	n	a	b	c
0.0481	1.005	0	$0.4659 - i0.2280 - 2$	$0.4746 - i0.3085 - 2$	$0.4650 - i0.2350 - 2$
		1	$0.1250 + 1 - i0.112$		$0.1255 + 1 - i0.1189$
0.034	2.002	0	$0.4857 - i0.2875 - 5$	$0.4873 - i0.3214 - 5$	$0.4857 - i0.2892 - 5$
		1	$0.1392 + 1 - i0.1342 - 2$		$0.1392 + 1 - i0.1314 - 2$
		2	$0.2818 + 1 - i0.3639$		$0.2806 + 1 - i0.3102$
		3	$0.3590 + 1 - i0.7700$		$0.3582 + 1 - i0.5027$
0.030	2.572	0	$0.4919 - i0.5930 - 7$	$0.4901 - i0.6030 - 7$	$0.4892 - i0.5565 - 7$
		1	$0.1423 + 1 - i0.4092 - 4$		$0.1423 + 1 - i0.4099 - 4$
		2	$0.2225 + 1 - i0.7408 - 2$		$0.2250 + 1 - i0.7314 - 2$
		3	$0.2923 + 1 - i0.1391$		$0.2927 + 1 - i0.1471$
		4	$0.3618 + 1 - i0.4680$		$0.3694 + 1 - i0.3924$

III. EL MODELO. POSICIONES Y ANCHURAS DE LA RESONANCIA

Consideraremos ahora las resonancias para el modelo del potencial simétrico

$$V(r) = \left(\frac{1}{2} r^2 - J \right) e^{-\lambda r^2} + J \quad (\text{III-1})$$

estudiado por Moiseyev y col. (6). Este es un caso especialmente simple para el método directo. El potencial tiende a una constante para grandes valores de r de forma que la iniciación como e^{ikr} es realista. Aquí la integración hacia fuera se sustituye por una duplicación de la función de onda obtenida en la integración hacia dentro entre r grande y cero.

Se aplicó el método matricial para varios valores de n en orden a obtener resonancias con anchuras pequeñas y grandes. Se emplearon dos bases, la base de funciones gaussianas:

$$\chi_k(r) = e^{-a_k r^2} \quad (\text{III-2})$$

de la referencia (6) que se encontró que producía resultados discrepantes con el método directo y que no podían mejorarse aumentando el número de funciones de la base. Esto es debido a que con la ley:

$$a_k = \alpha (a)^k \quad (\text{III-3})$$

con $\alpha = 0,65$ y $a = 0,45$ las gaussianas adicionales añaden flexibilidad a la base en la región localizada de las resonancias. Por tanto consideramos también como base las funciones de onda del oscilador armónico de potencial

$$\frac{1}{2} \Omega^2 r^2 \quad (\text{III-4})$$

En ambos casos se variaron n y los factores de escala o en orden a encontrar el «accidente» en la trayectoria, que permite detectar la resonancia. El comportamiento general de las trayectorias para los distintos valores del parámetro de escala pasa de un «ángulo» a un «lazo» con el «vértice» separando la trayectoria en dos partes. En la figura 1 se da un ejemplo. Este comportamiento es similar al descrito en las referencias (6, 19). El que el punto correspondiente al vértice es el mejor valor posible para la resonancia se demuestra en nuestro caso porque da lugar a los valores que mejor se ajustan con los obtenidos por el método directo.

En la tabla III-1 se dan los resultados obtenidos por los distintos procedimientos para diferentes valores de las energías del método matricial con la base gaussiana (a), o con la base del oscilador armónico (b); (c), la energía compleja a la que converge el método directo; (d) la energía compleja obtenida mediante un análisis asintótico de la función de onda del método directo. El ángulo que se emplea en el método directo es $\theta = 0$.

La tabla nos muestra que hay un mejor acuerdo entre los métodos (b) y (c) que entre los métodos (a) y (c). Este resultado se interpreta como indicativo de que la base del oscilador está mejor adaptada a la representación de la función de onda de los estados resonantes que la base gaussiana. Puede también notarse que el factor de escala tiene un menor efecto en la base del oscilador que en la gaussiana. La comparación entre las funciones de onda la describiremos en la sección siguiente.

TABLA III-1

POSICIONES Y ANCHURAS DE LAS RESONANCIAS PARA EL POTENCIAL SIMETRICO DE LA REFERENCIA (6): a) MCRM GAUSIANO; b) MCRM OSCILADOR; c) DCRM; d) ANALISIS ASINTOTICO DE LAS FUNCIONES DCRM. LA ENERGIA ES EL DOBLE DE LA DE LA REFERENCIA (6) DEBIDO A QUE LA ENERGIA CINETICA ESTA CONSIDERADA COMO

$$-\frac{d^2}{dr^2} \text{ EN LUGAR DE } -1/2 \frac{d^2}{dr^2}$$

λ	a	b	c	d
0.08	0.444722 + 1 — i0.635967 — 3	0.444951 + 1 — i0.235055 — 2	0.444951 + 1 — i0.235002 — 2	0.444951 + 1 — i0.234889 — 2
0.09	0.434851 + 1 — i0.111027 — 1	0.435503 + 1 — i0.107610 — 1	0.435498 + 1 — i0.108457 — 1	0.435498 + 1 — i0.108456 — 1
0.10	0.424873 + 1 — i0.374547 — 1	0.425398 + 1 — i0.306754 — 1	0.425439 + 1 — i0.308947 — 1	0.425439 + 1 — i0.308954 — 1
0.11	0.415104 + 1 — i0.739992 — 1	0.415338 + 1 — i0.639397 — 1	0.415349 + 1 — i0.639994 — 1	0.415349 + 1 — i0.640005 — 1
0.12	0.405761 + 1 — i0.119971	0.405677 + 1 — i0.108139	0.405677 + 1 — i0.108139	0.405676 + 1 — i0.108148



IV. FUNCIONES DE ONDA CON COORDENADAS COMPLEJAS

En orden a comparar las funciones de onda de los métodos MCRM (con funciones gaussianas o del oscilador) y DCRM, se han repetido los cálculos DCRM con el ángulo que corresponde al de estabilización en el método matricial. Este ángulo no es el mismo para las dos bases para una resonancia dada de forma que se tienen que efectuar dos cálculos DCRM separados. Es posible obtener una buena representación del comportamiento de la función de onda dibujando la parte real frente a la parte imaginaria o viceversa. Esto es lo que hemos realizado en la figura IV-2 y IV-3 para los valores de $\lambda = 0,1$ y $\lambda = 0,12$ respectivamente. Las dos figuras nos muestran las mismas características: la función de onda MCRM gaussiana difiere de la correspondiente DCRM y, en cambio, en la escala empleada no es posible apreciar diferencias entre las funciones cuando empleamos las funciones del oscilador en el MCRM. Hay al menos un acuerdo en las tres primeras cifras significativas en todo el intervalo investigado cuando la función no está atenuada apreciablemente. Una inspección de los resultados ofrecidos en la tabla IV-1 muestran que en la región exterior la función del oscilador decae mucho más rápidamente para $r \gtrsim 6$ que la de DCRM. Los cálculos se llevaron a cabo con diez funciones de base para el modelo que emplea las funciones del oscilador y con los puntos de retorno de la décima función situados a $r_r = \pm 6,40$, por lo que vemos que la base del oscilador es muy apropiada para la descripción del estado resonante en la región central y no se extiende demasiado lejos para seguir a la función DCRM. Así pues, la atenuación de la función MCRM en la región exterior no es un efecto de interferencia, sino un resultado del empleo de una base localizada. El mismo razonamiento es aplicable a las funciones gaussianas, pero el acuerdo no es tan bueno en este caso, aún en el centro.

Es de resaltar el hecho de que la función de onda comienza en todos los casos oscilando a lo largo del eje real (en el punto donde se comprueba el acuerdo, $r_m = 0$ las dos ramas están obligadas a valer 1), al igual que para los estados enlazantes y parte del eje real para decaer lentamente en espiral. Debido a la simetría de la función de onda en r_m se invierte la gráfica. Esto es compatible con la pendiente observada para la derivada, ya que sólo examinamos la proyección de la curva tridimensional en un plano y la tangente a la curva es perpendicular al plano en r_m . Para $\theta_m = 0$ la función DCRM muestra una ligera divergencia espiral. Se da un ejemplo en la figura V-1 y es el ángulo de rotación el que cambia el carácter de la espiral de convergente a diver-

gente. También es posible la convergencia de la energía a la forma $E_r + \frac{i\Gamma}{2}$ en el método DCRM. Esto cambia la función de onda en su conjugada compleja y el sentido de la espiral se invierte.

TABLA V-1

FUNCION DE ONDA COMPLEJA PARA EL POTENCIAL SIMETRICO DE LA REFERENCIA (6), REPRESENTADA EN FUNCION DE R. $\lambda = 0,12$ $\theta = 0,54$.

a) MCRM OSCILADOR; b) DCRM

R	a	b
0.00	0.1 + 1 + i0.0	0.1 + 1 + i0.0
1.00	-0.236593 - i0.110890 + 1	-0.236226 - i0.110951 + 1
2.00	-0.224983 + i0.137646	-0.225019 + i0.136211
3.00	-0.475309 + i0.104602 + 1	-0.476024 + i0.104537 + 1
4.00	0.132922 - 1 + i0.200679	0.132290 - 1 + i0.200342
5.00	-0.112517 + i0.162220 - 1	-0.103610 - 1 + i0.170365 - 1
6.00	-0.257442 - 2 + i0.112574 - 3	-0.185892 - 2 - i0.191694 - 2
7.00	-0.837213 - 4 - i0.938776 - 5	0.708793 - 3 - i0.261999 - 3
8.00	-0.577979 - 6 - i0.793393 - 7	-0.110324 - 4 + i0.143876 - 2



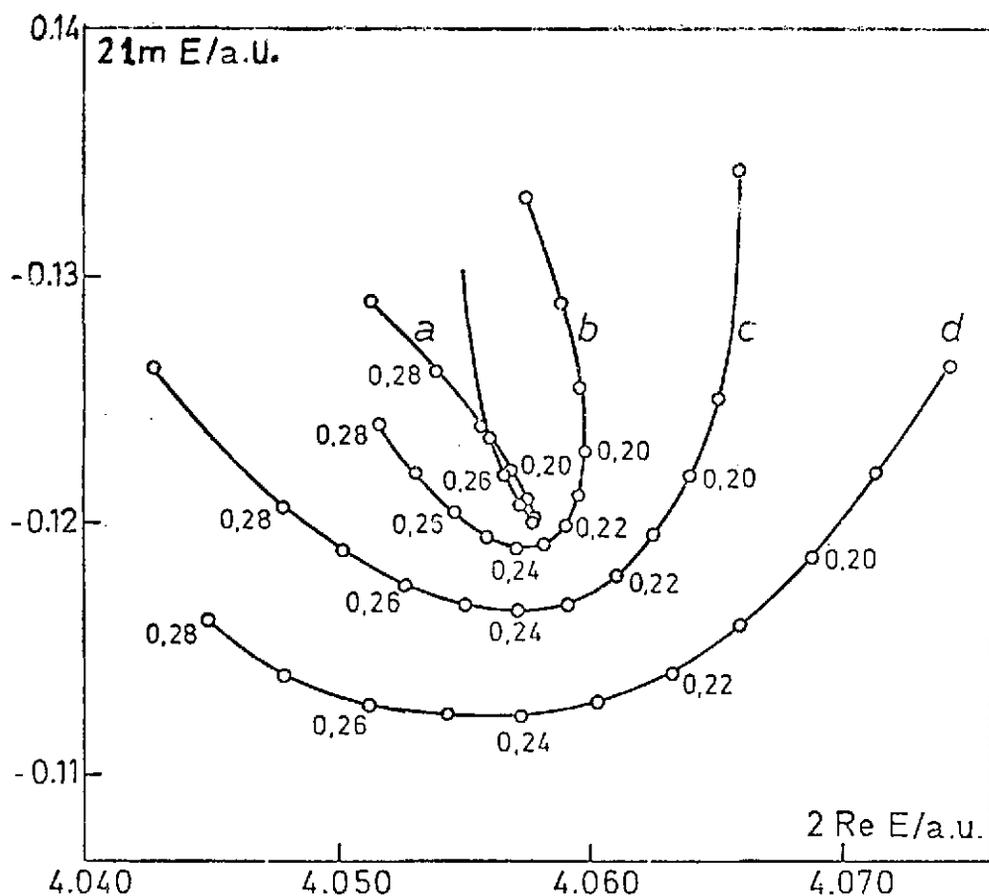


Figura III-1. Algunas trayectorias de la energía compleja en función de θ para el potencial de la referencia (6) con $\lambda = 0,12$ y $J = 0,8$ para diferentes parámetros de escala: a) 0,65; b) 0,63; c) 0,61, y d) 0,59

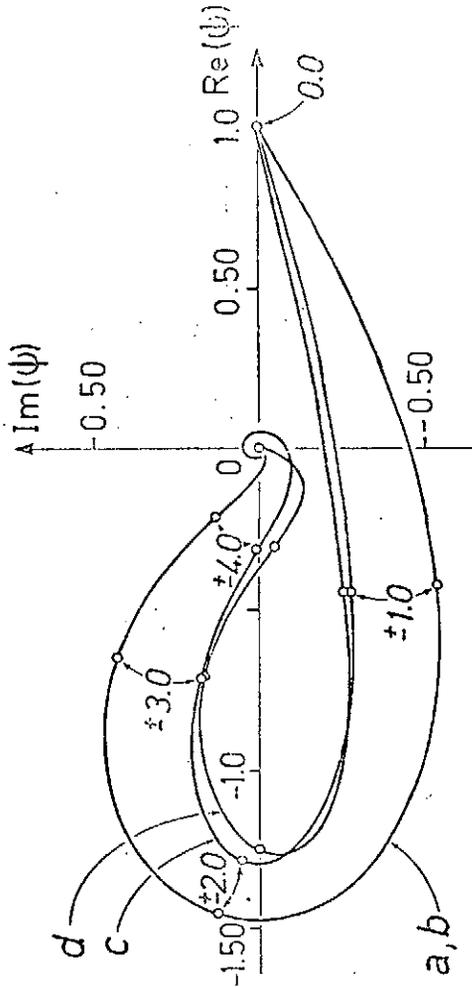


Figura IV-2. Las funciones de onda complejas de las resonancias para $\lambda = 0,12$ a $J = 0,8$. La gráfica representa la parte real y la imaginaria. Para todas las cuales el punto de acuerdo fue r_m . Se indican algunos valores de r . a) y b): el oscilador MCRM y DCRM; c) y d) las gaussianas y DCRM, ambas calculadas para $\theta = 0,24$

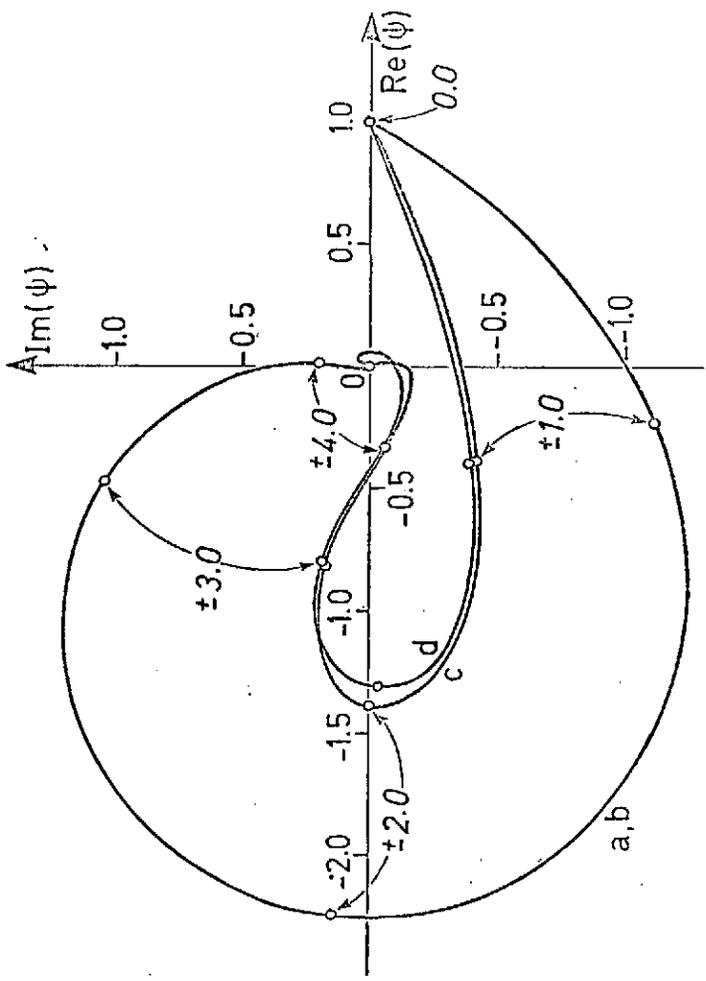


Figura IV-2. Las funciones complejas de la resonancia para $\lambda = 0,10$ y $J = 0,8$. a) y b): las funciones del oscilador MCRM y DCRM con $\theta = 0,28$ (las dos curvas son indistinguibles), y c) y d): las funciones gaussianas para $\lambda = 0,15$

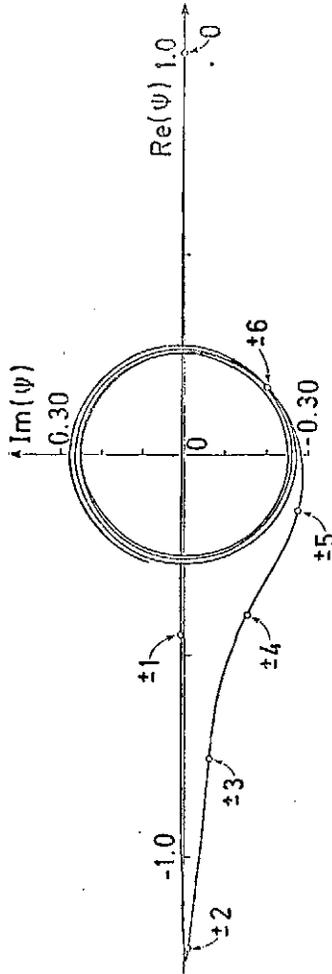


Figura V-1. La función de onda compleja DCRM para $\lambda = 0,10$ y $J = 0,8$ con $\theta = 0$. Esta representación muestra la onda de Siegert divergente

REFERENCIAS

1. R. A. BAIN, J. N. BARDLEY, B. R. JUNKER y C. V. SUKUMAR, *J. Phys., B: Atom. Mole. Phys.*, 7, 2189 (1974).
2. G. D. DOOLEN, J. NUTTAL y R. W. STAGAT, *Phys. Rev.*, 10, 1612 (1974).
3. G. D. DOOLEN, *J. Phys., B: Atom. Molec. Phys.*, 8, 525 (1975).
4. W. P. REINHARDT, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 10, 359 (1976).
5. S. I. CHU y W. P. REINHARDT, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1195 (1977).
6. N. MOISEYEV, P. R. CERTAIN y F. WEINHOLD, *Mol. Phys.*, 36, 1613 (1978).
7. R. YARIS, J. BENDLER, R. A. LOVETT, C. M. BENDER y P. A. FELDDERS, *Phys. Rev.*, A18, 1816 (1978).
8. S. CANUTO y O. GOSCINSKI, *Int. J. Quantum Chem.*, 14, 383 (1978).
9. C. CERJAN, R. HEDGES, C. HOLT, W. P. REINHARDT, K. SCHEIBNER y J. J. WEN-DOLOSKI, *Int. J. Quantum. Chem.*, 14, 393 (1978).
10. i) A. E. A. WARBURTON, *Nuovo Cimento*, 32, 122 (1964); ii) *Nuovo Cimento*, 37, 266 (1965).
11. J. NUTTALL, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 17, 598 (1972).
12. J. N. BARDSLEY y B. R. JUNKER, *J. Phys., B: Atom. Molec. Phys.*, 5, 178 (1972).
13. J. N. BARDSLEY, *Int. J. Quantum. Chem.*, 14, 343 (1978).
14. A. F. J. SIEGERT, *Phys. Rev.*, 56, 750 (1939).
15. K. W. SMITH, *Calculation of Atomic Collision Processes*, Wiley-Interscience (1971).
16. J. AGUILAR y J. M. COMBES, *Commun. Math. Phys.*, 22, 269 (1971).
17. E. BALSLEV y J. C. COMBES, *Commun. Math. Phys.*, 22, 280 (1971).
18. B. SIMON, *Commun. Math. Phys.*, 27, 1 (1972).
19. N. MOISEYEV, P. R. CERTIAN y F. WEINHOLD, *Int. J. Quantum Chem.*, 14, 727 (1978).
20. P. G. BURKE y C. TATE, *Comput. Phys. Commun.*, 1, 97 (1969).
21. J. N. L. CONNOR, *Mol. Phys.*, 23, 717 (1972).
22. J. W. COOLEY, *Math. Computation*, 15, 363 (1961).
23. R. N. ZARE y J. K. CASHION, *UCRL Report*, 10881, Berkeley, California (1963).
24. R. B. BERNSTEIN, C. F. CURTISS, S. IMAM-RAHAJOE y H. T. WOOD, *J. Chem. Phys.*, 44, 4072 (1966).
25. R. A. BAIN y J. N. BARDSLEY, *J. Chem. Phys.*, 55, 4535 (1971).
26. A. S. DICKINSON, *Mol. Phys.*, 18, 441 (1970).
27. M. S. CHILD, *Molecular Spectroscopy*, Ed. Barrow, Long y Millen, The Chemical Society of London (1974).
28. R. J. LEROY y W. K. LIU, *J. Chem. Phys.*, 69, 3622 (1978).



E) PREDISOCIACION EN MOLECULAS TRIATOMICAS DE VAN DER WAALS

I. MOLÉCULAS DE VAN DER WAALS

I-A) *Introducción*

Las energías de disociación de moléculas que presentan enlaces químicos de naturaleza covalente son del orden de diez a varios cientos de cm^{-1} . Usualmente estas energías de enlace son mucho mayores que kT a temperatura ambiente, por lo que estas moléculas son estables en cuanto a las colisiones binarias con gases inertes.

Las moléculas de van der Waals son complejos, débilmente enlazados, de pequeños átomos o moléculas unidos no por enlaces químicos, sino por fuerzas intermoleculares. En este caso las energías de disociación son 10^2 - 10^3 veces más débiles que las de un enlace químico ordinario y comparables o más débiles que kT a temperatura ambiente. Esto conlleva que la existencia y el estudio de las propiedades de moléculas de van der Waals son difíciles en las condiciones ordinarias de laboratorio. Sin embargo, son relativamente fáciles de obtener enfriando un vapor de átomos o moléculas a una temperatura suficientemente baja para que dos de ellos con baja energía cinética queden atrapados entre sí por las fuerzas de atracción intermoleculares.

La vía tradicional para estudiar la naturaleza de las fuerzas de van der Waals ha sido tratar de deducirla a partir de medidas de propiedades macroscópicas, es decir, intentar deducir interacciones microscópicas a partir de medidas macroscópicas afectadas por las fuerzas de van der Waals. Mucho de nuestro conocimiento acerca de las fuerzas intermoleculares proviene de experiencias de este tipo, pero, como resulta obvio, hay una limitación acerca de la información contenida en la medida de magnitudes macroscópicas, ya que, efectivamente, es posible efectuar un promedio adecuado para obtener un valor de una propiedad macroscópica, conociendo con detalle la naturaleza de la interacción microscópica, pero calcular una interacción microscópica, «despromediando» una propiedad macroscópica, es poco menos que imposible, y en cualquier caso siempre permanece latente el interrogante de si es o no único el valor obtenido. En el caso concreto de las moléculas de van der Waals, aunque la información obtenida fuese única, no proporciona una buena descripción de la región del mínimo de la curva de potencial, ya que las propiedades macroscópicas están fuertemente influenciadas bien por la parte atractiva o de largo rango o bien por la parte de corto rango.



I-B) *Importancia de las moléculas de van der Waals en Química-Física*

Las moléculas de van der Waals juegan un papel importante en varias áreas de la Química-Física. A título de ejemplo citaremos:

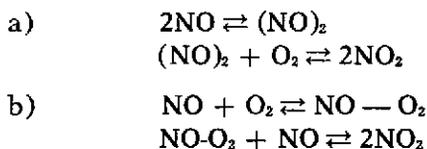
1) *Propiedades macroscópicas de gases*

En los últimos veinte años un gran número de estudios teóricos han demostrado que las moléculas de van der Waals intervienen en algunas de las propiedades macroscópicas de los gases. Stogryn y Hirschfelder (1) amplían un estudio anterior de Hill (2) y determinan las contribuciones de los estados enlazantes y metaestables de las moléculas de van der Waals al segundo coeficiente del virial en varios gases. A baja temperatura ($T \sim D_0/k$) la asociación de monómeros para formar dímeros disminuye la presión del sistema y esto queda reflejado en el valor observado para el segundo coeficiente del virial. Glocker y col. (3) y Guggenheim (4) discuten la influencia de las moléculas de van der Waals sobre los datos P-V-T.

En gases a moderada densidad, donde las colisiones de tres cuerpos llegan a ser importantes, las propiedades de transporte también dependen de la presencia de complejos. A baja temperatura las colisiones monómero-dímero son dominantes. Kim y col. (5) y Stogryn y col. (6) demostraron que la viscosidad es sensible a la concentración de moléculas de van der Waals. Recientemente se han presentado trabajos teóricos que incluyen tratamientos de interacciones de tres cuerpos.

2) *Cinética Química*

Las moléculas de van der Waals pueden participar en el mecanismo de varias reacciones químicas. Por ejemplo, vamos a considerar la oxidación del NO. Esta es una reacción termomolecular para la que se han postulado los dos mecanismos siguientes:



El primer mecanismo requiere la formación de una pequeña cantidad de dímero que posteriormente sufrirá la oxidación. El segundo mecanismo requiere la formación de la molécula de van der Waals NO-O₂.



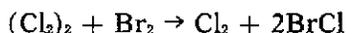
Ambos mecanismos son consistentes con la expresión de velocidad propuesta para la reacción:

$$-\frac{d\{\text{NO}\}}{dt} = k \{\text{NO}\}^2 \{\text{O}_2\}$$

y por tanto no es posible discernir qué molécula de van der Waals es el producto intermedio. Como información adicional se puede decir que la velocidad de reacción aumenta al disminuir la temperatura, lo cual es consistente con un aumento de la concentración de $(\text{NO})_2$ o NO-O_2 al descender la temperatura. En consecuencia no se puede decidir cuál (o ambas) moléculas de van der Waals son las que participan en la oxidación del óxido nítrico.

De la misma forma las moléculas de van der Waals NO-Cl_2 o NO-Br_2 pueden ser importantes en la química de las reacciones del NO con Cl_2 o Br_2 para producir NOCl o NOBr respectivamente (9).

Hay evidencia directa de la presencia de moléculas de van der Waals en reacciones químicas a partir de estudios de haces moleculares. King y col. (10), usando haces supersónicos enfriados, han producido $(\text{Cl}_2)_2$ a partir de Cl_2 gas y cruzando haces de $(\text{Cl}_2)_2$ con Br_2 han efectuado la reacción:

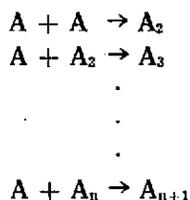


No hay duda de que es la molécula de van der Waals $(\text{Cl}_2)_2$ la que participa directamente en la anterior reacción, ya que tanto los productos reaccionantes como los productos de reacción han sido controlados con un espectrómetro de masas.

Mediante las técnicas de haces moleculares se han investigado otras reacciones en que intervienen halógenos (10) y es esta técnica la que puede revelar en un futuro próximo la intervención de moléculas de van der Waals en gran variedad de reacciones químicas.

3) Fenómeno de nucleación

A temperatura suficientemente baja un gas condensa pasando a fase líquida o sólida. En el caso en que consideremos una nucleación homogénea el proceso se puede visualizar como una serie de reacciones de adición (11):

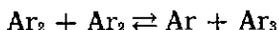


Estas reacciones que comienzan con la formación del dímero dan lugar a grandes agregados y continúan hasta la formación de partículas cristalinas. Las primeras etapas de esta serie de reacciones llevan consigo la formación de moléculas de van der Waals.

Milne y col. (12) estudiaron con espectrometría de masas la cinética de nucleación del argón y hacen notar que la primera etapa en la secuencia de reacciones citada,



puede ser la determinante de la velocidad, ya que para estabilizar el dímero es necesaria una colisión de tres cuerpos. Todas las demás reacciones pueden proceder por procesos de dos cuerpos, y así sugieren la siguiente reacción para la formación del trímero:



que es más probable que la que implica la intervención de tres cuerpos:



Las reacciones de dos cuerpos, del tipo



pueden proceder rápidamente con la absorción de la energía cinética de la reacción en los modos internos del complejo, para la formación de grandes agregados.

El estudio presentado como ejemplo puede servir para ilustrar que es crucial la formación de moléculas de van der Waals en los fenómenos de nucleación. Es evidente que la extensión de las técnicas de espectrometría de masas (12, 13), difracción de electrones (14), difusión de luz (15) y cálculos de dinámica molecular (16), para examinar los dímeros, trímeros y pequeños agregados, es necesaria para poder establecer el papel de las moléculas de van der Waals en otros fenómenos de nucleación.

4) *Transferencia de energía*

Una molécula de van der Waals situada en un estado metaestable se disocia espontáneamente, en un tiempo que designaremos por τ_m . Esta disociación (o predisociación) ocurre a causa de que la energía es transferida desde algún modo interno de la molécula a la traslacional del continuo.

El tipo de transferencia de energía más simple que da lugar a pre-

disociación se da cuando una molécula de van der Waals está en un estado de vibración-rotación elevado tal que $E_{L,v_e} > D_0$. Las experiencias llevadas a cabo por Franz y Volk (17) muestran que el estado metaestable de la molécula Rb-He tiene un tiempo de vida media de $\tau_m \sim 6 \cdot 10^{-10}$ seg. Los tiempos de vida media de los estados metaestables de moléculas de van der Waals varían ampliamente; así, Baylis (18) llevó a cabo unos cálculos en los que cabe destacar que el estado $L = 30$ de la molécula de Rb-Ar tiene estados metaestables con tiempos de vida media entre $3 \cdot 10^{-10}$ seg. y 10^4 segundos.

El tiempo de vida media de un estado metaestable se puede determinar espectroscópicamente a partir del ensanchamiento de las líneas espectrales. De acuerdo con el principio de indeterminación de Heisenberg, la anchura de las líneas (ΔE) es inversamente proporcional a su tiempo de vida media: $\Delta E \sim h/\tau_m$. La molécula de Ar-H₂ presenta un ensanchamiento en las líneas infrarrojas próximas a 4515 cm^{-1} debidas al estado metaestable ($L = 8$) cuya energía está por encima del límite de disociación pero por debajo de la barrera centrifuga respectiva (19).

I-C) Preparación y detección experimental

El problema más importante para preparar muestras de moléculas de van der Waals deriva del hecho de que, como ya hemos señalado, el enlace de van der Waals es muy débil en condiciones ordinarias y es inestable, ya que las colisiones binarias son suficientemente energéticas para provocar su disociación.

En cuanto a la situación del sistema podemos clasificar las técnicas de preparación y detección en:

- a) Técnicas de equilibrio
- b) Técnicas de no-equilibrio

y a continuación discutiremos separadamente ambas, enfatizando las ventajas e inconvenientes de cada una y describiendo los métodos de detección.

a) Técnicas de equilibrio

Leckenby y Robbins (20) llevaron a cabo cálculos teóricos para estimar la concentración de dímero en condiciones de equilibrio. Encontraron que manteniendo la presión del gas constante, la concentración de dímero varía con la temperatura como T^{-n} , con $n \sim 2,5$ para $T \geq T_b$, siendo T_b la temperatura de ebullición del líquido. Para algunos dímeros homonucleares simples tal como el de Ar₂ a temperaturas dos o tres veces T_b los resultados son cualitativamente buenos (20).

En algunos casos las técnicas de detección convencionales se han revelado adecuadas para el estudio de moléculas de van der Waals bajo condiciones de equilibrio: espectroscopía de masas (20); espectroscopía ultravioleta, con la que se ha observado dímeros de gas raro (20, 24) y empleando longitudes de camino óptico de 0,01 m se ha estudiado el dímero $(\text{NO})_2$ (25); espectroscopía de absorción infrarroja con longitudes de camino óptico pequeñas para estudiar el dímero $(\text{NO})_2$ y dímeros que presentan puente de hidrógeno (26, 27). En todas estas experiencias la existencia de moléculas de van der Waals se detecta por la presencia de picos de absorción adyacentes a los del monómero y que presentan una dependencia cuadrática con la presión.

Empleando las técnicas de espectroscopía convencional no se puede observar absorción en aquellos constituyentes que tienen prohibidas las transiciones entre niveles de vibración-rotación, como en las moléculas de N_2 , O_2 , H_2 , etc. Sin embargo, la espectroscopía infrarroja de largo recorrido (LPLS) es capaz de revelar accidentes en las proximidades de la vibración fundamental de la molécula sin complejar (28) debido a que el complejo posee un pequeño momento dipolar inducido por la distorsión de la nube electrónica y hay presentes efectos de inducción de cuádruplo entre el gas raro y la molécula diatómica normal. Este es el caso del complejo Ar-N_2 estudiado por Henderson y Ewing (29), y de los complejos Ar-O_2 , $(\text{N}_2)_2$ y $(\text{O}_2)_2$ estudiados por Ewing y col. (30, 32) o los de gas raro- H_2 estudiados por Welsh y col. empleando la técnica LPLS (19, 33) o de complejos conteniendo H_2 (34-35) y la molécula de van der Waals $(\text{CO}_2)_2$ (36).

La técnica LPLS emplea una radiación que atraviesa varias veces la célula (que usualmente es de grandes dimensiones), con lo que se consiguen varios metros de longitud para la célula y varios cientos de litros en volumen. Se han llegado a conseguir longitudes de 200-300 m (37, 38).

Pese a que la técnica LPLS ha proporcionado una de las mayores contribuciones para la comprensión de las moléculas de van der Waals, tiene serias limitaciones debido al gran volumen de muestra que requiere y a los complejos sistemas de control de temperatura que necesita, con lo que las experiencias resultan o muy costosas o muy peligrosas. Las técnicas de espectroscopía acústica presentan otra alternativa ventajosa al requerir volúmenes de muestra considerablemente menores para proporcionar una señal de calidad comparable a los métodos de LPLS (39). En ambos métodos, sin embargo, se mantiene el problema de la absorción inducida por colisión que es, típicamente, un orden de magnitud superior a la de un dímero. No se conoce actualmente una

técnica espectroscópica que se aplique a sistemas en equilibrio y discrimine la absorción producida por la colisión (40).

Finalmente destacaremos el hecho de que por el momento no parece aplicable el scattering Raman para el estudio de las moléculas de van der Waals (40) debido a que por el elevado momento de inercia y la naturaleza fuertemente anarmónica del potencial internuclear asociado con el dímero, resultan desplazamientos de frecuencia que sólo son del orden de unos 10 cm^{-1} . La consecuencia es que buena parte del perfil Raman queda oscurecido por el scattering Rayleigh del monómero.

La problemática experimental que conlleva la síntesis de moléculas de van der Waals ha limitado las experiencias que se han llevado a cabo con técnicas de equilibrio a los siguientes casos: 1) Estudios de moléculas que tienen energías de enlace desusadamente elevadas, de forma que aún a temperatura ambiente y a baja densidad hay suficiente concentración de equilibrio para que se pueda detectar la molécula de van der Waals, y 2) Experiencias en que se disminuye la temperatura de forma que aún a baja densidad hay suficiente concentración de equilibrio para detectar las moléculas de van der Waals.

Pertencen al primer caso los estudios de dímeros por enlace de hidrógeno de FH y ClH en fase gaseosa (3). Evidentemente la cuestión de qué fuerza del enlace de van der Waals es necesaria para poder efectuar el estudio está íntimamente relacionada con la sensibilidad del estudio a efectuar, ya que a cualquier temperatura y densidad hay evidentemente alguna concentración finita de moléculas de van der Waals que en principio podrían observarse si hay suficiente sensibilidad. En los casos citados de las moléculas de FH y ClH el estudio de los dímeros fue posible en parte debido al enlace relativamente fuerte entre los monómeros y en parte a que la espectroscopía de absorción infrarroja fue desusadamente sensible en estos casos debido a la elevada probabilidad de transición infrarroja de los monómeros.

Desde luego es cierto que a densidades suficientemente elevadas hay concentraciones razonables aún incluso en moléculas de van der Waals débiles y a temperatura ambiente, pero las interferencias de las densidades elevadas en el espectro son muy notables. Como ya hemos citado anteriormente, las fuentes de información de moléculas de van der Waals son los análisis infrarrojos y de espectros ópticos y el ensanchamiento de las líneas espectrales debido a la presión limita la densidad a la que la información obtenida puede ser útil (desde luego que la contribución al ensanchamiento procedente de la presión puede dar información acerca de la naturaleza de las moléculas de van der Waals

pero más desde el punto de vista de propiedades macroscópicas). En el contexto que nos ocupa es obvio que el ensanchamiento debido a la presión debe ser menor que el espaciado típico entre las líneas espectrales. Aún más, a temperatura ambiente este problema se ve agravado por el hecho de que las moléculas de van der Waals tienden a tener pequeñas constantes rotacionales, modos vibracionales de baja frecuencia y un gran número de estados ro-vibrónicos poblados a temperatura ambiente, lo cual origina un espectro muy denso.

De lo anteriormente expuesto se induce que las medidas a temperatura ambiente sólo proporcionan información válida en algunos casos favorables pero no son experiencias en las que se pueda confiar en obtener un resultado útil en la mayor parte de los casos.

En cuanto a la segunda aproximación, se han efectuado estudios en gases a baja temperatura que han resultado muy útiles pero también parece limitada a un número pequeño de casos favorables. En la mayor parte de los sistemas, la condensación a las fases líquida y sólida ocurre antes de que la temperatura haya disminuido suficientemente para que se produzca una concentración adecuada de moléculas de van der Waals. Solamente en los casos en que los gases sustituyentes retengan una presión de vapor elevada para poder disminuir mucho la temperatura se puede esperar un resultado positivo. Un ejemplo que ilustra esta situación son las experiencias de Welsh y col. (42) sobre espectroscopía de moléculas de van der Waals de hidrógeno molecular. La superficie de potencial de la molécula de van der Waals Ar-H₂ se determinó a partir del análisis del espectro obtenido por los autores citados y es probablemente la más completa y detallada superficie de potencial de van der Waals que se conoce en la actualidad (43).

b) *Técnicas de no-equilibrio*

Una posibilidad para preparar muestras de van der Waals es utilizar un sistema que no se encuentre en equilibrio termodinámico de forma que las restricciones anteriormente señaladas no sean aplicables. Recientemente se ha efectuado mucho trabajo en este sentido empleando una expansión supersónica de una mezcla apropiada de gases para generar la muestra (44).

Una expansión supersónica implica la expansión de un gas a presión P_0 y temperatura T_0 a través de una boquilla de diámetro D hasta una presión y temperatura finales de P_1 y T_1 bajo condiciones en que la entalpía térmica en el gas estático se convierte en un flujo de masa dirigido según el haz. Se puede conseguir con facilidad que la expansión

sea isentrópica y en este caso la expansión produce un aumento en la velocidad del flujo y disminuye la temperatura translacional (determinada por la anchura de la distribución de velocidades en torno a la velocidad más probable). En el gas estático la velocidad más probable en la dirección del flujo es cero y la anchura está determinada por T_0 . Después de la expansión la distribución de velocidades se desplaza y se estrecha de forma que la velocidad más probable es la del flujo y la anchura está ahora determinada por la nueva temperatura más baja, T_1 .

La anchura de la distribución de velocidades es la cantidad de interés para determinar la estabilidad de las moléculas de van der Waals debido a que determina la distribución de energías cinéticas que intervienen en las colisiones bimoleculares entre las moléculas de van der Waals y el gas que las rodea. La velocidad del flujo y su energía cinética es irrelevante mientras el gas que fluye no encuentre una obstrucción.

Si se permitiera que el gas en el flujo post-boquilla alcanzara el equilibrio termodinámico en el baño translacionalmente enfriado el efecto sería el mismo que si el gas pre-boquilla fuera refrigerado y dejaría de tener interés el llevar a cabo la expansión supersónica. Sin embargo, como se opera en el flujo en la región post-boquilla, la densidad decrece en la dirección del haz, con la temperatura y por tanto sólo hay una distancia finita a la que hay suficiente densidad para que tengan lugar las colisiones entre las moléculas. Una molécula que ha entrado en la región libre de colisiones no intercambia más energía con las moléculas que le rodean, y por tanto la distribución de estados queda «congelada» y no hay cambios en este sentido. Consecuentemente la distribución de estados de las moléculas en la región libre de colisiones está determinada más por la cinética que por la termodinámica. Aquellos grados de libertad que se equilibren rápidamente con la traslación estarán en o cerca del equilibrio y aquellos grados de libertad que se equilibren más lentamente estarán lejos del equilibrio termodinámico.

Según describe el profesor Levy (43, 45), las condiciones típicas de operación en su laboratorio son una presión de unas 100 atm. y un diámetro de boquilla de 0,025 mm. Empleando una mezcla de gases que es esencialmente de helio, la temperatura translacional del haz en la región libre de colisiones es de 0,05 °K. Es evidente que aún lejos de la región libre de colisiones la energía cinética de las colisiones binarias es insuficiente para disociar aún a los complejos de van der Waals más débiles. Ya que el movimiento de rotación molecular se equilibra no muy rápidamente con el baño traslacional, la distribución de estados rotacionales queda muy «congelada» en el haz, y aún las vibraciones

moleculares no son eficientemente enfriadas antes de entrar en la región libre de colisiones. También es evidente que si el sistema va hacia un equilibrio termodinámico a una temperatura traslacional concreta, podría condensar, pero éste es un proceso relativamente lento y eligiendo las condiciones apropiadas se puede llevar a cabo la síntesis de una molécula de van der Waals concreta sin llegar a producir la condensación completa.

El problema de la síntesis de van der Waals en una expansión supersónica es muy similar al problema más familiar de síntesis química de compuestos estables. Al igual que en este último caso, el mayor problema no es producir la especie de interés, sino detener la reacción antes de que las especies de interés se consuman en reacciones subsecuentes. Las variables de que uno dispone son el disolvente (gas portador), las concentraciones de los diversos reactantes, la presión total y la temperatura del haz (afectada por la presión inicial y por la temperatura de la boquilla, por lo que deben considerarse juntas estas variables). La composición de la mezcla de gases está determinada por las condiciones iniciales, pero las concentraciones relativas, presión total y el cambio de temperatura son función de la posición en el flujo dentro de la boquilla. Las condiciones en un punto concreto del haz serán el resultado de integrar el perfil presión-temperatura-concentración entre la boquilla y el punto de interés y ya que pueden tener lugar diferentes procesos en regiones distintas en la expansión la cinética que trate las condiciones en el haz puede ser complicada. Desde luego la formación de moléculas de van der Waals sólo ocurre en las regiones de «jet» donde la temperatura es suficientemente baja para que la molécula de van der Waals sea estable con respecto a las colisiones de dos cuerpos y, por otra parte, la producción de moléculas de van der Waals puede requerir colisiones de muchos cuerpos y por tanto sólo tendrá lugar en regiones en que la densidad sea suficientemente elevada para que tales colisiones se produzcan. La región contigua a la boquilla es demasiado caliente y la muy lejana está demasiado rarificada para que se formen las moléculas de van der Waals, por lo que la formación tiene lugar en una región intermedia.

Como regla general podemos afirmar que la formación de moléculas de van der Waals se ve favorecida por temperaturas de boquilla bajas, presión elevada y altas concentraciones de las especies constituyentes. Sin embargo, tomando una de estas variables valores extremos, frecuentemente se producen reacciones superficiales o reacciones secuenciales que pueden destruir las especies de interés, por lo que habitualmente se emplean valores intermedios para estas variables con

objeto de maximizar la concentración de una especie dada. Como ejemplo citaremos que en la producción de la molécula de van der Waals ArNa la concentración óptima de Ar no fue 100 %, sino ~ 5 % de Ar y 95 % de He (45). Otro ejemplo es la producción de complejos Iodo-Neón de la forma I_2Ne_x , en que se encontró que concentraciones elevadas de Ne favorecían la formación de complejos elevados y la producción de I_2Ne e I_2Ne_2 se consiguió con una mezcla de un poco por ciento de He, mientras que la producción de grandes agregados tales como I_2Ne_8 requería una mezcla muy rica en Ne y finalmente la producción de agregados mixtos de la forma $I_2Ne_xHe_y$ requerían un cuidadoso control de la concentración, ya que sólo se producían estos agregados en un estrecho margen de concentraciones (48).

También se puede emplear la temperatura de la boquilla para regular la síntesis de las moléculas de van der Waals y como ejemplo citaremos que en la producción de agregados de I_2 , la relación iodo complejoado/iodo libre decrecía al disminuir la temperatura de la boquilla (48).

Se han empleado gran número de técnicas para estudiar las propiedades de las moléculas de van der Waals producidas en expansiones supersónicas. Cualquier técnica que se pueda emplear en muestras de gas estáticas a baja presión pueden emplearse y así, por ejemplo, se han empleado la fluorescencia visible o ultravioleta inducida por medio de láser en haces supersónicos (43).

Hay otras técnicas de detección específicas de haces moleculares en las que se infiere la transición espectroscópica a través de cambios observados en el haz molecular. Un método muy poderoso ha sido el empleo de la espectroscopía de resonancia eléctrica en el que la trayectoria del haz molecular se altera por la absorción de fotones por las moléculas del haz. Ya que la magnitud del cambio no está necesariamente correlacionada con la energía del fotón, este método ha sido ampliamente empleado utilizando espectroscopía de microondas o radio frecuencias sobre los haces moleculares y recientemente se ha empleado frecuencia infrarroja (43). Klemperer y col. (49) emplean haces moleculares en experiencias de resonancia eléctrica utilizando como detector un espectrómetro de masas. Este aparato también se ha empleado para estudiar la deflexión eléctrica y así determinar la polaridad de las moléculas de van der Waals (50, 52). En estas experiencias se aplica un campo eléctrico entre dos campos cuadrupolares (que seleccionan el estado molecular) obligando a que las moléculas polares sufran una deflexión en su camino hacia el espectrofotómetro. Se han

llegado a detectar momentos dipolares de 0,2 Debyes para moléculas que exhibían efecto Stark de segundo orden.

Finalmente diremos que el empleo de boquillas supersónicas para producir moléculas de van der Waals sólo se ha hecho en los últimos años (5-8), por lo que todavía se presenta como una técnica naciente y sus resultados por el momento sólo son una especie de complemento de los proporcionados por las técnicas de equilibrio, ya que como hemos observado en el primer apartado las moléculas de van der Waals tienen importantes aplicaciones químico-físicas en sistemas cuyas temperaturas traslacionales son muy superiores a unos cuantos grados Kelvin, y como consecuencia debemos estudiar todos los estados del dímero y los estudios con haces moleculares sólo han investigado los estados más inferiores. Esto es lo que hace que las técnicas de equilibrio sigan manteniendo su vigencia, ya que para los sistemas de interés $T \gtrsim T_b$ y hay muchos estados poblados.

II. SUPERFICIES DE POTENCIAL INTERMOLECULAR

II-A) *Introducción*

Vamos ahora a discutir las superficies de potencial intermolecular para las moléculas de van der Waals y las propiedades microscópicas de las mismas. Sólo consideraremos los sistemas di y triatómicos debido a que son los mejor conocidos, estudiando separadamente las partes isotrópica y anisotrópica. La superficie de potencial determina los modos vibracionales y rotacionales del complejo y su estructura de equilibrio.

Para un sistema diatómico el potencial intermolecular es isotrópico y lo designaremos por $V_0(R)$. El potencial intramolecular de un complejo entre una molécula diatómica normal y un átomo se puede desarrollar en términos de los polinomios de Legendre:

$$V(R, \theta) = \sum_{k=0}^{\infty} V_k(R) P_k(\cos \theta) = V_0(R) + V_1(R) P_1(\cos \theta) + V_2(R) P_2(\cos \theta) + \dots \quad (\text{II-A-1})$$

y la parte anisotrópica del potencial está contenida en los términos con $k \geq 1$. La mayor parte de los sistemas triatómicos están formados por un átomo X y una molécula diatómica homonuclear A_2 , el complejo lo designaremos por $X-A_2$ y los parámetros geométricos vienen reflejados en la figura I.

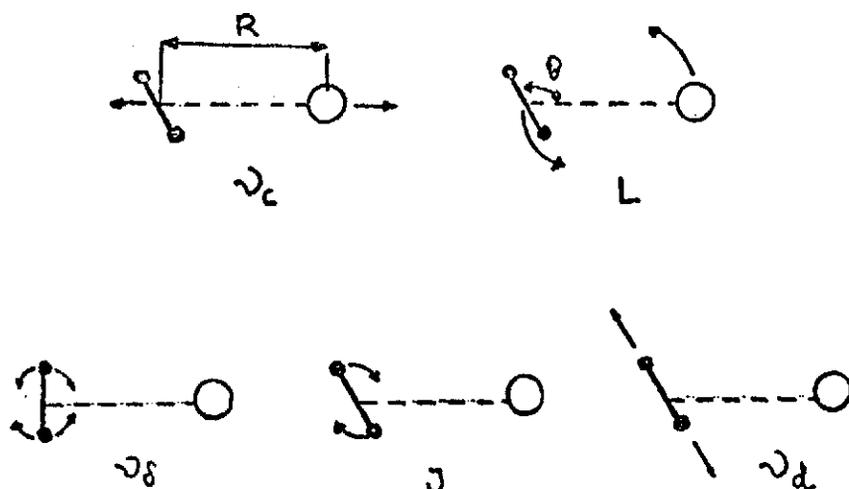


Figura I. Definición de las variables geométricas y números cuánticos asociados a los modos de vibración y rotación de la molécula de van der Waals X-A₂. La línea de trazos indica el eje intermolecular del complejo y la línea sólida indica el enlace químico de A₂.

II-B) Potencial isotrópico

La parte isotrópica del potencial intermolecular de los complejos débiles está compuesta generalmente por un término repulsivo de corto rango derivado del solapamiento de los orbitales de capa cerrada y una parte atractiva de largo rango con una dependencia radial en R^{-n} ($n = 6, 8, 10, \dots$). La parte atractiva del potencial está dominada por un término del tipo R^{-6} a grandes distancias como queda reflejado en el potencial, de uso habitual, de Lennard-Jones (12, 6) (LJ (12, 6)) que tiene la forma:

$$V_0(R) = D_e \left\{ \left(\frac{R_e}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_e}{R} \right)^6 \right\} \quad (\text{II-B-1})$$

donde R_e es la separación internuclear de equilibrio y D_e es la energía de enlace del complejo medida a partir del mínimo de la curva de potencial como queda reflejado en la figura II.

El potencial de Lennard-Jones tiene la ventaja de poseer una forma funcional simple con dos parámetros y esto ha sido determinante para que haya sido el punto de partida en la mayor parte de los trabajos en que se intenta un ajuste de los datos experimentales.

Como es fácil suponer, el potencial de Lennard-Jones es adecuado para describir interacciones en que hay dominancia de o bien el término de largo alcance o bien del de corto alcance, pero no es suficien-



temente flexible para lograr un acuerdo con los datos experimentales en la región del mínimo, como se ha puesto de manifiesto en los estudios de scattering diferencial (53, 54) de átomos de gas raro.

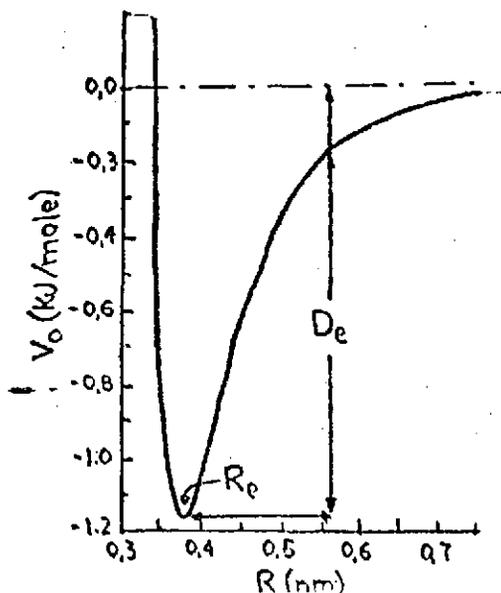


Figura II. Potencial intermolecular para Ar_2 (40).

El potencial MSV (Morse-Spline-van der Waals) es un ejemplo de un potencial más flexible y que ha sido empleado con mucho éxito para deducir superficies de potencial intermoleculares a partir de datos de scattering (55). Docken y Shafer (56) han determinado los niveles vibracionales de Ar_2 , Kr_2 y Xe_2 a partir de los potenciales determinados por Lee y col. (57). El acuerdo entre los estados vibracionales generados teóricamente a partir de estas superficies y los determinados a partir de experiencias de espectroscopía de absorción (21, 24) están en buen acuerdo para los sistemas homonucleares de pares de gas raro.

Los modelos teóricos para representar los potenciales de interacción de complejos de moléculas poliatómicas está aún en un estado embrionario y $V(R, \theta)$ se aproxima frecuentemente por potenciales isotrópicos (55). Se siguen empleando potenciales de Lennard-Jones para ajustar los datos de scattering en sistemas gas raro-molécula diatómica en los que la contribución anisotrópica a las interacciones son débiles. Así, Scoles y col. (58) han estudiado los sistemas gas raro- H_2 por scattering

diferencial y han ajustado los datos a un potencial de Lennard-Jones y Tully y Lee (59) han empleado un potencial de Lennard-Jones (12, 6) para ajustar la parte isotrópica del potencial intermolecular para las colisiones de Ar y Kr con O₂ y N₂.

Son frecuentes las reglas de combinación empleadas para estimar D_e y R_e para sistemas de van der Waals con moléculas diatómicas heteronucleares. Estas reglas relacionan los parámetros del par mixto (por ejemplo, He-Ne) con los pares homonucleares (He₂ y Ne₂). Las reglas más difundidas son la de la media geométrica para las energías de enlace $(D_e)_{ij} = \{(D_e)_i(D_e)_j\}^{1/2}$ y la media aritmética para las distancias de equilibrio $(R_e)_{ij} = 1/2\{(R_e)_i + (R_e)_j\}$ donde hemos identificado los constituyentes por i y j respectivamente. Estas reglas se derivan de la suposición de que la fuerza de la interacción de dispersión determina D_e, mientras que la repulsión entre las nubes electrónicas es la que determina R_e. Se han propuesto otras reglas de combinación para sistemas de capa cerrada (59, 60) basadas en la suposición de que un potencial reducido simple se puede emplear para ajustar el verdadero potencial para cualquier par de átomos interactuantes.

Como cabe esperar, las reglas de combinación no son suficientemente precisas para aplicarse a sistemas que no quedan bien descritos por funciones sencillas. Lee y col. han comparado los valores de R_e y D_e predichos por una gran variedad de reglas de combinación, con los experimentales para los sistemas He y Ne gas raro (61, 62), encontrando que la regla de la media aritmética predice bastante bien las separaciones internucleares, excepto para el sistema Ne-He, y ninguna de las reglas comprobadas da valores fiables para D_e en más que dos casos de las siete combinaciones heteronucleares posibles.

II-C) Interacciones anisotrópicas

Durante mucho tiempo sólo se ha considerado la parte isotrópica del potencial, pero las moléculas de van der Waals poliatómicas tienen contribuciones anisotrópicas en su potencial de interacción que son dependientes de la orientación de los constituyentes. La complejidad de las interacciones aumenta con el número de átomos y consecuentemente los cálculos de superficies de potencial detallados se han limitado a moléculas de van der Waals triatómicas y particularmente a las del tipo X-A₂. Para este tipo de moléculas el potencial intermolecular cuya expresión general está reflejada en la ecuación II-A-1, sólo contiene los términos pares y el término anisotrópico más importante es V₂(R)P₂(cosθ).

Henderson y Ewing (30) desarrollaron un modelo para considerar el

potencial anisotrópico originado por la rotación del O_2 en el complejo $Ar-O_2$. La anisotropía fue introducida empleando un potencial de la forma

$$V(R,\theta) = V_0(R) + (\bar{V}_2/2) \cos 2\theta \quad (\text{II-C-1})$$

donde $V_0(R)$ tiene la forma de un potencial de Lennard-Jones (6, 12) y \bar{V}_2 se interpretó como una barrera rotacional promedio para $R \sim R_e$. Encontraron barreras de rotación interna de $\sim 30\%$ del mínimo y aproximadamente dos veces el espaciado entre los niveles rotacionales más bajos del O_2 . Así pues, a 100°K algunas moléculas de O_2 sufren movimiento libracional (designado por el número cuántico v_δ en la figura I) debido a la parte anisotrópica del potencial, mientras que las moléculas restantes, situadas en niveles J elevados, rotaran, casi sin impedimento, con el complejo.

Mecanocuánticamente la situación se puede considerar como sigue: Si no hubiera contribución anisotrópica al potencial intermolecular para las moléculas de $X-A_2$, tanto J como L , que designan la rotación del complejo, serán buenos números cuánticos y en este caso A_2 rotará libremente. Pero debido a que hay una contribución anisotrópica, tiene lugar un acoplamiento $J-L$ y únicamente el momento angular total $j=J+L$ es una constante del movimiento. Así pues, el movimiento de rotación está impedido y el número cuántico J se reemplaza por el v_δ para caracterizar los niveles de energía del modo de flexión de la molécula $X-A_2$. Para los movimientos de rotación elevados de A_2 el acoplamiento tiene una importancia relativa menor y J es un buen número cuántico.

El grado de acoplamiento está determinado por las magnitudes relativas de la anisotropía \bar{V}_2 y la separación de los niveles de energía ΔE_J . Siguiendo el trabajo original de Bratoz y Martin (63), Ewing (64) empleó este criterio para diferenciar cualitativamente los complejos triatómicos, identificando tres tipos de complejos: débil acoplamiento, fuerte acoplamiento y semi-rígidos, dependiendo de que las barreras de rotación sean muy pequeñas, del mismo orden o muy superiores, respectivamente, que ΔE_J . (Es evidente que se deben tener en cuenta consideraciones de simetría, de forma que para las moléculas $X-A_2$, $\Delta J = \pm 2$ y por tanto $\Delta E_J = (4J + 6)B^d$, siendo B^d la constante rotacional de la molécula diatómica A_2 .)

Concretamente la molécula de $Ar-O_2$ se debe considerar como un complejo de fuerte acoplamiento o como semi-rígido dependiendo de la temperatura rotacional del sistema, ya que los dos tipos de complejos son posibles debido a que la constante rotacional para el

O_2 ($B^d = 0.017 \text{ KJ mol}^{-1}$) es tan sólo un orden de magnitud inferior que el potencial anisotrópico, $\bar{V}_2 = 0.36 \text{ kJ mol}^{-1}$. Así, cuando se forma el complejo a $T \sim 100^\circ\text{K}$ la mayor parte de las moléculas se encontrarán en estados rotacionales con $J \geq 3$ para las que $\bar{V}_2 \sim (4J + 6) B^d$, y en este caso las propiedades de Ar-O_2 estarán dominadas por las correspondientes a los complejos de acoplamiento fuerte. En cambio, si el Ar-O_2 se produce en un haz molecular con una temperatura rotacional de $\sim 10^\circ\text{K}$ todas las moléculas de O_2 estarán fundamentalmente en $J = 1$ (los estados $J = 0, 2, \dots$ no están permitidos por la estadística de Bose-Einstein), para el que $\bar{V}_2 > (4J + 6) B^d$, por lo cual a estas temperaturas la molécula de Ar-O_2 es un complejo semi-rígido.

Las moléculas de gas raro- H_2 son ejemplos de complejos de débil acoplamiento. LeRoy y Van Kranendonk (65) determinaron la magnitud de \bar{V}_2 para $X = \text{Ar, Kr y Xe}$ en un cálculo de las superficies de potencial y las energías de los estados son conocidas a partir del trabajo experimental de McKellar y Welsh (19). Se empleó un potencial de la forma $V(R, \theta) = V_0(R) + V_2(R)P_2(\cos\theta)$, con un potencial de Lennard-Jones tanto para V_0 como para V_2 y los términos atractivos y repulsivos de $V_2(R)$ se multiplicaron por coeficientes independientes que permitían alguna variación en la fuerza relativa de la anisotropía en función de R . Para la molécula de Ar-H_2 se encontró una barrera para la rotación de H_2 en torno a su centro de masas y en las proximidades de R_e , de tan sólo $0,1 \text{ KJ mol}^{-1}$, que es mucho más pequeña que la separación $\Delta E_J = (4J + 6) B^d$ para cualquier nivel J de H_2 , ya que $B^2 = 7.2 \text{ KJ mol}^{-1}$, por lo que la perturbación de los estados J . Sin embargo, hay una perturbación significativa de los niveles rotacionales del complejo $X-H_2$ que sufren un desdoblamiento (65).

Es de considerable importancia considerar en este punto el efecto (cualitativo) de cada término del desarrollo del potencial sobre la forma de la superficie de potencial tridimensional (es decir, una representación de V frente a R y θ). Ya hemos considerado la dependencia radial de los términos $k = 0$ y 2 . El término $k = 0$ no tiene dependencia angular, ya que la contribución de $V_0(R)$ a $V(R, \theta)$ es constante para todo el intervalo en θ de los polinomios de Legendre ($0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$). En cambio, $V_2(R)$ está modulado en este intervalo por $P_2(\cos\theta)$ que presenta extremos en 0° , 90° y 180° . Dependiendo del signo de $V_2(R)$ o bien hay dos mínimos de igual magnitud en 0° y 180° que darán lugar a una configuración de equilibrio con simetría $C_{\infty v}$ o bien hay un mínimo en 90° que dará lugar a una configuración en forma de «T» y con simetría C_{2v} . En el caso concreto del Ar-H_2 el mínimo de la superficie de

potencial corresponde a la configuración lineal y a $R = 0.36$ nm (65), y en cambio para Ar-O₂ y Ar-N₂ el mínimo corresponde a una configuración en forma de «T» (29, 30).

Si consideráramos complejos triatómicos del tipo X-AB, deberíamos considerar los términos impares en la ecuación II-A-1. El término $k = 1$, $V_1 P_1(\cos\theta)$ cambia de signo en $\theta = 90^\circ$ y si las contribuciones de los términos $k = 1$ y $k = 2$ son comparables como se ha encontrado en el caso Ar-HD (66), la superposición de estos términos puede dar lugar a una superficie de potencial con un mínimo absoluto y varios mínimos locales, separados por gran diferencia de ángulos.

Finalmente, Dunker y Gordon (67) han estudiado el caso Ar-ClH contrastando cuatro superficies de potencial determinadas anteriormente con los resultados obtenidos en experiencias de resonancia eléctrica de haz molecular y encontrando un acuerdo cualitativo. La molécula de Ar-ClH presenta tres mínimos de considerable importancia, lo cual significa que la molécula invierte una cantidad considerable de tiempo en la configuración de equilibrio lineal definida en el punto más bajo de la superficie de potencial.

II-D) *Tiempos de vida media de las moléculas de van der Waals Estados enlazantes*

La energía de enlace, D_e , de una molécula de van der Waals se mide a partir del mínimo de la curva de potencial. La energía de disociación, D_0 , se mide a partir del estado de rotación-vibración fundamental del complejo. Estas energías son del orden de 1 kJ mol^{-1} ($= 239 \text{ cal mol}^{-1} = 120^\circ\text{K} = 83,6 \text{ cm}^{-1} = 0,010 \text{ eV}$), por lo que, como ya hemos citado repetidas veces, una colisión entre un dímero y otra partícula del gas son suficientes para producir la disociación.

Para sistemas a, o por debajo, de la temperatura ambiente y a presiones de ~ 1 atm., el tiempo que transcurre entre dos colisiones es del orden de 10^{-10} seg. y el tiempo de vida media del complejo, τ_c es de magnitud comparable. Esto hace que en sistemas a elevada presión, al ser tan corto el tiempo de vida media, sea muy difícil de detectar este tipo de moléculas.

Estados metaestables

Los estados metaestables juegan un papel importante en las moléculas de van der Waals. Para una molécula del tipo X-A₂ con acoplamiento débil, el potencial efectivo viene dado por:

$$V_{\text{ef}}(R, \theta) = V(R, \theta) + (h^2/2\mu R^2)L(L + 1) \quad (\text{II-D-1})$$

donde el segundo término es el potencial centrífugo con μ como masa reducida del complejo. Algunos estados v_e, L tienen energías $E_{v_e, L}$ que son menores que D_0 y por consiguiente son estados enlazantes. Sin embargo, para algunos estados elevados $E_{v_e, L} > D_0$ y pueden quedar atrapados por la barrera formada por el potencial centrífugo, y éstos son los estados llamados metaestables.

En un sistema en equilibrio a una temperatura típica en una experiencia, $T \sim D_0 k^{-1}$, hay una fracción elevada ($> 20\%$) de complejos $X-A_2$ y de moléculas diatómicas que se encuentran en niveles L y v_e metaestables. Los tiempos de vida media, τ_{in} , se determinan por la probabilidad de paso mediante efecto túnel a través de la barrera centrífuga. En contraste con el tiempo de vida media de colisión, τ_c , que es dependiente de la presión, el tiempo de vida metaestable es independiente de los procesos de colisión.

Hay otros tipos de estados metaestables en los complejos del tipo $X-A_2$ que están apreciablemente poblados para $T \sim D_0 k^{-1}$. La población de equilibrio de los niveles rotacionales (J) de A_2 en $X-A_2$ puede contener una fracción sustancial de moléculas con $E_J > D_0$. Para complejos con la molécula diatómica A_2 excitada vibracionalmente, la situación es comparable a la que nos encontramos anteriormente, en este caso con $E_{v_e} > D_0$. En ambos casos estos complejos metaestables pueden tener tiempos de vida media cortos y predisociarse vía transferencia de energía intramolecular.

III. PREDISOCIACIÓN ROTACIONAL EN MOLÉCULAS TRIATÓMICAS DE VAN DER WAALS

III-A) Introducción

Con el desarrollo de los haces y jets supersónicos se han conseguido datos espectroscópicos detallados para sistemas con enlaces débiles, tales como los de van der Waals y los compuestos con enlace de hidrógeno (68-70). Estos datos son de considerable importancia para la determinación del potencial en la región del mínimo y proporcionan información complementaria a la obtenida por otros procedimientos tales como las medidas de secciones eficaces en el scattering diferencial (71-73).

El estudio de los niveles excitados rotacional o vibracionalmente pertenecientes al estado electrónico fundamental es de considerable importancia, ya que la energía de disociación de las moléculas de van der



Waals es pequeña ($10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) las excitaciones ópticas o infrarrojas inducirán la disociación de la molécula. El espectro del complejo es muy similar al de las moléculas constituyentes, ya que se preservan muchas de las propiedades independientes, pero las líneas muestran un ensanchamiento debido a la predisociación vibracional y/o rotacional. Recientemente se han llevado a cabo estudios experimentales de la predisociación vibracional de moléculas de van der Waals tales como I_2He (74), I_2Ar (75), NO_2He (76), $(\text{Cl}_2)_2$ (77) y $(\text{NO}_2)_2$ (78). En la molécula de I_2He (74) la excitación de diferentes niveles vibracionales v del estado electrónico excitado $\text{B}^3\Pi$, demostró lo siguiente:

a) Para $v \neq 0$ la fotodisociación ocurre vía predisociación vibracional, es decir: $\text{I}_2\text{He}(\text{B},v) \rightarrow \text{He} + \text{I}_2(\text{B},v')$, $v' < v$.

b) La velocidad de predisociación vibracional, determinada midiendo la anchura de las líneas en el espectro de excitación por fluorescencia, varía entre $4,5 \cdot 10^9\text{ seg}^{-1}$ para $v = 12$ a $2,6 \cdot 10^{10}\text{ seg}^{-1}$ para $v = 26$, siguiendo aproximadamente una ley cuadrática.

c) Hay una fuerte propensión a la regla de selección $\Delta v = -1$ para este sistema.

Estos resultados son de importancia, ya que proporcionan un único ejemplo de la predisociación vibracional pura en una superficie adiabática simple. Del mismo modo los procesos de predisociación rotacional pura en moléculas de van der Waals podrían llevarse a cabo experimentalmente. Consideremos una molécula triatómica $\text{X} \dots \text{BC}$, donde X es un átomo de gas raro y BC una molécula diatómica. La excitación rotacional (j) de BC puede dar lugar a una predisociación rotacional si $B j(j+1) > D_0$, siendo B la constante rotacional de la molécula BC y D_0 la energía de disociación del enlace de van der Waals. Esto es energéticamente posible para los primeros niveles rotacionalmente excitados en sistemas como $\text{X} \dots \text{H}_2$, $\text{X} \dots \text{ClH}$, $\text{X} \dots \text{N}_2$, por ejemplo. Por otra parte, ya se ha demostrado que para estos sistemas la predisociación vibracional es muy débil (79), por lo que los niveles $j \neq 0$ de los estados vibracionalmente excitados de la molécula diatómica BC decaen esencialmente por predisociación rotacional pura.

El estudio de estos estados cuasi-enlazantes excitados rotacionalmente es de importancia por las siguientes razones:

- i) Las anchuras de las líneas nos dan información adicional de la altura del mínimo y de la anisotropía de las interacciones de corto alcance.
- ii) Proporcionan un ejemplo único de redistribución de energía interna en sistemas moleculares, lo cual es de relevancia en las reacciones unimoleculares.

- iii) Los estados cuasi-enlazantes (si tienen larga vida) son de importancia en varios mecanismos de relajación a bajas temperaturas, procesos reactivos y de transferencia de energía, procesos de recombinación, etc. En particular pueden ser las etapas determinantes de la velocidad en el proceso de enfriamiento en jets supersónicos.

Recientemente Dunker y Gordon (82) y LeRoy y Van Kranendonck (83) analizaron el espectro infrarrojo obtenido por McKellar y Welsh (84) para los compuestos gas raro- H_2 determinando la forma de las partes isotrópica y anisotrópica del potencial intermolecular, ajustando la posición e intensidades de las líneas. La predisociación rotacional no fue considerada en sus cálculos, ya que en las condiciones en que McKellar y Welsh llevaron a cabo las experiencias la contribución del ensanchamiento debido a las colisiones en la anchura de las líneas es demasiado grande. Desde luego la situación puede ser muy diferente en haces supersónicos donde las colisiones pueden reducirse sustancialmente.

En un intento de estimar la anchura de las líneas de estos estados rotacionales cuasi-enlazantes, vamos a avanzar un modelo analítico simple que nos proporcionará energías cuasi-enlazantes y anchuras para moléculas de van der Waals del tipo $X \dots BC(j)$ excitadas rotacionalmente, siendo X un átomo de gas raro y $BC(j)$ un rotor rígido que se encuentra en el nivel rotacional j . Consideraremos moléculas diatómicas ligeras tales como H_2 , HD , N_2 , etc., para las que el espaciado rotacional es grande.

Otros investigadores han dirigido su atención al mismo problema empleando técnicas numéricas. Shapiro (85) desarrolló un método numérico exacto para determinar la anchura de las líneas y la posición de la resonancia por integración directa de las ecuaciones acopladas. Desde el punto de vista del scattering también se ha abordado este mismo problema examinando la dependencia de la energía con la sección eficaz de scattering (86-94). Pese a que los algoritmos son extremadamente precisos, usualmente implican cálculos numéricos muy extensos, de forma que es muy útil proponer un método analítico simple que evalúe rápidamente las anchuras de las líneas rotacionales. Esto puede ser importante para el diseño de nuevos experimentos y también es una aportación para la descripción del fenómeno de la predisociación rotacional.

Básicamente el método se beneficia del hecho de que las anchuras de las líneas están determinadas esencialmente por la forma del potencial en la región del mínimo, zona donde el potencial puede ser ajustado.

tado con precisión por medio de funciones de Morse. Esto proporciona expresiones analíticas para las energías y las anchuras. En la sección III-B presentamos el modelo para una base rotacional de orden cero en el sistema de referencia «body-fixed» (95-97). Esta aproximación de orden cero es apropiada para los sistemas que consideraremos aquí, en los que el momento angular total del sistema J es igual a cero. Para $J \neq 0$ los estados de orden cero correspondientes a diferentes números cuánticos «tumbling» (97), Ω (componente de J en el eje Z del «body-fixed»), están fuertemente acoplados y entonces llevamos a cabo una transformación de la base rotacional obteniendo una nueva por diagonalización del hamiltoniano a una distancia internuclear fija, que es la correspondiente al mínimo del potencial. Como es una transformación constante, no introducimos términos de acoplamiento de energía cinética. Este formalismo lo presentamos en la sección III-C. Finalmente, en la sección III-D aplicamos el método a los sistemas $X \dots H_2$ ($X = Ne, Ar, Kr$) y $Ar \dots N_2$. Se desprende de los resultados que las anchuras de las líneas debidas a la predisociación rotacional pueden observarse experimentalmente en haces supersónicos.

Debemos hacer hincapié en este punto que el proceso de la predisociación rotacional que consideramos no debe confundirse con la predisociación rotacional electrónica (99) (o predisociación giroscópica) que acontece cuando dos configuraciones diferentes están acopladas por medio de los términos de acoplamiento electrónico-rotacional. Tampoco debe ser confundido este proceso con el de «predisociación por rotación» (99) que es debido al efecto túnel a través de la barrera centrífuga y que se da tanto en los sistemas diatómicos como en los poliatómicos. El proceso aquí tratado es electrónicamente adiabático y sólo se da en sistemas poliatómicos.

III-B) *Modelo para la predisociación de moléculas triatómicas de van der Waals*

Consideremos una molécula de van der Waals $X \dots BC$, siendo X un átomo de gas raro y BC una molécula diatómica normal. El hamiltoniano para el movimiento nuclear, en la aproximación de Born-Oppenheimer (después de la separación del movimiento del centro de masas del sistema considerado como un todo), puede escribirse como:

$$H = \frac{\kappa^2}{2\mu_{X,BC}} - \frac{\delta^2}{\delta R_{X,BC}^2} + \frac{\tilde{J}^2}{R_{X,BC}^2} + \frac{\kappa^2}{2\mu_{BC}} \left(-\frac{\xi^2}{\delta R_{BC}^2} + \frac{\tilde{I}^2}{R_{BC}^2} \right) + V(R_{X,BC}, R_{BC}, \gamma) \quad (\text{III-B-1})$$

donde $R_{X,BC}$ es la distancia entre X y el centro de masas de la molécula diatómica BC; R_{BC} es la separación internuclear de la molécula diatómica, γ es el ángulo entre los vectores $R_{X,BC}$ y R_{BC} , y \underline{l} y \underline{j} son los operadores momento angular rotacional asociados a $R_{X,BC}$ y R_{BC} , respectivamente. Las masas reducidas $\mu_{X,BC}$ y μ_{BC} están definidas por:

$$\mu_{X,BC} = \frac{m_X (m_B + m_C)}{m_X + m_B + m_C} \quad ; \quad \mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \text{(III-B-2)}$$

Estamos interesados en sistemas tales como H_2 , ClH , N_2 , etc., para los que la frecuencia de vibración fundamental es grande y el acoplamiento entre los diferentes niveles vibracionales es muy pequeño y podemos escribir la función de onda como el producto:

$$\psi_{v_1}(\underline{R}_{X,BC}, \underline{R}_{BC}) = \chi_{v_1}(R_{BC}) \varphi_{v_1}(\underline{R}_{X,BC}, \hat{R}_{BC}) \quad \text{(III-B-3)}$$

donde \hat{R}_{BC} es el vector unitario asociado a R_{BC} . La implicación que tiene la anterior aproximación es que podemos escribir para cada estado vibracional v_1 de la molécula BC una ecuación de Schrödinger aproximada, de la forma:

$$\left[\frac{\kappa^2}{2\mu_{X,BC}} \left(-\frac{\delta^2}{\delta R_{X,BC}^2} + \frac{\underline{l}^2}{R_{X,BC}^2} \right) + V_{v_1}(R_{X,BC}, \gamma) + B_{v_1} \underline{j}^2 \right] \varphi_{v_1} = E \varphi_{v_1} \quad \text{(III-B-4)}$$

donde

$$V_{v_1} = \langle \chi_{v_1} | V | \chi_{v_1} \rangle \quad \text{(III-B-5)}$$

y

$$B_{v_1} = \frac{\kappa^2}{2\mu_{BC}} \langle \chi_{v_1} | R_{BC}^{-2} | \chi_{v_1} \rangle \quad \text{(III-B-6)}$$

En adelante omitiremos el subíndice v_1 , suponiendo que todos los cálculos se llevan a cabo en un nivel vibracional dado. Resaltamos el hecho de que la anterior aproximación implica que descartamos para los estados vibracionales excitados de la molécula BC, la posibilidad de decaer por predisociación vibracional. Nosotros podemos despreciar esta contribución, comparada con la predisociación rotacional, ya que se ha demostrado con anterioridad (79, 81) que la predisociación vibracional en tales sistemas es muy débil.



Ahora procedemos al desarrollo de la función φ en término de una serie base de función de onda del momento angular rotacional. Emplearemos el sistema de referencia «body-fixed» (95, 97). La base viene dada por la expresión:

$$\langle \hat{\mathbf{R}}_{X,BC}, \hat{\mathbf{R}}_{BC} | JM, j, \Omega \rangle = \frac{2J+1}{\sqrt{4\pi}}^{1/2} \otimes \langle D_{M\Omega}^J(\varphi, \theta, 0) Y_{j\Omega}(\gamma, \psi) \rangle$$

donde J es el número cuántico asociado al momento angular rotacional total $J = l + j$, M corresponde a la proyección de J sobre el eje z del laboratorio, j es el número cuántico asociado al momento angular rotacional de la molécula diatómica, j , referido al sistema de referencia «body-fixed», y Ω es el número cuántico «tumbling» (97) del momento angular y que corresponde a la componente de J sobre el eje z del «body-fixed» (es decir, sobre $\hat{\mathbf{R}}_{X,BC}$). La función $D_{M\Omega}^J(\varphi, \theta, 0)$ es un elemento de la matriz de rotación de Wigner con θ y φ , ángulos polares de $\mathbf{R}_{X,BC}$ en el sistema de coordenadas del laboratorio, mientras que $Y_{j\Omega}(\gamma, \psi)$ son los armónicos esféricos que dependen de los ángulos polares γ y ψ de \mathbf{R}_{BC} referidos al sistema de referencia del «body-fixed». J y M son números cuánticos buenos y por lo tanto los cálculos los llevaremos a cabo para unos valores dados de J y M , que por simplicidad omitiremos en lo que sigue. El operador momento angular rotacional \hat{l} no es diagonal en esta representación y sus elementos no nulos vienen dados por (95-97):

$$\begin{aligned} \langle j\Omega | \hat{l}^2 | j\Omega \rangle &= J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2 \\ \langle j\Omega | \hat{l}^2 | j\Omega \pm 1 \rangle &= -[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \otimes \langle [j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \rangle \end{aligned} \quad (\text{III-B-8})$$

Podemos construir ahora una función de orden cero, como el producto directo

$$\varphi_{j\Omega}^0(\mathbf{R}_{X,BC}, \hat{\mathbf{R}}_{X,BC}, \hat{\mathbf{R}}_{BC}) = \varphi_{j\Omega}(\mathbf{R}_{X,BC}) \langle \hat{\mathbf{R}}_{X,BC}, \hat{\mathbf{R}}_{BC} | j\Omega \rangle \quad (\text{III-B-9})$$

donde $\varphi_{j\Omega}(\mathbf{R}_{X,BC})$ es la solución de la ecuación de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{X,BC}} \nabla_{\mathbf{R}_{X,BC}}^2 + U_{j\Omega}(\mathbf{R}_{X,BC}) \right] \varphi_{j\Omega} = E_{j\Omega} \varphi_{j\Omega} \quad (\text{III-B-10})$$

donde

$$U_{j\Omega} = V_{j\Omega} + \frac{\langle j\Omega | \hat{I}^2 | j\Omega \rangle}{2\mu_{X,BC} R_{X,BC}^2} + B_j(j+1) \quad (\text{III-B-11a})$$

y

$$V_{j\Omega} = \langle j\Omega | V | j\Omega \rangle \quad (\text{III-B-11b})$$

La ecuación de Schrödinger (III-B-10) tiene soluciones discretas y continuas. Denotaremos por v_2 el número cuántico vibracional asociado con el enlace de van der Waals, y por ϵ la energía cinética relativa de los fragmentos en el continuo. De esta forma las funciones de onda discretas de orden cero las denotaremos por:

$$\varphi_{v_2 j \Omega}^u = \varnothing_{v_2 j \Omega}(\mathbf{R}_{X,BC}) \langle \hat{R}_{X,BC}, \hat{R}_{BC} | j\Omega \rangle \quad (\text{III-B-12})$$

con energía $E_{v_2 j \Omega}$. Las funciones de onda del continuo serán:

$$\varphi_{\epsilon j \Omega}^0 = \varnothing_{\epsilon j \Omega}(\mathbf{R}_{X,BC}) \langle \hat{R}_{X,BC}, \hat{R}_{BC} | j\Omega \rangle \quad (\text{III-B-13})$$

con energía $E_{\epsilon j} = \epsilon + B_j(j+1)$.

Aplicando la «golden-rule» para el cálculo de la predisiociación rotacional asociada al estado cuasi-enlazante (v_2, j, Ω) tendremos:

$$\Gamma_{v_2 j \Omega}^0 = \Pi \sum_{j' \neq j, \Omega'} | \langle \varphi_{v_2 j \Omega}^0 | H | \varphi_{\epsilon j' \Omega'}^0 \rangle |^2 \quad (\text{III-B-14})$$

donde las funciones de onda del continuo se han tomado para la energía dada, es decir:

$$\epsilon = E_{v_2 j \Omega} - B_j(j'+1) \quad (\text{III-B-15})$$

La suma de la ecuación (III-B-14) está sólo restringida a los canales abiertos, es decir, aquellos para los que $\epsilon > 0$.

Al escribir la ecuación (III-B-14) hemos despreciado los términos de acoplamiento continuo-continuo $\langle \varphi_{\epsilon j \Omega}^0 | H | \varphi_{\epsilon' j' \Omega'}^0 \rangle$ que hemos supuesto pequeños. En caso contrario sería necesario elaborar un esquema perturbativo en orden a tener en cuenta tanto las interacciones continuo-continuo como discreto-continuo (79).

Nos planteamos ahora el cálculo analítico de la función de onda \varnothing y de los términos de acoplamiento discreto-continuo $\langle \varphi_{v_2 j \Omega}^0 | H | \varphi_{\epsilon j' \Omega'}^0 \rangle$. Esto se obtiene desarrollando la superficie de energía potencial $V(\mathbf{R}_{X,BC}, \gamma)$



en términos de los polinomios de Legendre, $P_\lambda(\cos \gamma)$

$$V(R_{X,BC}, \gamma) = \sum_\lambda V_\lambda(R_{X,BC}) P_\lambda(\cos \gamma) \quad (\text{III-B-16})$$

y ajustando cada función $V_\lambda(R_{X,BC})$ en términos de dos exponenciales

$$V_\lambda(R_{X,BC}) = A'_\lambda e^{-2\alpha R_{X,BC}} + B'_\lambda e^{-\alpha R_{X,BC}} \quad (\text{III-B-17})$$

Para potenciales atractivos ($B'_\lambda < 0$, $A'_\lambda > 0$) podemos escribir la ecuación (III-B-17) en la forma más familiar

$$V_\lambda(R_{X,BC}) = D'_\lambda [e^{-\frac{2\alpha(R_{X,BC} - \bar{R}'_\lambda)}{\lambda}} - 2e^{-\frac{\alpha(R_{X,BC} - \bar{R}'_\lambda)}{\lambda}})] \quad (\text{III-B-18})$$

con

$$D'_\lambda = B'^2_\lambda / 4 A'_\lambda \quad ; \quad \bar{R}'_\lambda = \alpha^{-1} \ln |2 A'_\lambda / B'_\lambda| \quad (\text{III-B-19})$$

Resaltamos que las funciones V_λ se han ajustado con la misma exponencial, aunque esto no es una seria limitación, ya que los términos de acoplamiento $\langle \Phi_{\nu, j\Omega}^0 | V | \Phi_{e, j'\Omega'}^0 \rangle$ son sensibles tan sólo a la parte del potencial correspondiente al mínimo y en esta región se puede obtener un ajuste preciso con la misma forma funcional (85).

Los potenciales distorsionados $V_{j\Omega}(R_{X,BC})$ estarán dados por:

$$V_{j\Omega}(R_{X,BC}) = \sum_\lambda \langle j\Omega | P_\lambda | j\Omega \rangle [A'_\lambda e^{-2\alpha R_{X,BC}} + B'_\lambda e^{-\alpha R_{X,BC}}] \quad (\text{III-B-20})$$

Los elementos matriz de los polinomios de Legendre para los estados rotacionales del «body-fixed» están dados por (95-97):

$$\begin{aligned} \langle j\Omega | P_\lambda | j'\Omega' \rangle &= \delta_{\Omega\Omega'} \left(\frac{2j' + 1}{2j + 1} \right)^{1/2} \otimes \\ &\otimes C(j'\Omega\lambda 0 | j'\lambda j\Omega) C(j'\Omega\lambda 0 | j'\lambda j\Omega) \end{aligned} \quad (\text{III-B-21})$$

donde $C(j_1 m_1 j_2 m_2 | j_1 j_2 j_3 m_3)$ son los coeficientes de Clebsh-Gordan (98). Los potenciales $V_{j\Omega}$ definidos por las ecuaciones (III-B-21) y (III-B-22) tienen un mínimo para:

$$\bar{R}'_{j\Omega} = \alpha^{-1} \ln \left| \frac{\sum_\lambda \langle j\Omega | P_\lambda | j\Omega \rangle A'_\lambda}{\sum_\lambda \langle j\Omega | P_\lambda | j\Omega \rangle B'_\lambda} \right| \quad (\text{III-B-22})$$

y en torno a este mínimo podemos efectuar el desarrollo del término

centrífugo (III-B-9), que siguiendo el procedimiento de Pekeris (100), escribimos:

$$R_{x,BC}^{-2} \approx a_{j\Omega} e^{-2\alpha(R_{x,BC} - \bar{R}'_{j\Omega})} + b_{j\Omega} e^{-\alpha(R_{x,BC} - \bar{R}'_{j\Omega})} + c_{j\Omega} \tag{III-B-23}$$

con la condición de que en $R_{x,BC} = \bar{R}'_{j\Omega}$ la función, así como la primera y segunda derivadas sean iguales a los correspondientes valores de $R_{x,BC}^{-2}$. Estas condiciones implican que:

$$\begin{aligned} a_{j\Omega} &= -\frac{1}{\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} + \frac{3}{\alpha^2 \bar{R}'_{j\Omega}} \\ b_{j\Omega} &= \frac{4}{\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} - \frac{6}{\alpha^2 \bar{R}'_{j\Omega}} \\ c_{j\Omega} &= \frac{1}{\bar{R}'_{j\Omega}} \left[1 - \frac{3}{\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} + \frac{3}{\alpha^2 \bar{R}'_{j\Omega}} \right] \end{aligned} \tag{III-B-24}$$

y es una buena aproximación para los estados discretos.

Para los estados del continuo se introduce un pequeño error derivado del hecho de que la función (III-B-23) no se anula para $R_{x,BC} \rightarrow \infty$ y por tanto la energía cinética relativa está desplazada en la cantidad $C_{j\Omega}$. Se puede emplear otra aproximación que corrija el comportamiento en el infinito, escribiendo:

$$R_{x,BC}^{-2} \approx a_{j\Omega} e^{-2\alpha(R_{x,BC} - \bar{R}'_{j\Omega})} + b_{j\Omega} e^{-\alpha(R_{x,BC} - \bar{R}'_{j\Omega})} \tag{III-B-25}$$

con la condición de que la función y la primera derivada sean iguales en $R_{x,BC} = \bar{R}'_{j\Omega}$, obteniendo:

$$\begin{aligned} a_{j\Omega} &= \frac{1}{\bar{R}'_{j\Omega}} + \frac{2}{\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} \\ b_{j\Omega} &= \frac{2}{\bar{R}'_{j\Omega}} - \frac{2}{\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} \end{aligned} \tag{III-B-26}$$

Para los sistemas estudiados aquí, las dos expresiones (III-B-23) y (III-B-25) dan idénticos resultados.



Introduciendo las ecuaciones (III-B-20) y (III-B-23) en (III-B-10) obtenemos:

$$U_{j\Omega}(R_{x,BC}) = A_{j\Omega} e^{-2\alpha R_{x,BC}} + B_{j\Omega} e^{-\alpha R_{x,BC}} + C_{j\Omega} \quad (\text{III-B-27})$$

con

$$A_{j\Omega} = \sum_{\lambda} A'_{\lambda} \langle j\Omega | P_{\lambda} | j\Omega \rangle + \frac{\chi^j}{2\mu_{x,BC}} a_{j\Omega} e^{2\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} \langle j\Omega | \tilde{P}^j | j\Omega \rangle$$

$$B_{j\Omega} = \sum_{\lambda} B'_{\lambda} \langle j\Omega | P_{\lambda} | j\Omega \rangle + \frac{\chi^j}{2\mu_{x,BC}} b_{j\Omega} e^{\alpha \bar{R}'_{j\Omega}} \langle j\Omega | \tilde{P}^j | j\Omega \rangle \quad (\text{III-B-28})$$

$$C_{j\Omega} = B_j(j+1) + \frac{\chi^j}{2\mu_{x,BC}} c_{j\Omega} \langle j\Omega | \tilde{P}^j | j\Omega \rangle$$

donde $\langle j\Omega | P_{\lambda} | j\Omega \rangle$, $\bar{R}'_{j\Omega}$ y $\langle j\Omega | \tilde{P}^j | j\Omega \rangle$ están definidos en las ecuaciones (III-B-21), (III-B-22) y (III-B-8).

Los potenciales $U_{j\Omega}$ definidos en la ecuación (III-B-27) corresponden a potenciales de Morse de la forma:

$$U_{j\Omega} = D_{j\Omega} \left[e^{-2\alpha(R_{x,BC} - \bar{R}_{j\Omega})} - 2e^{-\alpha(R_{x,BC} - \bar{R}_{j\Omega})} \right] + C_{j\Omega} \quad (\text{III-B-29})$$

con

$$D_{j\Omega} = B_{j\Omega}^2 / 4A_{j\Omega} \quad (\text{III-B-30})$$

y

$$\bar{R}_{j\Omega} = \alpha^{-1} \ln | 2A_{j\Omega} / B_{j\Omega} |$$

Las funciones discretas están dadas por (101):

$$\varnothing_{v_2, j\Omega} = \left[\frac{(2K_{j\Omega} - 2v_2 - 1) \alpha}{v_2! \Gamma(2K_{j\Omega} - v_2)} \right]^{1/2} Z^{-1/2} W_{k_{j\Omega}, k_{j\Omega} - v_2 - 1/2}(Z) \quad (\text{III-B-31})$$

donde $W_{\alpha, \beta}(Z)$ es la función de Whittaker (102), y

$$K_{j\Omega} = (2\mu_{x,BC} D_{j\Omega})^{1/2} / \kappa \alpha \quad (\text{III-B-32})$$

con

$$Z = 2K_{j\Omega} \exp [-\alpha (R_{x,BC} - \bar{R}_{j\Omega})] \quad (\text{III-B-33})$$

Las energías discretas son:

$$E_{\nu, j\Omega} = C_{j\Omega} - \frac{\kappa^2 \alpha^2}{2\mu_{X,BC}} (k_{j\Omega} - \nu_2 - 1/2)^2 \quad (III-B-34)$$

y las funciones de onda del continuo están dadas por:

$$\begin{aligned} \varnothing_{\epsilon, j\Omega} &= (\Pi \kappa)^{-1} [(\mu_{X,BC}/\alpha) \sinh(2\Pi \theta_{\epsilon})]^{1/2} \otimes \quad (III-B-35) \\ &| \Gamma(1/2 - K_{j\Omega} - i\theta_{\epsilon}) | Z^{-1/2} W_{\kappa, j\Omega, i\theta_{\epsilon}}(Z) \end{aligned}$$

con

$$\theta_{\epsilon} = [2\mu_{X,BC} \epsilon]^{1/2}/\alpha \quad (III-B-36)$$

Ahora estamos en disposición de calcular la anchura de las líneas de orden cero definida en la ecuación (III-B-14). Introduciendo las ecuaciones (III-B-16) y (III-B-17) en las ecuaciones (III-B-12) y (III-B-13) obtenemos:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\nu, j\Omega}^{(0)} &= \Pi \sum_{j' < j} | \sum_{\lambda} \langle j\Omega | P_{\lambda} | j'\Omega \rangle \otimes \quad (III-B-37) \\ &\otimes [A'_{\lambda} I_{\nu, j\Omega, \epsilon, j'\Omega}^{(0)} + B'_{\lambda} I_{\nu, j\Omega, \epsilon, j'\Omega}^{(0)}] P \end{aligned}$$

donde hemos hecho uso del hecho de que $\langle j\Omega | P_{\lambda} | j'\Omega \rangle \propto \delta_{\Omega\Omega'}$ y hemos designado por

$$I_{\nu, j\Omega, \epsilon, j'\Omega'}^{(p)} = \int dR_{X,BC} \varnothing_{\nu, j\Omega}(R_{X,BC}) e^{-\alpha p R_{X,BC}} \varnothing_{\epsilon, j'\Omega'}(R_{X,BC}) \quad (III-B-38)$$

$p = 1, 2$

En el apéndice mostramos cómo evaluar las integrales entre las exponenciales de $R_{X,BC}$ y las funciones de onda Morse con diferentes separaciones internucleares de equilibrio y suponiendo que tienen el mismo parámetro en la exponencial. El resultado final es:

$$\begin{aligned} I_{\nu, j\Omega, \epsilon, j'\Omega'}^{(p)} &= (2K_{j\Omega})^{-p} e^{-\alpha p R_{j\Omega}} (\alpha \Pi \kappa)^{-1} \otimes \\ &\otimes \left[\frac{\nu_2! (2K_{j\Omega} - 2\nu_2 - 1)}{\Gamma(2K_{j\Omega} - \nu_2)} \right]^{1/2} (-1)^{\nu_2} \left[\mu_{X,BC} \sinh(2\Pi \theta_{\epsilon}) \right]^{1/2} \otimes \quad (III-B-39) \end{aligned}$$

$$\otimes | \Gamma(1/2 - K_{j'\Omega'} - i\theta_{\epsilon}) | \sum_{h=0}^{\nu_2} a_h^{(\nu_2)} F_h^{(p)}$$

$p = 1, 2$



con

$$a_h^{(v_2)} = \frac{\Gamma(2K_{j\Omega} - v_2) (-1)^{v_2-h}}{h! (v_2 - h)! \Gamma(2K_{j\Omega} - v_2 - h)}$$

y

$$F_h^{(p)} = \left(\frac{2}{1 + \beta} \right)^{K_{j\Omega} - h + P - 1/2} \frac{\Gamma(-i\theta_\epsilon + K_{j\Omega} - h + P - 1/2)}{\Gamma(i\theta_\epsilon - K_{j\Omega'} + 1/2)} \otimes$$

y

$$\otimes \left(\frac{2\beta}{1 + \beta} \right)^{i\theta_\epsilon} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(i\theta_\epsilon + K_{j\Omega} - h + p - 1/2 + m)}{\Gamma(K_{j\Omega} - h + P - K_{j\Omega'} + m)} \otimes$$

$$\otimes \Gamma(i\theta_\epsilon - K_{j\Omega'} + 1/2 + m) \frac{1}{m!} \left(\frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right)^m$$

con

$$\beta = (K_{j\Omega'} / K_{j\Omega}) e^{-\alpha(\bar{R}_{j\Omega} - \bar{R}_{j\Omega'})}$$

Las ecuaciones (III-B-37) y (III-B-39) constituyen las expresiones analíticas finales para la predisociación rotacional de las moléculas de van der Waals del tipo X...BC en la aproximación de orden cero. Para el caso particular $J = 0$ el número cuántico «tumbling» sólo puede tomar el valor $\Omega = 0$ (en este caso las representaciones «body-fixed» y «space-fixed» son idénticas). Ya que solamente consideramos moléculas diatómicas ligeras tales como H_2 , N_2 , etc., para las que la constante rotacional B es grande, la aproximación de orden cero presentada permitirá obtener buenas estimaciones de las anchuras de las líneas. Para $J \neq 0$ aparecen acoplamientos fuertes entre los diferentes subniveles Ω de j , y por tanto en este caso la base de orden cero es claramente inapropiada, por lo que en la sección siguiente dedicaremos nuestra atención a la determinación de una base nueva y mejor adaptada para este caso.

III-C) Base rotacional «intermedia»

Para valores dados de j y J los subniveles «tumbling» $\Omega = -\min(j, J), \dots, 0, \dots, \min(j, J)$ son degenerados y por tanto es posible aplicar una

transformación constante para cada subespacio Ω sin introducir acoplamientos extraños en la región asintótica.

Un caso particular de transformación constante es la que conecta las representaciones «body-fixed» y «space-fixed» (96). Ninguna de estas representaciones es adecuada para tratar el problema de la predisiociación rotacional en el caso $J \neq 0$. Haciendo uso del hecho de que las anchuras de las líneas están determinadas esencialmente por los detalles de la superficie de potencial en la región del mínimo, definimos una base rotacional «intermedia», obtenida por diagonalización del hamiltoniano total en el subespacio para una distancia internuclear fija, $R_{x,BC} = R_0^{(j)}$. Ya que ésta es una transformación constante, no introducimos términos de acoplamiento derivados del operador energía cinética $\delta^2/\delta R_{x,BC}^2$. Elegimos como valor de $R_0^{(j)}$ el valor promedio de la distancia de equilibrio obtenidas en la aproximación de orden cero ($\bar{R}_{j\Omega}$ (ver ecuación (III-B-30))). Desarrollamos el término de energía centrífuga del hamiltoniano en torno a $R_0^{(j)}$ como en la ecuación (III-B-23). Denotamos por a_0 , b_0 y c_0 a los parámetros de este desarrollo y estarán dados por las ecuaciones (III-B-24) sustituyendo $\bar{R}_{j\Omega}$ por $R_0^{(j)}$.

Definimos entonces una nueva base mediante la transformación

$$|j\tilde{\Omega}\rangle = \sum_{\Omega} T_{\Omega\tilde{\Omega}}^j |j\Omega\rangle \quad \text{(III-C-1)}$$

y los cálculos se llevan a cabo tal y como se han indicado en la Sección III-B. Tenemos los potenciales distorsionados

$$U_{j\tilde{\Omega}} = A_{j\tilde{\Omega}} e^{-2aR_{x,BC}} + B_{j\tilde{\Omega}} e^{-aR_{x,BC}} + C_{j\tilde{\Omega}} \quad \text{(III-C-2)}$$

con

$$A_{j\tilde{\Omega}} = \sum_{\Omega} T_{\Omega\tilde{\Omega}}^j \left[T_{\Omega\tilde{\Omega}}^j \sum_{\lambda} A'_{\lambda} \langle j\Omega | P_{\lambda} | j\Omega \rangle + \frac{k^2}{2\mu_{x,BC}} a_0 e^{2aR_0^{(j)}} \sum_{\Omega'} T_{\Omega'\tilde{\Omega}}^j \langle j\Omega | I^2 | j\Omega' \rangle \right] \quad \text{(III-C-3)}$$

$$B_{j\tilde{\Omega}} = \sum_{\Omega} T_{\Omega\tilde{\Omega}}^j \left[T_{\Omega\tilde{\Omega}}^j \sum_{\lambda} B'_{\lambda} \langle j\Omega | P_{\lambda} | j\Omega \rangle + \frac{c_0^2}{2\mu_{x,BC}} b_0 e^{aR_0^{(j)}} \sum_{\Omega'} T_{\Omega'\tilde{\Omega}}^j \langle j\Omega | I^2 | j\Omega' \rangle \right] \quad \text{(III-C-4)}$$



$$C_{j\Omega} = B_j(j+1) + \frac{\kappa^2}{2\mu_{X,BC}} c_0 \sum_{\Omega\Omega'} T_{\Omega\Omega'}^j T_{\Omega'\Omega}^j \langle j\Omega | P_{\tilde{\Omega}}^2 | j\Omega' \rangle \quad (\text{III-C-5})$$

Empleando la ecuación (III-B-30) obtenemos los parámetros $D_{j\tilde{\Omega}}$ y $R_{j\tilde{\Omega}}$ para cada canal $(j, \tilde{\Omega})$ y a partir de la ecuación (III-B-34) los nuevos parámetros $K_{j\tilde{\Omega}}$. Las energías de los estados cuasi-enlazantes están definidas por la ecuación (III-B-32) con $D_{j\tilde{\Omega}}$, $K_{j\tilde{\Omega}}$ y $C_{j\tilde{\Omega}}$ en lugar de $D_{j\Omega}$, $K_{j\Omega}$ y $C_{j\Omega}$ respectivamente. Finalmente las anchuras de las líneas están dadas por:

$$\Gamma_{v,j,\tilde{\Omega}} = \Pi \sum_{j' < j, \tilde{\Omega}'} \left| \sum_{\lambda} \left(\sum_{\Omega} \langle j\Omega | P_{\lambda} | j'\Omega' \rangle T_{\Omega\Omega'}^j T_{\Omega'\Omega}^j \right) \otimes \left[A'_{\lambda} I_{v,j,\tilde{\Omega},\epsilon}^{(2)} + B'_{\lambda} I_{v,j,\tilde{\Omega},\epsilon}^{(4)} \right] \right|^2 \quad (\text{III-C-6})$$

con $I_{v,j,\tilde{\Omega},\epsilon}^{(p)}$, $p = 1, 2$ dados por la fórmula general (Ec. III-B-39) y sustituyendo $K_{j\Omega}$, $K_{j\Omega'}$, $\bar{R}_{j\Omega}$ y $\bar{R}_{j\Omega'}$ por $K_{j\tilde{\Omega}}$, $K_{j\tilde{\Omega}'}$, $R_0^{(j)}$ y $R_0^{(j')}$ respectivamente.

La ecuación (III-C-6) junto con las ecuaciones (III-B-21) y (III-B-39) constituyen las expresiones analíticas finales para el cálculo de las anchuras de predisiociación rotacional para las moléculas de van der Waals del tipo X...BC.

III-D) Resultados numéricos y discusión

En esta sección vamos a aplicar las expresiones analíticas obtenidas en las secciones (III-B) y (III-C) a las moléculas de van der Waals X...H₂ (X = Ne, Ar, Kr) y a Ar...N₂.

Para los sistemas X...H₂ hemos ajustado los potenciales propuestos por Dunker y Gordon (82) a partir del espectro infrarrojo obtenido por McKellar y Welsh (84). Sólo consideramos dos polinomios de Legendre y todos los parámetros incluidos en las funciones $V_{\lambda}(R_{X,BC})$ definidos en la ecuación (III-B-17) se dan en la tabla (III-D-1).



TABLA (III-D-1)

COEFICIENTES DE LOS POTENCIALES $V_{\lambda}(R_{x,BC})$, $\lambda = 0,2$ Y DEFINIDOS EN LA ECUACION (III-B-18) PARA LAS MOLECULAS DE VAN DER WAALS $X \dots H_2$ ($X = Ne, Ar, Kr$), AJUSTADOS A PARTIR DEL POTENCIAL DE DUNKER Y GORDON (82). EL FACTOR EXPONENCIAL ES $\alpha = 1,925 \text{ \AA}$

Sistema	* A'_0	B'_0	A'_2	B'_2
Ne ... H ₂	8,3 10 ⁶	-2,9 10 ⁴	1,5 10 ⁶	-0,3 10 ⁴
Ar ... H ₂	5,6 10 ⁷	-1,1 10 ⁵	6,7 10 ⁶	-1,3 10 ⁴
Kr ... H ₂	1,3 10 ⁸	-1,9 10 ⁵	1,8 10 ⁷	-2,5 10 ⁴

* Todos los coeficientes vienen expresados en cm⁻¹.

En la tabla (III-D-2) presentamos un ejemplo de los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones (III-B-37) y (III-B-39) para $J = 0$ y $v_2 = 0$.

TABLA (III-D-2)

ENERGIAS Y ANCHURAS MEDIAS DE ORDEN CERO CALCULADAS PARA LA PREDISOCIACION ROTACIONAL DE LOS NIVELES CUASI-ENLAZANTES DE LAS MOLECULAS DE VAN DER WAALS $X \dots H_2$ ($X = Ne, Ar, Kr$). LOS CALCULOS SE HAN LLEVADO A CABO CON LAS ECUACIONES (III-B-34), (III-B-37) Y (III-B-39) CON $J = 0$ y $v_2 = 0$. LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL SON LOS DE LA TABLA (III-D-1)

j	Ne ... H ₂		Ar ... H ₂		Kr ... H ₂	
	energía	anchura	energía	anchura	energía	anchura
2	364,5	0,51 10 ⁻²	347,2	0,77 10 ⁻²	339	0,11 10 ⁻¹
4	1224,2	0,14 10 ⁻³	1206,6	0,37 10 ⁻³	1197,8	0,97 10 ⁻³
6	2547,3	0,32 10 ⁻⁵	2556,9	0,23 10 ⁻⁴	2547,1	0,87 10 ⁻⁴

Las energías y anchuras están dadas en cm⁻¹.

Resaltamos que para $j = 2$ las anchuras son del orden de 10⁻² cm⁻¹ y decrecen rápidamente cuando aumenta j . Esto contrasta con el comportamiento de las anchuras de las líneas debidas a la predisociación vibracional (74, 79) que aumentan en función de la excitación vibracional. La razón para este diferente comportamiento puede comprenderse si pensamos que el espaciado en los niveles vibracionales disminuye (debido a la anarmonicidad) en función de la energía, mientras que el espaciado rotacional aumenta y como resultado de este incremento en la predisociación rotacional hay un desacoplamiento dinámico entre la rápida rotación de la molécula BC y el lento movimiento vibracional de tensión de la molécula de van der Waals. De la inspección de la tabla (III-D-2) concluimos que para los sistemas $X \dots H_2$ la anchura de la predisociación rotacional es posible detectarla mediante experiencias en haces supersónicos. También resaltamos el hecho de que

la anchura de las líneas aumenta en el orden Ne, Ar, Kr. Este efecto es debido a la mayor altura del mínimo del potencial conforme el gas raro es más pesado.

Veamos ahora el caso $J \neq 0$ y comparemos el resultado obtenido con la aproximación de orden cero con los obtenidos haciendo uso de la base «intermedia». En la tabla (III-D-3) presentamos los resultados para $J = 1$ y para el sistema Ar... H₂. En este caso (si $j \geq 1$), Ω puede tomar los valores $-1, 0, 1$. Sin embargo, es posible un parcial desacoplamiento de los subniveles Ω si se hace uso de las propiedades de simetría del problema.

TABLA (III-D-3)

ENERGIAS Y ANCHURA DE LAS LINEAS PARA LOS NIVELES DE LA MOLECULA DE VAN DER WAALS Ar... H₂ QUE SUFREN PREDISOCIACION ROTACIONAL. EL MOMENTO ANGULAR TOTAL ES $J = 1$ Y EL NUMERO CUANTICO VIBRACIONAL DE TENSION PARA LA MOLECULA DE VAN DER WAALS ES $v_2 = 0$. E^0 Y Γ^0 SON LAS ENERGIAS Y ANCHURAS DE ORDEN CERO OBTENIDAS CON LAS ECUACIONES (III-B-34), (III-B-37) Y (III-B-39), MIENTRAS QUE E Y Γ SE EVALUAN MEDIANTE EL USO DE LA BASE ROTACIONAL «INTERMEDIA» (VER SECCION III-C). LOS PARAMETROS DEL POTENCIAL SE DAN EN LA TABLA (III-D-1)

j	$ \Omega $	E^0	Γ^0	E	Γ
2	0	348,3	$0,75 \cdot 10^{-2}$	350,1	$0,41 \cdot 10^{-2}$
	1	347,7	—	346,0	$0,36 \cdot 10^{-2}$
4	0	1207,8	$0,36 \cdot 10^{-3}$	1211,0	$0,31 \cdot 10^{-3}$
	1	1206,8	$0,30 \cdot 10^{-3}$	1203,6	$0,35 \cdot 10^{-3}$
6	0	2558,0	$0,21 \cdot 10^{-4}$	2562,7	$0,19 \cdot 10^{-4}$
	1	2557,0	$0,20 \cdot 10^{-4}$	2552,2	$0,24 \cdot 10^{-4}$

Las energías y anchuras de línea vienen expresadas en cm^{-1} .

Definiendo las funciones de onda pares e impares,

$$|JM_j|\Omega\rangle^{(\pm)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|JM_j\Omega\rangle \pm |JM_j - \Omega\rangle) \quad (\text{III-D-1})$$

y

$$|JM_j|\Omega\rangle = 0\rangle = |JM_j\Omega = 0\rangle \quad (\text{III-D-2})$$

se puede demostrar directamente que los estados pares e impares no están acoplados (95-97). En la tabla (III-D-3) se han presentado los cálculos para los estados pares, de forma que $|\Omega| = 0, 1$. Estos dos subniveles, en el cálculo de orden cero, tienen una separación de energía del orden de 1 cm^{-1} , mientras que su acoplamiento es de un orden superior. Además únicamente el subnivel $|\Omega| = 0$ del conjunto $j = 2$ se disocia y esto es debido al hecho de que en la aproximación de or-

den cero Ω es un buen número cuántico y ya que $j = 2$ decae a $j = 0$, donde $\Omega = 0$, el subnivel $|\Omega| = 1$ de $j = 2$ es estacionario. Cuando empleamos la base rotacional «intermedia», los dos subniveles se repelen entre sí y su separación de energías llega a ser del orden de 4 cm^{-1} . Ya que los nuevos estados son combinaciones lineales de los estados de orden cero, la anchura de la línea (total) aparece ahora repartida en dos. Notemos también que las anchuras de las líneas son mucho más pequeñas que la separación entre los niveles cuasi-enlazantes, de forma que podemos considerar que las resonancias están aisladas y se puede emplear perfectamente la regla de oro de Fermi (golden rule). Para los niveles excitados $j = 4$ y $j = 6$ encontramos similar comportamiento. Finalmente, en la tabla (III-D-4) presentamos otros cálculos para $J = 4$.

TABLA (III-D-4)

IDEM DE LA TABLA (III-D-3) PARA $J = 4$

j	$ \Omega $	E^0	Γ^0	E	Γ
2	0	358,8	$0,63 \cdot 10^{-2}$	366,0	$0,2 \cdot 10^{-2}$
	1	358,2	—	357,0	$0,21 \cdot 10^{-2}$
	2	356,3	—	350,0	$0,26 \cdot 10^{-2}$
4	0	1218,19	$0,29 \cdot 10^{-3}$	1232,4	$0,16 \cdot 10^{-3}$
	1	1217,18	$0,24 \cdot 10^{-3}$	1219,6	$0,13 \cdot 10^{-3}$
	2	1214,15	$0,11 \cdot 10^{-3}$	1209,0	$0,14 \cdot 10^{-3}$
	3	1209,08	—	1201,5	$0,15 \cdot 10^{-3}$
	4	1201,92	—	1197,1	$0,15 \cdot 10^{-3}$
6	0	2568,26	$0,16 \cdot 10^{-4}$	2589,4	$0,89 \cdot 10^{-5}$
	1	2567,20	$0,16 \cdot 10^{-4}$	2573,1	$0,27 \cdot 10^{-3}$
	2	2564,01	$0,13 \cdot 10^{-4}$	2558,7	$0,11 \cdot 10^{-4}$
	3	2558,66	$0,86 \cdot 10^{-4}$	2547,2	$0,12 \cdot 10^{-4}$
	4	2551,10	$0,38 \cdot 10^{-4}$	2538,8	$0,17 \cdot 10^{-4}$

Energías y anchuras en cm^{-1} .

De una inspección de las tablas (III-D-2) a (III-D-4) sacamos la conclusión de que las anchuras no son muy sensibles al valor del momento angular total J , y que es suficiente el cálculo de orden cero para proporcionar una estimación de la anchura de las líneas en estos sistemas, para el caso $J = 0$.

Finalmente hemos llevado a cabo cálculos similares para el sistema $\text{Ar} \dots \text{N}_2$ empleando los potenciales propuestos por Lee y Kim (103) en su modelo del gas electrónico modificado. El potencial se desarrolló mediante un polinomio de Legendre de tres términos (P_0 , P_2 y P_4). Los coeficientes de $V_\lambda(\lambda = 0, 2, 4)$ se obtuvieron ajustando sus resultados a la forma funcional (III-B-17) y fueron:

$$\alpha = 1,76 \text{ \AA}^{-1}$$

$$A'_0 = 8,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1} ; A'_2 = 1,1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1} ; A'_4 = 2,1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

$$B'_0 = -1,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} ; B'_2 = -7,1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} ; B'_4 = -3,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

En la tabla (III-D-5) presentamos los resultados para $J = 0$. Ya que la constante rotacional del N_2 es tan sólo 2 cm^{-1} la elevada excitación rotacional ($j = 8, 10$, etc.) o alta excitación vibracional (realmente hay cinco niveles vibracionales soportados por la interacción de van der Waals de este sistema) es totalmente imprescindible para encontrar predisiociación rotacional.

De una inspección de la tabla (III-D-5) concluimos que las anchuras son mayores que las obtenidas para los sistemas $X \dots H_2$ y que decrecen mucho más lentamente al aumentar la excitación rotacional. Esto es consistente con el hecho de que el espaciado rotacional es más pequeño en la molécula de N_2 . También resaltamos el hecho de que las anchuras para la molécula de $Ar \dots N_2$ llegan a ser del mismo orden de magnitud que el espaciado de energía entre los niveles de los estados cuasi-enlazantes. En este caso pueden estar presentes efectos de interferencia (104) y la simple regla de oro de Fermi puede dejar de ser válida. Este problema llega a ser un poco más acusado para $J \neq 0$, donde los subniveles están más próximos. En la tabla (III-D-6) presentamos la situación para $J = 4$. Se ve claramente que la anchura de las líneas es del mismo orden de magnitud que el espaciado entre los niveles y por tanto cabe esperar efectos de interferencia importante en este caso.

TABLA (III-D-5)

ENERGIAS Y ANCHURAS DE LOS ESTADOS CUASI-ENLAZANTES QUE PRESENTAN PREDISOCIACION ROTACIONAL EN LA MOLECULA DE $AR \dots N_2$, OBTENIDOS A PARTIR DE LAS ECUACIONES (III-B-37) Y (III-B-39) PARA $J = 0$

j	V_2	Energía	Anchura
4	2	15	10,2
	3	30	7,2
	4	38,5	3,5
6	2	60,1	8,0
	3	75,0	5,9
	4	83,5	2,8
8	1	100,6	5,3
	2	121,7	5,4
	3	136,5	4,2
	4	144,8	2,0
10	0	151,4	1,8
	1	178,7	3,1
	2	199,7	3,3
	3	214,3	2,6
	4	222,5	1,3

Energías y anchuras en cm^{-1} .



Finalmente señalaremos las limitaciones del método propuesto. Está claro, a partir de la discusión de la sección (III-B), que las aproximaciones empleadas aquí son tan sólo válidas para aquellos sistemas en que el espaciado rotacional de la molécula BC es grande. Esto excluye a sistemas tales como I₂ ... H_e, para el que es necesario aplicar la aproximación «sudden» (96).

TABLA (III-D-6)

ALGUNAS ENERGÍAS Y ANCHURAS PARA LOS ESTADOS CUASI-ENLAZANTES DE LA MOLECULA DE VAN DER WAALS Ar... N₂ QUE SUFREN PREDISOCIACION ROTACIONAL, PARA J = 4. LAS ENERGÍAS E⁰ Y ANCHURAS Γ⁰ DE ORDEN CERO SE HAN CALCULADO CON LA EXPRESION (III-B-37) Y (III-B-39), MIENTRAS QUE E Y Γ SE HAN EVALUADO EMPLEANDO LA BASE ROTACIONAL «INTERMEDIA» (SECCION III-C)

j	v ₂	Ω	E ⁰	Γ ⁰	E	Γ
8	4	0	145,7	1,96	147,6	1,5
		1	145,6	2,03	145,8	1,6
		2	145,2	2,2	144,1	2,1
		3	144,6	2,2	143,3	2,1
		4	143,6	1,6	143,0	1,1
10	0	0	152,6	1,8	156,4	1,0
		1	152,4	1,7	153,4	1,0
		2	151,6	1,6	150,7	1,1
		3	150,3	1,5	148,5	0,9
		4	148,3	1,2	147,2	0,7
		1	179,9	3,0	183,1	1,8
	1	1	179,7	3,0	180,3	1,7
		2	179,0	2,8	177,8	1,8
		3	177,9	2,6	175,8	1,7
		4	176,2	2,2	174,8	1,2

Energías y anchuras en cm⁻¹.

A P E N D I C E

INTEGRALES ENTRE FUNCIONES DISCRETAS Y DEL CONTINUO DE DIFERENTES OSCILADORES DE MORSE

Estamos interesados en integrales del tipo

$$I = \int_0^{\infty} \varphi_{\nu}(R) e^{-\eta R} \varphi'_{\epsilon}(R) dR \tag{A-1}$$

donde $\varphi_{\nu}(R)$ es una función enlazante de un potencial de Morse con parámetros α , K y \bar{R} (ver las ecuaciones (III-B-31) a (III-B-33)) y



$\varnothing'_v(\mathbf{R})$ es una función de onda del continuo (ecuaciones (III-B-35) y (III-B-36)) de diferentes potenciales de Morse con parámetros α , K' y \mathbf{R}' (nótese que α es el mismo). Empleando la expresión explícita de la función de Whittacker (102) podemos escribir la ecuación (III-B-31) en la forma:

$$\varnothing'_v(\mathbf{R}) = \left[\frac{v!(2K - 2v - 1)\alpha}{\Gamma(2K - v)} \right]^{1/2} (-1)^v e^{-z/2} Z^{k-v-1/2} \otimes \quad (\text{A-2})$$

$$\otimes \sum_{h=0}^v a_h^{(v)} Z^{v-h}$$

con

$$a_h^{(v)} = \frac{\Gamma(2K - v)(-1)^{h-v}}{h!(v-h)!\Gamma(2K - v - h)} \quad (\text{A-3})$$

y

$$Z = 2K \exp[-\alpha(\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}})] \quad (\text{A-4})$$

Empleando las ecuaciones (A-2), (A-4) y (III-B-35) en (A-1) obtenemos

$$I = A \sum_{h=0}^v a_h^{(v)} \int_0^\infty e^{-z/2} Z^{-k-h+x-3/2} Z'^{-1/2} dZ W_{k',i\theta}(Z') \quad (\text{A-5})$$

donde

$$x = \eta/\alpha \quad (\text{A-6})$$

$$Z' = 2K' \exp[-\alpha(\mathbf{R} - \bar{\mathbf{R}}')] \quad (\text{A-7})$$

$$\theta = [2\mu\epsilon]^{1/2}/\alpha \quad (\text{A-8})$$

y

$$A = (\alpha\pi\kappa)^{-1} \left[\frac{v!(2K - 2v - 1)}{\Gamma(2K - v)} \right]^{1/2} (-1)^v \otimes \quad (\text{A-9})$$

$$\otimes [\mu \sinh(2\pi\theta)]^{1/2} |\Gamma(1/2 - K' - i\theta)| \otimes$$

$$\otimes (2K)^{-x} e^{-\eta\bar{\mathbf{R}}}$$

Haciendo

$$Z' = \beta Z \quad (\text{A-10})$$

con

$$\beta = (K'/K) \exp[-\alpha(\bar{\mathbf{R}} - \bar{\mathbf{R}}')] \quad (\text{A-11})$$

y empleando el resultado (106)

$$\int_0^\infty e^{-\mu t} t^{\nu-1} W_{\kappa, \mu}(at) = \frac{\Gamma(\mu + \nu + 1/2) \Gamma(\nu - \mu + 1/2) a^{\mu+1/2}}{\Gamma(\nu - K + 1) (P + 1/2 a)^{\mu+\nu+1/2}} \otimes \quad (A-12)$$

$$\otimes {}_2F_1 \left(\mu + \nu + 1/2, \mu - K + 1/2 ; \nu - K + 1 ; \frac{P - 1/2 a}{P + 1/2 a} \right)$$

válido para $\text{Re}(\nu \pm \mu) > -1/2$ y $\text{Re}(p + 1/2 a) > 0$ encontramos finalmente:

$$I = A \sum_{n=0}^{\nu} a_n^{(\nu)} \left(\frac{2}{1 + \beta} \right)^{k-n+x-1/2} \frac{|\Gamma(i\theta + k - n + x - 1/2)|^2}{\Gamma(k - n + x - k')} \otimes \quad (A-13)$$

$$\otimes \left(\frac{2\beta}{1 + \beta} \right)^{i\theta} {}_2F_1 \left(i\theta + k - n + x - \frac{1}{2}, i\theta - K' + 1/2; K - j + x - K'; \frac{1 - \beta}{1 + \beta} \right)$$

Usando la expresión explícita para las funciones hipergeométricas confluentes ${}_2F_1(a, b, c, y)$ (102).

$${}_2F_1(a, b; c; y) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a) \Gamma(b)} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a + m) \Gamma(b + m)}{\Gamma(c + m)} y^m / m! \quad (A-14)$$

obtenemos el resultado de la ecuación (III-B-39). Nótese que la integral I definida en la ecuación (A-1) es real y la parte imaginaria de la función (A-13) se anula. Esto constituye un test de convergencia de la función hipergeométrica. En los casos estudiados aquí hemos encontrado que 8 términos en el desarrollo (A-14) dan una precisión de 4-5 dígitos. Un caso particular de la ecuación (A-13) es cuando $\beta = 1$, ya que en este caso ${}_2F_1 = 1$ y la ecuación (A-13) se reduce a la dada por Bunkin y Tugov (107). Si además $K' = K$ obtenemos el conocido resultado para dos osciladores de Morse iguales (101).



REFERENCIAS

1. a) D. STOGRYN y J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Phys.*, 31, 1531 (1960); b) *J. Chem. Phys.*, 33, 942 (1960).
2. T. L. HILL, *Statistical Mechanics*, McGraw-Hill, New York (1965).
3. G. GLOCKER, C. P. ROE y D. L. FULLER, *J. Chem. Phys.*, 1, 703 (1933).
4. E. A. GUGGENHEIM, *Mol. Phys.*, 10, 401 (1966).
5. S. K. KIM y J. ROSS, *J. Chem. Phys.*, 42, 263 (1965).
6. D. E. STOGRYN y J. O. HIRSCHFELDER, *J. Chem. Phys.*, 31, 1545 (1959).
7. a) R. D. OLMSTED y C. F. CURTISS, *J. Chem. Phys.*, 63, 1966 (1975). b) *J. Chem. Phys.*, 62, 903 (1975). c) *J. Chem. Phys.*, 62, 3979 (1975).
8. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, *Molecular Theory of gases and liquids*, Wiley, New York (1964).
9. S. W. BENSON, *The Foundations of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York (1960).
10. a) D. A. DIXON y D. R. HERSCHBACH, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6268 (1975). b) A. G. UREÑA, R. B. BERNSTEIN y G. R. PHILIPS, *J. Chem. Phys.*, 62, 1818 (1975). c) R. BEHRENS, Jr., A. FREEDMAN, R. R. HERM y T. P. PARR, *J. Chem. Phys.*, 63, 4622 (1975).
11. a) J. P. HIRTH y G. M. POUND, *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, Oxford (1963). b) W. J. DUNNING, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 30, 9 (1960). c) J. FRENKEL, *Kinetic Theory of Liquids*, London (1946).
12. T. A. MILNE, A. E. VANDEGRIFT y F. T. GREEN, *J. Chem. Phys.*, 52, 1552 (1970).
13. D. GOLOMB, R. E. GOOD y R. F. BROWN, *J. Chem. Phys.*, 52, 1543 (1970).
14. J. FARGES, B. RAOULT y G. TORCHET, *J. Chem. Phys.*, 59, 3454 (1973).
15. G. D. STEIN y P. WEGENER, *J. Chem. Phys.*, 46, 3685 (1967).
16. C. L. BRIANT y J. J. BURTON, *J. Chem. Phys.*, 63, 2045 (1975).
17. F. A. FRANZ y C. VOLK, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1704 (1975).
18. W. HAPPER, *Rev. Mod. Phys.*, 44, 169 (1972).
19. A. R. W. MCKELLAR y H. L. WELSH, *J. Chem. Phys.*, 55, 595 (1971).
20. R. E. LECKENBY y E. J. ROBBINS, *Proc. R. Soc. London Ser.*, A291, 389 (1966).
21. Y. TANAKA y K. YOSHINO, *J. Chem. Phys.*, 53, 2012 (1970).
22. Y. TANAKA y K. YOSHINO, *J. Chem. Phys.*, 57, 2964 (1972).
23. D. E. FREEMAN, K. YOSHINO e Y. TANAKA, *J. Chem. Phys.*, 61, 4880 (1974).
24. Y. TANAKA, K. YOSHINO y D. E. FREEMAN, *J. Chem. Phys.*, 59, 5160 (1973).
25. J. BILLENGSLEY y A. B. CALLEAR, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 589 (1971).
26. C. E. DINERMAN y G. E. EWING, *J. Chem. Phys.*, 53, 626 (1970).
27. R. K. THOMAS, *Proc. R. Soc. London Ser.*, A325, 133 (1971).
28. A. WATANABE y H. L. WELSH, *Phys. Rev. Lett.*, 13, 810 (1964).
29. G. HENDERSON y G. E. EWING, *Mol. Phys.*, 27, 903 (1974).
30. G. HENDERSON y G. E. EWING, *J. Chem. Phys.*, 59, 2280 (1973).
31. C. A. LONG, G. HENDERSON y G. E. EWING, *Chem. Phys.*, 2, 485 (1973).
32. C. A. LONG y G. E. EWING, *J. Chem. Phys.*, 58, 4824 (1973).
33. A. R. W. MCKELLAR y H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 50, 1458 (1972).
34. A. KUDIAN, H. L. WELSH y A. WATANABE, *J. Chem. Phys.*, 47, 1553 (1967).
35. A. R. W. MCKELLAR y H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 52, 1082 (1974).
36. L. MANNICK, J. C. STRYLAND y H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 49, 3056 (1971).
37. A. R. W. MCKELLAR, N. RICH y V. SOOTS, *Appl. Opt.*, 9, 222 (1970).
38. R. P. BLICKENDERFER, G. E. EWING y R. LEONARD, *Appl. Opt.*, 7, 2214 (1968).
39. W. R. HARSHBARGER y M. B. ROBIN, *Acc. Chem. Res.*, 6, 329 (1973).



40. B. L. BLANEY y G. E. EWING, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 27, 553 (1976).
41. a) J. L. HIMES y T. A. WIGGINS, *J. Mol. Spectry*, 40, 418 (1971). b) M. LARVOR, J. P. HOUDEAU y C. HAEUSLER, *Can. J. Phys.*, 56, 334 (1978).
42. a) A. KUDIAN, H. L. WELSH y A. WATANABE, *J. Chem. Phys.*, 47, 1553 (1967). b) A. K. KUDIAN y H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 49, 230 (1971). c) A. R. W. MCKELLAR y H. L. WELSH, *J. Chem. Phys.*, 55, 595 (1971); *Can. J. Phys.*, 50, 1458 (1972); 52, 1082 (1974). d) A. R. W. MCKELLAR, *J. Chem. Phys.*, 61, 4636 (1974).
43. D. H. LEVY, *Adv. Chem. Phys.*, aparecerá.
44. a) R. E. SMALLEY, L. WHARTON y D. H. LEVY, *Accts. Chem. Res.*, 10, 139 (1977). b) D. H. LEVY, L. WHARTON y R. E. SMALLEY, *Chemical and Biochemical Applications of Lasers*, vol. II, Academic Press, New York (1977). c) R. CAMPARGUE, *J. Chem. Phys.*, 52, 1795 (1970).
45. R. E. SMALLEY, D. H. LEVY y L. WHARTON, *J. Chem. Phys.*, 64, 3266 (1976).
46. R. E. SMALLEY, D. A. AUERBACH, P. S. H. FITCH, D. H. LEVY y L. WHARTON, *J. Chem. Phys.*, 66, 3778 (1977).
47. J. E. KENNEY, K. E. JOHNSON, W. F. SHARFIN y D. H. LEVY (aparecerá).
48. a) P. S. H. FITCH, L. WHARTON y D. H. LEVY, *J. Chem. Phys.*, 69, 3424 (1978); b) 70, 2018 (1979).
49. W. KLEMPERER, *Ber. Bunsenges.*, 78, 128 (1975).
50. S. J. HARRIS, S. E. NOVICK, J. S. WINN y W. KLEMPERER, *J. Chem. Phys.*, 61, 3866 (1974).
51. S. E. NOVICK, P. B. DAVIES, T. R. DYKE y W. KLEMPERER, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8547 (1973).
52. S. E. NOVICK, J. M. LEHN y W. KLEMPERER, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8189 (1973).
53. J. FARRAR, Y. T. LEE, V. GOLDMAN y M. L. KLEIN, *Chem. Phys. Lett.*, 19, 359 (1973).
54. J. A. BARKER, R. A. FISHER, R. O. WATTS, *Mol. Phys.*, 21, 657 (1971).
55. J. P. TOENNIES, *Faraday Discuss. Chem. Soc. London*, 55, 129 (1973).
56. K. DOCKEN, T. P. SCHAFER, *J. Mol. Spectrosc.*, 46, 454 (1973).
57. J. M. PARSON, P. E. SISKÁ y Y. T. LEE, *J. Chem. Phys.*, 56, 1511 (1972).
58. R. W. BICKES, G. SCOLES y K. M. SMITH, *Can. J. Phys.*, 53, 435 (1975).
59. C. L. KONG, *J. Chem. Phys.*, 59, 1953 (1975).
60. K. M. SMITH, A. M. RULIS, G. SCOLES, R. A. AZIZ y G. DUQUETTE, *J. Chem. Phys.*, 63, 2150 (1975).
61. C. Y. NG, Y. T. LEE y J. A. BARKER, *J. Chem. Phys.*, 61, 1996 (1974).
62. C. H. CHEN, P. E. SISKÁ y Y. T. LEE, *J. Chem. Phys.*, 59, 601 (1973).
63. S. BRATOZ y M. L. MARTIN, *J. Chem. Phys.*, 42, 1051 (1965).
64. G. E. EWING, *Can. J. Phys.*, 54, 487 (1976).
65. R. J. LEROY y J. VAN KRANENDONK, *J. Chem. Phys.*, 61, 4750 (1974).
66. H. KREECK, R. J. LEROY, *J. Chem. Phys.*, 63, 338 (1975).
67. A. M. DUNKER y R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.*, 64, 354 (1975).
68. G. E. EWING, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 27, 553 (1976).
69. B. J. HOWARD, M. T. P., *Int. Revs. Phys. Chem.*, Series 2 Ner 2, 93 (1975).
70. R. E. SMALLEY, L. WHARTON y D. H. LEVY, *Acc. Chem. Phys.*, 10, 139 (1977).
71. J. TOENNIES, W. WELZ y G. WOLF, *J. Chem. Phys.*, 71, 614 (1979).
72. M. KEIL, J. T. SLANKAS y A. KUPPERMAN, *J. Chem. Phys.*, 70, 541 (1979).
73. C. H. BECKER, P. CASAVECCHIA e Y. T. YEE, *J. Chem. Phys.*, 70, 2986 (1979).
74. a) R. E. SMALLEY, D. H. LEVY y L. WHARTON, *J. Chem. Phys.*, 64, 3266 (1976). b) M. S. KIM, R. E. SMALLEY, L. WHARTON y D. H. LEVY, *J. Chem. Phys.*, 65, 1216 (1976). c) K. E. JHONSON, L. WHARTON y D. H. LEVY, *J. Chem. Phys.*, 69, 2729 (1978).
75. G. KUBIAK, P. S. H. FITCH, L. WHARTON y D. H. LEVY, *J. Chem. Phys.*, 68, 4477 (1978).
76. R. E. SMALLEY, L. WHARTON y D. H. LEVY, *J. Chem. Phys.*, 66, 2750 (1977).
77. D. A. DIXON y D. R. HERSCHBACH, *Ber. Bunsenges. Chem.*, 81, 145 (1977).
78. T. E. GOUGH, R. E. MILLER y G. SCOLES, *J. Chem. Phys.*, 69, 1588 (1978).
79. a) J. A. BESWICK y J. JORTNER, *Chem. Phys. Letters*, 49, 13 (1977); b) *J. Chem. Phys.*, 68, 2277 (1978).
80. C. J. ASHTON y M. CHILD, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 62, 307 (1977).
81. a) G. E. EWING, *Chem. Phys.*, 29, 253 (1978); b) *J. Chem. Phys.* (se publicará).



82. A. M. DUNKER y R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.*, 68, 700 (1978).
83. R. J. LEROY y J. VAN KRANENDONK, *J. Chem. Phys.*, 61, 4750 (1974).
84. a) A. R. W. MCKELLAR y H. L. WELSH, *J. Chem. Phys.*, 55, 595 (1971); b) *Can. J. Phys.*, 50, 1458 (1972).
85. M. SHAPIRO, *J. Chem. Phys.*, 56, 2582 (1972).
86. a) R. D. LEVINE, *J. Chem. Phys.*, 44, 331 (1967); b) *J. Chem. Phys.*, 49, 51 (1968).
87. J. C. Y. CHEN, *Phys. Rev.*, 156, 12 (1967).
88. T. F. O'MALLEY, *Phys. Rev.*, 162, 98 (1967).
89. a) D. A. MICHA, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 139 (1967); b) *Phys. Rev.*, 162, 88 (1967).
90. R. D. LEVINE, B. R. JHONSON, J. T. MUCKERMAN y R. B. BERNSTEIN, *Chem. Phys. Lett.*, 1, 517 (1968); b) *J. Chem. Phys.*, 49, 56 (1968).
91. J. T. MUCKERMAN, *J. Chem. Phys.*, 50, 627 (1969).
92. a) J. T. MUCKERMAN y R. B. BERNSTEIN, *Chem. Phys. Lett.*, 4, 183 (1969); b) *J. Chem. Phys.*, 52, 606 (1970).
93. W. N. SAMA y D. J. KOURI, *J. Chem. Phys.*, 52, 2556 (1970).
94. M. F. FELS y A. U. HAZI, *Phys. Rev.*, A4, 662 (1971).
95. C. F. CURTISS, J. O. HIRSCHFELDER y F. T. ADLER, *J. Chem. Phys.*, 18, 1638 (1950).
96. R. T. PACK, *J. Chem. Phys.*, 60, 633 (1974).
97. G. C. SCHATZ y A. KUPERMAN, *J. Chem. Phys.*, 65, 4642 (1976).
98. M. E. ROSE, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York (1957).
99. G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York (1966).
100. C. L. PEKERIS, *Phys.*, 45, 98 (1934).
101. a) P. M. MORSE, *Phys. Rev.*, 34, 57 (1929). b) N. ROSEN, *J. Chem. Phys.*, 1, 319 (1933).
102. M. ABRAMOWITZ e I. A. STEGUN, *Handbook of Mathematic Function*, National Bureau of Standards, Washington (1965).
103. S. LEE e Y. S. KIM, *J. Chem. Phys.*, 70, 4856 (1979).
104. a) F. H. MIES y M. KRAUSS, *J. Chem. Phys.*, 45, 4455 (1966). b) F. H. MIES, *J. Chem. Phys.*, 51, 787 (1969). c) *Phys. Rev.*, 175, 164 (1968).
105. J. A. BESWICK y G. DELGADO-BARRIO (se publicará).
106. A. ERDÉLYI, G. MAGNUS, F. OBERHETTINGER y F. TRICOMI, *Tables of Integral Transform*, McGraw-Hill, New York (1954).
107. F. V. BUNKIN e I. I. TUGOV, *Phys. Rev.*, A8, 601 (1973).