

REGIMEN CUASIADIABATICO EN COLISIONES ATOMICAS

V.H.PONCE

Centro Atómico Bariloche, 8400 Bariloche

Consideramos colisiones entre dos sistemas atómicos a bajas energías, de modo que la velocidad relativa entre los átomos sea muy inferior a la velocidad característica de los electrones de valencia. Tomamos el prototipo más simple de estas colisiones que es el sistema protón-átomo de hidrógeno.

La aproximación adiabática supone que el electrón puede ser descrito en todo momento por una función de onda que es la combinación lineal de autofunciones moleculares, de H_2^+ en nuestro ejemplo. Los estados moleculares presentes y sus pesos están definidos por la condición inicial del proceso: para la colisión $H^+ + H(1s)$ intervienen los estados $1\sigma_g$ y $2p\sigma_u$ con el mismo peso.

Una falencia conocida de esta aproximación es la falta de factores de fase tipo onda plana que describan correctamente la traslación de los estados ligados, especialmente a grandes distancias intermoleculares. Este déficit se elimina combinando adecuadamente los estados moleculares de modo que tiendan asintóticamente a estados atómicos centrados en uno de los núcleos, y multiplicando esas combinaciones por el factor de fase que provee la traslación con la velocidad de dicho núcleo. (1)

Una característica notable y bien conocida de colisiones simétricas como la de protón-átomo de hidrógeno, es la transferencia resonante del electrón de un núcleo al otro. Este proceso ocurre aún a grandes distancias internucleares si la velocidad es suficientemente pequeña. La explicación matemática del proceso dice que los estados moleculares $1\sigma_g$, $2p\sigma_u$ poseen energías diferentes, entonces al transcurrir el tiempo se genera una fase relativa que modifica la interferencia entre estos estados: como función

del tiempo la interferencia va generando un estado ligado masivamente alrededor de uno y otro núcleo.

La descripción física del proceso de transferencia indica que a distancias internucleares grandes el electrón posee dos estados permitidos, con prácticamente la misma energía de unión, cada uno centrado en un núcleo diferente; para efectuar la transición debe haber un flujo de densidad de probabilidad, lo que implica un factor de fase que dependa de la distancia a recorrer, del orden de R , y de la densidad a transferir por unidad de tiempo.

Vamos a realizar una estimación de este efecto dinámico introducido por el flujo de densidad que acompaña necesariamente a la transferencia de carga. Como el efecto se presenta a distancias internucleares grandes, simplificamos el cálculo mediante el uso de orbitales atómicos en lugar de moleculares. Afectamos a cada uno con la onda plana que da cuenta de la traslación con el núcleo correspondiente, e introducimos una fase común cuyo vector de onda $g(t)$ es por el momento una función desconocida:

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{i g(t) \vec{r} \cdot \hat{R}} \phi(\vec{r}, t)$$

$$\phi(\vec{r}, t) = \sum_{p=\pm 1} a_p(t) \chi_{1s}(\vec{r} + p \frac{\vec{R}}{2}) e^{i p \vec{v} \vec{r} / 2}$$

El campo de velocidades generado por el factor común es en la dirección $\hat{R}$ y de magnitud $g(t)$. Esta función puede determinarse a través de la formulación variacional de la ecuación Schrodinger dependiente del tiempo (2), la ecuación de Euler-Lagrange resultante es:

$$\int d^3r. \vec{r} \cdot \hat{R} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} |\Psi|^2 + \vec{\nabla}_r \left[\hat{R} g(t) |\Psi|^2 + \text{Imag}(\phi^* \vec{\nabla}_r \phi) \right] \right\} = 0$$

Esta ecuación es la ecuación de continuidad para la densidad $|\Psi|^2$

proyectada sobre la dependencia $\hat{r} \hat{r} = g$ fijada para el factor de fase común. Para grandes valores de R se puede simplificar la ecuación precedente, y arribamos a la forma aproximada

$$g(t) \approx R \frac{d}{dt} |a_1(t)|^2 - R \frac{d}{dt} |a_{-1}(t)|^2$$

que tiene un claro sentido físico: la velocidad $g(t)$ asociada a la transferencia de carga es igual a la carga a transferir por unidad de tiempo, multiplicada por la distancia a recorrer por la misma.

Finalmente, hemos resuelto el sistema de ecuaciones acopladas en las amplitudes de probabilidad $a_{\pm 1}(t)$, comparando los resultados considerando la fase común $g(t)g$, con los obtenidos usualmente sin tener en cuenta el flujo de transferencia de carga ($g(t)=0$).

Los resultados obtenidos muestran una disminución en la probabilidad de transferencia de carga debida a la presencia del factor de fase común. Esto se explica asumiendo que dicha transferencia requiere de un flujo de densidad electrónica, y por consiguiente una energía cinética en juego que restringe el proceso.

- 1) Bates, D.R. y Mc Carroll, R. Proc. R. Soc. A 245, 175 (1958).
- 2) Ponce, V.H. Conferences invitées, 10 Colloque sur la physique des collisions atomiques, Aussois,, pag. 170 (1984).