

UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA

**Estudio de la dinámica de
sistemas exoédricos de fullerenos**

Autor: Ruiz García, Antonia

**Directores: José Bretón Peña
y José María Gómez Llorente**

Departamento de Física Fundamental II

Agradecimientos

Quisiera expresar en primer lugar mi más sincero reconocimiento a D. José Bretón Peña y D. José María Gómez Llorente por haber hecho posible la realización de este trabajo. Les agradezco su constante apoyo y dedicación en su dirección durante los últimos años.

A D. Octavio Roncero agradezco su amabilidad al ceder a nuestro grupo el código fortran que hemos empleado en esta Tesis para obtener las energías y funciones de onda de los estados de vibración pura.

A Javier Hernández Rojas, con quien he tenido la oportunidad de colaborar en la realización de parte de este trabajo, quisiera mostrar mi gratitud por su constante ayuda y apoyo.

A Daniel Alonso Ramírez y Santiago Brouard Martín quiero agradecer su interés por mi trabajo y su ayuda desinteresada.

A los miembros del Departamento de Física Fundamental II agradezco el apoyo recibido en todo momento.

A Eva Martín Fierro quiero agradecer su amistad y apoyo en los malos momentos.

No me quisiera olvidar de José Pascual, Rafa, Toño, Enrique, Miguel Angel, Andrés, Ángel, María José y Susana, a todos ellos agradezco los buenos ratos que hemos compartido durante estos últimos años.

Agradezco a la Consejería de Educación, Cultura y Deportes del Gobierno de Canarias la financiación de este trabajo a través de una beca de postgraduado para la realización de esta Tesis Doctoral.

Índice general

Introducción	1
1. Los fullerenos.	5
1.1. Introducción.	5
1.2. El fullereno C_{60} : estructura geométrica y simetría.	8
1.3. Estructura electrónica del C_{60} .	11
1.4. Colisiones con fullerenos.	14
1.4.1. Colisiones con fullerenos a energías medias-altas.	14
1.4.2. Colisiones con fullerenos a energías medias-bajas.	15
1.4.3. Colisiones de fullerenos con superficies.	16
2. Estructura electrónica y polarizabilidades de los fullerenos icosaédricos.	21
2.1. Respuesta molecular a un campo eléctrico externo.	21
2.2. Polarizabilidad eléctrica de los fullerenos icosaédricos.	23
2.3. Estructura electrónica.	26
2.3.1. Modelo teórico.	26
2.3.2. Parámetros del modelo <i>PPP</i> .	32
2.4. El fullereno C_{60} en el modelo <i>PPP</i> .	33
2.5. Criterios para la consistencia del modelo <i>PPP</i> .	38
2.6. Estructuras electrónicas y polarizabilidades de fullerenos icosaédricos.	40
3. Complejos exoédricos: hamiltoniano y potencial de interacción.	47
3.1. Hamiltoniano de vibración-rotación para el sistema C_{60} +átomo.	47
3.1.1. Energía cinética para el movimiento nuclear.	48
3.1.2. Hamiltoniano cuántico para el movimiento nuclear.	50
3.2. Potencial de interacción en complejos exoédricos del fullereno C_{60} .	52
3.2.1. Términos de dispersión-repulsión en la interacción C_{60} -átomo.	54
3.2.2. Términos de dispersión-repulsión en la interacción $C_{60} - C_{60}$.	60

3.2.3. Términos de polarización en la interacción C_{60} -(ion alcalino).	62
4. Colisiones de baja energía entre átomos de capa cerrada y el fullereno C_{60}.	75
4.1. Introducción.	75
4.2. Aproximación de rotor rígido para el C_{60} .	76
4.3. Formalismo de ecuaciones <i>close-coupling</i> .	78
4.4. Aproximación de masa infinita para el C_{60} .	81
4.5. Aproximación de potencial de interacción isótropo.	83
4.6. Colisiones con potencial de interacción esférico.	85
4.6.1. Secciones eficaces para las colisiones de baja energía C_{60} +(gas noble) y C_{60} +(ion alcalino).	89
4.6.2. Secciones eficaces para las colisiones de baja energía $C_{60} + C_{60}$.	98
4.7. Colisiones con potencial de interacción no esférico.	101
4.7.1. Sección eficaz diferencial.	103
4.7.2. Secciones eficaces totales.	104
5. Espectros vibro-rotacionales de baja temperatura para complejos exoédricos del fullereno C_{60} con átomos de gases nobles.	109
5.1. Introducción.	109
5.2. El hamiltoniano efectivo de vibración-rotación.	110
5.3. Cálculo de autovalores y autofunciones.	113
5.3.1. Autovalores y autofunciones de vibración pura.	114
5.3.2. Autovalores y autofunciones de rotación pura.	115
5.3.3. Autovalores y autofunciones del hamiltoniano H_{im} .	118
5.4. Niveles de energía y funciones de onda vibro-rotacionales.	120
5.5. Espectroscopía dipolar eléctrica.	123
5.5.1. Densidad espectral de dipolo eléctrico.	125
5.5.2. Elementos de matriz del operador momento dipolar eléctrico.	127
5.5.3. Reglas de selección de momento dipolar eléctrico.	128
5.5.4. Espectros de dipolo eléctrico.	129
Resumen y conclusiones	137
APÉNDICES	144

A. Cálculo de los factores de fase $\delta_l(k)$.	145
A.1. Tratamiento Cuántico: <i>Propagador de Numerov</i> .	146
A.2. La aproximación semiclásica a los desfases.	147
A.3. Comparación de los factores de fase cuánticos y semiclásicos.	153
B. Expresión semiclásica para la componente σ_a de la sección eficaz total.	155
C. Colisiones en tres dimensiones con anisotropía: cálculo de la matriz \bar{S}.	157
C.1. Matriz \bar{S} en la base de armónicos esféricos.	157
C.2. Matriz \bar{S} en la base de funciones angulares adaptadas a la simetría del grupo I_h .	159
D. Colisiones en dos dimensiones con anisotropía: cálculo de la matriz \bar{S}.	163
E. Cálculo de la parte oscilatoria de la sección eficaz de colisión a partir de trayectorias clásicas.	167
E.1. Teoría de colisiones independiente del tiempo: Método integral.	168
E.1.1. El operador de Green.	168
E.1.2. El operador T .	169
E.1.3. Estados estacionarios de colisión.	169
E.2. Amplitud de dispersión y sección eficaz total: Colisiones en dos y tres dimensiones.	170
E.2.1. Colisiones en dos dimensiones.	171
E.2.2. Colisiones en tres dimensiones.	175
E.3. El propagador de la ecuación de Schrödinger.	177
E.3.1. La forma semiclásica del propagador.	179
E.3.2. La amplitud de dispersión oscilatoria.	181
E.3.3. La sección eficaz total de colisión.	192
E.4. Cálculo de la sección eficaz total oscilatoria.	192
E.4.1. Colisiones con potencial esférico: dos dimensiones.	193
E.4.2. Colisiones con potencial esférico: tres dimensiones.	207
E.5. Colisiones con el fullereno C_{60} .	215
F. Estabilidad lineal de las trayectorias clásicas.	221
G. Trayectorias de <i>orbiting</i>: ángulo recorrido.	223
H. Cálculo de las energías E_{iv} y las autofunciones χ_{iv} del hamiltoniano H_{vib} de vibración pura.	231
I. Elementos de matriz de \hat{r} en la base de armónicos esféricos Y_{lm}.	237

J. Convolución del espectro.	239
K. Transformación de estados responsables del pico de excitación angular en el espectro del <i>HeC₆₀</i>.	245
Referencias y bibliografía.	249

Introducción

Poco después del descubrimiento en 1985 del C_{60} y otros fullerenos, numerosos grupos experimentales y teóricos procedentes de diferentes campos de la física y de la química se han centrado en el estudio de las interesantes propiedades e importantes aplicaciones encontradas o sugeridas para esta nueva clase de agregados de carbono.

Un aspecto interesante, que ha atraído particularmente la atención sobre estos sistemas, es la posibilidad de emplearlos como cavidades que permitan encapsular en su interior distintas especies atómicas, metales alcalinos, alcalinos térreos y tierras raras principalmente, o incluso pequeñas moléculas, tales como el CO , para formar complejos endoédricos (denotados por el símbolo $X@C_{60}$). Otra posibilidad interesante es considerar a los fullerenos como micros superficies con la capacidad de adsorber átomos, moléculas e incluso otros fullerenos para formar complejos exoédricos (XC_{60}).

Si bien los complejos endoédricos son extremadamente difíciles de obtener en cantidades macroscópicas, no ocurre lo mismo con los complejos exoédricos, los cuales son relativamente fáciles de sintetizar. En relación con éstos últimos, uno de los objetivos de esta Tesis será el análisis teórico de la dinámica de baja energía de un átomo, tanto gas noble como ion alcalino, que colisiona con un fullereno C_{60} o bien se encuentra atrapado en su superficie externa. En ambos casos, la interacción entre la molécula de fullereno y la especie externa va a desempeñar un papel decisivo.

Un paso fundamental para la determinación de dicha interacción es el estudio de la estructura electrónica molecular. Muy a menudo, y a fin de evitar los cálculos *ab-initio* tradicionales, muy costosos computacionalmente incluso para los fullerenos más pequeños y prácticamente imposibles para los mayores, se recurre, tal como se hará también en nuestro caso, a métodos semiempíricos. Para los términos de dispersión-repulsión de la interacción emplearemos expresiones analíticas obtenidas anteriormente por nuestro grupo, mientras que los términos de polarización, necesarios en complejos con iones alcalinos, los obtendremos a partir de un modelo semiempírico tipo *Pariser-Parr-Pople (PPP)*. Dicho modelo nos permitirá, además de reproducir la estructura de electrones π y la polarizabilidad dipolar eléctrica del C_{60} , predecir los valores de esta magnitud en el caso de varios fullerenos con simetría icosaédrica de mayor tamaño que éste.

Dos posibles vías para obtener información sobre la interacción entre el fullereno y el átomo en

los complejos exoédricos corresponden al estudio de las colisiones de baja energía ($\sim meV$) y a los espectros vibro-rotacionales asociados a la dinámica del átomo externo sobre la microsuperficie esférica del fullereno.

En el primer caso se trata de procesos en los que permanecen cerrados canales inelásticos de colisión, tales como la fragmentación del fullereno, la posible inclusión del átomo dentro de la cavidad molecular, la transferencia de carga o la excitación vibracional del fullereno, siendo únicamente relevantes el movimiento relativo de las dos especies que colisionan y las rotaciones del fullereno. Las secciones eficaces de colisión asociadas a estos procesos son altamente sensibles al tipo de interacción, aportando con ello valiosa información sobre ésta, relacionada principalmente con la forma del potencial a largas distancias. Si bien la mayor parte de los resultados experimentales y teóricos disponibles en la literatura son de colisiones a energías medias y altas, dos trabajos experimentales recientes, el primero referido a la colisión entre el fullereno C_{60} y agregados de sodio [1-3] y el segundo a la dispersión de átomos de helio por agregados de argón [4], son una clara ilustración de la relevancia de este tipo de procesos en el régimen de baja energía.

En lo que respecta a los estudios espectroscópicos, éstos pueden aportar información sobre el potencial de interacción en regiones de equilibrio próximas a la superficie del fullereno. Algunos trabajos experimentales recientes, basados en técnicas de deflexión de haces moleculares, han conseguido desvelar información sobre la dinámica de varias especies adsorbidas sobre la superficie externa del fullereno C_{60} . A partir de ellos se ha medido, por ejemplo, la polarizabilidad del complejo KC_{60} en función de la temperatura en un rango desde 300 hasta 483K [5]. Los altos valores encontrados para esta propiedad eléctrica se han atribuido al deslizamiento, prácticamente libre, del átomo de potasio sobre la superficie del fullereno. Cuando la temperatura desciende, el átomo de potasio queda atrapado en los pozos de la superficie de energía potencial y la polarizabilidad decrece de forma considerable. Técnicas similares se han aplicado al sistema RbC_{60} [6], encontrándose en este caso una barrera en la energía de activación de unos 20meV (típica de la fisorción) para el movimiento rotacional del metal alcalino sobre la superficie del C_{60} .

Según la información de la que disponemos, hasta el momento no se han obtenido espectros experimentales para ninguno de los complejos exoédricos del fullereno C_{60} , lo que pone de manifiesto la necesidad de desarrollar modelos teóricos realistas que permitan su predicción, al menos de forma cualitativa, y sirvan además como guía para futuros trabajos experimentales.

El esquema seguido en esta Tesis para realizar el estudio teórico de estos dos aspectos relacionados con la dinámica en los complejos exoédricos del fullereno C_{60} , las colisiones de baja energía y los espectros vibro-rotacionales, es el que presentamos a continuación:

En el Capítulo 1 describiremos algunas de las características y propiedades más relevantes para nuestro trabajo que presentan los fullerenos. Estas son, su geometría, simetría y estructura electrónica.

Presentaremos también una recopilación de los distintos estudios de colisiones con fullerenos realizados hasta este momento.

El Capítulo 2 lo dedicaremos a la introducción del modelo semiempírico que emplearemos para obtener la estructura de electrones π y las polarizabilidades dipolares eléctricas de varios fullerenos icosaédricos, desde el C_{60} hasta el C_{720} .

En el Capítulo 3 mostraremos el hamiltoniano efectivo que utilizaremos para estudiar la dinámica en los complejos exoédricos del fullereno C_{60} . Introduciremos las formas semiempíricas propuestas para representar la interacción en dichos sistemas, tanto los términos de dispersión-repulsión, como los términos de polarización, imprescindibles en el caso de los complejos con iones alcalinos.

El Capítulo 4 estará dedicado al análisis teórico de las secciones eficaces en las colisiones de baja energía ($E \leq 30 meV$) entre el fullereno C_{60} y distintas especies atómicas ($He, Ar, Xe, Li^+, Na^+, K^+$), así como la colisión $C_{60} + C_{60}$. Pondremos especial énfasis en el estudio del comportamiento de las secciones eficaces totales con la forma a largas distancias del potencial de interacción, estimando también los efectos debidos a la anisotropía de dicha interacción.

En el Capítulo 5 presentaremos los espectros dipolares eléctricos obtenidos para los complejos exoédricos HeC_{60} , NeC_{60} y ArC_{60} en el rango de temperaturas desde 0 hasta 40K. El análisis de estos espectros mostrará el importante efecto de la temperatura en la dinámica del átomo externo sobre la superficie del fullereno.

En los Apéndices presentamos los procedimientos seguidos para obtener diversos aspectos involucrados en el estudio de las colisiones y los espectros. Los cuatro primeros están dedicados al cálculo de los factores de fase en las colisiones con un potencial de interacción esférico, a la obtención de la expresión semiclásica de la contribución dominante de la sección eficaz total en colisiones con un potencial de interacción esférico y al cálculo de los elementos de la matriz de colisión en procesos con un potencial de interacción no esférico en colisiones que tienen lugar en tres y dos dimensiones.

El Apéndice E está dedicado al desarrollo de un tratamiento semiclásico que permite expresar la componente oscilatoria de la sección eficaz total en colisiones con potencial de interacción esférico como suma de contribuciones debidas a ciertas trayectorias clásicas. Si bien por su contenido consideramos que este apéndice tiene una relevancia comparable a cualquiera de los capítulos de esta Memoria, no lo hemos incluido como tal debido a que el formalismo que en él desarrollamos no tiene como único objetivo su aplicación a procesos que tienen lugar en sistemas en los que participa el fullereno C_{60} , como es el caso en los capítulos que acabamos de presentar. Se trata de un formalismo general, aplicable a cualquier proceso gobernado por un potencial de interacción con simetría esférica, en el que, por lo tanto, las colisiones con potencial de interacción esférico que tratamos en el Capítulo 4, donde intervienen el fullereno C_{60} y una especie atómica (o dos fullerenos C_{60}), constituyen únicamente un sistema particular. De este modo, los resultados obtenidos en este apéndice para las colisiones entre dos átomos de gases nobles que

interaccionan a través de un potencial esférico tipo Lennard-Jones son igualmente válidos para procesos semejantes que tengan lugar en otros sistemas físicos, entre ellos por supuesto también aquellos que incluyan al fullereno C_{60} entre sus componentes.

En los Apéndices F y G nos ocupamos de algunos aspectos relacionados con el tratamiento semi-clásico desarrollado en el Apéndice E. En el primero de ellos trataremos la estabilidad lineal de las trayectorias clásicas y en el segundo nos ocuparemos del ángulo recorrido por las trayectorias de *orbiting*.

Los cuatro últimos apéndices de la Memoria están relacionados con la obtención de los espectros de vibración rotación. En ellos presentamos el método utilizado para calcular las energías y funciones de onda de vibración pura, la forma analítica de los elementos de matriz el vector unitario \hat{r} de posición del átomo adsorbido en la base de los armónicos esféricos, los pasos seguidos para convolucionar los espectros de masa infinita y el procedimiento empleado para transformar los estados que intervienen en uno de los picos más relevantes que presentan los espectros del complejo HeC_{60} a diferentes temperaturas.

La Memoria finaliza con la presentación de la bibliografía y referencias utilizadas para su elaboración.

Capítulo 1

Los fullerenos.

En este capítulo describimos algunas de las características y propiedades más relevantes para nuestro trabajo que presentan los fullerenos. En particular, su geometría, propiedades de simetría y estructura electrónica. Presentamos también una recopilación de los distintos estudios de colisión con fullerenos, tanto teóricos como experimentales, que se han llevado a cabo hasta estos momentos.

1.1. Introducción.

El carbono es sin lugar a dudas uno de los elementos más versátiles que se conoce. Sus cuatro electrones de valencia le permiten formar agregados reticulares tan dispares como son el grafito y el diamante, pudiendo combinarse además para formar la molécula de benceno y en general todos los hidrocarburos y compuestos orgánicos tan importantes en biología, física, química y tecnología.

En 1985 Kroto y Smalley [7] dan la primera prueba experimental de la existencia de una tercera forma del carbono puro, en este caso una molécula, el fullereno C_{60} , la cual se comprobó presentaba una extraordinaria estabilidad en fase gaseosa. Dicho hallazgo se produjo cuando se trataba de sintetizar en el laboratorio, mediante vaporización láser de láminas de grafito, agregados de carbono que permitieran reproducir el espectro infrarrojo que se había obtenido procedente de estrellas gigantes rojas (estrellas ricas en carbono).

A partir del espectro de masas recogido en dicho experimento y de los análisis *RMN* realizados se dedujo que la alta estabilidad de la molécula de C_{60} es consecuencia de su estructura cerrada, la cual, según se propuso, estaría formada por 60 átomos de carbono situados en los vértices de un icosaedro regular truncado.

Este resultado supuso la confirmación experimental de una serie de estudios teóricos que se habían realizado en años precedentes [8] y que ya apuntaban la posibilidad de la existencia de moléculas con estructura icosaédrica, la simetría más alta posible en un grupo puntual molecular. En 1970 Osawa [9] ya había propuesto, también a partir de cálculos teóricos, a la molécula del C_{60} como una especie quími-

camente estable. Mientras que en 1973 [10] un cálculo de tipo Hückel estimó una diferencia de energía importante entre el primer nivel electrónico desocupado y el último desocupado en dicha molécula.

En la actualidad se emplea el término fullereno para designar a toda una familia de moléculas en forma de celda cerrada constituidas por un número par de átomos de carbono que se agrupan formando anillos hexagonales y pentagonales [11]. Según el teorema de Euler, que relaciona el número de caras, lados y vértices de un poliedro, esto sólo es posible si hay exactamente 12 anillos pentagonales y un número variable ($f_6 \neq 1$) de anillos hexagonales. Siendo precisamente el número de anillos hexagonales lo que diferencia a los diversos miembros de la familia, determinando a su vez su geometría que, según se ha encontrado, puede ser de tipo esferoidal o cilíndrica (nanotubos).

El subconjunto de moléculas formadas por un número de átomos $20(m^2+n^2+mn)$, siendo m y n dos naturales cualesquiera, tiene el grupo de simetría I o I_h del icosaedro. Entre ellos son especialmente significativos aquellos que contienen $60n^2(n=m)$ átomos, como es el caso del C_{60} , C_{240} y C_{540} entre otros. Estos tienen una estructura muy estable, totalmente esférica, presentando además una estructura electrónica de capa cerrada de tipo π .

Uno de los aspectos más interesantes de la físico-química de los fullerenos, y en particular del C_{60} , es la posibilidad de modificar sus propiedades, sobre todo las referentes a su fase sólida (*fullerita*), mediante varias formas de dopaje. Tal y como acabamos de comentar en la Introducción, se pueden formar compuestos endoédricos en los que se introduce una especie "huésped", átomo o molécula, en el interior de la cavidad molecular. Dicha especie puede quedar enlazada a la superficie interna del fullereno o simplemente permanecer confinada físicamente por las barreras del potencial creado por los átomos de la molécula. Es posible también el dopaje sustitucional en el que uno o varios átomos de carbono del fullereno son reemplazados por una especie atómica afín al carbono como el boro o el nitrógeno. Finalmente existe la posibilidad de formar compuestos exoédricos, en los cuales una especie atómica o molecular queda atrapada en la superficie externa del fullereno.

Desde el punto de vista electrónico el dopaje puede clasificarse en función de si se establece o no enlace químico entre el fullereno y su huésped. Si éste no ocurre las propiedades electrónicas de ambas especies permanecen poco alteradas y se forman los *clatratos*. En caso contrario, el átomo huésped, metal alcalino o alcalino terreo principalmente, cede electrones a la capa completa del C_{60} para formar un anión molecular C_{60}^- , en el cual las cargas transferidas quedan deslocalizadas sobre la estructura molecular, modificándose con ello, en gran medida, sus propiedades electrónicas. Un caso excepcional fue el descubierto por Haddon [12] cuando comprobó que la introducción de metales alcalinos (K, Rb, Cs) daba lugar a superconductores con temperaturas de transición relativamente altas ($18 \leq T_c \leq 33K$). Tan importante descubrimiento fue el desencadenante de una avalancha de estudios de esta nueva clase de moléculas, tales como los referentes a sus canales de disociación, su estructura electrónica, la espectroscopía visible y ultravioleta [13], la espectroscopía vibracional Raman e infrarroja [14] y su reactividad

química con distintos átomos y moléculas [15].

El avance de dichos estudios fue en un principio muy lento debido a la dificultad que había para conseguir muestras de fullerenos. Las primeras técnicas empleadas para su síntesis, basadas en la vaporización láser de una lámina de grafito en una atmósfera de helio, tenían un rendimiento muy pobre consiguiéndose tan sólo cantidades microscópicas de fullerenos, C_{60} y C_{70} principalmente, en fase gaseosa. La situación mejoró significativamente cuando Krätschmer y colaboradores descubren en 1990 [16] que la descarga eléctrica entre dos electrodos de grafito, que se encuentran en un gas de helio a una presión aproximada de 200 torr , podía generar grandes cantidades de fullerenos C_{60} , y en menor cantidad C_{70} , en fase sólida, lo que permitió su fácil comercialización. Tan sólo era preciso extraer de forma rutinaria, mediante disolventes (tolueno) o técnicas de sublimación, los fullerenos que quedaban adheridos al hollín de carbono que se genera en tal proceso. Sin embargo, aún hoy persiste el problema de que la abundancia de fullerenos mayores que el C_{70} (C_{76} , C_{78} , C_{82} ...) decrece drásticamente a medida que su tamaño va aumentando.

Si bien la investigación del C_{60} sólido y materiales relacionados se encuentra aún en sus primeras etapas, estos nuevos materiales ya han comenzado a exhibir algunas propiedades excepcionales que se muestran prometedoras para posibles aplicaciones prácticas, principalmente en óptica y electrónica.

Se cree que sus propiedades no lineales de absorción óptica permitirán su utilización como delimitadores ópticos y en dispositivos de foto-refracción.

La rapidísima ($\sim \mu\text{seg}$) transferencia de carga medida entre el fullereno C_{60} y varios polímeros lineales [17] ha originado la posibilidad de adaptar estos sistemas a dispositivos foto-conductores, fotodiodos y dispositivos foto-voltaicos.

Dado que las moléculas del C_{60} son bastante inertes, prácticamente esféricas y no polares debido a su geometría, teniendo en cuenta su "gran" tamaño y que además las fuerzas de van der Waals entre ellas son muy débiles, se consideran como átomos gigantes, que son manipulados en nanotecnología con técnicas similares a las utilizadas con los gases nobles.

Desde el punto de vista electroquímico, se ha comprobado que el C_{60} puede ser significativamente hidrogenado ($C_{60}H_X$; $2 \leq X \leq 60$) mediante métodos químicos, electroquímicos y catalíticos. Es por ello que esta molécula ofrece la posibilidad de ser empleada en el almacenamiento de hidrógeno en celdas de combustible de hidrógeno o electrodos para baterías [18].

Los fullerenos ofrecen también, entre otras, prometedoras perspectivas en la síntesis de nuevos materiales y en la mejora de rendimiento en la obtención de otros ya conocidos como el diamante, presentando así mismo propiedades catalíticas en algunas reacciones químicas.

1.2. El fullereno C_{60} : estructura geométrica y simetría.

El C_{60} es el fullereno más estable y abundante. Está constituido por 60 átomos de carbono equivalentes que se sitúan en los vértices de un icosaedro truncado, con una distancia promedio entre primeros vecinos de aproximadamente 1,44 Å, prácticamente idéntica a la del grafito (1,42 Å), para formar una cavidad esférica de 3,55 Å de radio. Se tiene por tanto, según el teorema de Euler, 60 átomos agrupados en 12 anillos pentagonales y 20 hexagonales, dispuestos de forma que cada pentágono queda totalmente rodeado por hexágonos.

Si bien todos los átomos son equivalentes entre sí, no ocurre lo mismo con los tres enlaces que surgen de ellos. Cada átomo está enlazado a dos de sus tres vecinos más próximos a través de un enlace sencillo y al tercero mediante un enlace doble. Los 60 enlaces sencillos se localizan a lo largo de los lados que conectan pentágonos y hexágonos, mientras que los 30 enlaces dobles se encuentran en la unión entre los hexágonos. Se forma de este modo una estructura de enlaces dobles y sencillos alternados en torno a cada uno de los hexágonos que estabiliza la estructura del C_{60} . Experimentos de resonancia magnética nuclear [19] han estimado una longitud de 1,455 Å para el enlace sencillo y 1,391 Å para el doble. Debido entonces a que las longitudes de enlace no son exactamente iguales, los vértices de la molécula C_{60} no forman un icosaedro truncado regular. Aún así, es importante remarcar que el C_{60} sigue manteniendo la simetría del grupo puntual I_h . Muchas de sus especiales propiedades están directamente relacionadas con la alta simetría de dicho grupo.

Las operaciones de este grupo son la identidad, la rotaciones, simple y doble, en torno a los 12 ejes de simetría C_5 que pasan por el centro de las caras pentagonales [Figura (1.1)], la rotación en torno a los 20 ejes de simetría C_3 que pasan por el centro de las caras hexagonales [Figura (1.2)] y la rotación en torno a cada uno de los 15 ejes de simetría C_2 que pasan por la mitad de los enlaces dobles de carbono [Figura (1.3)]. Cada una de estas 60 operaciones de simetría se compone con la operación de inversión para dar lugar a las 120 operaciones de simetría del grupo I_h . En la tabla de caracteres del grupo [Tabla (1.1)] se muestran dichas operaciones agrupadas en las 10 clases del grupo, además de las correspondientes representaciones irreducibles.

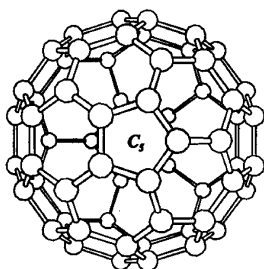
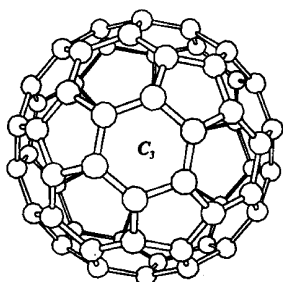
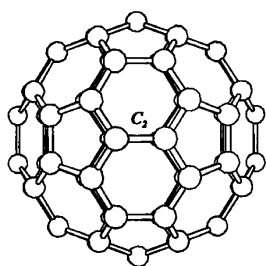


Figura 1.1: Eje de simetría C_5 .

Figura 1.2: Eje de simetría C_3 .Figura 1.3: Eje de simetría C_2 .

Al tener el icosaedro truncado una forma muy próxima a una esfera, resulta útil relacionar las funciones base para el grupo I_h con las correspondientes a una esfera: los armónicos esféricos Y_{lm} . Para ello se ha de resolver en cada subespacio ℓ el problema de autovalores asociado a las distintas operaciones tensoriales irreducibles de dicho grupo [20]. En la Tabla (1.2) se muestra la descomposición de los 10 primeros armónicos esféricos en las representaciones irreducibles del grupo I_h . Los valores enteros pares e impares del momento angular ℓ corresponden a representaciones pares e impares del grupo I_h respectivamente. Los tres armónicos más bajos, con $\ell=0, 1$ y 2 , forman representaciones irreducibles A_g , T_u y H_g respectivamente, mientras que los armónicos esféricos superiores se constituyen en representaciones reducibles.

Muchos de los problemas físicos relacionados con los fullerenos, tales como sus estados electrónicos o modos vibracionales, suelen ser tratados en términos de esta descomposición de los armónicos esféricos. En nuestro caso, la aplicación de este tratamiento resultará también especialmente útil, ya que nos va a permitir separar los cálculos necesarios para obtener la matriz \bar{S} en las colisiones C_{60} +átomo, así como descomponer la diagonalización de la matriz del hamiltoniano efectivo, necesaria para obtener el espectro dipolar eléctrico en los complejos exoédricos del C_{60} , en bloques independientes, cada uno de ellos correspondiente a las distintas representaciones irreducibles del grupo I_h . Veremos como gracias

\mathfrak{R}	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}^3$	$12S_{10}$	$20S_3$	$15\sigma_v$
A_g	1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
T_{1g}	3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1	+3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1
T_{2g}	3	$1-\tau$	$+\tau$	0	-1	+3	$1-\tau$	$+\tau$	0	-1
G_g	4	-1	-1	+1	0	+4	-1	-1	+1	0
H_g	5	0	0	-1	+1	+5	0	0	-1	+1
A_u	1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1
T_{1u}	3	$+\tau$	$1-\tau$	0	-1	-3	$-\tau$	$\tau-1$	0	+1
T_{2u}	3	$1-\tau$	$+\tau$	0	-1	-3	$\tau-1$	$-\tau$	0	+1
G_u	4	-1	-1	+1	0	-4	+1	+1	-1	0
H_u	5	0	0	-1	+1	-5	0	0	+1	-1

Cuadro 1.1: Tabla de caracteres del grupo puntual I_h ($\tau = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{5})$) [Fuente [11]].

ℓ	A	T_1	T_2	G	H
0	1	0	0	0	0
1	0	1	0	0	0
2	0	0	0	0	1
3	0	0	1	1	0
4	0	0	0	1	1
5	0	1	1	0	1
6	1	1	0	1	1
7	0	1	1	1	1
8	0	0	1	1	2
9	0	1	1	2	1
10	1	1	1	1	2

Cuadro 1.2: Descomposición de los 10 primeros armónicos esféricos según las representaciones irreducibles del grupo puntual I_h [Fuente [11]].

a utilizar funciones base adaptadas a la simetría se rebaja en ambos casos en gran medida el esfuerzo computacional requerido, lo que ha hecho posible su realización.

En lo que se refiere al fullereno C_{60} en fase sólida, la *fullerita*, estas moléculas condensan por fuerzas relativamente débiles, tipo van der Waals, formando una estructura cristalina cúbica de $14,17 \text{ \AA}$ de constante de red y densidad de $1,72 \text{ gr/cm}^3$. Si bien la distancia más corta entre átomos de una misma molécula es de aproximadamente $1,44 \text{ \AA}$, la distancia más corta entre átomos pertenecientes a distintas moléculas está en torno a los $3,1 \text{ \AA}$. Las fulleritas son por tanto sólidos moleculares en los cuales sobreviven muchas de las propiedades moleculares. Y aunque las moléculas del C_{60} son prácticamente incompresibles, el sólido molecular es relativamente "blando".

Mediante resonancia magnética nuclear se ha encontrado [21] que las moléculas de C_{60} de la red cristalina rotan prácticamente libres en torno a sus posiciones de equilibrio a temperatura ambiente. Sus centros se reordenan en una red cúbica centrada en las caras (fcc) con una molécula por celda unidad

primitiva, o cuatro moléculas por celda unidad cúbica simple.

1.3. Estructura electrónica del C_{60} .

El carbono tiene número atómico $Z=6$, siendo su configuración en el estado electrónico fundamental $1s^2 2s^2 2p^2$.

En la estructura del grafito cada átomo de carbono está fuertemente enlazado a sus tres vecinos más próximos. Los orbitales $2s$, $2p_x$ y $2p_y$ de cada uno de ellos forman una hibridación sp^2 trigonal en el plano. El cuarto electrón de valencia, en un orbital $2p_z$, da lugar a un enlace tipo π perpendicular al plano que, aunque débil, es responsable del comportamiento semimetálico del grafito.

En el diamante la disposición electrónica es totalmente diferente. Cada átomo de carbono se encuentra enlazado a sus cuatro vecinos más próximos, de forma que sus cuatro orbitales, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ y $2p_z$, se combinan para formar una hibridación tetraédrica sp^3 .

En el caso del fullereno C_{60} , cada uno de sus átomos se enlaza a sus tres vecinos más próximos formando una configuración sp^2 trigonal. Si estos enlaces fueran coplanarios serían muy similares al enlace sp^2 trigonal plano del grafito. Sin embargo, la curvatura de la superficie del C_{60} hace que los enlaces trigonales planos se hibriden, introduciendo con ello algo de carácter sp^3 al enlace sp^2 plano dominante. Se tiene por tanto que, correspondientes a cada uno de los átomos de carbono, existen tres enlaces distorsionados sp^2 confinados predominantemente sobre la superficie curva del C_{60} , los cuales dan lugar a tres orbitales de enlace tipo σ ocupados. El cuarto electrón de valencia se completa con un orbital de enlace tipo π que se dispone normal a la superficie.

Se han desarrollado varios modelos para obtener la estructura electrónica de los fullerenos, desde los cálculos semiempíricos tipo Hückel o modelos *tight-binding* [12], hasta modelos de primeros principios [22]. A partir de ellos se ha podido estudiar la estructura electrónica del C_{60} [24-28] y algunas de sus propiedades relacionadas, tales como las polarizabilidades [29,30], hiperpolarizabilidades [31], excitaciones de plasmón [32] o densidades de onda de carga y espín [33].

Mientras que los modelos más sofisticados dan un mayor acuerdo cuantitativo con los experimentos sensibles a la estructura electrónica (por ejemplo, la fotoemisión [23]), los modelos más sencillos, tales como el Hückel, son capaces de reproducir correctamente el ordenamiento de los niveles mono-electrónicos próximos al nivel de Fermi. Es por ello que se suelen utilizar con frecuencia para discutir la estructura electrónica de estas moléculas.

En la Figura (1.4) se presenta el ordenamiento, y agrupamiento según las distintas representaciones irreducibles del grupo de simetría I_h , de los niveles mono-electrónicos obtenidos con un modelo *tight-binding* en el que se han considerado los cuatro electrones de valencia s y p de cada átomo de carbono

[32].

Según este modelo la anchura total de la banda ocupada es de $19,1\text{ eV}$, muy próxima a los $18,8\text{ eV}$ y $19,2\text{ eV}$ que se han estimado en cálculos basados en la técnica del funcional de la densidad DFT con la aproximación LDA (*local density approximation*) [34]. Se ha obtenido además una separación energética (*gap*) entre el último orbital molecular ocupado (*HOMO*) y el primer desocupado (*LUMO*) de $2,2\text{ eV}$, frente a $1,8\text{ eV}$ y $1,7\text{ eV}$ de cálculos DFT-LDA [34] y frente a un valor experimental de $1,9\text{ eV}$ [35].

Los estados σ se encuentran energéticamente bastante alejados del nivel de Fermi. Los enlazantes se sitúan a más de 7 eV por debajo del último nivel ocupado y los antienlazantes a más de 6 eV por encima del primer estado desocupado. Es por ello por lo que se considera que los electrones asociados a enlaces σ apenas contribuyen al transporte electrónico o las propiedades ópticas del C_{60} . Estas vienen determinadas principalmente por los electrones asociados a enlaces π , pues son sus estados los que se encuentran más próximos al nivel de Fermi.

Dado que cada electrón de valencia se encuentra bajo la acción de un potencial efectivo debido al núcleo y el resto de electrones de simetría prácticamente esférica, se puede hacer una clasificación aproximada de los estados π ocupados en términos del número cuántico de momento angular ℓ .

El estado π más bajo, de simetría A_g , correspondería al estado $\ell=0$ (s). Los dos estados siguientes, pertenecientes a las representaciones irreducibles T_u y H_g , tienen caracteres de estados $\ell=1$ (p) y $\ell=2$ (d) respectivamente. Les sigue el estado $\ell=3$ (f), el cual sufre un pequeño desdoblamiento en dos estados T_u y G_u . De igual modo, el estado $\ell=4$ se separa en dos estados G_g y H_g . El estado ocupado más alto (*HOMO*), de simetría H_u , pertenece al estado $\ell=5$ y estaría lleno con 10 electrones. El estado desocupado más bajo (*LUMO*), de simetría T_u , es también subestado de $\ell=5$.

La transición entre los estados *HOMO* y *LUMO* está ópticamente prohibida por tratarse de estados con la misma paridad. Las tres transiciones permitidas de más baja energía son $H_u \rightarrow T_g$, $H_g \rightarrow T_u$ y $H_u \rightarrow H_g$, con energías de activación aproximadas de $2,9$, $3,1$ y $4,1\text{ eV}$ respectivamente [34].

Dada la naturaleza molecular de la fullerita, su estructura electrónica está básicamente determinada por la de las moléculas de C_{60} libres. Y si bien la interacción intermolecular en el sólido es significativa, con una energía de cohesión $C_{60} - C_{60}$ de $1,6\text{ eV}$, se ha observado una clara correspondencia entre los niveles energéticos del C_{60} molecular y las bandas de energía del C_{60} sólido [34].

Cuando se forma el C_{60} sólido los estados σ del C_{60} molecular, tanto enlazantes como antienlazantes, permanecen prácticamente inalterados. Son los estados correspondientes a electrones π , más próximos al nivel de Fermi, los que sufren una dispersión considerable. Como consecuencia de ello se forma un semiconductor con bandas de valencia (estado H_u) y de conducción (estado T_u) relativamente estrechas, con anchura aproximada de $0,4\text{ eV}$, y un *gap* directo entre ellas de $1,5\text{ eV}$ [34]. La transición entre el límite superior de la banda de valencia y el límite inferior de la banda de conducción está ópticamente prohibida.

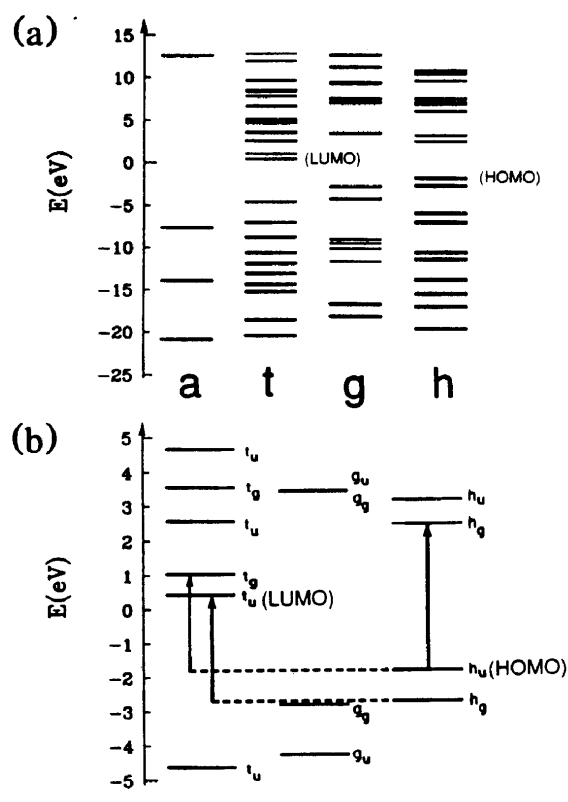


Figura 1.4: Esquema de niveles de energía monoeléctricos del fullereno C_{60} , obtenidos a partir de un *modelo tight-binding* que considera los cuatro electrones de valencia s y p de cada átomo de carbono [32].

Ya hemos comentado que una de las propiedades más atractivas que presentan los fullerenos es la posibilidad de modificar su estructura electrónica mediante el dopaje con una especie atómica o molecular. Para convertir la fullerita en un material conductor es necesario el dopaje exoédrico empleando, por ejemplo, un átomo alcalino. De esta manera se consigue desplazar el nivel de Fermi hasta la banda de estados de conducción. Esto es lo que ocurre con el KC_{60} , el cual se ha comprobado presenta estructura electrónica metálica [36].

Respecto a fullerenos icosaédricos mayores que el C_{60} (C_{240} , C_{540} ...), ya sabemos que a medida que éstos crecen se produce un incremento en el número de anillos hexagonales (el número de pentágonos se mantiene fijo en 12), asemejándose su estructura cada vez más a la de una lámina de grafito (*grafeno*).

Dado que una lámina de grafito (sistema con un número infinito de hexágonos) tiene un *gap* ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) nulo, se espera que el *gap* de estos fullerenos gigantes se vaya estrechando a medida que su tamaño aumenta.

Otro aspecto interesante relacionado con las propiedades electrónicas del C_{60} es su elevado potencial de ionización, $7,6 eV$, frente a una afinidad electrónica, $2,65 eV$, sensiblemente inferior, similar a la de otras moléculas orgánicas típicamente receptoras de electrones (por ejemplo: el *TCNQ* cuya afinidad electrónica es de $2,82 eV$).

1.4. Colisiones con fullerenos.

Durante los últimos años se han estudiado intensamente las colisiones entre fullerenos y distintos átomos, iones y moléculas [37-54]. La relativamente fácil producción de haces de fullerenos ha permitido disponer de una amplia variedad de fullerenos neutros y iónicos, con carga entre $-2e$ y $+5e$, que se han empleado tanto como proyectiles como blancos.

La propiedad de los fullerenos asociada a su capacidad de almacenar una cantidad considerable de energía en un gran número de grados de libertad vibracionales ha sido esencial para la detección y estudio de colisiones que dan lugar a la ruptura de fullerenos y a la formación de compuestos endoédricos estables.

1.4.1. Colisiones con fullerenos a energías medias-altas.

La mayor parte de las colisiones con fullerenos estudiadas hasta estos momentos se han centrado principalmente en el rango de energía intermedio-alto, comprendido entre varias decenas de eV y los keV [43-50]. Con ello se ha buscado obtener información que ayudase a comprender los mecanismos de inserción de las distintas especies para formar complejos endoédricos estables, así como los mecanismos asociados a la fragmentación que este tipo de colisiones inducen sobre la estructura de los fullerenos. Para ello se ha empleado haces de fullerenos neutros o ionizados (C_{56}^+ , C_{58}^+ , C_{60}^+ , C_{70}^+) que se han hecho incidir sobre distintos blancos gaseosos (He, Ne, Ar, Li^+ , Na^+ , K^+ , O_2 , CO_2 , $(CH_2)_3$, C_3H_6 , SF_6).

Se ha observado que los complejos endoédricos sólo se producen cuando la energía de la colisión supera cierto umbral, que varía según los distintos fullerenos y especies que intervienen en la colisión. Se ha comprobado, que aún en las condiciones más favorables, éstos sólo se forman en un porcentaje muy bajo de colisiones. El mecanismo de inserción varía también según los distintos átomos o moléculas que participan en el proceso. Las especies más pequeñas y ligeras, tales como el Li^+ y He [47,43,44], atraviesan la estructura de carbono del fullereno a través de sus anillos hexagonales, pero tan sólo cuando inciden exactamente en su centro. Cuando la colisión es con especies más pesadas y voluminosas, Na^+ , K^+ [47], Ne [45] entre otras, debido a su mayor tamaño, no se produce la inserción directa a través el

centro de los hexágonos, por muy alta que sea la energía de incidencia. En este caso, el fuerte impacto origina la ruptura de algunos enlaces de carbono en el fullereno, esto origina un hueco (o ventana) en la superficie del fullereno a través del cual penetra el átomo o molécula que colisiona. El complejo endoédrico se forma a posteriori sólo si el fullereno es capaz de recuperar su disposición inicial, dejando a la especie colisionante atrapada en su interior.

Según se ha comprobado, en muchas ocasiones los complejos endoédricos formados durante una colisión son altamente inestables, presentando tiempos de vida media muy cortos. Se suele tratar en estos casos de estados precursores que inducen a la posterior fragmentación del fullereno. Como consecuencia de esta ruptura se puede producir la liberación de la especie confinada, o bien la pérdida de cierto número de átomos de carbono, en cuyo caso puede que siga existiendo un complejo endoédrico, aunque en una cavidad más pequeña [51,44-47, 45, 46].

Respecto a los productos formados en la fragmentación que estas colisiones de altas energías inducen sobre la estructura de los fullerenos, se ha comprobado que dependen en gran medida de las dos especies que colisionen [37]. El análisis de los espectros de masas recogido en algunas de estas colisiones ha revelado una distribución de fragmentos formada principalmente por fullerenos C_{2n}^+ para $n \geq 16$ y estructuras C_n^+ con forma de anillo o cadena lineal si $n < 32$. La formación de fragmentos grandes con estructura de fullerenos es posible gracias a la combinación de ruptura y pérdidas sucesivas de unidades C_2 metaestables. Mientras que los fragmentos pequeños, con $n < 30$, son debidos al mecanismo de ruptura que viene acompañado por pérdidas de unidades C ó C_3 .

Un caso drástico de fragmentación, o más bien desintegración, ocurre cuando el fullereno C_{60} se encuentra bajo la influencia de la irradiación de iones pesados. En estas condiciones se ha mostrado que el C_{60} se rompe en átomos de carbono individuales [50]. Esta tendencia de los fullerenos a desintegrarse cuando son expuestos a la acción de partículas pesadas altamente energéticas indicaría que su abundancia en el medio interestelar debe ser baja.

1.4.2. Colisiones con fullerenos a energías medias-bajas.

Cuando la energía de la colisión es suficientemente baja ($1 < E < 150eV$) [43, 51-54], de forma que los canales de fragmentación permanecen cerrados, se ponen de manifiesto procesos importantes como son la transferencia de carga entre las especies colisionantes, la formación de complejos sustitucionales y *aductos* (especies adsorbidas en la superficie del fullereno). Aunque también en estos casos, si el proyectil incidente tiene la energía y la dirección adecuadas, pueden formarse complejos endoédricos durante la colisión.

En colisiones entre fullerenos y átomos cargados positivamente se ha comprobado que en la mayor parte de los casos, a excepción de los iones alcalinos Li^+ , Na^+ , K^+ , el fullereno cede uno de sus electrones al átomo. Esta transferencia ocurre antes de la colisión, cuando las dos especies se están acercando

y se encuentran suficientemente próximas como para que sea posible el "salto" de la carga electrónica. Es por ello que la colisión ocurre en realidad entre el fullereno catión y el átomo neutro.

En un estudio experimental de colisiones a bajas energías ($2 - 80 eV$) entre haces de fullerenos C_{60} neutros y distintos átomos ionizados [54] se ha comprobado que la tendencia hacia la reacción química varía drásticamente de una especie a otra. En algunas de ellas no se ha observado barrera de activación para la formación de aductos XC_{60}^+ ($X = B, C, C_2$), siendo éstos suficientemente estables para sobrevivir varios milisegundos. En el caso particular del Fe^+ parece que éste forma dos compuestos FeC_{60}^+ distintos, con energías de activación y estabilidad diferentes. Otras especies, como son el N^+ y C^+ , reaccionan para dar lugar a compuestos sustitucionales. Y finalmente se ha encontrado iones atómicos, como es el caso del F^+ que, salvo la transferencia de carga electrónica, no reaccionan en absoluto con el fullereno durante la colisión.

1.4.3. Colisiones de fullerenos con superficies.

Los estudios de colisiones con haces de fullerenos, tanto neutros como ionizados, y distintas superficies han jugado un papel importante en la caracterización de la estructura y reactividad de estas moléculas [55-59].

Se ha observado que los procesos que tienen lugar en estas colisiones y el rango energético al que ocurren están determinadas, no sólo por el tipo de haz molecular empleado, sino también por la estructura y composición de la superficie que actúa como blanco.

Particularmente interesantes son las colisiones entre haces de C_{60} neutros y superficies semiconductoras. En este caso se pueden formar enlaces covalentes entre átomos de la superficie y del fullereno. Como consecuencia de dichos enlaces el C_{60} puede quedar adsorbido sobre la superficie, o bien abandonar el sustrato con defectos en su estructura. De la misma manera, en los casos en los que se produce la ruptura de la molécula incidente, los fragmentos originados pueden quedar enlazados a la superficie, dando lugar a crecimientos locales sobre ésta. Cuando la colisión se produce con una superficie de fullerita, parte de la energía cinética inicial de los proyectiles se invierte en formar fullerenos de mayor tamaño que son liberados de la superficie.

Distintos experimentos de colisiones de C_{60}^+ con superficies de grafito y diamante [56-58] han demostrado que se trata de procesos altamente inelásticos en los que el ion incidente pierde gran parte de su energía inicial en calentar la superficie durante el impacto. Para energías de hasta $200 eV$ no se observa fragmentación del fullereno. Éste sale rebotado con una energía de centro de masas $E_{CM} \sim 15 eV$, sea cual fuere su energía de incidencia. Y si bien puede llegar a deformarse considerablemente durante el impacto, suele ser capaz de recuperar su estructura original después de sufrir distorsiones en la misma. Cuando la energía de incidencia es superior a $200 eV$, se transfiere suficiente energía de la colisión en energía interna del fullereno, produciéndose a consecuencia de ello su fragmentación mediante pérdida

sucesiva de unidades C_2 .

Un estudio similar con una superficie de Si(100) [56] ha revelado un patrón de comportamiento análogo al que acabamos de describir para el grafito y el diamante. Aunque en este caso el C_{60}^+ captura un electrón de la superficie cuando se encuentra suficientemente cerca de ésta, con lo que la colisión ocurre en realidad con los fullerenos neutros.

Si la superficie que actúa como blanco en la colisión termina en radicales libres, tales como H, CH_3 , CF_3 entre otros, se han comprobado [55] que éstos amortiguan el impacto de los fullerenos, dando lugar a un menor intercambio de energía entre la superficie y el proyectil, y con ello un desplazamiento en el rango de fragmentación hacia energías más altas.

En las siguientes tablas presentamos una recopilación de las diversas investigaciones de colisiones con fullerenos, tanto teóricas como experimentales, realizadas hasta el momento de redactar la presente Memoria. Especificamos en cada caso las especies que han intervenido en la colisión, así como los procesos más relevantes que se han encontrado para los distintos rangos de energía estudiados.

Proyectil	Blanco	Energía	Procesos Relevantes	Ref.
C_{60}^+, C_{70}^+	He	$\approx 17eV$	Formación del complejo endoédrico $He@C_{60}^+$	[43]
		$\approx 8keV$	Ruptura, fragmentos C_n^+ y C_nHe^+ , n(48-58, par)	[44]
C_{60}^+	Ne	$\approx 8keV$	Formación del complejo endoédrico $Ne@C_{60}^+$ Fragmentación, pérdida de unidades C_2	[45]
C_{60}^+	Ar	$\approx 8keV$	Formación del complejo endoédrico Ruptura, fragmentos C_nAr^+ , n(49-55, impar)	[45]
C_{60}^+, C_{70}^+	SF_6	(25-300)eV	Transferencia de carga: $C_{60,70}^+ + SF_6 \rightarrow C_{60,70}^{2+} + SF_6^-$ Ruptura, fragmentos C_nF^+ (n=1-11)	[46]
Li^+	C_{60}^-	$\approx 5eV$	Se forma $Li@C_{60}$ (centro hexágonos)	[52]
Na^+	C_{60}^-	$\approx 20eV$	Se forma $Na@C_{60}$ (ruptura enlaces)	[52]
K^+	C_{60}^-	$\approx 10eV$	Se forma $K@C_{60}$ (ruptura enlaces)	[52]

Cuadro 1.3: Colisiones de fullerenos iónicos con especies atómicas y moleculares.

Proyectil	Blanco	Energía	Procesos Relevantes	Ref.
N ⁺	C ₆₀	(1-80)eV	Transferencia de carga: C ₆₀ +N ⁺ → C ₆₀ ⁺ +N Ruptura, fragmentos C _{60-2n} ⁺ (n=1-8) Baja reactividad química para formar C ₅₉ N ⁺ Disociación del C ₅₉ N ⁺ por la pérdida de CN.	[53]
Ne ⁺	C ₆₀	(0-100)eV	Transferencia de carga: C ₆₀ +Ne ⁺ → C ₆₀ ⁺ +Ne	[51]
		<25eV	El Ne rebota, poca transferencia de energía	
		>25eV	Complejo endoédrico (ruptura de enlaces) Ruptura, fragmentos C _{60-2n} ⁺ , Ne@C _{60-2n} ⁺	
Li ⁺	C ₆₀	>6eV	Formación de [Li@C ₆₀] ⁺ (centro hexágonos) Canal de fragmentación, pérdida del Li ⁺ Fragmentos C _{60-2n} ⁺ (E>30eV)	[47]
Na ⁺	C ₆₀	>18eV	Formación de [Na@C ₆₀] ⁺ (ruptura enlaces) Canal de fragmentación, pérdidas de C ₂ Fragmentos C _{60-2n} ⁺ , [Na@C _{60-2n}] ⁺ (E>30eV)	[47]
K ⁺	C ₆₀	>40eV	Formación de [K@C ₆₀] ⁺ (ruptura enlaces) Canal de fragmentación, pérdidas de C ₂ Fragmentos C _{60-2n} ⁺ , [K@C _{60-2n}] ⁺ (E>30eV)	[47]
B ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Formación del aducto C ₆₀ B ⁺ (desaparece ≈10eV) Transferencia de carga: C ₆₀ +B ⁺ → C ₆₀ ⁺ +B	[54]
C ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Formación del aducto C ₆₁ ⁺ (desaparece ≈15eV) Formación compuesto sustitucional Transferencia de carga: C ₆₀ +C ⁺ → C ₆₀ ⁺ +C Ruptura del aducto con pérdidas de C.	[54]
N ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Formación compuesto sustitucional Transferencia de carga: C ₆₀ +N ⁺ → C ₆₀ ⁺ +N	[54]
O ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Formación del aducto C ₆₀ O ⁺ (desaparece ≈28eV) Transferencia de carga: C ₆₀ +O ⁺ → C ₆₀ ⁺ +O Ruptura del aducto con pérdidas de O, CO, CO ₂ .	[54]
F ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Transferencia de carga: C ₆₀ +F ⁺ → C ₆₀ ⁺ +F	[54]
Fe ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Formación de dos aductos (desaparecen ≈15,40eV) Transferencia de carga: C ₆₀ +Fe ⁺ → C ₆₀ ⁺ +Fe	[54]
C ₂ ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Formación del aducto C ₆₂ ⁺ (desaparece ≈36eV) Transferencia de carga: C ₆₀ +C ₂ ⁺ → C ₆₀ ⁺ +C ₂ Ruptura del aducto con pérdidas de C ₂ .	[54]
CO ⁺	C ₆₀	(2-80)eV	Transferencia de carga: C ₆₀ +CO ⁺ → C ₆₀ ⁺ +CO	[54]
C ₆₀ ⁺	C ₆₀	(200-250)eV	Fusión, se forma C ₁₂₀ ⁺ (tiempo vida 70 μs)	[48]
		≈ 1keV	Multifragmentación	[49]

Cuadro 1.4: Colisiones de fullerenos neutros con especies atómicas y moleculares.

Proyectil	Superficie	Energía	Procesos Relevantes	Ref.
C_{60}^+	Grafito Diamante	<200eV	Transferencia de energía a la superficie Calentamiento de la superficie Energía final del proyectil $\approx 15\text{eV}$ Deformación y rebote del C_{60}	[56]
		>200eV	Fragmentación, pérdida de unidades C_2	[57]
C_{60}^+	Si(100)	<250eV	Neutralización del C_{60}^+ Transferencia de energía a la superficie Calentamiento de la superficie Energía final del proyectil $\approx 15\text{eV}$ Deformación y rebote del C_{60}	[56]
C_{60}	Diamante(111)	<120eV	Deformación rebote del C_{60}	[58]
		(120-240)eV	Enlaces covalentes con la superficie	
		>240eV	Ruptura del C_{60} , pérdidas C_2	

Cuadro 1.5: Colisiones de fullerenos con superficies.

Capítulo 2

Estructura electrónica y polarizabilidades de los fullerenos icosaédricos.

Considerando que uno de los objetivos centrales de la Tesis es el estudio de la dinámica en complejos exoédricos del fullereno C_{60} con un ion alcalino, lo cual sólo es posible si se conoce el potencial de interacción entre ambas especies, se nos ha planteado la necesidad de formular un modelo teórico que permitiese estimar correctamente la respuesta del fullereno a un campo eléctrico externo, analizando para ello su estructura electrónica y su polarizabilidad dipolar eléctrica.

En este capítulo introduciremos un modelo semiempírico del tipo Pariser-Parr-Pople (PPP) que, complementado con ciertos criterios físicos de consistencia basados en la respuesta molecular esperada a un campo eléctrico externo débil nos permitirá, además de reproducir la estructura de niveles π -electrónicos y la polarizabilidad dipolar eléctrica conocidas para el fullereno C_{60} , su predicción en el caso de varios fullerenos icosaédricos en el rango $C_{60} - C_{720}$.

Estudiaremos también como se comporta dicha polarizabilidad en función del tamaño del fullereno.

2.1. Respuesta molecular a un campo eléctrico externo.

La principal respuesta de una molécula cuando es expuesta a la acción de un campo eléctrico externo \mathbf{E} es una redistribución de su carga electrónica y la formación de un momento dipolar eléctrico inducido \mathbf{p} . Definido por:

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^N e_i \mathbf{r}_i, \quad (2.1)$$

donde e_i es la carga eléctrica inducida por el campo externo \mathbf{E} en el átomo que se encuentra en la posición \mathbf{r}_i . La interacción entre este momento dipolar inducido en la molécula y el campo eléctrico que lo ha originado, gobernada por un hamiltoniano que en primer orden se puede escribir de la forma:

$$H' = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.2)$$

produce a su vez una variación en la energía del sistema.

Para campos aplicados suficientemente débiles, la expresión perturbativa de la energía U del sistema, expresada como:

$$U(E) = U_0 + \left. \frac{dU}{dE} \right|_0 E + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2U}{dE^2} \right|_0 E^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{d^3U}{dE^3} \right|_0 E^3 + \dots \quad (2.3)$$

donde el subíndice 0 indica valores tomados a campo \mathbf{E} nulo, junto con el *teorema de Hellmann-Feynman* [60], dado en este caso por:

$$\frac{dU}{dE} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial E} \right\rangle, \quad (2.4)$$

permiten expresar el valor esperado para el momento dipolar inducido como un desarrollo en potencias del campo eléctrico externo aplicado,

$$p_i(E) = p_i^0 + \alpha_{ij} E_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_j E_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (i, j, k, l, \dots) = \{x, y, z\}, \quad (2.5)$$

siendo \mathbf{p}^0 el momento dipolar eléctrico permanente de la molécula, mientras que los coeficientes que acompañan a las sucesivas potencias del campo permiten definir las distintas magnitudes moleculares que caracterizan la respuesta del sistema a los campos eléctricos externos. Estos son, los tensores de polarizabilidad $\bar{\alpha}$ (orden 2), de hiperpolarizabilidad primera $\bar{\beta}$ (orden 3), de hiperpolarizabilidad segunda $\bar{\gamma}$ (orden 4) y así sucesivamente.

Considerando entonces que el cambio en la energía del sistema cuando se aplica un campo eléctrico externo \mathbf{E} coincide con el trabajo realizado sobre el dipolo inducido cuando la magnitud de dicho campo varía desde 0 hasta su valor final E :

$$\Delta U = U(E) - U(0) = - \int_0^E \mathbf{p}(E') d\mathbf{E}' \quad (2.6)$$

se obtiene, a partir del desarrollo (2.5), que dicha variación de energía puede expresarse como el siguiente desarrollo:

$$\Delta U = U(E) - U(0) = -p_i^0 E_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} E_i E_j E_k E_l - \dots \quad (2.7)$$

En las moléculas con simetría esférica, como es el caso de los fullerenos icosaédricos, el momento dipolar permanente \mathbf{p}^0 y el tensor hiperpolarizabilidad primera $\bar{\beta}$ son nulos. Debido a esto, el tensor de polarizabilidad $\bar{\alpha}$, que también por simetría queda reducido a un tensor isótropo $\alpha = \alpha_{ii}$ ($\alpha_{ij} = 0 \forall i \neq j, (i, j) = \{x, y, z\}$), se convierte en la magnitud molecular básica que caracteriza la respuesta de más bajo orden de estas moléculas a un campo eléctrico externo. Si se desprecian entonces correcciones de orden superior, las cuales según vemos en los desarrollos (2.5) y (2.7) vienen dadas por el tensor $\bar{\gamma}$, tanto el momento dipolar inducido en la molécula,

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E} \quad (2.8)$$

como el cambio en la energía del sistema debido a la aplicación del campo eléctrico,

$$\Delta U = U(E) - U(0) = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \quad (2.9)$$

quedan determinadas únicamente por la polarizabilidad α de la molécula y la intensidad del campo eléctrico aplicado.

La polarizabilidad eléctrica es una propiedad básica, que no sólo determina la respuesta de especies neutras a campos aplicados externos, sino que interviene también en fenómenos de colisión, caracterizando el comportamiento de partículas neutras en su interacción con otras partículas neutras y/o cargadas.

2.2. Polarizabilidad eléctrica de los fullerenos icosaédricos.

Respecto al fullereno C_{60} , la mayor parte de los valores experimentales disponibles hasta el momento de su polarizabilidad dipolar eléctrica se han obtenido a partir de medidas ópticas y de conductividad realizadas en muestras sólidas [61-64]. En estos casos, los valores extraídos a partir de la constante dieléctrica medida para la fullerita, tras aplicar la relación de Clausius-Mossotti, se encuentran entre $\alpha(C_{60}) \simeq 80-90\text{\AA}^3$ [29].

Hasta 1999 el único dato experimental conocido para la polarizabilidad de las moléculas de C_{60} aisladas en fase gaseosa correspondía a una medida de *scattering Rayleigh* de la luz para una mezcla gaseosa de moléculas de C_{60} y C_{70} [65]. En dicho experimento se obtuvo una polarizabilidad eléctrica aproximada para el C_{60} de 1000\AA^3 , un valor muy alejado de las previsiones teóricas y de los resultados aportados por las medidas en fase sólida. En ese año se daba a conocer la primera medida experimental directa de la polarizabilidad estática de moléculas de C_{60} aisladas en fase gaseosa (se utilizó para ello la técnica de deflexión de haces moleculares), obteniéndose $\alpha(C_{60}) = 76,5 \pm 8\text{\AA}^3$ [66]. El otro valor experimental directo conocido para la polarizabilidad del fullereno C_{60} en fase gaseosa, obtenido esta vez a partir de una medida dinámica, es de $\alpha(C_{60}) = 79 \pm 4\text{\AA}^3$ [67].

La diferencia entre los valores obtenidos en fase sólida y gaseosa se atribuye a la contribución vibracional a la polarizabilidad de la red cristalina en fase sólida, estimada en torno a 2\AA^3 . Conviene tener en cuenta, sin embargo, que la alta densidad de moléculas en la fullerita resta fiabilidad a los valores de la polarizabilidad obtenidos a partir de muestras sólidas, ya que una de las suposiciones sobre las que se apoya la relación de Clausius-Mossotti, que asume que la polarizabilidad eléctrica de una molécula en el sólido no se modifica por su interacción con moléculas vecinas, deja de ser válida en estos materiales.

Desde el punto de vista teórico, se han utilizado numerosos modelos para obtener la estructura electrónica y la polarizabilidad eléctrica de los fullerenos. Los valores estimados con estos modelos para la polarizabilidad del C_{60} se encuentran entre 36 y 154\AA^3 [Tabla (2.1)]. En algunos de estos modelos se

trata cada vértice atómico como un dipolo individual, calculándose la polarizabilidad total como la respuesta autoconsistente de un sistema de dipolos que interactúan [68,69]. Ajustando las polarizabilidades de los dipolos discretos para fijar los datos conocidos en moléculas aromáticas planas y en el grafito se han obtenido valores de 61 y 77\AA^3 respectivamente.

Una aproximación distinta se basa en suponer que la estructura del C_{60} está cubierta por electrones móviles deslocalizados. La imagen más sencilla, de acuerdo con este modelo, considera al C_{60} como una capa esférica que contiene 60 electrones libres. Un cálculo para este gas esférico de electrones no interactuantes da una polarizabilidad de 390\AA^3 [70], lo cual supone una considerable sobreestimación y pone en evidencia la carencia en el modelo del efecto de apantallamiento debido a la interacción electrón-electrón.

Por otro lado, un modelo sencillo que considera al C_{60} como una esfera conductora clásica, en el que se asume que los efectos debidos a la interacción interelectrónica en respuesta al campo eléctrico externo aplicado producen un desplazamiento de la superficie de carga inducida hacia el exterior de la esfera de la estructura iónica, consigue dar buena cuenta de los importantes efectos de apantallamiento en esta molécula. De este modo, suponiendo que esta esfera conductora tiene un radio efectivo de $4,3\text{\AA}$, obtenido al añadirle a los $3,55\text{\AA}$ de radio de la estructura iónica la mitad de los $1,5\text{\AA}$ correspondientes al grosor de la nube electrónica, se obtiene un valor para la polarizabilidad de 80\AA^3 [29], muy próximo a los datos experimentales.

En la Tabla (2.1) se muestra una lista de resultados teóricos obtenidos para la polarizabilidad del C_{60} . En cada caso se indica el tratamiento empleado para caracterizar la estructura electrónica de fullereno. Con dicha tabla se pretende poner de manifiesto la variedad de técnicas empleadas así como el rango de valores a los que dan lugar.

Si nos interesamos por conocer las polarizabilidades dipolares eléctricas correspondientes a fullerenos mayores que el C_{60} , nos encontramos con una ausencia casi total de información, tanto desde el punto de vista teórico como experimental.

Una cuestión interesante, y aún sin resolver, se refiere a la posible dependencia de la polarizabilidad con el tamaño del fullereno. Existen dos planteamientos teóricos que defienden comportamientos opuestos. Uno de ellos, basado en la hipótesis de *aditividad atómica*, sostiene que la polarizabilidad tiene su origen en un conjunto de elementos polarizables independientes. Si este fuera el caso, la polarizabilidad debería aumentar su valor de forma lineal con el número de átomos de la molécula ($\alpha \propto n$), o de forma equivalente, con la superficie del fullereno. En el otro planteamiento teórico se argumenta que tales elementos independientes no existen, y dado

que los electrones gozan de cierta libertad para moverse sobre la superficie molecular conductora, mantiene que la polarizabilidad debe aumentar linealmente con el volumen molecular. En fullerenos esféricos esto implicaría que $\alpha \propto R^3 \propto n^{3/2}$, siendo R el radio de la estructura iónica. Situaciones interme-

METODO TEÓRICO	$\alpha(\text{\AA}^3)$	Ref.
Teoría de perturbaciones (<i>tight-binding</i>)	36	[71]
Respuesta lineal (<i>tight-binding</i>)	43	[32]
Hamiltoniano Pariser-Parr-Pople (Hubbard extendido)	48	[33]
Capa dieléctrica	48-55	[62]
RPA (<i>tight-binding</i>)	57	[72]
Interacción átomo-monopolo-dipolo	61	[68]
Hartree-Fock acoplado (conjunto de base gaussianos)	65	[73]
Dipolos atómicos discretos interactuantes	77	[69]
LDA (conjunto de base gaussianos)	78	[74]
LDA (combinación lineal de orbitales atómicos)	78-101	[75]
Hartree-Fock dependiente del tiempo	79	[76]
Esfera conductora (radio efectivo 4,3 \AA)	80	[29]
Aditividad (componentes atómicos híbridos)	80	[77]
Hartree-Fock dependiente del tiempo (NDO)	82	[78]
LDA+RPA (modelo de electrones libres + apantallamiento efectivo)	82	[79]
LDA (conjunto de base gaussianos)	83	[80]
RPA (conjunto de base gaussianos)	86	[81]
LDA+RPA (pseudopotenciales no locales)	89	[82]
TDLDA (capa electrones libre)	91	[83]
Respuesta lineal (pozo esférico)	116	[84]
TDLDA (capa electrones libres)	138	[85]
Hamiltoniano de valencia efectivo	154	[86]
Respuesta lineal (<i>tight-binding</i>)	77	[87]
<i>Ab-initio</i> SCF (conjunto de base gaussianos)	75	[88]

Cuadro 2.1: Valores de la polarizabilidad α obtenidos para el fullereno C_{60} a partir de diferentes modelos teóricos(Fuente [29]).

dias se ajustarían a la expresión $\alpha \propto n^v$, con una elección adecuada del exponente v .

La medida experimental reciente de la polarizabilidad del fullereno C_{70} en fase gaseosa ($\alpha(C_{70}) = 102 \pm 14 \text{ \AA}^3$ [87]) ha permitido estimar el cociente entre la polarizabilidad de este fullereno y la del C_{60} en $\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60}) = 1,33 \pm 0,04$ [87], mientras que según un cálculo *ab-initio* realizado para el C_{70} dicho cociente sería $\alpha(C_{70})/\alpha(C_{60}) \propto (7/6)^{1,45} = 1,25$ [89]. También se ha llevado a cabo un cálculo semiempírico sistemático para estos mismos fullerenos utilizando un modelo tipo Pariser-Parr-Pople (PPP), con parámetros elegidos a partir de los pertenecientes a moléculas aromáticas típicas, tales como el benceno [33]. En este estudio se ha obtenido un valor de 1.66 para la misma razón entre polarizabilidades, aunque la polarizabilidad $\alpha \sim 43 \text{ \AA}^3$ obtenida para el C_{60} se encuentra significativamente por debajo del valor $\alpha \sim 80 \text{ \AA}^3$ más aceptado para esta molécula.

En otro estudio sobre 46 fullerenos en el rango $C_{60} - C_{240}$ [68], en el que se aplicó un modelo semiempírico que consideraba cada fullereno como una distribución de átomos puntuales, interactuando unos con otros a través de sus momentos monopoles y dipolares inducidos, se obtuvo como mejor ajuste para las polarizabilidades en función del número de átomos la expresión $\alpha \propto n^{1,3}$.

Vemos por tanto que con los estudios realizados hasta el momento no se puede establecer una ley concluyente que determine la variación de la polarizabilidad de los fullerenos en términos de su tamaño.

2.3. Estructura electrónica.

2.3.1. Modelo teórico.

Para hacer una estimación de los valores de las polarizabilidades eléctricas en cualquier molécula, necesitamos adoptar algún modelo teórico que nos permita fijar la estructura electrónica de dicho sistema físico. En el caso particular de los fullerenos, algunos de los métodos utilizados dan lugar a complicados y costosos cálculos que sólo se pueden llevar a cabo con grandes paquetes de programas como el GAUSSIAN [90] y el TURBOMOLE [91], mientras que hay otros que apenas requieren una calculadora. Desde el punto de vista de los investigadores, el criterio más importante a la hora de decidir el método a utilizar, además del realismo del modelo, es el balance entre coste computacional y la precisión requerida en los valores a obtener.

Supongamos entonces un fullereno C_N . Para obtener la estructura de niveles electrónicos y las funciones de onda estacionarias Ψ de este sistema compuesto por N núcleos atómicos y $6N$ electrones se ha de resolver la ecuación de Schrödinger no relativista e independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{2.10}$$

donde el operador hamiltoniano \hat{H} , expresado en unidades atómicas, viene dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\bar{\nabla}_I^2}{m_I} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6N} \bar{\nabla}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J=1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{6N} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{6N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.11)$$

siendo m_I , Z_I y \mathbf{R}_I la masa, el número atómico y la posición instantánea del núcleo de carbono I respectivamente, mientras que \mathbf{r}_i denota la posición instantánea del electrón i . Los cinco términos de \hat{H} , comenzando de izquierda a derecha, describen la energía cinética de los núcleos atómicos, la energía cinética de los electrones, la repulsión entre núcleos, la atracción entre electrones y núcleos y la repulsión electrón-electrón.

Para resolver la ecuación (2.10) se utiliza, como suele ser habitual en la Física Molecular, la aproximación de Born-Oppenheimer [92] que permite separar el movimiento de electrones y núcleos ($\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n$, $\Psi = \Psi_e \Psi_n$). Estos últimos, mucho más pesados, se pueden considerar fijos en una disposición particular \mathbf{R} y resolver la ecuación de Schrödinger para los electrones en el potencial eléctrico estático que éstos originan. Nos centramos por tanto en la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica

$$\hat{H}_e(\mathbf{R})\Psi_e = E_e(\mathbf{R})\Psi_e \quad (2.12)$$

con el hamiltoniano electrónico dado por ¹:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{6N} \bar{\nabla}_i^2 - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{6N} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{6N} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.13)$$

Existen dos grandes tratamientos teóricos para obtener la solución de la ecuación de Schrödinger electrónica: los cálculos *ab-initio* y los métodos semiempíricos [24]. En el primer caso se elige un modelo para la función de onda electrónica Ψ_e , normalmente como desarrollo en ciertas funciones base, y se resuelve la ecuación (2.12) utilizando como únicos parámetros de entrada los valores de las constantes fundamentales y los números atómicos de los núcleos. Aunque en principio son posibles muchas formas diferentes de funciones base, en cálculos con moléculas grandes como son los fullerenos sólo se han utilizado funciones cartesianas tipo gaussianas centradas en los núcleos atómicos (CGTFs). En general, la

¹En la ecuación (2.12) hemos omitido el término de repulsión nuclear, ya que éste permanece constante para una disposición fija \mathbf{R} de los núcleos atómicos. Si bien esto no modifica las funciones de onda electrónicas Ψ_e resultantes, la energía electrónica total se obtendría, una vez resulta (2.12), de la forma:

$$U_e(\mathbf{R}) = E_e(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J=1}^N \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}.$$

A su vez, $U_e(\mathbf{R})$ actuaría como energía potencial para el movimiento de los núcleos, cuyas funciones de onda Ψ_n se obtendrían como soluciones de la ecuación

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\bar{\nabla}_I^2}{m_I} + U_e(\mathbf{R}) \right] \Psi_n = E_n \Psi_n$$

siendo E_n la energía total de la molécula

precisión de las funciones de onda resultantes mejora si se incrementa el número de funciones base empleadas. Sin embargo, dicha mejora supone un mayor coste en el esfuerzo computacional. En cualquier caso, los fullerenos son moléculas demasiado "grandes" para los métodos *ab-initio* estándar, los cuales presentan en estos sistemas serios problemas técnicos. Por ello se suele recurrir, y este será también nuestro caso, a los métodos semiempíricos. En dichos métodos se hace uso de una forma simplificada del hamiltoniano electrónico (2.13), además de ciertos parámetros ajustables a partir de datos obtenidos experimentalmente. Una de las ventajas de los métodos semiempíricos es que permiten hacer una interpretación física directa de los resultados obtenidos. En nuestro caso, esto nos permitirá realizar un estudio sistemático de las propiedades electrónicas de la familia de los fullerenos icosaédricos.

Teniendo en cuenta que los métodos semiempíricos tradicionales [93,94] para la resolución de la estructura electrónica se basan en la denominada *separación* $\sigma - \pi$, en la cual los electrones insaturados, o π , de una molécula son tratados de forma independiente al resto de los electrones, cuya influencia se pone únicamente de manifiesto a través de un potencial efectivo en el cual se mueven los electrones π , la elección de uno de estos métodos en el caso de los fullerenos se puede justificar en base a varios argumentos. En primer lugar, como ya sabemos, la polarizabilidad de una molécula caracteriza la respuesta de sus electrones a campos eléctricos suficientemente débiles. En segundo lugar, considerando que dicha respuesta tiene lugar dentro del régimen perturbativo, y que por tanto los orbitales relevantes en dicho proceso son los últimos ocupados y los primeros desocupados, en el caso de los fullerenos, tal y como vimos en el capítulo anterior para el caso del C_{60} , estos orbitales corresponden básicamente a los enlaces asociados a los electrones π , los cuales pueden ser bien representados por combinaciones lineales de N orbitales atómicos tipo $2p_z$, cada uno de ellos localizado en un átomo de carbono. De este modo, si el campo eléctrico externo es lo suficientemente débil, estos orbitales π bastarán para caracterizar la respuesta del sistema y obtener a partir de ella la polarizabilidad molecular.

La mayor complicación en todos los cálculos de estructura electrónica es la presencia del término de repulsión electrón-electrón en el hamiltoniano \hat{H}_e . En el caso del método semiempírico más conocido, la teoría de orbital molecular de Hückel (HMO) [93], el tratamiento para dicho término es bastante drástico. Simplemente se desprecia y se considera un hamiltoniano aproximado para los electrones π expresado como suma de términos correspondientes a un sólo electrón:

$$\hat{H}_\pi = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i^\pi. \quad (2.14)$$

Si bien presenta la ventaja de una gran simplicidad, el procedimiento de Hückel tiene serios defectos relacionados con la dificultad de plantear una definición precisa del hamiltoniano monoeléctrico \hat{h}_i^π . Además de, tal y como acabamos de comentar, proponer un tratamiento muy pobre para la repulsión interelectrónica. En nuestro caso hemos optado por un método semiempírico tipo *Parr-Pariser-Pople* (PPP) [94] que, aún incluyendo de forma explícita la inte-

racción electrón-electrón en su hamiltoniano π -electrónico aproximado, tiene un grado de sencillez comparable al procedimiento del método HMO. En el marco de esta teoría consideramos, por tanto, a nuestro fullereno C_N como un sistema compuesto por N electrones π , con un operador hamiltoniano electrónico efectivo:

$$\hat{H}_\pi = \hat{H}_{core} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.15)$$

donde $1/r_{ij}$ ($r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$) es la repulsión electrostática entre los electrones π i y j , mientras que:

$$\hat{H}_{core} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{core}(i) = \sum_{i=1}^N [\hat{T}(i) + \hat{U}_{core}(i)], \quad (2.16)$$

siendo $\hat{T}(i)$ y $\hat{U}_{core}(i)$ los operadores de energía cinética y energía potencial efectiva correspondientes al electrón i . En este último término se incluye el campo de potencial debido tanto a los núcleos atómicos como a todos los electrones σ , los cuales quedan representados en este modelo como un core rígido no polarizable.

De acuerdo con la teoría de orbitales moleculares y con el método *Hartree-Fock*, la función de onda para el estado fundamental del sistema se expresa como el producto antisimétrico (tipo *determinante de Slater*) de espín-orbitales ψ_a ($a = 1, \dots, N$) de los electrones π :

$$\Psi_\pi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det |\psi_1(1)\psi_2(2) \cdots \psi_N(N)|. \quad (2.17)$$

Los espín-orbitales óptimos se encuentran aplicando el *principio variacional*. A partir de él se obtiene que cualquier espín-orbital ψ_a , con electrón i asignado, debe satisfacer la ecuación monoeléctrica:

$$\hat{f}_i \psi_a(i) = \epsilon_a \psi_a(i), \quad (2.18)$$

donde ϵ_a es la energía del espín-orbital y \hat{f}_i el operador de Fock, dado por:

$$\hat{f}_i = \hat{H}_{core}(i) + \sum_{u=1}^N [\hat{J}_u(i) - \hat{K}_u(i)], \quad (2.19)$$

siendo \hat{J}_u y \hat{K}_u los operadores de *Coulomb* e *intercambio* respectivamente, definidos como:

$$\hat{J}_u(i) \psi_a(i) = \left[\int \psi_u^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_u(j) d\mathbf{x}_j \right] \psi_a(i) \quad (2.20)$$

y

$$\hat{K}_u(i) \psi_a(i) = \left[\int \psi_u^*(j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \psi_a(j) d\mathbf{x}_j \right] \psi_u(i). \quad (2.21)$$

² $\psi_a(i) \equiv \psi_a(\mathbf{x}_i)$, siendo \mathbf{x}_i los vectores de coordenadas conjuntas de posición y espín para el electrón i .

La forma más conveniente de resolver las ecuaciones (2.18) es expresar la parte espacial de los espín-orbitales como una combinación lineal ortonormal de orbitales atómicos conocidos, ϕ_μ , centrados sobre cada uno de los núcleos atómicos (*aproximación LCAO*)

$$\Psi_a = \sum_{\mu=1}^N c_{a\mu} \phi_\mu \quad (a = 1, \dots, N). \quad (2.22)$$

A partir de las expresiones anteriores se obtiene que los coeficientes de dicho desarrollo, en principio desconocidos, satisfacen un conjunto de N ecuaciones acopladas no lineales, una para cada espín-orbital (*ecuaciones de Roothaan* [95]), que podemos expresar en forma de ecuación matricial:

$$\bar{\mathbf{F}} \cdot \bar{\mathbf{c}} = \bar{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{c}} \cdot \bar{\boldsymbol{\epsilon}}, \quad (2.23)$$

donde $\bar{\mathbf{c}}$ es la matriz ($N \times N$) de coeficientes, $\bar{\boldsymbol{\epsilon}}$ es una matriz diagonal ($N \times N$) con las energías de los orbitales, $\bar{\mathbf{S}}$ es la *matriz de solapamiento*, definida por los elementos:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_i) \phi_\nu(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (2.24)$$

y finalmente la *matriz de Fock*, $\bar{\mathbf{F}} = \bar{\mathbf{H}} + \bar{\mathbf{G}}$, cuyos elementos vienen dados por:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\eta} P_{\lambda\eta} \left\{ (\mu\lambda|G|\nu\eta) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|G|\eta\nu) \right\}, \quad (2.25)$$

donde

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_i) H_{core}(i) \phi_\nu(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i \quad (2.26)$$

son las integrales de *core*, mientras que

$$(\mu\lambda|G|\nu\eta) = \int \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_i) \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_j) \left(\frac{1}{r_{ij}} \right) \phi_\nu(\mathbf{r}_i) \phi_\eta(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (2.27)$$

corresponden a las integrales de repulsión electrónica y

$$P_{\lambda\eta} = 2 \sum_{a=1}^{N/2} c_{a\lambda}^* c_{a\eta} \quad (2.28)$$

son los elementos de la *matriz densidad*.

Las energías ϵ_a de los orbitales moleculares Ψ_a ocupados son las $N/2$ raíces más pequeñas del determinante secular:

$$\det|\bar{\mathbf{F}} - \epsilon_a \bar{\mathbf{S}}| = 0, \quad (2.29)$$

mientras que la energía electrónica total del sistema viene dada por:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (2H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}). \quad (2.30)$$

Llegados a este punto el método *PPP* hace una serie de aproximaciones, más allá de la separación de los electrones σ y π , que permiten simplificar la resolución de las ecuaciones de Roothaan. En primer lugar se toman los elementos de la matriz de solapamiento $\bar{\mathbf{S}}$ de la forma:

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}. \quad (2.31)$$

Gracias a esta suposición ($\bar{\mathbf{S}} = \bar{\mathbf{I}}$) el determinante secular (2.29) se convierte en la ecuación de valores propios de la matriz $\bar{\mathbf{F}}$:

$$\det|\bar{\mathbf{F}} - \epsilon_a \bar{\mathbf{I}}| = 0. \quad (2.32)$$

De este modo, los autovalores obtenidos tras la diagonalización corresponden a las energías ϵ_a de los orbitales moleculares y las componentes de las autofunciones a los coeficientes $c_{a\mu}$ del desarrollo (2.22) en orbitales atómicos.

A continuación el método supone la aproximación de solapamiento diferencial cero entre orbitales atómicos (*ZDO*),

$$\phi_\mu^* \phi_\nu = 0, \quad \text{para } \mu \neq \nu, \quad (2.33)$$

debido a la cual, las únicas integrales de repulsión electrónica (2.27) no nulas son aquellas para las cuales se cumple que $\mu = \nu$ y $\lambda = \eta$, es decir:

$$(\mu\lambda|G|\nu\eta) = (\mu\lambda|G|\mu\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\eta}. \quad (2.34)$$

Con estas aproximaciones los elementos de la matriz de Fock (2.25) se convierten en:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} = \begin{cases} H_{\mu\mu} + \frac{1}{2}P_{\mu\mu}(\mu\mu|G|\mu\mu) + \sum_{\eta \neq \mu} P_{\eta\eta}(\mu\eta|G|\mu\eta) & \text{si } \mu = \nu \\ H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}(\mu\nu|G|\mu\nu) & \text{si } \mu \neq \nu. \end{cases} \quad (2.35)$$

Dado que los términos $F_{\mu\nu}$ dependen de los coeficientes $c_{a\mu}$ a través de la matriz $\bar{\mathbf{P}}$, se hace necesario recurrir a una aproximación de campo autoconsistente (*SCF*) para resolver la ecuación (2.32). Esto es, se genera un proceso iterativo que comienza introduciendo una matriz $\bar{\mathbf{F}}$ de prueba. Una vez diagonalizada dicha matriz, se obtienen las energías ϵ_a y los coeficientes $c_{a\mu}$. A partir de ellos se genera una nueva matriz $\bar{\mathbf{F}}$ (2.35) y así sucesivamente. El ciclo, representado en la Figura (2.1), finaliza cuando la energía total del sistema, obtenida mediante la expresión (2.30), satisface el criterio de convergencia fijado.

Antes de comenzar el proceso iterativo es necesario evaluar las integrales de *core* y de repulsión interelectrónica, en términos de las cuales se definen las matrices $\bar{\mathbf{H}}$ y $\bar{\mathbf{G}}$. Una vez elegido el tipo de orbitales atómicos que se van a utilizar en el desarrollo (2.22), en nuestro caso hemos escogido simplemente funciones tipo delta de Dirac, dichas integrales deberían calcularse a partir de las expresiones (2.26) y (2.27) respectivamente. Sin embargo, como suele ocurrir en los procedimientos semiempíricos, en el método

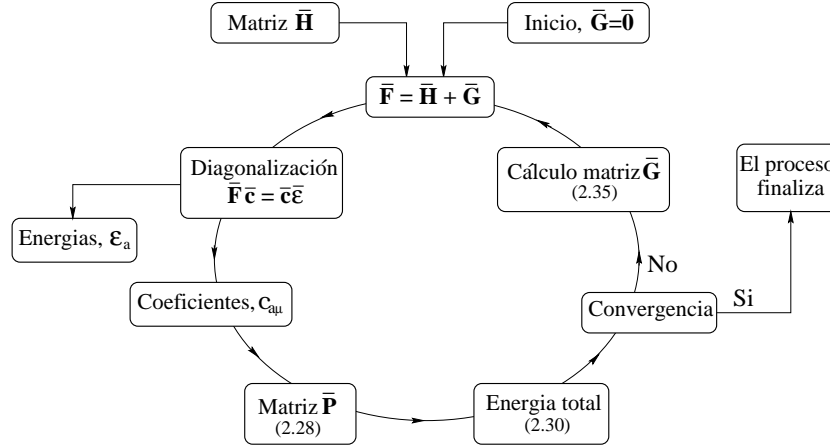


Figura 2.1: Esquema del proceso iterativo en la aproximación *SCF*.

PPP este cálculo se evita sustituyendo el valor de dichas integrales por parámetros empíricos, variables en principio de un sistema a otro, y cuyos valores se fijan a partir de datos experimentales y *ab-initio* conocidos.

A continuación plantearemos los parámetros utilizados en nuestro modelo, así como los criterios que hemos empleado para su determinación [30].

2.3.2. Parámetros del modelo *PPP*.

Tal y como acabamos de mencionar, vamos a expresar las matrices $\bar{\mathbf{H}}$ y $\bar{\mathbf{G}}$ en términos de parámetros empíricos.

Comenzamos con la matriz $\bar{\mathbf{H}}$ de las integrales *core* (2.26). Siguiendo el criterio del método *HMO*, consideramos que los únicos elementos no nulos fuera de la diagonal son aquellos en los que intervienen orbitales atómicos situados en posiciones (átomos de carbono) vecinas. A todos ellos se les asigna un único valor dado por el parámetro β :

$$H_{\mu\nu}(\mu \neq \nu) = \begin{cases} \beta & \mu \text{ y } \nu \text{ enlazados} \\ 0 & \mu \text{ y } \nu \text{ no enlazados.} \end{cases} \quad (2.36)$$

Los elementos diagonales $H_{\mu\mu}$ dan la energía de los orbitales atómicos ϕ_{μ} . Dado que en ausencia de campo externo todos los orbitales tienen la misma energía $\epsilon_{\mu} = \epsilon_0$ ($\forall \mu = 1, \dots, N$) y teniendo en cuenta que para nuestro estudio únicamente las diferencias de energías son relevantes, hemos tomado $\epsilon_0 = 0$, y con ello:

$$H_{\mu\mu} = 0. \quad (2.37)$$

Respecto a las integrales de repulsión interelectrónica (2.27), ya hemos visto que en este modelo

todas las integrales de Coulomb bielectrónicas se consideran nulas a excepción de aquellas de la forma:

$$(\mu\nu|G|\mu\nu) = \gamma_{\mu\nu}. \quad (2.38)$$

Para caracterizar en nuestro modelo estas integrales no nulas utilizaremos dos parámetros. A todas las integrales de repulsión entre electrones de un mismo orbital atómico les hemos asignado un único valor que viene dado por el parámetro γ . Para describir la repulsión coulombiana entre electrones pertenecientes a orbitales diferentes hemos introducido el parámetro χ . De este modo:

$$\gamma_{\mu\nu} = \begin{cases} \gamma & \text{si } \mu = \nu \\ \chi/R_{\mu\nu} & \text{si } \mu \neq \nu, \end{cases} \quad (2.39)$$

donde $R_{\mu\nu} = |\mathbf{R}_\mu - \mathbf{R}_\nu|$ es la distancia entre los átomos de carbono que ocupan las posiciones μ y ν . Utilizando los parámetros γ y χ , los elementos de la matriz $\bar{\mathbf{G}}$ (2.35) vienen dados entonces por:

$$G_{\mu\nu} = \begin{cases} \frac{\gamma}{2}P_{\mu\mu} + \chi \sum_{\eta \neq \mu} \frac{P_{\eta\eta}}{R_{\mu\eta}} & \text{si } \mu = \nu \\ -\frac{\chi}{2} \frac{P_{\mu\nu}}{R_{\mu\nu}} & \text{si } \mu \neq \nu. \end{cases} \quad (2.40)$$

Una vez hemos introducido los tres parámetros que intervienen en nuestro modelo, necesitamos establecer criterios adecuados para seleccionar un conjunto de valores que reproduzcan correctamente la estructura de niveles monoeléctricos y la polarizabilidad dipolar eléctrica en los fullerenos.

En el caso del fullereno C_{60} fijaremos los valores de los parámetros a partir de los datos *ab-initio* y experimentales conocidos de la estructura de niveles electrónicos y la polarizabilidad dipolar eléctrica en esta molécula [30]. Desafortunadamente esta información necesaria no existe para fullerenos mayores que el C_{60} , lo que nos deja en principio sin datos de referencia que nos permitan ajustar los valores de los parámetros. Una forma directa de proceder para estas moléculas sería utilizar, para todas ellas, el conjunto de parámetros correspondientes al C_{60} . Sin embargo, esta transferencia de parámetros de un sistema a otro no tiene justificación física. Por ello, si queremos aplicar nuestro modelo *PPP* a fullerenos mayores que el C_{60} , con el propósito de obtener una estructura de niveles monoeléctricos y polarizabilidades dipolares eléctricas razonables, es necesario imponer al modelo el cumplimiento de ciertos criterios físicos de consistencia que sirvan de referencia para fijar los parámetros que intervienen en él.

Comenzaremos aplicando el modelo *PPP* al fullereno C_{60} . El conjunto de parámetros seleccionado para esta molécula, junto con la estructura de niveles electrónicos y polarizabilidades a que éstos den lugar, nos servirán a continuación como punto de partida para extender el modelo a fullerenos mayores.

2.4. El fullereno C_{60} en el modelo PPP.

Tal como acabamos de mencionar, la abundante información disponible acerca de la estructura electrónica del fullereno C_{60} hace posible una selección directa de los parámetros β , γ y χ de nuestro modelo.

Los valores de β y χ , que son los únicos parámetros de los cuales depende la estructura de niveles monoeléctricos, los hemos ajustado de forma que los valores obtenidos a partir de ellos para el *gap* de energía entre los niveles del primer orbital molecular desocupado (*LUMO*) y el último ocupado (*HOMO*), así como la anchura de banda entre los niveles del orbital molecular más elevado (*HMO*) y el más bajo (*LMO*), coincidan con los aportados por diferentes cálculos *ab-initio* (ver Capítulo 1). Estos son:

$$E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx 2 eV \quad (2.41)$$

$$E_{HMO} - E_{LMO} \approx 10 eV. \quad (2.42)$$

Aplicando este criterio hemos obtenido $\beta = -1,4 eV$ y $\chi = 2,88 eV \cdot \text{Å}$ y a partir de ellos el *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) y anchura de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$) que se indican en la Tabla (2.2), siendo el diagrama de niveles de energía monoeléctricos resultante el mostrado en la Figura (2.2). El parámetro γ , que es el que determina el origen de la escala de energías en dicha representación, lo fijaremos más adelante a partir de los valores conocidos para la polarizabilidad eléctrica del C_{60} . Por ello el origen de escala en el espectro de la Figura (2.2) es arbitrario, siendo importante sólo la estructura que éste presenta.

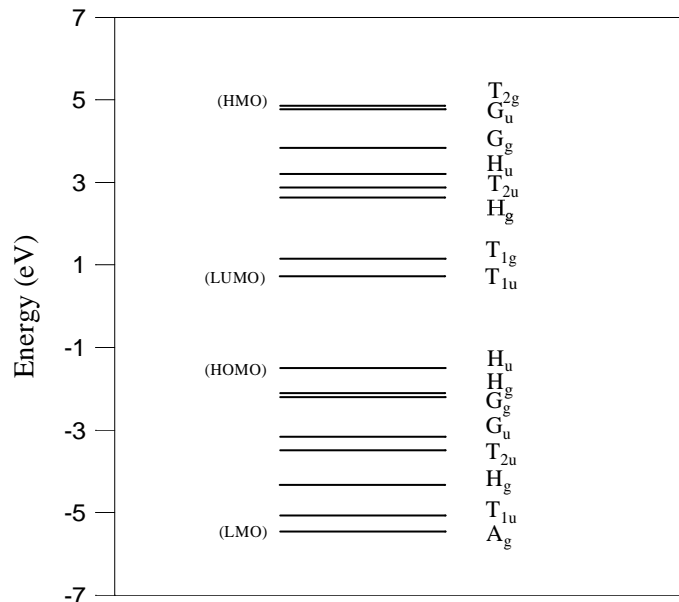


Figura 2.2: Diagrama de niveles para los orbitales π obtenidos con el modelo PPP. A la izquierda hemos indicado el orbital molecular más bajo (LMO), el más alto (HMO), el primero desocupado (LUMO) y el último ocupado (HOMO). A la derecha mostramos las especies de simetría a las que pertenecen cada uno de los niveles. El origen de la escala de energía es arbitrario.

Si comparamos este espectro de niveles con el mostrado en la Figura (1.4), el cual recordamos fue obtenido utilizando un modelo *tight-binding* que incluía los cuatro electrones de valencia de cada átomo

de carbono [32], observamos como los niveles monoeléctricos obtenidos con nuestro modelo *PPP* corresponden exactamente con los niveles más próximos al nivel de Fermi. Teniendo en cuenta que en dicho cálculo se incluyen tanto electrones π como σ comprobamos que, tal y como habíamos comentado en el Capítulo 1, todos los niveles próximos al nivel de Fermi corresponden en el fullereno C_{60} a enlaces con electrones tipo π . Además, los niveles de energía de los electrones σ , que apenas se mezclan con los niveles de los electrones π , se encuentran bastante lejos del nivel de Fermi. Este espectro indica entonces como, efectivamente, son los niveles asociados a los electrones π los que caracterizan las propiedades electrónicas del fullereno C_{60} , lo que justifica a su vez la utilización de un modelo basado en la separabilidad de electrones σ y π para obtener la estructura electrónica y polarizabilidad de esta molécula. La misma situación se espera que ocurra para el caso de los fullerenos mayores que el C_{60} .

Incluso sin fijar el parámetro γ , este modelo ya puede proporcionar información para comparar con la que se obtiene en el sistema real. En particular, podemos calcular la denominada *polarizabilidad no apantallada*, o *de no interacción*, α_0 . En el marco de una teoría de electrones independientes, en la que no se consideran por tanto los efectos de apantallamiento debidos a las interacciones de *canje* y repulsión entre los electrones que componen el sistema, dicha magnitud viene definida por la relación:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_{tot}, \quad (2.43)$$

donde

$$\mathbf{E}_{tot} = \mathbf{E}_{loc} + \mathbf{E} \quad (2.44)$$

es el campo eléctrico total que sienten los electrones y \mathbf{E}_{loc} el campo eléctrico local creado por la distribución de carga inducida en el sistema cuando se aplica el campo externo \mathbf{E} .

Tal como se deduce a partir de las expresiones (2.8) y (2.43), la diferencia entre las polarizabilidades apantallada y no apantallada tiene su origen en el campo eléctrico local \mathbf{E}_{loc} generado por la interacción entre los electrones del sistema en respuesta al campo externo aplicado \mathbf{E} , que hace que el campo eléctrico total en el sistema \mathbf{E}_{tot} no coincida con dicho campo externo. En el caso del fullereno C_{60} , los valores *ab-initio* conocidos para α_0 (esta magnitud no es accesible experimentalmente) y los datos experimentales disponibles para la polarizabilidad apantallada α , en la cual si se encuentra contenida la interacción entre los electrones del sistema, indican que:

$$\alpha_0 \simeq 4\alpha. \quad (2.45)$$

Esta notable diferencia entre ambas polarizabilidades refleja el hecho de que, al igual que ocurre en otros sistemas relativamente grandes que contienen un elevado número de electrones móviles sobre una superficie cerrada, el efecto de campo local o apantallamiento, debido al incremento de carga ligada sobre la superficie esférica de la estructura iónica cuando se aplica un campo eléctrico externo, es bastante importante en esta clase de moléculas.

Aprovechando la geometría de los fullerenos, una manera de estimar el campo local \mathbf{E}_{loc} , lo que permitiría relacionar el campo total \mathbf{E}_{tot} en el interior de la cavidad molecular con el campo externo aplicado \mathbf{E} y a partir de ello las polarizabilidades α y α_0 , es mediante la construcción de modelos electrostáticos clásicos sencillos. En particular, el modelo propuesto por Benedict y colaboradores [97], donde se simula el fullereno C_{60} por una esfera de radio R (determinado por la estructura iónica) y se supone que el campo local \mathbf{E}_{loc} creado por la distribución de carga ligada que se crea sobre dicha superficie como consecuencia de la aplicación de un campo externo uniforme \mathbf{E} es constante en el interior de la cavidad, de forma que su magnitud se puede relacionar con la del momento dipolar \mathbf{p} inducido en la molécula, mediante la expresión:

$$E_{loc} = \frac{p}{R^3}, \quad (2.46)$$

permite obtener, a partir de las ecuaciones (2.8) y (2.43), la siguiente relación entre α y α_0 :

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{\alpha_0}{R^3}}, \quad (2.47)$$

según la cual, tal y como se esperaba, la polarizabilidad apantallada α es siempre menor que la no apantallada α_0 . Sin embargo, de acuerdo con este modelo, el valor máximo de la polarizabilidad α , que se alcanzaría en el límite de esfera conductora clásica, $\alpha_{max} = R^3 = 45\text{\AA}^3$, sería inconsistente con los resultados experimentales conocidos de la polarizabilidad α , que como ya sabemos se encuentran en torno a 80\AA^3 . Esta discrepancia se puede solventar si se tiene en cuenta que la aplicación del campo eléctrico externo produce un desplazamiento de la carga electrónica del sistema hacia el exterior de la esfera iónica. Considerando entonces que, debido a la aplicación del campo eléctrico externo, los electrones del sistema que participan en el apantallamiento pasan a situarse sobre una esfera de carga inducida de *radio efectivo* $R_e = \lambda R$ mayor que el radio R de la esfera que contiene los iones ($\lambda > 1$), tendremos que la relación (2.47) puede reescribirse como:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{\alpha_0}{R_e^3}}. \quad (2.48)$$

Centrémonos ahora en la obtención con nuestro modelo de la polarizabilidad no apantallada α_0 para el fullereno C_{60} . En una aproximación de electrones independientes ésta se obtendría generalmente a partir de la respuesta lineal del modelo a un campo eléctrico uniforme \mathbf{E} , utilizando para ello teoría de perturbaciones y los orbitales SCF previos. Una forma prácticamente equivalente de estimar α_0 , que se ajusta mejor a nuestro modelo tipo *PPP*, introduce el efecto del campo externo añadiendo a la energía de cada orbital atómico la energía potencial que siente el electrón en la posición del orbital, es decir:

$$\langle \phi_i | H_{core} | \phi_i \rangle = -e\lambda \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{E}, \quad (2.49)$$

donde $\lambda \mathbf{R}_i$, tal y como acabamos de discutir, da la posición efectiva del electrón en cada orbital atómico cuando se aplica el campo eléctrico externo \mathbf{E} . De este modo, a partir de ahora vamos a considerar que, a efectos de polarización, el radio efectivo de la carga electrónica del C_{60} es $R_e = \lambda R$, siendo $R = 3,55 \text{ \AA}$ el radio de la estructura iónica. Resolviendo las ecuaciones Hartree-Fock una sola vez (sin iteraciones), con la densidad de electrones calculada con los orbitales moleculares para campo externo nulo, se obtiene finalmente α_0 a partir de la expresión perturbativa de segundo orden:

$$U_0(E) - U_0(0) = -\frac{1}{2}\alpha_0 E^2, \quad (2.50)$$

donde $U_0(E)$ es la energía del sistema para un campo eléctrico de magnitud E (independiente de la dirección del campo debido a la simetría del C_{60}), la cual obtenemos como una suma de las energías de un electrón. Si tomamos para λ el valor propuesto por Benedict y col. [97], $\lambda = 1,34$, encontramos $\alpha_0 = 2,16 \times 10^3 \text{ bohr}^3$, en muy buen acuerdo con el resultado *ab-initio* $2,10 \times 10^3 \text{ bohr}^3$ [80,98].

El valor de la polarizabilidad apantallada α se obtiene con nuestro modelo partir de la expresión de límite de campo externo suficientemente débil,

$$U_{HF}(E) - U_{HF}(0) = -\frac{1}{2}\alpha E^2, \quad (2.51)$$

donde $U_{HF}(E)$ es la energía variacional HF-SCF del sistema en un campo eléctrico de magnitud E . Pero ahora α depende explícitamente del valor del parámetro γ . Este hecho es utilizado para fijar este parámetro de forma que se cumpla la relación (2.45), obteniendo el valor $\gamma = 110 \text{ eV}$.

$(E_{LUMO} - E_{HOMO})(\text{eV})$	$(E_{HMO} - E_{LMO})(\text{eV})$	$\beta(\text{eV})$	$\gamma(\text{eV})$	$\chi(\text{eV} \cdot \text{\AA})$	λ
2.22	10.32	-1.40	110	2.88	1.34

Cuadro 2.2: Valores de los parámetros ajustados para el fullereno C_{60} en el modelo PPP.

El valor de γ puede parecer, en principio, demasiado alto si se compara con valores típicos en hidrocarburos aromáticos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a la hora de elegir en nuestro modelo las integrales bielectrónicas hemos asumido orbitales atómicos infinitamente estrechos. Si en lugar de ello hubieramos empleado orbitales más realistas para evaluar dichas integrales, como por ejemplo orbitales gaussianos, obtendríamos para estos parámetros valores más cercanos a los esperados (por ejemplo, $\beta = -4,7 \text{ eV}$, $\chi = 7,19 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ y $\gamma = 10 \text{ eV}$) con los cuales se reproduciría la misma estructura electrónica y los mismos valores para α y α_0 . De forma más general encontramos que, en la medida que la estructura electrónica y el factor de apantallamiento estén correctamente ajustados, la respuesta del sistema es bastante insensible a los detalles del modelo. De este modo, no se debe intentar atribuir significado físico a los tres parámetros β , χ y γ del modelo, sino a la estructura de niveles electrónicos y polarizabilidad que

éstos reproducen. Nuestra elección ha estado motivada por la simplicidad del modelo y por la significativa reducción en tiempo de cálculo que ello implica (la mayor parte de las integrales bielectrónicas son nulas).

Resumiendo, hasta el momento disponemos de un modelo tipo *PPP* que reproduce correctamente la estructura de niveles electrónicos y la polarizabilidad del fullereno C_{60} . En capítulos posteriores dicho modelo nos servirá de base para predecir otras propiedades relacionadas con la estructura electrónica, tales como las energías de polarización en complejos de esta molécula con iones alcalinos. Pero nuestra preocupación en estos momentos se centra en extender el modelo, válido para el C_{60} , a otros fullerenos icosaédricos. De ello nos ocuparemos a continuación.

2.5. Criterios para la consistencia del modelo *PPP*.

Tal como hemos comentado anteriormente, si queremos emplear nuestro modelo *PPP* para predecir la estructura de niveles electrónicos y polarizabilidades eléctricas de los fullerenos icosaédricos mayores que el C_{60} , hemos de imponer ciertos criterios físicos para su consistencia, el cumplimiento de los cuales permitirá seleccionar unos valores de parámetros adecuados en el modelo. Para fijar estos criterios comenzaremos estudiando la respuesta del modelo *PPP* en el fullereno C_{60} a campos eléctricos externos.

Veamos pues como se distribuye sobre la superficie del fullereno la carga inducida por un campo eléctrico externo débil y constante \mathbf{E} . En la Figura (2.3) se muestra esta distribución de carga cuando se aplica un campo $E = 1,0 \times 10^{-4} u.a.$ en la dirección de un eje de simetría C_5 (que tomamos como eje molecular Z). Cada punto en dicha gráfica representa la carga inducida en una posición atómica en función de su coordenada Z . Cuando se utilizan los valores óptimos de los parámetros para el C_{60} en el modelo *PPP* (círculos negros) observamos una distribución de carga lineal en Z . Dicho de otro modo, se forma una distribución de carga prácticamente de tipo dipolar, tal y como podría esperarse a partir del comportamiento típico de esferas, tanto conductoras como dieléctricas, ante un campo eléctrico externo suficientemente débil. Si empleamos un valor del parámetro γ que no reproduce correctamente la polarizabilidad de la molécula, la distribución de carga deja de ser lineal. En ese caso, tal como se muestra en la Figura (2.3), la distribución tiene un comportamiento errático en la dirección del campo externo aplicado (cuadrados blancos). Hemos encontrado, por tanto, el primer criterio para la consistencia de nuestro modelo: imponer una respuesta molecular a campos eléctricos débiles caracterizada por una distribución de carga inducida tipo dipolar.

Fijémonos a continuación en las dos formas que conocemos de obtener la polarizabilidad no apantallada α_0 : la que proporciona la expresión (2.43) entre el campo eléctrico total en el interior del fullereno y el momento dipolar debido a la distribución de carga inducida por el campo externo aplicado y la apor-

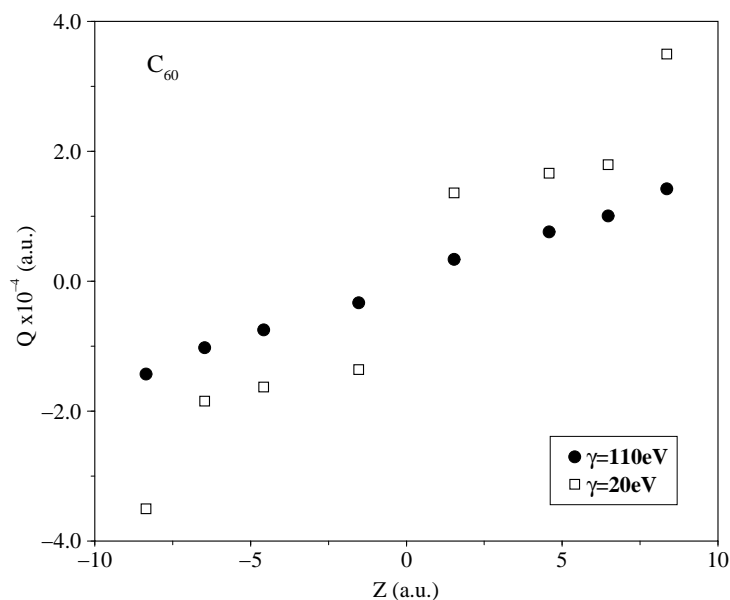


Figura 2.3: Distribución de carga inducida sobre la superficie del fullereno C_{60} , obtenida con nuestro modelo PPP a partir de parámetros correctamente ajustados [Tabla (2.2)] a los datos experimentales y teóricos disponibles (círculos negros) cuando se aplica un campo $E = 1,0 \times 10^{-4} u.a.$ a lo largo del eje de simetría C_5 . Cada punto representa la carga exceso inducida sobre una posición atómica en función de su coordenada Z . Con los cuadrados blancos se muestra la distribución de carga para un conjunto de parámetros inadecuado.

tada por la relación perturbativa (2.50) entre la energía del sistema y el campo eléctrico aplicado. Conviene resaltar que en la primera de ellas α_0 depende fuertemente de la elección del parámetro γ , mientras que en el caso de la expresión perturbativa (2.50) α_0 está determinada únicamente por los parámetros β y χ . La condición de que estas dos formas de obtener α_0 den el mismo resultado proporciona un segundo criterio, en este caso muy restrictivo, para la consistencia de nuestro modelo. Por supuesto esta última condición es satisfecha por los parámetros del modelo encontrados en el apartado anterior para el C_{60} .

Consideremos a continuación la estructura de niveles electrónicos correspondiente a los fullerenos icosaédricos mayores que el C_{60} . Como ya sabemos, a medida que éstos aumentan su tamaño, su estructura electrónica se aproxima cada vez más a la de una lámina de grafito (denominada habitualmente grafeno). A partir de ello hemos impuesto, como criterio adicional de consistencia en nuestro modelo, una tendencia suave hacia el límite del grafeno en los espectros monoeléctricos de los fullerenos icosaédricos gigantes. Tomando como referencia el fullereno C_{60} y teniendo en cuenta además que el grafeno tiene un *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) nulo y una anchura total de niveles de electrones π del orden de $18 eV$ [11], hemos impuesto para fullerenos $C_N (N > 60)$ cada vez mayores, una disminución suave del *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) desde los aproximadamente $2 eV$ del C_{60} hasta valores próximos a cero para N suficientemente grandes, además de un aumento suave en la anchura total de la banda de niveles de los electrones π ($E_{HMO} - E_{LMO}$) desde los aproximadamente $10 eV$ del C_{60} hasta los $\sim 18 eV$ de una lámina

de grafito. Si bien este criterio no es tan exigente como los dos anteriores ya que no conocemos la leyes exactas que rigen el comportamiento del *gap* y la anchura de la banda π al pasar desde el C_{60} hasta la lámina de grafito, lo emplearemos como guía para fijar los parámetros β y χ del modelo.

Por último, aún nos queda por fijar la variación del radio efectivo de la carga electrónica del fullereno R_e en función de su tamaño. Obviamente, el valor de R_e debe aproximarse al radio de la estructura atómica R a medida que éste último aumenta. Dado que la diferencia entre estos dos radios sólo es relevante para los fullerenos más pequeños, hemos considerado que tomar un radio efectivo (en Å) dado por la expresión:

$$R_e(C_n) = R(C_n) + 1,2 \left[\frac{R(C_{60})}{R(C_n)} \right]^2, \quad (2.52)$$

es suficiente para extrapolar a fullerenos icosaédricos mayores. En esta expresión, además de tomar como referencia el valor aportado por Benedict y colaboradores [97] para el C_{60} , $R_e(C_{60}) = R(C_{60}) + 1,2$, hemos supuesto que el ritmo de disminución en la diferencia entre R_e y R viene determinado por el aumento de la superficie del fullereno.

2.6. Estructuras electrónicas y polarizabilidades de fullerenos icosaédricos.

A continuación vamos a aplicar nuestro modelo *PPP* junto con los criterios de consistencia que acabamos de introducir, a la obtención de la estructura de niveles monoeléctricos y polarizabilidades dipolares eléctricas de 5 fullerenos icosaédricos en el rango $C_{60} - C_{720}$. Tres de ellos, el C_{60} , C_{240} y C_{540} pertenecen a la familia $60n^2$ de los poliedros de Goldberg, mientras que los otros dos, el C_{180} y el C_{720} , son de la familia $20(n+1)^2$ [99]. Las coordenadas atómicas utilizadas en el cálculo han sido las obtenidas por Yoshida y colaboradores [100] a partir de consideraciones puramente geométricas. Aunque con estas coordenadas se asume que todas las distancias de enlace en el C_{60} son iguales, hemos comprobado que las modificaciones a que éstas dan lugar en la estructura de niveles electrónicos y polarizabilidades, respecto a las obtenidas en el modelo anterior con las distancias de enlaces correctas, son despreciables. Hemos descartado para nuestro análisis a tres fullerenos de la segunda familia de poliedros de Goldberg, el C_{80} , C_{320} y C_{500} , ya que no parecen ser estables en la forma icosaédrica. Si aplicamos nuestro modelo *PPP* a estas moléculas comprobamos como, efectivamente, se obtiene una estructura de niveles con simetría inferior a la del grupo I_h . En el caso particular del C_{80} obtenemos la degeneración propia del grupo D_{5h} , al cual pertenece la forma más estable de este fullereno. Vemos por tanto que nuestro modelo es capaz también de conducir al sistema hasta su estructura electrónica más estable.

El proceso seguido para fijar los parámetros del modelo en cada uno de los fullerenos, a partir de los

criterios de consistencia que acabamos de presentar, ha sido el siguiente:

- Comenzamos con el fullereno C_{180} , tomando como referencia los parámetros fijados para el C_{60} [Tabla (2.2)], ajustamos β y χ para que den un comportamiento correcto del *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) y la anchura de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$).
- El parámetro γ lo fijamos de forma que reproduzca una distribución de carga inducida tipo dipolar en la superficie molecular en respuesta a un campo eléctrico externo suficientemente débil. Este valor de γ debe ser tal que la polarizabilidad no apantallada α_0 calculada a partir de la relación (2.43) entre el campo eléctrico total y el momento dipolar creado por esta distribución de carga inducida, debe coincidir con la obtenida a partir de la expresión perturbativa (2.50) que relaciona la energía del sistema con el campo eléctrico externo aplicado.

De este modo conseguimos desechar todos los pares de parámetros (β, χ) seleccionados en el paso anterior que, si bien dan valores razonables del *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) y la anchura de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$), no satisfacen los dos criterios más severos impuestos a nuestro modelo.

- Cada vez que consideremos un nuevo miembro de la familia tomaremos como referencia el conjunto de parámetros ya seleccionados para el fullereno que le precede en tamaño. De este modo pasaremos desde el C_{60} hasta el C_{720} .

Después de seguir este proceso en todos los fullerenos icosaédricos considerados, presentamos en la Tabla (2.3) el conjunto de parámetros seleccionado para cada uno de ellos.

C_n	$R_e(\text{Å})$	$\beta(\text{eV})$	$\chi(\text{eV}\cdot\text{Å})$	$\gamma(\text{eV})$
C_{60}	4.71	-1.40	2.88	110
C_{180}	6.50	-1.60	2.74	240
C_{240}	7.35	-1.65	2.88	282
C_{540}	10.71	-1.90	2.30	442
C_{720}	12.32	-2.00	2.02	517

Cuadro 2.3: Parámetros del modelo *PPP* para distintos fullerenos icosaédricos.

Comprobemos ahora como, efectivamente, los parámetros fijados satisfacen los criterios de consistencia impuestos al modelo. En la Figura (2.4) mostramos la distribución de carga inducida sobre la superficie del fullereno C_{540} en respuesta a un campo eléctrico, $E = 1,0 \times 10^{-4} u.a.$, aplicado en la dirección de un eje de simetría C_5 de la molécula, cuando se emplean los parámetros de la Tabla (2.3). Al igual que en la Figura (2.3), cada punto en esta gráfica representa la carga exceso inducida sobre una posición atómica en función de su coordenada Z .

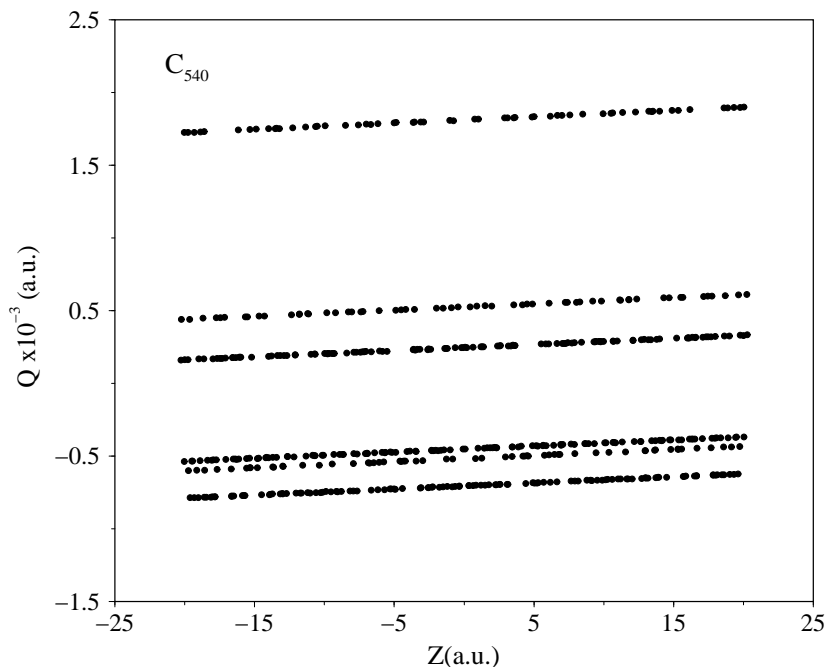


Figura 2.4: Distribución de carga inducida sobre la superficie del fullereno C_{540} , obtenida con nuestro modelo *PPP* empleando los parámetros de la Tabla (2.3) cuando se aplica un campo $E = 1,0 \times 10^{-4} u.a.$ a lo largo de un eje de simetría C_5 .

Tal como habíamos impuesto en uno de los criterios de consistencia del modelo, la molécula responde al campo externo aplicado con la formación de una distribución de carga inducida en su superficie, suave y lineal en la dirección del campo aplicado. Los seis conjuntos en los que aparecen alineados las cargas corresponden a los seis radios diferentes que definen las posiciones atómicas en el fullereno C_{540} .

Los valores obtenidos con el modelo *PPP* para los *gaps* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$), las anchuras de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$) y las polarizabilidades α_0 y α , utilizando los parámetros óptimos seleccionados [Tabla (2.3)], son los que se indican en la Tabla (2.4). Dado que el criterio que imponemos sobre el comportamiento del *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) y la anchura de banda ($E_{HMO} - R_{LMO}$) no es lo suficientemente restrictivo, existen varios pares de parámetros β y χ para los cuales es posible encontrar un valor de γ que satisface los dos criterios de consistencia más importantes impuestos al modelo. Sin embargo, hemos comprobado que esta pequeña arbitrariedad a la hora de fijar β y χ no afecta de forma significativa a la estructura electrónica obtenida con el modelo. Tal como mostramos en la Tabla (2.4), donde los errores indicados se han estimado a partir de la dispersión de valores obtenidos con diversos conjuntos de parámetros que satisfacen los criterios de consistencia del modelo, los cambios producidos al emplear los distintos conjuntos de parámetros posibles son del orden del 5 % en los *gaps* y las anchuras de banda y de tan sólo un 1 % en las polarizabilidades. Lo que por otra parte pone de manifiesto la robustez del

modelo y el alto grado de fiabilidad de los resultados que de él se obtienen.

C_n	$(E_{LUMO}-E_{HOMO})(eV)$	$(E_{HMO}-E_{LMO})(eV)$	$\alpha_0(\text{\AA}^3)$	$\alpha(\text{\AA}^3)$
C_{60}	2.20	10.34	320	78
C_{180}	1.78 ± 0.08	11.75 ± 1.24	870 ± 43	208 ± 2
C_{240}	1.62 ± 0.07	12.23 ± 1.42	1209 ± 55	299 ± 3
C_{540}	1.16 ± 0.08	13.33 ± 0.60	3701 ± 108	922 ± 6
C_{720}	1.03 ± 0.04	13.69 ± 1.06	5662 ± 213	1407 ± 13

Cuadro 2.4: Valores de los *gaps* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$), anchuras de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$) y polarizabilidades obtenidas a partir del modelo *PPP* y los parámetros de la Tabla (2.3).

En la Figura (2.5) mostramos las estructuras de niveles de los electrones π obtenidas con nuestro modelo *PPP* para los distintos fullerenos estudiados. La longitud de cada línea del espectro se ha representado proporcional a la degeneración, 1, 3, 4 ó 5, del nivel energético correspondiente. Además del comportamiento esperado para el *gap* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) y la anchura de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$), observamos como los niveles *HMO*, *HOMO*, *LUMO* y *LMO* en los distintos fullerenos pertenecen a la misma especie simetría. El nivel *LMO* es en todos los casos *Ag*, el *HOMO* es *Hu*, el *LUMO* es *Tu* y el *HMO* es siempre *Tg*.

La Figura (2.6) muestra los valores de los *gaps* ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) y las anchuras de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$) en función de los radios efectivos de los fullerenos. Se observa claramente el comportamiento suave de éstos hacia los valores límites de una lámina de grafito impuesto al modelo. Si bien la tendencia de las anchuras de banda hacia los 18 eV del grafito parece clara, en el caso de los *gaps* la superficie curva de los fullerenos impone una fuerte restricción, haciendo que éstos tomen valores considerablemente superiores a los correspondientes a una superficie finita de grafito con el mismo número de átomos de carbono. Los *gaps* de los 3 primeros fullerenos de la familia $60n^2$ siguen el comportamiento relativo encontrado por Lin y Nori [27] a partir de un modelo Hückel con un único valor del parámetro β .

Nuestros valores para las polarizabilidades de los fullerenos mayores que el C_{60} únicamente los podemos comparar con los aportados por Shanker y Applequist [68] con su modelo electrostático semiempírico. En dicho cálculo sólo se eligió un fullereno icosaédrico mayor que el C_{60} , el C_{180} , para el cual se obtuvo una polarizabilidad de 264\AA^3 , algo superior a nuestro valor de 208\AA^3 . Para el caso del C_{60} estos autores obtuvieron $\alpha \simeq 61\text{\AA}^3$, un valor inferior al más aceptado hasta estos momentos de $\sim 80\text{\AA}^3$. Estos y los demás valores obtenidos con este modelo para fullerenos no icosaédricos se encuentran, a diferencia de nuestros resultados, por encima de las polarizabilidades de las esferas conductoras clásicas del mismo radio efectivo.

Centremos a continuación nuestro interés en la importante cuestión relacionada con el compor-

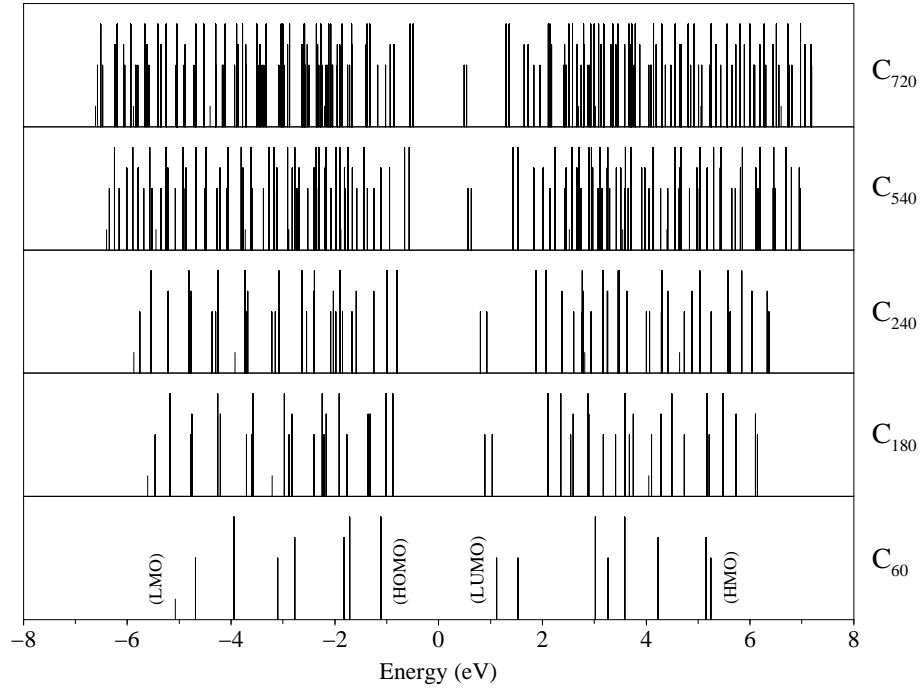


Figura 2.5: Estructura de niveles de electrones π obtenida para distintos fullerenos icosaédricos empleando nuestro modelo *PPP* con los parámetros de la Tabla (2.3). La energía está medida con respecto al centro del *gap*.

tamiento de la polarizabilidad α en función del tamaño del fullereno. En la Figura (2.7) mostramos el comportamiento obtenido con nuestro modelo de la polarizabilidad en función del radio efectivo y del número de átomos de carbono del fullereno. A partir de esta figura podemos extraer importantes conclusiones; en primer lugar obtenemos que el mejor ajuste de nuestros resultados corresponde a la expresión:

$$\alpha = 0,75R_e^3 \quad (2.53)$$

El excelente acuerdo proporcionado por este ajuste lineal implica que es el radio efectivo R_e de la carga electrónica del fullereno, y no el radio R de la estructura iónica, el parámetro fundamental que determina el comportamiento de las polarizabilidades. Como sabemos, las diferencias en la estructura electrónica al utilizar uno u otro radio son menos significativas a medida que el fullereno aumenta su tamaño ($R_e \rightarrow R$).

En segundo lugar podemos concluir que, tal y como queda reflejado también en la Figura (2.7), no tiene sentido ajustar los valores de la polarizabilidad a una expresión del tipo $\alpha \propto n^v$. Del mismo modo que no se debe atribuir ningún significado al parámetro v .

Otra importante conclusión que podemos extraer a partir de nuestros resultados es que la relación $\alpha_0 \simeq 4\alpha$ encontrada para el fullereno C_{60} se mantiene para los fullerenos icosaédricos mayores que éste.

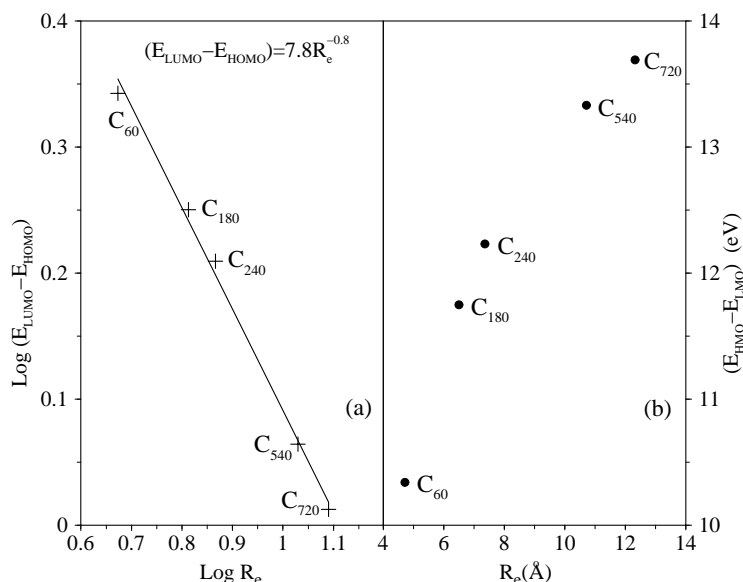


Figura 2.6: Comportamiento de los gaps ($E_{LUMO} - E_{HOMO}$) (a) y las anchuras de banda ($E_{HMO} - E_{LMO}$) (b) en función de los radios efectivos R_e de los fullerenos. La energía está dada en eV y R_e en Å.

Parece por tanto que esta razón entre polarizabilidades es una característica de todos los miembros de la familia de fullerenos con simetría I_h .

Nuestros resultados son totalmente consistentes con la relación (2.48) entre las polarizabilidades apantallada α y no apantallada α_0 obtenida por Benedict y colaboradores para una esfera de radio efectivo R_e a partir de argumentos electrostáticos sencillos. Si sustituimos la expresión (2.53) en la ecuación (2.48) se obtiene inmediatamente la razón $(\alpha_0/\alpha) \simeq 4$ entre las polarizabilidades α y α_0 . En realidad, dicha fórmula es esencialmente una consecuencia de los criterios de consistencia que hemos impuesto a nuestro modelo.

Teniendo en cuenta que la polarizabilidad de una esfera conductora de radio R_e es $\alpha = R_e^3$, la ecuación (2.53) nos indica que las polarizabilidades de los fullerenos icosaédricos en el rango $C_{60} - C_{720}$ son un 75 % más pequeñas que las correspondientes a esferas conductoras con el mismo radio efectivo. Nuestros resultados no muestran indicación alguna que impida extrapolar este comportamiento a fullerenos aún mayores. Lo cual, en el límite $R_e \rightarrow \infty$, implicaría que una única lámina infinita de grafito (grafeno) no puede comportarse, a temperatura cero, exactamente como una lámina conductora. Hemos encontrado por tanto que los fullerenos icosaédricos exhiben los valores máximos permitidos para las polarizabilidades eléctricas, tal como si estuvieran contruidos a partir de una lámina de grafito que se cierra sobre sí misma.

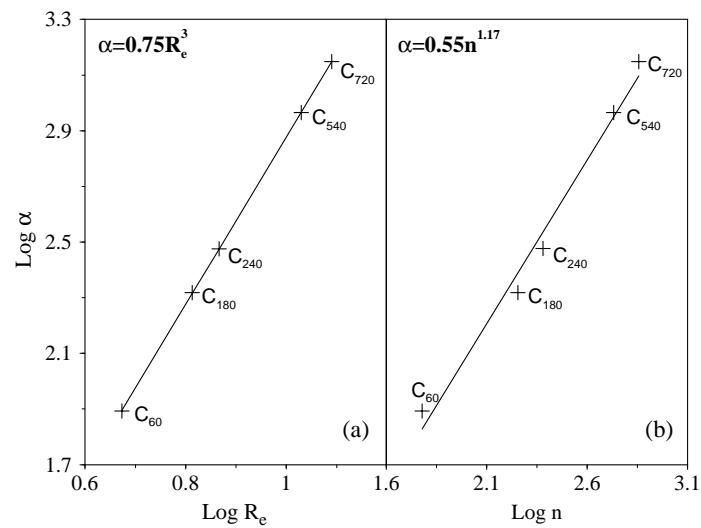


Figura 2.7: Comportamiento de la polarizabilidad α (en \AA^3) en función del radio efectivo R_e (en \AA) (a) y del número de átomos de carbono n del fullereno (b). En trazo continuo se representa el mejor ajuste logarítmico obtenido en ambos casos.

Capítulo 3

Complejos exoédricos: hamiltoniano y potencial de interacción.

En este capítulo introduciremos el hamiltoniano de vibración-rotación efectivo que vamos a emplear en el estudio de la dinámica de complejos exoédricos del fullereno C_{60} con un átomo. Comenzaremos planteando el término de energía cinética. En primer lugar escribiremos su expresión clásica y después el operador cuántico correspondiente. A continuación introduciremos los términos de dispersión-repulsión y polarización que vamos a emplear para describir el potencial de interacción entre el fullereno C_{60} y un átomo de capa cerrada. Aplicaremos nuestros resultados tanto a gases nobles como a iones alcalinos.

3.1. Hamiltoniano de vibración-rotación para el sistema C_{60} +átomo.

En el capítulo anterior utilizamos la aproximación de Born-Oppenheimer [92] para estudiar la estructura electrónica de varios fullerenos. Esto nos permitió separar los movimientos nuclear y electrónico y centrarnos únicamente en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica para una disposición nuclear determinada.

Dado que nuestro interés se centra ahora en resolver la dinámica completa del sistema C_{60} +átomo, debemos de resolver además la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, que para este sistema viene dada por la expresión:

$$\left[-\frac{1}{2M} \sum_{i=1}^{60} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 - \frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{60}, \mathbf{R}) \right] \Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

donde $(M, \mathbf{R}_i, i = 1, \dots, 60)$ y (m, \mathbf{R}) son las masas y los vectores de posición de los núcleos atómicos del fullereno y del átomo externo respectivamente. Los dos primeros términos en dicha ecuación corresponden a la energía cinética de las especies molecular y atómica, mientras que $U(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{60}; \mathbf{R})$ es la energía potencial efectiva que se obtiene al resolver la ecuación de Schrödinger electrónica para una disposición nuclear $(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{60}; \mathbf{R})$.

Si bien la ecuación (3.1) parece sencilla a primera vista, resulta muy complicado extraer a partir de ella la información dinámica del sistema. Normalmente se suele realizar un estudio clásico del movimiento de los núcleos atómicos (vibración + rotación). La cuantización posterior de los distintos términos obtenidos para la energía cinética proporcionará, una vez incluido el término del potencial de interacción, una expresión para el hamiltoniano cuántico de vibración-rotación efectivo para el movimiento nuclear en el sistema [20,101-103].

3.1.1. Energía cinética para el movimiento nuclear.

Dado un sistema compuesto por una molécula poliatómica no lineal de $N = 60$ núcleos atómicos y un átomo externo a ella, se requieren $(3N + 3)$ coordenadas independientes para especificar todas las posiciones nucleares en el espacio. Dado que en el modelo clásico se considera al fullereno como una colección de masas puntuales (los átomos) que rotan con la misma velocidad angular en torno a un eje, y que además se mantienen unidas por fuerzas (los enlaces) que las mantienen próximas a sus posiciones de equilibrio, pero con la posibilidad de efectuar pequeños movimientos vibratoriales con amplitudes razonablemente pequeñas en torno a ellas, las $(3N + 3)$ coordenadas más adecuadas para describir la dinámica del sistema son: tres para dar la posición \mathbf{C} del centro de masas del sistema respecto de un sistema de referencia inercial XYZ fijo en el laboratorio. Otras tres para describir el movimiento relativo del átomo externo respecto de un sistema de coordenadas rotante xyz que tiene su origen en la posición \mathbf{F} del centro de masas del fullereno. La rotación de la molécula en torno a su centro de masas se especifica en términos de los tres ángulos de Euler θ , ϕ y χ que dan la orientación en el espacio del sistema de coordenadas xyz respecto a otro sistema $X'Y'Z'$ con origen también en \mathbf{F} , pero que se mantiene siempre paralelo al sistema de referencia inercial XYZ . Finalmente tomaremos las $(3N - 6)$ coordenadas vibratoriales independientes de la molécula (coordenadas normales), referidas también al sistema de referencia xyz .

Si tomamos los vectores de posición \mathbf{R}_i ($i = 1, \dots, N$) y \mathbf{R} referidos al sistema de coordenadas XYZ [Figura (3.1)], la energía cinética del sistema viene dada por:

$$2T = M \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{R}}_i^2 + m \dot{\mathbf{R}}^2, \quad (3.2)$$

Expresando los vectores \mathbf{R}_i y \mathbf{R} en términos del vector de posición \mathbf{C} del centro de masas del sistema e introduciendo los vectores de posición \mathbf{R}'_i y \mathbf{R}' referidos al sistema de coordenadas $X'Y'Z'$, la energía cinética toma la forma:

$$2T = M_t \dot{\mathbf{C}}^2 + M \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{R}}'_i{}^2 + \mu \dot{\mathbf{R}}'^2, \quad (3.3)$$

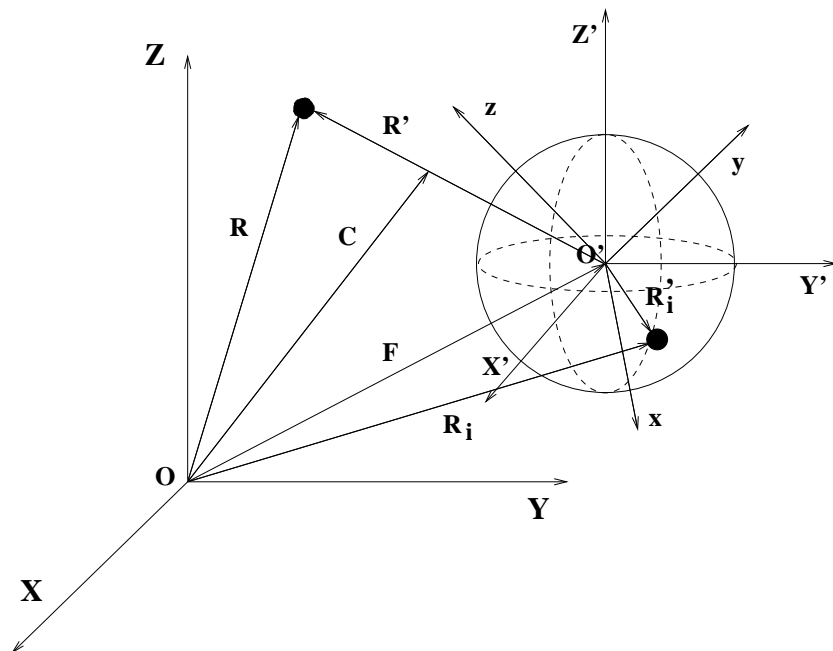


Figura 3.1: Sistemas de referencia y vectores de posición empleados para la obtención del hamiltoniano efectivo en los complejos exoédricos fullereno+átomo.

donde M_t es la masa total del sistema y μ su masa reducida. El término $M_t \dot{\mathbf{C}}^2$ está asociado a la traslación espacial del centro de masas del sistema y dado que sólo añade una constante a la energía total del sistema, no se incluirá en las expresiones a partir de ahora.

Pasemos a continuación al sistema de referencia xyz fijo en el fullereno, en el que $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}'_i$ ($i = 1, \dots, N$) y $\mathbf{r} = \mathbf{R}'$ son ahora los vectores que denotan las posiciones de los átomos de carbono del C_{60} y del átomo externo respectivamente. Asumiremos que este sistema de ejes de coordenadas se encuentra rotando con una velocidad angular constante \mathbf{w} , solidario con la configuración rígida del fullereno que definen las posiciones de sus núcleos atómicos en el equilibrio (con ello se consigue que el momento angular respecto de los ejes xyz sea nulo en el equilibrio).

Tomando esta configuración molecular de equilibrio como referencia, expresamos los vectores de desplazamiento instantáneo ρ_i de los núcleos de carbono del C_{60} , que describen sus movimientos vibratoriales en torno a sus posiciones de equilibrio \mathbf{a}_i , como combinación lineal de las $(3N - 6)$ coordenadas vibratoriales Q_k del fullereno:

$$\rho_{i\alpha} = r_{i\alpha} - a_{i\alpha} = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{k=1}^{3N-6} h_{i\alpha,k} Q_k \quad \alpha = \{x, y, z\}. \quad (3.4)$$

A partir de aquí, introduciendo los momentos vibratoriales angulares P_k conjugados con cada una de las coordenadas vibratoriales Q_k ,

$$P_k = \frac{\partial T}{\partial \dot{Q}_k} \quad (k = 1, \dots, 3N - 6), \quad (3.5)$$

el momento lineal \mathbf{p} conjugado con la coordenada relativa \mathbf{r} del átomo externo,

$$p_\alpha = \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_\alpha} \quad \alpha = \{x, y, z\}, \quad (3.6)$$

y el momento angular del sistema \mathbf{J} respecto del sistema de ejes xyz ,

$$J_\alpha = \frac{\partial T}{\partial w_\alpha} \quad \alpha = \{x, y, z\} \quad (3.7)$$

se obtiene que la forma hamiltoniana de la energía cinética del sistema viene dada por [20]:

$$2T = \sum_{\alpha\beta} \eta_{\alpha\beta} (J_\alpha - q_\alpha - l_\alpha)(J_\beta - q_\beta - l_\beta) + \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{\mu}, \quad (3.8)$$

donde

$$l_\alpha = (r_\beta p_\gamma - r_\gamma p_\beta) \quad \alpha, \beta, \gamma = \{x, y, z\} \quad (3.9)$$

es el momento angular asociado al movimiento del átomo externo relativo al centro de masas del fullereno,

$$q_\alpha = \sum_{k,n=1}^{3N-6} \xi_{kn}^\alpha Q_k P_n \quad (3.10)$$

es el denominado momento angular vibracional, siendo

$$\xi_{kn}^\alpha = -\xi_{nk}^\alpha = \sum_{i=1}^N [h_{i\beta,k} h_{i\gamma,n} - h_{i\gamma,k} h_{i\beta,n}] \quad (3.11)$$

los términos de interacción de Coriolis, mientras que los coeficientes $\eta_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor $\bar{\eta} = [\bar{\mathbf{I}}]^{-1}$, con:

$$\begin{aligned} I'_{\alpha\alpha} &= M \sum_{i=1}^N (r_{i\beta}^2 + r_{i\gamma}^2) + \mu (r_\beta^2 + r_\gamma^2) - \sum_{k,n,m}^{3N-6} \xi_{km}^\alpha \xi_{nm}^\alpha Q_k Q_n \\ I'_{\alpha\beta} &= -M \sum_{i=1}^N r_{i\alpha} r_{i\beta} - \mu r_\alpha r_\beta - \sum_{k,n,m}^{3N-6} \xi_{km}^\alpha \xi_{nm}^\beta Q_k Q_n \quad (\alpha, \beta, \gamma) = \{x, y, z\}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Una vez se ha obtenido la expresión clásica de la energía cinética, el siguiente paso va a ser su cuantización.

3.1.2. Hamiltoniano cuántico para el movimiento nuclear.

Para obtener el operador cuántico de energía cinética asociado a la expresión clásica (3.8) se tiene en cuenta que, dada la forma general:

$$2T = \sum_{i,j} g_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j = \sum_{i,j} g^{ij} p_i p_j, \quad (3.13)$$

donde los sumatorios en i y j son sobre las partículas que componen el sistema, q_i y p_i sus coordenadas y momentos generalizados y g_{ij} los elementos de la matriz de transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas generalizadas, el operador cuántico correspondiente es [101]:

$$2\hat{T} = g^{1/4} \sum_{i,j} \hat{p}_i g^{-1/2} g^{ij} \hat{p}_j g^{1/4} \quad (3.14)$$

siendo g el determinante de la matriz g^{ij} .

Si aplicamos esta última ecuación a la expresión clásica de la energía cinética de nuestro sistema (3.8), se obtiene que su operador cuántico asociado viene dado por [20]:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \eta_{\alpha\beta} (\hat{J}_\alpha - \hat{q}_\alpha - \hat{l}_\alpha) (\hat{J}_\beta - \hat{q}_\beta - \hat{l}_\beta) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2 + \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2\mu} - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \eta_{\alpha\alpha}, \quad (3.15)$$

donde se han introducido los operadores,

$$\hat{q}_\alpha = -\hbar \sum_{k,n} \xi_{kn}^\alpha Q_k \frac{\partial}{\partial Q_n} \quad \text{y} \quad \hat{P}_k = -\hbar \frac{\partial}{\partial Q_k}, \quad (3.16)$$

directamente relacionados con las vibraciones de la molécula, los operadores

$$\hat{l}_\alpha = -\hbar \left(r_\beta \frac{\partial}{\partial r_\gamma} - r_\gamma \frac{\partial}{\partial r_\beta} \right) \quad \text{y} \quad \hat{p}_\alpha = -\hbar \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \quad \{\alpha, \beta, \gamma = x, y, z\} \quad (3.17)$$

de momento angular y lineal del átomo externo y el operador de momento angular \hat{J} , definido a partir de la combinación lineal

$$\begin{pmatrix} \hat{J}_x \\ \hat{J}_y \\ \hat{J}_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\text{cosec}\theta \cos\chi & \text{sen}\chi & \cot g\theta \cos\chi \\ \text{cosec}\theta \text{sen}\chi & \cos\chi & -\cot g\theta \text{sen}\chi \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{p}_\theta \\ \hat{p}_\phi \\ \hat{p}_\chi \end{pmatrix} \quad (3.18)$$

de los operadores $\hat{p}_\theta = -\hbar \partial / \partial \theta$, $\hat{p}_\phi = -\hbar \partial / \partial \phi$ y $\hat{p}_\chi = -\hbar \partial / \partial \chi$.

Una vez obtenido el operador cuántico de energía cinética, el hamiltoniano cuántico para el movimiento nuclear en el sistema se construye añadiendo a éste el operador \hat{V} de energía potencial, esto es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \left(\mathbf{r}, \{Q_k\}_{k=1}^{3N-6} \right). \quad (3.19)$$

En el término de energía potencial se incluye la interacción entre todos los átomos del fullereno, dependiente de las coordenadas normales de vibración, además de la interacción entre el átomo externo y los átomos del fullereno.

Conviene resaltar que el hamiltoniano \hat{H} obtenido se puede considerar como exacto, ya que, excepto la aproximación de Born-Oppenheimer, cuyo error es despreciable en la mayor parte de los sistemas, no se ha recurrido a ninguna otra aproximación durante su construcción. Sin embargo, el hamiltoniano (3.19) es demasiado complejo de manipular, siendo necesario introducir aproximaciones adicionales, que vayan más lejos que la aproximación de Born-Oppenheimer, en orden a analizar los aspectos más relevantes de la dinámica del sistema. En el caso del sistema C_{60} +átomo, estas aproximaciones están justificadas en la medida que los núcleos de los átomos de carbono del fullereno, al igual que en la mayoría de moléculas rígidas, se encuentran fuertemente confinados en sus posiciones de equilibrio. Suponiendo entonces que las frecuencias de los desplazamientos vibracionales de estos átomos en torno a sus posiciones de equilibrio son considerablemente mayores que las asociadas a la rotación molecular y al movimiento del átomo externo, se ha procedido a la eliminación adiabática del movimiento vibracional de la molécula [20,106,107]. Para ello se promedia el hamiltoniano (3.19) sobre el estado vibracional fundamental del fullereno. Despreciando los términos de distorsión centrífuga de la molécula (aproximación de fullereno rígido), el hamiltoniano de vibración-rotación efectivo para el sistema C_{60} +átomo viene dado, excepto constantes aditivas, por [20,106,107]:

$$\hat{H}_{vr} = \frac{\hat{\mathbf{j}}^2}{2I_c} + \frac{\hat{\mathbf{I}}^2}{2\mu r^2} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \hat{V}(\mathbf{r}, \theta, \phi, \chi) \quad (3.20)$$

donde $\hat{\mathbf{j}} = (\hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{I}})$ es el operador momento angular del C_{60} , $I_c = \frac{2}{3}60MR^2$ su momento de inercia y $R = 3,55\text{\AA}$ su radio. $V(\mathbf{r}, \theta, \phi, \chi)$ representa el potencial de interacción efectivo entre los átomos de carbono del fullereno y el átomo externo, que depende de la posición relativa del átomo externo \mathbf{r} y de la orientación del fullereno respecto del sistema de ejes $X'Y'Z'$.

El resto del capítulo lo dedicaremos a introducir los potenciales de interacción que propondremos para el estudio de la dinámica de varios complejos exoédricos del fullereno C_{60} .

3.2. Potencial de interacción en complejos exoédricos del fullereno C_{60} .

Como acabamos de ver, un paso fundamental para el estudio de la dinámica en los complejos del fullereno C_{60} , es la aportación de una expresión razonable para el potencial de interacción efectivo fullereno-átomo en el hamiltoniano \hat{H}_{vr} (3.20). Debemos tener presente que la fiabilidad de los resultados obtenidos depende en gran medida de la precisión de la superficie de energía potencial utilizada.

El procedimiento riguroso para obtener dicho potencial supondría aplicar métodos *ab-initio*, tales como el Hartree-Fock, o bien métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, que resolviesen la estructura electrónica del sistema para una configuración de los núcleos atómicos y un estado electrónico

determinados. El potencial de interacción efectivo fullereno-átomo resultante en cada caso sería aquel que mejor se ajustase a la superficie de energía potencial obtenida en el cálculo.

Sin embargo, ya sabemos que estos métodos teóricos son muy costosos y prácticamente inviables en los sistemas que nos ocupan. Si bien se han llegado a aplicar algunos de estos cálculos a varios complejos del fullereno C_{60} [108-116], con el interés dirigido principalmente a aspectos de la interacción tales como energías de estabilización, posiciones de equilibrio y frecuencias vibracionales para las especies confinadas, los datos que éstos han aportado son muy dispersos e insuficientes para extraer un modelo razonable del potencial de interacción. Se pone así de manifiesto la necesidad de recurrir a métodos alternativos que sean capaces de reproducir y completar los pocos datos *ab-initio* y experimentales disponibles.

Cuando la interacción es de naturaleza física (adsorción física), con fuerzas de tipo *van der Waals* del orden de varias decenas o centenas de *meV*, como ocurre en el caso de la interacción entre el fullereno C_{60} y una especie atómica o molecular de capa cerrada, ésta viene dominada por contribuciones electrostáticas tales como las fuerzas de dispersión, la repulsión electrostática y la polarización.

Diversas aproximaciones semiempíricas propuestas hasta el momento para el potencial de interacción en complejos del fullereno C_{60} [117-121] han aportado expresiones analíticas sencillas, con distintos términos representando estas fuerzas [116,117-120]. Nuestro grupo ha propuesto una expresión en la que se incluyen los términos de dispersión-repulsión como suma de interacciones binarias tipo *Lennard-Jones* entre los átomos de carbono del fullereno y el átomo externo [117,118]. Se trata de un potencial ya utilizado anteriormente en estudios numéricos de la dinámica clásica de átomos atrapados dentro y fuera del C_{60} , habiéndose encontrado a partir de él un acuerdo bastante bueno con los datos *ab-initio* disponibles para complejos endoédricos tales como el $Li^+@C_{60}$, $Na^+@C_{60}$, $K^+@C_{60}$, $He@C_{60}$, $CO@C_{60}$, $LiF@C_{60}$ y $LiH@C_{60}$ entre otros [106,107,122-125].

La alta polarizabilidad del fullereno C_{60} haría necesario, en principio, la inclusión de términos de polarización en el potencial de interacción para complejos de esta molécula con especies iónicas o polares, como es el caso del $Li^+@C_{60}$, $Na^+@C_{60}$ y $K^+@C_{60}$. Sin embargo, el buen acuerdo encontrado entre las geometrías de equilibrio *ab-initio* y los resultados obtenidos con los modelos semiempíricos, que consideran únicamente fuerzas atractivas de tipo dispersivo, indican que el efecto debido a los términos de polarización debería ser pequeño en estos complejos endoédricos fullereno-(ion alcalino). Datos *ab-initio* recientes aportados por Hira y Ray [98] parecen confirmar este resultado. Estos autores concluyen además que en el caso del complejo exoédrico Na^+C_{60} los efectos de polarización son muy importantes.

En nuestro caso, con el propósito de hacer una estimación de la importancia de estos términos de polarización en la interacción entre el fullereno C_{60} y distintas especies atómicas cargadas, construiremos una expresión analítica para el término de polarización en la interacción C_{60} -(ion alcalino) tomando como base el método semiempírico tipo *Parr-Pariser-Pople (PPP)* desarrollado en el capítulo anterior

para obtener la estructura electrónica y las polarizabilidades dipolares eléctricas de varios fullerenos icosaédricos. Para ello analizaremos la respuesta del modelo obtenido para el C_{60} al campo eléctrico creado por una carga puntual. Su aplicación posterior a diversos complejos exoédricos y endoédricos del C_{60} con iones alcalinos nos ha permitido contrastar nuestros resultados con los aportados por cálculos *ab-initio* recientes, encontrando, tal y como veremos más adelante, un buen acuerdo entre ellos.

A continuación presentaremos las expresiones semiempíricas propuestas por nuestro grupo para los términos de dispersión-repulsión [117] y de polarización [30] en la interacción fullereno-átomo. Estudiaremos también los términos de dispersión-repulsión en la interacción entre dos fullerenos C_{60} neutros.

3.2.1. Términos de dispersión-repulsión en la interacción C_{60} -átomo.

Consideremos un sistema formado por un fullereno C_{60} y un átomo externo neutro de capa cerrada, tal que la interacción entre ambas especies está dominada por fuerzas de tipo dispersión-repulsión. Al proponer cualquier expresión semiempírica para el potencial de interacción hay que tener en cuenta las fuertes restricciones que la alta simetría del fullereno impone sobre la forma funcional de dicha expresión [30,106,117-122,126-129]. Conviene por ello utilizar para el potencial funciones adaptadas a la simetría del sistema.

Si los núcleos atómicos del sistema se encuentran en su configuración de equilibrio, nosotros suponemos que así es, el potencial de interacción ha de pertenecer a la representación irreducible totalmente simétrica (A_g) del grupo puntual I_h , ya que éstos son la representación irreducible y el grupo de simetría de los estados electrónico y vibracional fundamentales del C_{60} utilizados en las sucesivas aproximaciones adiabáticas introducidas para la obtención del hamiltoniano efectivo del sistema. Si consideramos entonces que el sistema se encuentra en sus estados electrónico y vibracional fundamentales, el potencial de interacción debe conservar la simetría del grupo puntual I_h al aplicarle cualquiera de sus operaciones de simetría.

Otra imposición sobre la forma semiempírica del potencial de interacción es la exigencia de un buen acuerdo con los datos experimentales y teóricos disponibles del complejo.

Desarrollo en armónicos esféricos.

Dado el carácter cuasiesférico del fullereno C_{60} , se ha considerado coherente utilizar un desarrollo en la base de los armónicos esféricos $\{Y_{\ell m}\}$ para el potencial de interacción. Si denotamos por $\mathbf{r}(r, \theta, \varphi)$ el vector de posición del átomo externo respecto de un sistema de referencia con origen en el centro de masas del fullereno, tendremos que dicho potencial viene dado por:

$$V(\mathbf{r}) = V(r, \theta, \varphi) = \sum_{\ell, m} C_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi). \quad (3.21)$$

Con coeficientes radiales $C_{\ell m}(r)$ que se obtienen al resolver numéricamente las integrales

$$C_{\ell m}(r) = \int_{\Omega} V(r, \theta, \varphi) Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) d\Omega, \quad (3.22)$$

siendo $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ el elemento diferencial de ángulo sólido en coordenadas esféricas y $V(r, \theta, \varphi)$ el potencial de interacción semiempírico propuesto [106,122].

Dado que el potencial $V(\mathbf{r})$ es una función real y teniendo en cuenta la propiedad de conjugación de los armónicos esféricos,

$$Y_{\ell m}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell, -m}(\theta, \varphi), \quad (3.23)$$

se demuestra fácilmente que los coeficientes $C_{\ell m}(r)$ deben ser también funciones reales, verificando además la propiedad

$$C_{\ell -m}(r) = (-1)^m C_{\ell m}(r). \quad (3.24)$$

Por otro lado, la simetría del fullereno restringe fuertemente el número de términos que pueden intervenir en el desarrollo (3.21) del potencial, asegurándonos además su rápida convergencia con un número relativamente bajo de términos. Sólo pueden aparecer los subespacios ℓ que contengan la representación irreducible A_g del grupo puntual I_h . Según la Tabla (1.2) éstos son $\ell = 0, 6, 10, 12, 16, \dots$. La degeneración de los subespacios depende del sistema de referencia

seleccionado para definir las coordenadas atómicas del fullereno. Si se toma un sistema de coordenadas tal que incluya alguno de los ejes de simetría del fullereno, esta degeneración puede ser; $m = 0, \pm 5, \pm 10, \dots$ para un eje de simetría C_5 , $m = 0, \pm 3, \pm 6, \dots$ para uno tipo C_3 y $m = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ si se trata de un eje C_2 . En el caso de no considerar ningún eje de simetría la degeneración puede ser la máxima posible, $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, 0, \dots, \ell - 1, \ell$. Por ello, y a fin de minimizar el esfuerzo computacional en el cálculo de los coeficientes $C_{\ell m}(r)$, conviene referir las coordenadas atómicas del C_{60} a un sistema de ejes coordenados que incluya alguno de los ejes de simetría del fullereno.

Tal como ya hemos comentado, en nuestro caso utilizaremos para el potencial $V(r, \theta, \varphi)$ una suma binaria tipo *Lennard-Jones* entre el átomo externo y cada uno de los átomos de carbono del fullereno [117,118]. Si denotamos por \mathbf{r}_i el vector de posición del átomo de carbono i en el fullereno, respecto de un sistema de referencia con origen en su centro de masas, y $r_i = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|$ su distancia al átomo externo, dicho potencial viene dado por:

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_{i=1}^{60} v_{LJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_i) = 4\varepsilon \sum_{i=1}^{60} \left[\left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_i} \right)^6 \right], \quad (3.25)$$

siendo ε el parámetro que determina la profundidad del pozo del potencial de interacción, mientras que $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$ es la posición del mínimo de dicho pozo. Los parámetros ε y σ correspondientes a la interacción binaria $X-C$ entre el átomo externo (X) y un átomo de carbono (C) [Tabla (3.1)], los hemos obtenido aplicando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot a los parámetros $(\varepsilon_x, \sigma_x)$ asociados a

	He	Ne	Ar	Xe
$m(u.m.a)$	4.00	20.18	39.95	131.30
$\epsilon(meV)$	1.63	2.57	5.49	7.36
$\sigma(\text{Å})$	3.01	3.16	3.44	3.81

Cuadro 3.1: Valores de los parámetros (ϵ, σ) de la interacción Lennard-Jones para varios pares $X - C$ y las masas de los átomos X .

la interacción $X - X$ en fase gaseosa y los parámetros (ϵ_c, σ_c) tomados de la interacción $C - C$ entre dos átomos de carbono pertenecientes a fullerenos vecinos en la fullerita [20]. De este modo:

$$\epsilon = \sqrt{\epsilon_x \epsilon_c} \quad \text{y} \quad \sigma = \frac{1}{2} (\sigma_x + \sigma_c). \quad (3.26)$$

A continuación veremos la expresión analítica encontrada por nuestro grupo para el término isótropo del potencial de interacción, la cual coincide con el primer término ($C_{00}(r)/\sqrt{4\pi}$) del desarrollo (3.21). Mostraremos además como es su comportamiento con la distancia $r = |\mathbf{r}|$, comparándolo con el de los coeficientes radiales $C_{\ell m}(r)$ de los términos anisótropos ($\ell > 0$) más importantes que intervienen en el desarrollo del potencial.

Potencial esférico de dispersión-repulsión.

Para construir una expresión analítica que de cuenta de la parte isótropa de la contribución de los términos de dispersión-repulsión al potencial de interacción, supondremos una representación continua esférica para el C_{60} .

En el caso del potencial de interacción semiempírico tipo Lennard-Jones (3.25) propuesto, asumir una representación continua esférica para el C_{60} equivale a tomar una distribución continua equivalente de átomos sobre su superficie. De este modo, reemplazando el sumatorio de la expresión (3.25) por una integral extendida sobre la superficie (considerada esférica) del C_{60} , se ha obtenido [117]:

$$V_{dr}(r) = \frac{C_{00}(r)}{\sqrt{4\pi}} = 240\epsilon \sum_n (-1)^{n/2} \left(\frac{\sigma}{R}\right)^n F_n(s) \quad (n = 6, 12), \quad (3.27)$$

donde R es el radio del fullereno. $F_n(s)$ es una función que sólo depende del índice n y de la distancia reducida $s = r/R$ del átomo externo al centro de masas del fullereno, estando definida por:

$$F_n(s) = \left[\frac{1}{2(n-2)s} \right] [(1-s)^{2-n} - (1+s)^{2-n}]. \quad (3.28)$$

En la Figura (3.2) representamos el comportamiento con la distancia r de este potencial isótropo $V_{dr}(r)$ para varios complejos exoédricos del fullereno C_{60} con gases nobles.

Tal como era de esperar a partir de los valores de los parámetros ϵ y σ de la Tabla (3.1), observamos como para átomos cada vez más pesados, el pozo del potencial se hace más profundo y se aleja de la

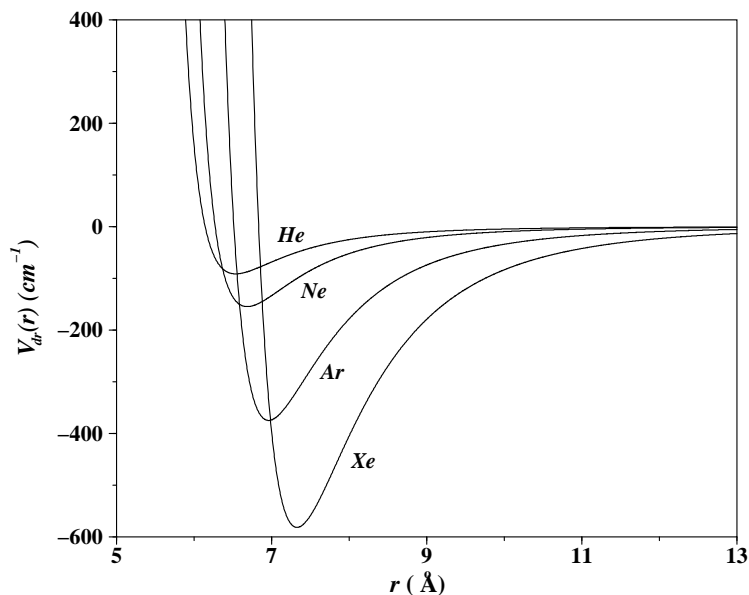


Figura 3.2: Término esférico de dispersión-repulsión $V_{dr}(r)$ (3.27) para varios complejos exoédricos del fullereno C_{60} con átomos de gases nobles. Los parámetros ϵ y σ utilizados para cada sistema son los especificados en la Tabla (3.1).

superficie del fullereno. En las tres curvas aparece una fuerte pared repulsiva interna que tiene su origen en el término r^{-12} del potencial de interacción de Lennard-Jones. Recordemos que la forma de esta parte repulsiva del potencial no tiene justificación física, tan sólo representa una forma funcional sencilla que se ajusta para conseguir un buen acuerdo con los datos experimentales y teóricos disponibles. El comportamiento a largas distancias del término dispersivo (atractivo) del potencial puede obtenerse a partir de un desarrollo multipolar de la interacción. Con ello se obtiene un decaimiento suave del tipo r^{-6} , característico de la interacción a largo alcance (dipolo inducido - dipolo inducido) entre el fullereno y el átomo, tal como corresponde a una suma finita de potenciales binarios tipo Lennard-Jones.

Las características de este comportamiento para la parte isótropa de las fuerzas de dispersión-repulsión son aplicables al potencial de interacción en cualquiera de los complejos exoédricos C_{60} -átomo que veamos a partir de ahora. Lo mismo ocurrirá, tal como mostraremos más adelante, en la interacción entre dos fullerenos C_{60} neutros.

Veamos a continuación que podemos decir acerca de los términos anisótropos del desarrollo (3.21) del potencial.

Términos anisótropos de dispersión-repulsión.

En la Figura (3.3) mostramos la variación con la distancia r de los coeficientes $C_{\ell m}(r)$ de los términos más importantes del desarrollo (3.21), para los complejos ArC_{60} , NeC_{60} y HeC_{60} . Observamos como los

coeficientes de los términos anisótropos ($\ell > 0$) tienden muy bruscamente a cero al aumentar la distancia r , siendo prácticamente nulos para valores de r del orden del 15 % mayores que la posición de equilibrio r_e . Vemos también como el coeficiente $C_{00}(r)$ del término isotropo es el que domina de forma clara el comportamiento asintótico a largas distancias del potencial de interacción. De este modo podemos afirmar que la posición de equilibrio r_e , las frecuencias de vibración y las energías de enlace para estos complejos exoédricos C_{60} -(gas noble) están básicamente determinadas sólo por este término isotropo, en buen acuerdo además con los pocos datos *ab-initio* disponibles [24,98,109].

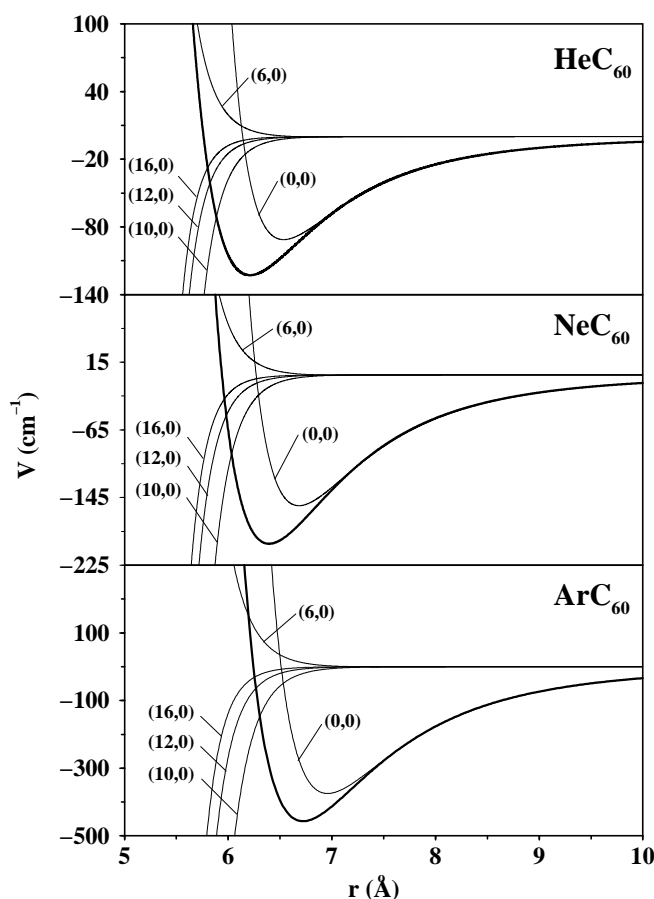


Figura 3.3: Dependencia radial de los coeficientes $(C_{\ell m}(r)/\sqrt{4\pi})$ más importantes del desarrollo (3.21) (trazo fino). El sistema de referencia se ha fijado de tal forma que su eje z es uno de los ejes de simetría C_5 del C_{60} , mientras que uno de los ejes de simetría C_2 vecino permanece sobre el plano zx . En trazo grueso se representa el potencial de interacción total $V(\mathbf{r})$ obtenido a partir del desarrollo (3.21), truncado en $\ell = 16$, a lo largo de la dirección de un eje de simetría C_3 .

A largas distancias, dado que la contribución dipolar es cero por simetría, el término no esférico más importante en el potencial de interacción, después del término de dispersión isotropo, que va como r^{-6} , se comporta como r^{-8} . Dicho término corresponde a correcciones perturbativas de segundo orden de las

interacciones de largo alcance dipolo-cuadrupolo entre el fullereno y el átomo externo.

Analicemos a continuación la dependencia angular del potencial de interacción. Para ello fijamos un valor $r = cte$ y estudiamos la variación de las superficies de energía potencial con las variables angulares (θ, ϕ) . Este estudio de la anisotropía angular nos permitirá además fijar un criterio para la convergencia del desarrollo (3.21). Consideraremos que éste ha convergido cuando la diferencia entre la forma de la anisotropía angular obtenida a partir de la suma de interacciones binarias Lennard-Jones (3.25) y la resultante del desarrollo (3.21) se encuentra por debajo de cierta cota de error.

Para los complejos endoédricos se ha encontrado [20] que esta anisotropía es despreciable cuando la especie encapsulada se encuentra en el centro de la cavidad. Este es el caso de los sistemas $He@C_{60}$ y $Ne@C_{60}$. Si la especie huésped tiene la posición de equilibrio excéntrica, como ocurre en el $Li^+@C_{60}$ y $Na^+@C_{60}$ entre otros sistemas, se ha comprobado que sólo es necesario incluir los subespacios $\ell = 6, 10$ para reproducir la anisotropía con un error inferior al 2 %. Estos resultados han facilitado en gran medida los estudios realizados de la dinámica de rotación en este tipo de complejos [106,107,122].

En el caso de los complejos exoédricos hemos comprobado que se necesita añadir un mayor número de términos anisótropos si se quiere describir la interacción de forma precisa. Así por ejemplo, en los complejos con gases nobles HeC_{60} , ArC_{60} y NeC_{60} , ha sido necesario llegar hasta la contribución correspondiente al término $\ell = 16$. Las modificaciones más importantes introducidas en el potencial esférico $V_{dr}(r)$ al incluir estos términos anisótropos en el desarrollo ocurren en el sistema HeC_{60} , siendo éstos del orden del 5 % en la posición de equilibrio y del 20 % en la energía de enlace $He-C_{60}$. A medida que el átomo externo es más pesado, los efectos debidos a los términos no esféricos son menos significativos.

Con objeto de mostrar la anisotropía de la interacción, hemos representado en la Figura (3.4) un corte de la superficie de energía potencial en los sistemas ArC_{60} , NeC_{60} y HeC_{60} , cuando se fija la posición de equilibrio $r = r_e$ y se hace una proyección sobre el plano $xz(\phi = 0)$.

El mínimo local que aparece en $\theta = 0$ y todos sus análogos corresponden a situaciones de equilibrio en las que el átomo externo se sitúa en el centro de alguno de los 12 pentágonos de carbono del fullereno. Los mínimos absolutos reflejan la situación más estable para el sistema, que es aquella en la que el átomo externo se encuentra en el centro de uno de los 20 anillos hexagonales del C_{60} . Los máximos absolutos indican las posiciones de los átomos de carbono que componen la molécula. Los mínimos relativos entre dos de estos máximos, así como las barreras entre dos pozos de hexágonos, se deben a los enlaces dobles entre los átomos de carbono. Finalmente, las barreras entre los pozos de los hexágonos y de los pentágonos corresponden a los enlaces sencillos entre átomos de carbono.

Si comparamos la estructura que presenta el potencial en los tres sistemas representados, observamos que la estructura global de la anisotropía se mantiene, siendo sólo la altura relativa entre los distintos pozos y barreras del potencial lo que se modifica al pasar de un sistema a otro. Esta es una regla general que

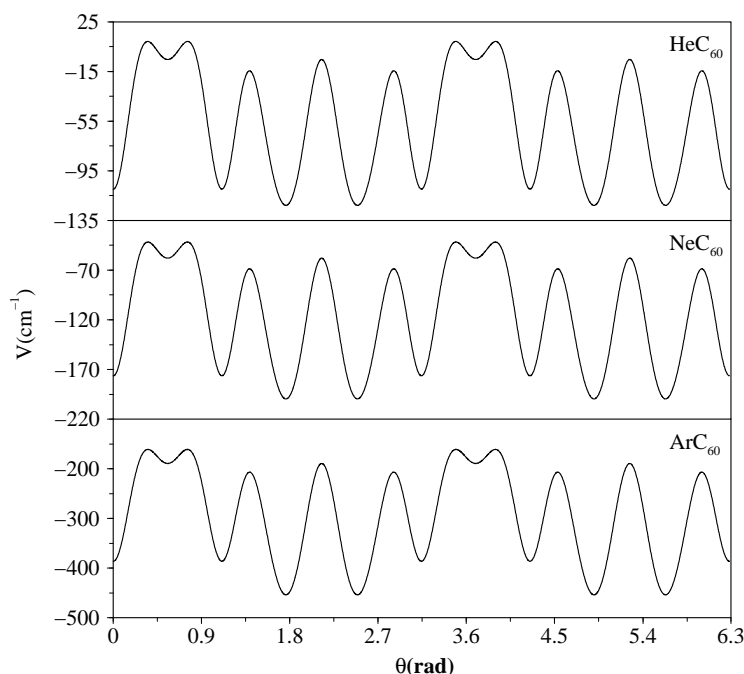


Figura 3.4: Corte de la superficie de energía potencial $V(r, \theta, \phi)$ en la interacción C_{60} -átomo en función del ángulo polar θ , para $\phi=0$ y para la distancia de equilibrio $r=r_e$ del término isótropo $V_{dr}(r)$ [Figura (3.2)]. El sistema de referencia se ha tomado de igual forma que en la Figura (3.3).

se va a cumplir para cualquiera de los sistemas exoédricos que estudiemos a partir de ahora. Observamos como, por ejemplo, en el caso del sistema ArC_{60} los pozos de los hexágonos son sensiblemente más profundos que los correspondientes a los pentágonos, mientras que en el sistema HeC_{60} los mínimos de ambos tipos de pozos se encuentran a alturas bastante más próximas. En el Capítulo 5 veremos como esta diferencia en la anisotropía entre los distintos sistemas va a ser la responsable de la estructura tan diferente que presentan sus respectivos espectros dipolares eléctricos de vibración-rotación.

3.2.2. Términos de dispersión-repulsión en la interacción $C_{60} - C_{60}$.

Consideremos a continuación, como un caso particular de complejo exoédrico, el sistema formado por dos fullerenos C_{60} neutros que interactúan entre sí. Supondremos que ambas moléculas se encuentran en sus configuraciones de equilibrio y en sus estados de vibración y electrónico fundamentales. De este modo seguirán vigentes las fuertes restricciones que, según hemos comentado en apartados anteriores, la simetría I_h del C_{60} impone sobre la forma del potencial de interacción.

Al igual que ocurre en los sistemas C_{60} -átomo, dada la simetría tipo esférica del fullereno C_{60} , también en este caso resulta conveniente expresar los términos de dispersión-repulsión dominantes en el

potencial de interacción entre las dos moléculas como un desarrollo en armónicos esféricos. En este sistema, a diferencia de los anteriores, se debe considerar un desarrollo doble en las dos direcciones que determinan la orientación de cualquier átomo de carbono respecto de ambos fullerenos. Dado un sistema de ejes coordenados no rotante con origen en el centro de masas de uno de los fullerenos, si denotamos por $\mathbf{r} \equiv (r, \theta, \phi)$ el vector de posición del centro de masas del otro fullereno y $\hat{\mathbf{s}} \equiv (\theta_s, \phi_s)$ la orientación de cualquier punto sobre la superficie de este último, dicho desarrollo se puede expresar de la forma:

$$V(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{s}}) = V(r, \theta, \phi, \theta_s, \phi_s) = \sum_{\ell_1, m_1} \sum_{\ell_2, m_2} C_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2}(r) Y_{\ell_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta_s, \phi_s), \quad (3.29)$$

donde los distintos coeficientes radiales $C_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2}(r)$ se obtendrían en este caso al resolver numéricamente la integral:

$$C_{\ell_1 m_1, \ell_2 m_2}(r) = \int_{\Omega} \int_{\Omega_s} V(r, \theta, \phi, \theta_s, \phi_s) Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta_s, \phi_s) d\Omega d\Omega_s, \quad (3.30)$$

siendo $V(r, \theta, \phi, \theta_s, \phi_s)$ la forma semiempírica propuesta para el potencial de interacción entre los dos fullerenos. En nuestro caso, hemos vuelto a considerar un potencial binario tipo Lennard-Jones entre cada uno de los átomos de carbono de un fullereno y todos los que componen la otra molécula. Esto es:

$$V(r, \theta, \phi, \theta_s, \phi_s) = 4\epsilon_c \sum_{i=1}^{60} \sum_{j=1}^{60} \left[\left(\frac{\sigma_c}{d_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_c}{d_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.31)$$

donde d_{ij} es la distancia entre el átomo de carbono j de uno de los fullerenos y el átomo de carbono i de la otra molécula. Según la Figura (3.5), ésta viene dada por:

$$d_{ij} = |\mathbf{d}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_j| = |\mathbf{r} + \mathbf{r}'_i - \mathbf{s}_j|, \quad (3.32)$$

siendo \mathbf{r}'_i y \mathbf{s}_j los vectores de posición de los átomos de carbono de cada fullereno respecto de los sistemas de coordenadas situados en sus respectivos centros de masas. Los parámetros de la interacción Lennard-Jones, $\epsilon_c = 2,86 \text{ meV}$ y $\sigma_c = 3,47 \text{ \AA}$, se han tomado en este caso directamente de la interacción entre dos átomos de carbono pertenecientes a fullerenos vecinos en la fullerita [130].

En este sistema también es posible obtener una expresión analítica para el término isótropo de la interacción. Para ello se aproxima cada fullereno a una esfera rígida hueca de radio R , con una densidad uniforme de átomos de carbono en su superficie. Conviene resaltar que esta suposición sólo es válida en el caso de fullerenos en fase gaseosa y en fulleritas a temperaturas suficientemente altas ($T > 250K$), en las cuales se ha demostrado que los fullerenos rotan libremente. Después de integrar la expresión semiempírica (3.31) sobre las superficies (supuestas esféricas) de ambos fullerenos, el potencial esférico resultante viene dado por la expresión de Girifalco [130]:

$$V_{cc}(r) = \frac{C_{00,00}(r)}{\sqrt{4\pi}} = 4\epsilon_c (4\pi\rho_s)^2 R^4 \sum_n (-1)^{n/2} \left(\frac{\sigma_c}{R} \right)^n G_n(s) \quad (n = 6, 12), \quad (3.33)$$

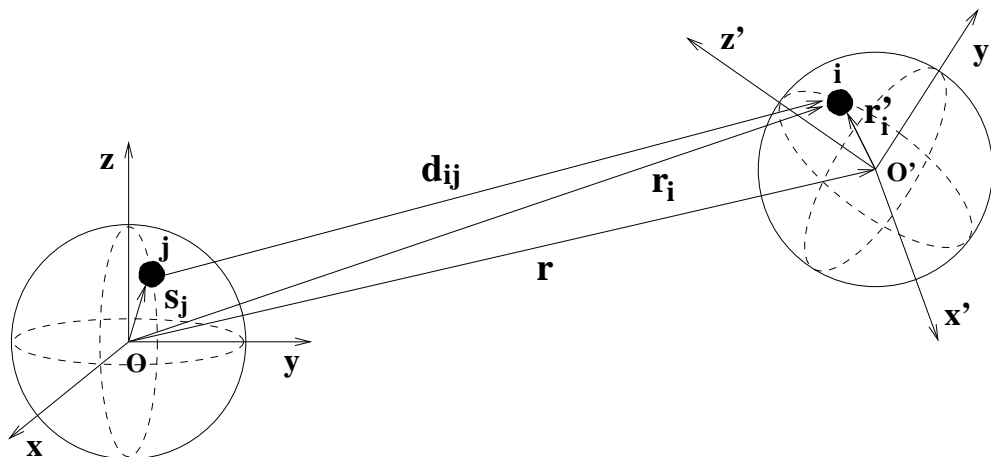


Figura 3.5: Representación de los sistemas de referencia y vectores de posición empleados para describir el potencial de interacción entre dos fullerenos C_{60} . Los sistemas de coordenadas xyz y $x'y'z'$ tienen sus orígenes en las posiciones O y O' de los centros de masas de las dos moléculas.

siendo $\rho_s = 0,3818 \text{ \AA}^{-2}$ la densidad de átomos de carbono en la superficie del C_{60} . Al igual que ocurría con el sistema fullereno-átomo, la función $G_n(s)$ no depende de los parámetros de la interacción. En este caso viene dada por la expresión:

$$G_n(s) = \left[\frac{1}{4(13n - 66)s} \right] [(s + 2)^{3-n} + (s - 2)^{3-n} - 2s^{3-n}]. \quad (3.34)$$

En la Figura (3.6) representamos la variación con r de este potencial esférico $V_{cc}(r)$. Tal y como podemos observar, nos encontramos con un pozo más profundo y externo que en el caso de los sistemas exoédricos C_{60} -(gas noble), lo cual es lógico dado el tamaño y el número de átomos de las dos esferas, pero con similar barrera repulsiva a cortas distancias y el mismo comportamiento asintótico a largas distancias, caracterizado de nuevo por el decaimiento suave en r^{-6} del término dispersivo.

3.2.3. Términos de polarización en la interacción C_{60} -(ion alcalino).

Una vez descritos los términos de dispersión-repulsión del potencial de interacción entre el fullereno C_{60} neutro y un átomo neutro de capa cerrada, nos ocuparemos ahora de analizar la importancia del término de polarización cuando la especie atómica externa tiene una carga neta positiva. Para ello estudiaremos la energía total de interacción entre el fullereno C_{60} y iones alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+), tanto en complejos endoédricos como exoédricos. Al tratarse de sistemas de capa cerrada esta energía puede separarse en dos contribuciones: el término de polarización, que definiremos como la interacción entre el fullereno y la carga positiva del ion alcalino, y el resto de la contribución, la cual está dominada por los términos de dispersión-repulsión ya conocidos.

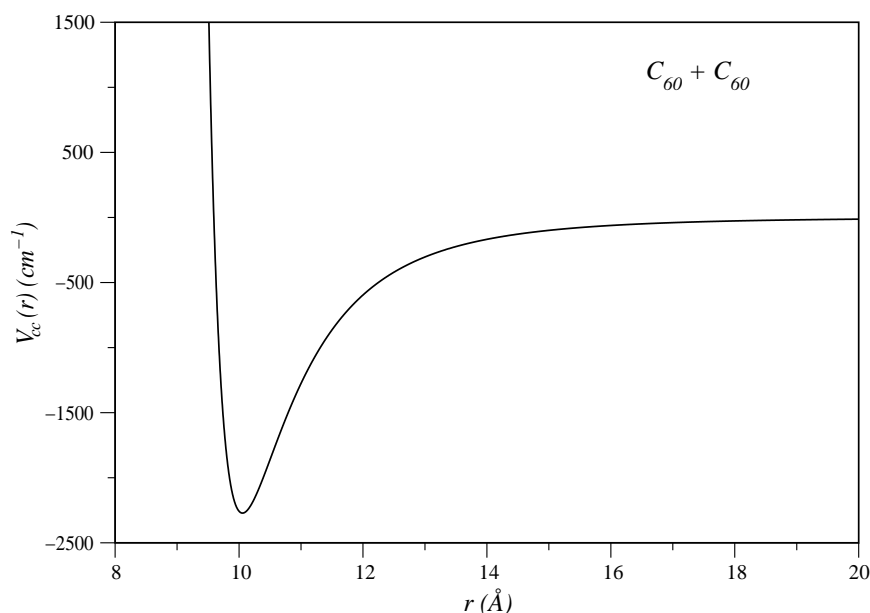


Figura 3.6: Término de interacción isotrópico $V_{cc}(r)$ (3.33) entre dos fullerenos C_{60} neutros.

Los métodos empleados hasta el momento para construir una forma analítica del término de polarización en la interacción entre el fullereno C_{60} y una especie atómica cargada [115,131,132] se han basado en asumir que el fullereno se comporta como un medio continuo, bien sea conductor o bien dieléctrico. Luego, usando la teoría electrostática, la energía de polarización se ha obtenido como la energía de interacción entre los dos componentes del sistema. Ejemplos de esta técnica son el modelo de esfera conductora empleado por Li y Tomanek [115] para ajustar sus datos *ab-initio* para el complejo neutro $Li^+@C_{60}$ o el modelo de capa dieléctrica propuesto por Read y Buckingham [132]. El inconveniente en ambos casos es que se trata de modelos carentes de argumentos físicos sólidos sobre los que apoyarse, siendo por tanto difícil poder estimar su grado de fiabilidad.

Consideremos, por ejemplo, los datos *ab-initio* disponibles referentes a la energía de polarización en la configuración de equilibrio del sistema $Na^+@C_{60}$ [98]. Utilizando en este sistema los modelos que acabamos de mencionar, la energía de polarización se estima entre 0,4 y 3 eV, mientras que la energía total de estabilización estimada por Hira y Ray es de 1,5 eV.

Esta información contradictoria es una muestra clara de que aún no está bien establecida la importancia de los efectos de polarización en la interacción entre el fullereno C_{60} y especies atómicas o moleculares. Centrémonos pues en buscar un modelo físico realista que describa correctamente la interacción entre el fullereno C_{60} y una partícula cargada, y poder estimar así la energía de polarización del

sistema.

Energía de polarización para complejos del C_{60} con iones alcalinos.

Tal como acabamos de ver, la energía de polarización en los complejos exoédricos y endoédricos del fullereno C_{60} con especies cargadas, tales como los iones alcalinos, tiene su origen en la respuesta de los electrones de la molécula a la presencia de la carga del ion externo. Utilicemos pues, para estimar esta energía de polarización, el modelo semiempírico tipo *Parr-Pariser-Pople* desarrollado en el capítulo anterior para obtener la estructura electrónica de los fullerenos icosaédricos y cuya respuesta a campos eléctricos suficientemente débiles reproducía bastante bien el comportamiento real de la molécula.

En aquella ocasión el método utilizado para evaluar el efecto de un campo eléctrico uniforme \mathbf{E} aplicado sobre el fullereno y estimar así su polarizabilidad eléctrica, fue considerar que la energía de cada orbital atómico ϕ_i era la suma de su energía a campo cero (en aquella ocasión ésta se escogió igual a cero para todos los orbitales), más la energía potencial que sentiría un electrón en su posición orbital. De este modo, los elementos diagonales utilizados para la matriz $\tilde{\mathbf{H}}$ de integrales de *core* fueron:

$$\langle \phi_i | H_{core} | \phi_i \rangle = -e\lambda \mathbf{R}_i \cdot \mathbf{E}, \quad (3.35)$$

donde $\lambda \mathbf{R}_i$ correspondía a la localización efectiva del electrón en cada orbital.

Si nuestro objetivo es ahora determinar la respuesta del modelo al campo eléctrico producido por una carga eléctrica puntual q , con vector de posición \mathbf{r} respecto de un sistema de referencia fijo en el centro de masas del fullereno, definimos los elementos diagonales de la matriz $\tilde{\mathbf{H}}$ de la forma:

$$\langle \phi_i | H_{core} | \phi_i \rangle = -eq \left[\frac{1}{|\lambda \mathbf{R}_i - \mathbf{r}|} + \frac{1}{60} \sum_{j=1}^{60} \frac{1}{|\lambda \mathbf{R}_j - \mathbf{r}|} \right]. \quad (3.36)$$

Como vemos, se trata de una expresión que nos proporciona el potencial eléctrico inducido por la carga en la posición efectiva $\lambda \mathbf{R}_i$ del electrón, menos su valor promediado sobre la cavidad (en la ecuación (3.35) el término análogo es nulo debido a la simetría del fullereno). Este último término se incluye para conseguir que la interacción electrostática sea cero cuando la carga se encuentra en el centro de la cavidad. Lo cual se cumplirá de forma aproximada siempre que las densidades de carga y momento dipolar sean nulos en la superficie de la molécula, tal y como cabe esperar para el caso del fullereno C_{60} neutro, que debe presentar una polarizabilidad radial presumiblemente pequeña. Más adelante comprobaremos como los datos *ab-initio* disponibles son consistentes con esta suposición.

Una vez fijados los elementos de la matriz $\tilde{\mathbf{H}}$, la energía de polarización $V_p(\mathbf{r})$ se obtiene al aplicar el método *PPP* de campo autoconsistente presentado en el capítulo anterior. Esto es:

$$V_p(\mathbf{r}) = U_{HF}(\mathbf{r}) - U_{HF}(\infty). \quad (3.37)$$

Tal como hicimos en el capítulo anterior cuando calculábamos la polarizabilidad dipolar eléctrica, conviene introducir una energía de polarización no apantallada $V_{us}(\mathbf{r})$, definida por:

$$V_{us}(\mathbf{r}) = U_0(\mathbf{r}) - U_0(\infty). \quad (3.38)$$

Al igual que ocurriría con la polarizabilidad no apantallada, $V_{us}(\mathbf{r})$ es bastante más sencilla de obtener que $V_p(\mathbf{r})$, pues no precisa iterar en el proceso de autoconsistencia.

En la Figura (3.7) se muestra la dependencia con r de la energía de polarización a lo largo de las diferentes direcciones de simetría del fullereno C_{60} . Tal como discutimos en el capítulo anterior, estos valores son bastante robustos frente a cambios en el criterio de elección del hamiltoniano de *core* y la forma de las integrales bielectrónicas, excepto quizás para posiciones de la carga muy próximas a la superficie efectiva que determina la estructura electrónica del C_{60} . Sin embargo, ya veremos como a estas distancias los términos de repulsión electrónica dominan la interacción fullereno-ion, por lo que estas discrepancias pasan a ser irrelevantes. Cabe destacar también que si bien la anisotropía de la interacción es grande cerca de la superficie del fullereno, ésta decae rápidamente para distancias más largas. La Figura (3.7) refleja claramente el comportamiento asintótico de la energía de polarización en los dos límites $r \rightarrow 0$ y $r \rightarrow \infty$. En el primer caso se obtiene:

$$V_p(r \rightarrow 0) \approx r^2 \quad (3.39)$$

y en el segundo

$$V_p(r \rightarrow \infty) \approx \frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{r^4}, \quad (3.40)$$

que coincide con el comportamiento a largas distancias esperado para la interacción entre la carga q y el momento dipolar que ésta induce en una molécula de C_{60} que tiene una polarizabilidad α .

Es importante comparar nuestros valores de la energía de polarización con los obtenidos a partir de los distintos modelos electrostáticos mencionados en secciones anteriores. Como ya hemos dicho, estos modelos describen la estructura del fullereno como un medio continuo, proporcionando por tanto una representación de la parte isótropa de la interacción, la cual puede ser obtenida en nuestro modelo mediante un promedio sobre todas las orientaciones del sistema fullereno-carga. Para evitar largos tiempos de cálculo, hemos tenido en cuenta la ventaja que supone el hecho de que el factor de apantallamiento $V_{us}(\mathbf{r})/V_p(\mathbf{r})$ sea aproximadamente constante e igual a 4, sea cual sea la posición \mathbf{r} , excepto en puntos muy próximos a la superficie de la esfera efectiva del fullereno. De este modo, hemos realizado el promedio sobre $V_{us}(\mathbf{r})$ y después utilizado este factor de apantallamiento constante para obtener $V_p(r)$. Dicho promedio lo hemos efectuado mediante un método Monte Carlo. En la Figura (3.8) representamos la energía $V_p(r)$ que hemos obtenido, junto con las correspondientes a los modelos de esfera conductora

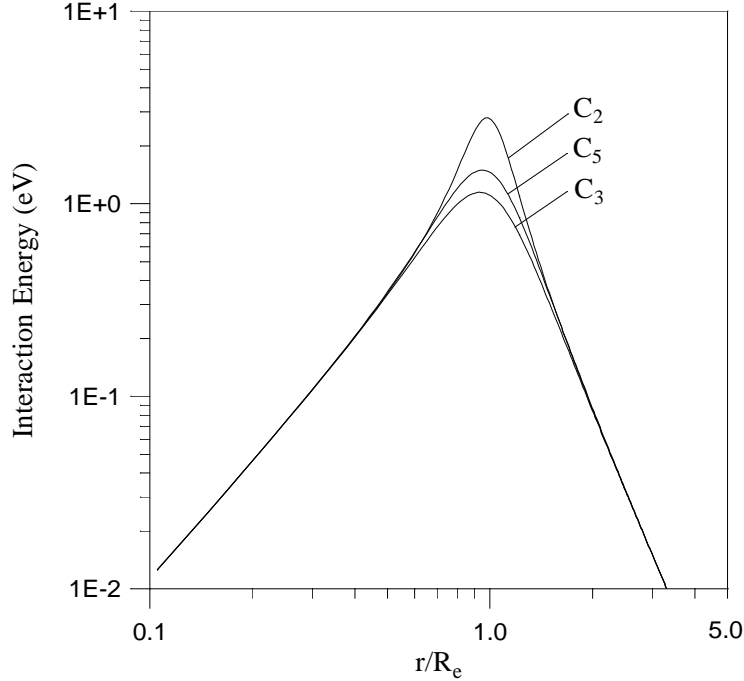


Figura 3.7: Energías de polarización $V_p(\mathbf{r})$ (3.37) calculadas con el modelo *PPP* a lo largo de los tres ejes de simetría del fullereno C_{60} . En ambos ejes se ha empleado escala logarítmica decimal.

[115] y capa esférica dieléctrica [132].

Hemos incluido también en la Figura (3.8) la energía de interacción obtenida con un modelo elaborado por nosotros, perteneciente a la misma clase electrostática. En él asumimos que el C_{60} se comporta como una capa esférica continua de elementos neutros y polarizables. Cada polarizabilidad elemental se ha supuesto anisótropa, con componentes radiales y tangenciales a la superficie del fullereno. Si además consideramos que el campo eléctrico local creado, tanto por la carga q como los momentos dipolares inducidos, es proporcional al campo de carga (efecto de apantallamiento), la energía de polarización viene dada entonces por la expresión:

$$V_{cps}(r) = -\frac{\pi q^2 \alpha_n}{r R_e} \left[\frac{1}{(R_e - r)^2} - \frac{1}{(R_e + r)^2} \right] - \frac{\pi q^2 (\alpha_t - \alpha_n)}{2R_e^3} \left[\frac{R_e}{(R_e - r)^2} + \frac{R_e}{(R_e + r)^2} + \frac{1}{2r} \ln \left(\frac{R_e - r}{R_e + r} \right)^2 \right] \quad (3.41)$$

donde α_n y α_t son las densidades de polarizabilidad radial (normal a la superficie del C_{60}) y angular (tangente a la superficie del C_{60}) respectivamente. Estas se han fijado para reproducir correctamente los valores conocidos de la polarizabilidad del C_{60} y la energía de polarización para una carga en el centro de la cavidad. Dado que en nuestro modelo de electrones π hemos asumido sólo polarizabilidades tangenciales, $\alpha_n = 0$ y con ello $V_{cps}(0) = 0$.

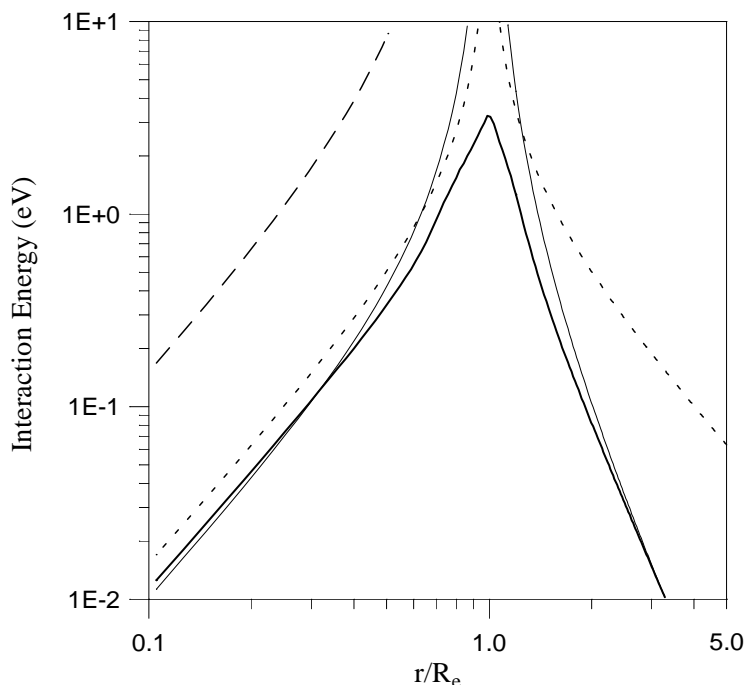


Figura 3.8: Comparación de las distintas energías de polarización $V_p(r)$ calculadas con un modelo de esfera conductora [115,131] (línea a trazos cortos), con el modelo de capa esférica dieléctrica [132] (línea a trazos largos) y con el modelo de capa continua (3.41) (línea delgada). En línea gruesa se representa la parte isótropa de la energía de polarización obtenida con nuestro modelo *PPP* [30].

A partir del análisis de la Figura (3.8) podemos concluir entonces que los modelos electrostáticos continuos no describen de manera realista el comportamiento de nuestro modelo molecular.

Expresión analítica para las energías de polarización de carga.

Con el fin de aportar una expresión analítica que se ajuste a las energías de polarización obtenidas con nuestro modelo *PPP*, hemos utilizado el hecho de que en éste sólo se requieren valores del campo sobre la superficie de la estructura que determinan las posiciones efectivas de los electrones en el fullereno C_{60} [ver ecuación (3.36)]. Rigurosamente el mismo argumento es válido para el sistema real ya que, como sabemos, la respuesta del C_{60} a campos eléctricos externos suficientemente débiles está determinada por los electrones π . Hemos utilizado por ello los desarrollos multipolares estándar [133] para expresar el potencial electrostático V inducido por una carga puntual q situada a lo largo del eje z , a una distancia r del origen, sobre un punto P de ángulo polar θ , que se encuentra sobre la superficie de una esfera de radio R_e centrada en el origen [Figura (3.9)]. Tenemos pues,

$$V(r) = \frac{q}{R_e} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{r}{R_e} \right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta), \quad \text{para } r < R_e \quad (3.42)$$

y

$$V(r) = \frac{q}{r} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left(\frac{R_e}{r}\right)^{\ell} P_{\ell}(\cos\theta), \quad \text{para } r > R_e. \quad (3.43)$$

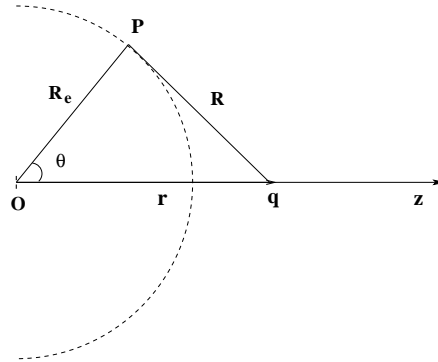


Figura 3.9: Esquema del sistema empleado para introducir el desarrollo multipolar del potencial electrostático creado por una carga puntual q sobre la superficie del fullereno C_{60} .

Para cargas de magnitud $q \approx e$ hemos observado efectos muy pequeños del campo externo sobre los orbitales moleculares del modelo, excepto quizás para posiciones de la carga muy próximas a la superficie efectiva del fullereno. Es por ello por lo que se ha considerado justificado utilizar la teoría de perturbaciones para evaluar analíticamente la respuesta del modelo a los diferentes términos de los desarrollos en las ecuaciones (3.42) y (3.43).

Antes de abordar el cálculo tengamos primero en cuenta que, tal y como ya hemos comentado en apartados anteriores, debido a las fuertes restricciones impuestas por la simetría icosaédrica del C_{60} sobre la interacción partícula-fullereno, muchos de los términos de estos desarrollos van a ser cero. Los primeros elementos no nulos corresponden a $\ell = 0, 6, 10, \dots$ [106]. Dado que el estado electrónico fundamental del C_{60} es totalmente simétrico, únicamente los términos correspondientes a estos valores de ℓ van a producir correcciones no nulas a las energías del sistema en primer orden de perturbación. El efecto del término $\ell = 0$ en el desarrollo (3.43) es siempre cero para una molécula neutra. Sin embargo, este mismo término en la expresión (3.42) podría producir, en principio, una contribución constante cuando la carga se encuentra en el interior del fullereno, aunque tal como hemos explicado anteriormente, ésta se puede fijar en cero. La siguiente contribución más importante de orden cero corresponde al término $\ell = 6$ y va como r^{-7} para r grandes y como r^6 para r próximos a cero. Por tanto, los comportamientos asintóticos de orden más bajo se deben de obtener a partir de correcciones a la energía de segundo orden en la teoría de perturbaciones.

La contribución de segundo orden más importante en las ecuaciones (3.42) y (3.43) procede del término $\ell = 1$, correspondiendo en cada una de ellas a campos eléctricos uniformes de magnitud $E = qr/R_e^3$ ($r < R_e$) y $E = q/r^2$ ($r > R_e$). Así pues, la respuesta del sistema al campo eléctrico externo creado

por la carga q puede ser determinada a partir de nuestro modelo *PPP* para la estructura electrónica del C_{60} , pudiendo expresarse en términos de la polarizabilidad eléctrica de la molécula. La siguiente contribución de segundo orden viene tanto del término con $\ell=2$, como de la combinación de los términos con $\ell=1$ y $\ell=3$ (posibilidades de orden inferior son cero debido a reglas de selección de simetría). Los factores constantes que acompañarían a dichos términos, análogos a las polarizabilidades, se pueden obtener calculando por separado la respuesta del sistema a los campos eléctricos correspondientes a $\ell=1$ (dipolo) y $\ell=2$ (cuadrupolo), además de la respuesta a los campos debidos a los términos $\ell=1$ y $\ell=3$ (octupolo) actuando de forma conjunta, siendo en ambos casos respuestas isótropas esféricas. Manteniendo exclusivamente las dos primeras contribuciones (las más importantes), obtenemos que las energías de polarización pueden expresarse como:

$$V_p(r) = -\frac{q^2}{2} \left(\frac{\alpha}{r^4} + \frac{\delta}{4r^6} \right), \quad r > R_e \quad (3.44)$$

y

$$V_p(r) = -\frac{q^2}{2} \left(\frac{\alpha r^2}{R_e^6} + \frac{\delta r^4}{4R_e^{10}} \right), \quad r < R_e. \quad (3.45)$$

Este procedimiento podría repetirse para obtener términos de orden superior. Sin embargo, los dos propuestos en las expresiones (3.44) y (3.45) son suficientes para ajustar de forma razonable la parte isótropa de las energías de polarización de nuestro modelo, tal y como se muestra en la Figura (3.10). El parámetro δ se puede obtener como mencionamos en el capítulo anterior o, incluso mejor, ajustando las energías de polarización calculadas. De este modo quedan incluidos en el valor de dicho parámetro las correcciones de orden superior, despreciadas al considerar sólo dos términos en las expresiones de la energía de polarización. En nuestro caso ambos procedimientos nos llevan a valores similares ($\delta = 1,50 \times 10^5 \text{ bohr}^5$).

En conclusión, la parte isótropa dominante de las energías de polarización para la interacción entre el fullereno C_{60} y una especie atómica con una carga positiva puede ser descrita de forma suficientemente precisa a partir de las expresiones (3.44) y (3.45). Tan sólo se requieren tres parámetros; la polarizabilidad α , el parámetro δ y el radio efectivo del fullereno R_e .

Estudiemos ahora el efecto de estas energías de polarización sobre las configuraciones de equilibrio y sobre la estabilidad de los complejos del fullereno con iones alcalinos.

Energía total de interacción en los complejos C_{60} -(ion alcalino).

Para obtener la energía total de interacción $V_t(r)$ en estos complejos, añadimos a la energía de polarización $V_p(r)$ la forma analítica $V_{dr}(r)$ (3.27) propuesta por nuestro grupo para describir la parte isótropa dominante de la interacción de dispersión-repulsión. Esto es, vamos a considerar que la energía total de

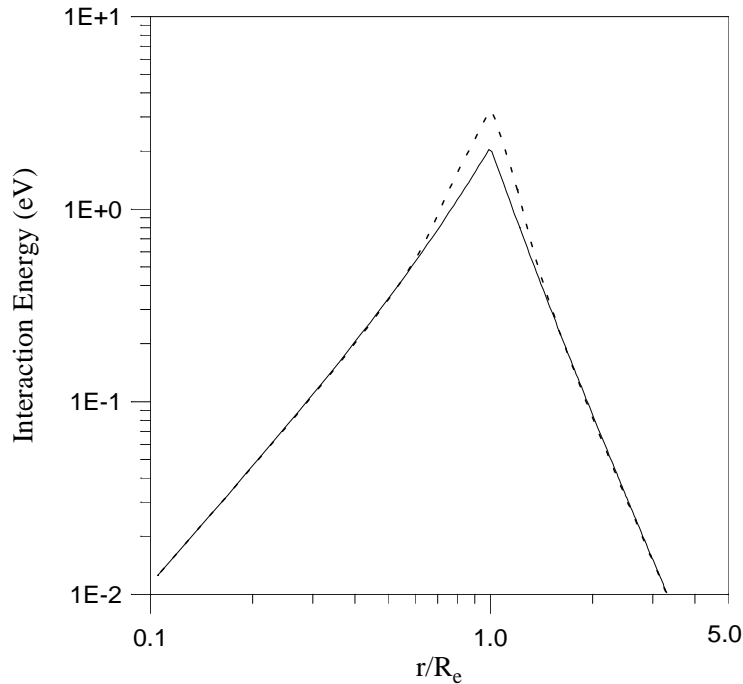


Figura 3.10: Valores de la parte isotrópica esférica de la energía de polarización, $V_p(r)$, calculada con nuestro modelo PPP (trazo continuo) y el ajuste que se obtiene a partir de las expresiones (3.44) y (3.45) (trazo discontinuo). En ambos ejes se han empleado escalas logarítmicas.

Ion	$\epsilon(\text{meV})$	$\sigma(\text{\AA})$	$\alpha(10^2 \text{u.a.})$	$\delta(10^5 \text{u.a.})$
Li^+	91.57	2.08		
Na^+	50.93	2.48	5.36	1.50
K^+	32.70	2.91		

Cuadro 3.2: Valores de los parámetros que intervienen en los términos de interacción dados en las ecuaciones (3.27), (3.44) y (3.45), para distintos sistemas C_{60} -(ion alcalino).

interacción es:

$$V_t(r) = V_p(r) + V_{dr}(r). \quad (3.46)$$

El conjunto de parámetros empleados en dichas expresiones son los que aparecen en la Tabla (3.2).

En las Figuras (3.11) y (3.12) presentamos las contribuciones $V_p(r)$ [(3.44) y (3.45)] y $V_{dr}(r)$ (3.27), por separado y sumadas, para complejos endoédricos y exoédricos del fullereno C_{60} con distintos iones alcalinos. En primer lugar observamos como las energías de polarización son muy importantes para los complejos exoédricos y muy poco significativas en el caso de los endoédricos. En otras palabras: la geometría de equilibrio y las energías totales de estabilización para los complejos endoédricos están determinadas básicamente sólo por los términos de repulsión-dispersión. Por el contrario, los efectos de polarización son decisivos en el caso de los complejos exoédricos. Hira y Ray [98] han llegado a las

mismas conclusiones a partir de sus resultados *ab-initio* para los complejos del fullereno C_{60} con el ion Na^+ . Hemos de destacar también que, tal y como ya habíamos anticipado, el dominio de los términos de repulsión a distancias próximas a la superficie del fullereno hace irrelevantes los detalles relacionados con la dependencia angular de la energía de polarización en esta región espacial.

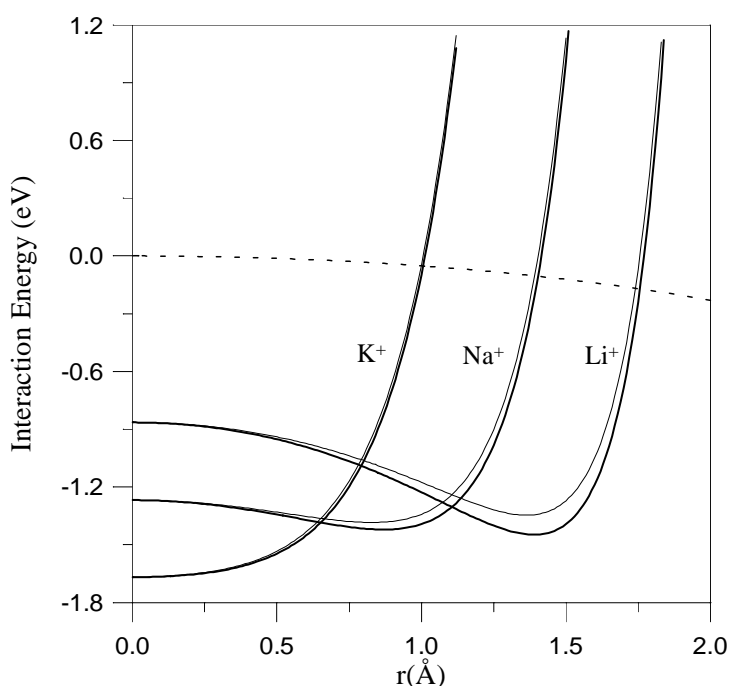


Figura 3.11: Valores de la energía total de interacción $V_t(r)$ (3.46) (trazo grueso), el término de dispersión-repulsión $V_{dr}(r)$ (3.27) (trazo fino) y la contribución de polarización $V_p(r)$ (3.44) y (3.45) (trazo discontinuo) para varios complejos endoédricos $X@C_{60}$ ($X = Li^+, Na^+, K^+$).

Vamos ahora a comparar nuestros resultados con los datos *ab-initio* disponibles para complejos endoédricos de iones alcalinos, aportados por los trabajos de Cioslowski y colaboradores (cálculo tipo HF restringido) [24], Dunlap y colaboradores (cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad) [134], además de los presentados por Hira y Ray (método HF no restringido) [98]. Tal y como se muestra en la Tabla (3.3), todos estos métodos dan posiciones de equilibrio similares, mostrando también un buen acuerdo con los obtenidos a partir de nuestras expresiones analíticas (3.44) y (3.45). Sin embargo, observamos como las energías de adsorción obtenidas a partir de los cálculos *ab-initio* presentan una dispersión de resultados importante, mientras que nuestros resultados se ajustan bastante bien a los aportados por Hira y Ray.

Los complejos exoédricos han sido tratados empleando métodos *ab-initio* por el grupo de Cioslowski y por Hira y Ray. En este caso, los resultados son un poco más consistentes entre sí. Nosotros encontramos mejor acuerdo con los resultados de Hira y Ray para el complejo Na^+C_{60} . En este caso, depen-

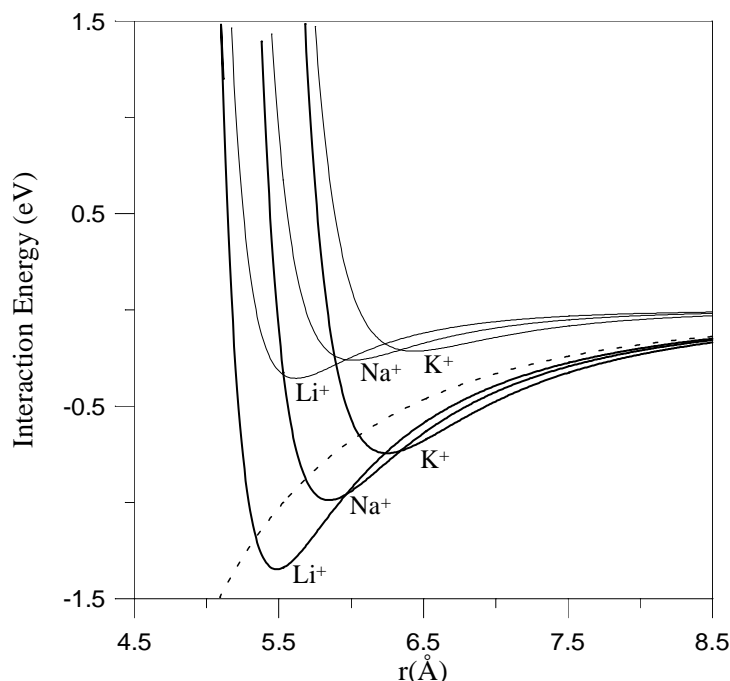


Figura 3.12: Lo mismo que la Figura (3.11), pero para complejos exoédricos.

endo de la orientación del átomo externo respecto de un sistema de referencia fijo en el C_{60} , estos autores dan posiciones de equilibrio que van desde los $5,67\text{Å}$ para el eje de simetría C_3 , hasta los $6,06\text{Å}$ en el eje de simetría C_2 , mientras que nuestro valor promedio es de $5,8\text{Å}$. Nuestra energía de estabilización para este sistema, $0,99\text{eV}$, se ajusta también bastante bien a los resultados *ab-initio*, los cuales se encuentran entre $0,96$ y $1,08\text{eV}$, dependiendo de la posición de adsorción.

Cabe destacar que energías de polarización tan elevadas como las que acabamos de obtener para los complejos exoédricos del C_{60} con iones alcalinos son inusuales, si las comparamos con las encontradas en otros sistemas moleculares. Los valores encontrados se podrían explicar en base a la existencia en estos sistemas de una especie de *enlace de polarización*, bastante diferente a otros tipos de enlaces conocidos, como son el enlace iónico, covalente o tipo van der Waals, que tendría su origen en la alta polarizabilidad del fullereno C_{60} .

Encontramos nuestro acuerdo con los cálculos de Hira y Ray bastante significativo, especialmente por el hecho de que las interacciones en los complejos endoédricos y exoédricos del fullereno C_{60} con iones alcalinos están dominadas, como se deduce de nuestro modelo y como han concluido Hira y Ray explícitamente, por fuerzas electrostáticas diferentes, con las contribuciones de los términos de polarización bastante importantes para complejos exoédricos y prácticamente irrelevantes para el caso de los endoédricos.

Complejo	r_e (Å)	$ V_t(r_e) $ (eV)	$ V_p(r_e) $ (eV)	$ V_t(r_e)-V_t(0) $ (eV)	Estudio
$Li^+@C_{60}$	1.39	1.45	0.10 (6.9 %)	0.58	Este trabajo
	1.30(C ₅)	0.50(C ₅)	-	0.31	Ref. [24]
	1.40(C ₅)	1.68(C ₅)	-	0.51	Ref. [134]
$Na^+@C_{60}$	0.87	1.42	0.04 (2.8 %)	0.15	Este trabajo
	0.57(C ₅)	0.18(C ₅)	-	0.02	Ref. [24]
	0.71	1.41	-	0.25	Ref. [134]
	0.60(C ₅)	1.47(C ₅)	-	0.03	Ref. [98]
$K^+@C_{60}$	0.00	1.67	0.00 (0.0 %)	0.00	Este trabajo
	0.00	1.16	-	0.00	Ref. [134]
Li^+C_{60}	5.48	1.35	1.04 (77.0 %)	-	Este trabajo
	5.64 (C ₅)	1.08(C ₅)	-	-	Ref. [24]
Na^+C_{60}	5.84	0.99	0.77 (77.8 %)	-	Este trabajo
	6.12(C ₅)	0.70(C ₅)	-	-	Ref. [24]
	5.67(C ₃)-6.06(C ₂)	0.96(C ₂)-1.08(C ₃)	-	-	Ref. [98]
K^+C_{60}	6.25	0.74	0.56 (75.6 %)	-	Este trabajo

Cuadro 3.3: Distancias de equilibrio r_e , energías total $V_t(r)$ y de polarización $V_p(r)$ calculadas con nuestra aproximación analítica, comparadas con datos *ab-initio* disponibles. En paréntesis expresamos la contribución relativa del término de polarización (cuarta columna), además de las orientaciones más significativas (ejes de simetría) para las cuales se han obtenido los resultados *ab-initio* (segunda y tercera columna).

Estos autores aportan también un valor de $1,44 eV$ para la energía de adsorción del complejo endoédrico $Na^+@C_{60}$ en el centro del fullereno, el cual está sólo $0,03 eV$ por encima del valor en la posición de equilibrio. Con nuestro modelo hemos obtenido un valor mayor para esta diferencia, $0,15 eV$. Luego, si tanto los resultados aportados por Hira y Ray como los obtenidos a partir de nuestro modelo son realistas, la diferencia de $0,12 eV$ entre ambos valores podría ser debida a fuerzas electrostáticas radiales, que son las únicas posibles en el origen y que no hemos incluido en nuestro modelo. Sin embargo, esto confirma que este efecto es de hecho relativamente pequeño, tal como nosotros siempre hemos argumentado y asumido.

Capítulo 4

Colisiones de baja energía entre átomos de capa cerrada y el fullereno C_{60} .

En este capítulo presentamos una estimación teórica de las secciones eficaces totales y diferenciales asociadas a las colisiones de baja energía ($\sim meV$) entre el fullereno C_{60} y átomos de capa cerrada; gases nobles (Ar, Xe, He) y iones alcalinos (Li^+, Na^+, K^+). También nos ocuparemos de la colisión entre dos fullerenos C_{60} neutros. Para ello utilizaremos las expresiones semiempíricas propuestas en el capítulo anterior para la parte esférica del potencial de interacción. Veremos como estas secciones eficaces aportan valiosa información sobre el comportamiento a largo alcance de la interacción entre las dos especies colisionantes. En el caso de las colisiones con iones alcalinos mostraremos como la medida de estas secciones eficaces podría emplearse como método experimental para determinar la polarizabilidad del fullereno C_{60} en fase gaseosa.

Finalmente realizaremos una estimación de los efectos de los términos no isótopos del potencial de interacción sobre las secciones eficaces (observables de la colisión).

4.1. Introducción.

Ya hemos comentado en el primer capítulo de esta Memoria que las colisiones entre especies atómicas y moleculares con distintos fullerenos pueden dar lugar a distintos fenómenos físicos y procesos. En este capítulo nos ocuparemos del estudio de la colisión entre un átomo de capa cerrada y un fullereno C_{60} aislado que actúa como blanco. También en este caso, dependiendo principalmente de la energía total de la colisión, son posibles varios procesos.

En las situaciones más sencillas que podemos imaginar, puede producirse un choque elástico en el que tanto la energía cinética traslacional total del sistema, como los estados internos de ambas especies permanecen invariantes durante la colisión. Por otro lado, la presencia de numerosos grados de libertad internos en el fullereno permite la aparición de procesos inelásticos, durante los cuales el proyectil incidente puede transferir parte de su energía cinética a la excitación de los estados internos de rotación y vibración moleculares. Si esto ocurre, cada estado final de la molécula definirá un canal de colisión diferente. Por último, a energías suficientemente altas se pueden producir colisiones reactivas en las que

tiene lugar una reorganización de la composición interna del sistema y la aparición de nuevas especies químicas.

Vemos entonces que, en cualquier tratamiento general que se haga de este tipo de colisiones, se deberían de considerar de forma explícita los grados de libertad vibracionales, rotacionales y electrónicos del fullereno para tener en cuenta así un posible cambio en su estado interno durante el proceso. Sin embargo, dadas las dimensiones y características del fullereno, esto se convierte en una tarea formidable y, hoy por hoy, prácticamente imposible de realizar. Centrémonos pues, únicamente en nuestros objetivos, mucho más específicos, que son analizar los aspectos más relevantes de las secciones eficaces en las colisiones de muy baja energía ($\sim meV$) entre dos sistemas de capa cerrada: el fullereno C_{60} neutro y un átomo de gas noble (Ar, Xe, He) [135] o un ion alcalino (Li^+, Na^+, K^+) [136].

4.2. Aproximación de rotor rígido para el C_{60} .

Las energías en los dos tipos de colisiones que vamos a estudiar en este trabajo, el C_{60} con un gas noble y el C_{60} con un ion alcalino, son suficientemente bajas como para considerar estos procesos electrónicamente adiabáticos.

En el caso de los iones alcalinos hay tres propiedades del fullereno C_{60} que van a determinar los procesos de colisión entre ambas especies. En primer lugar, ya sabemos que el C_{60} tiene una estructura electrónica de capa cerrada, con un potencial de ionización relativamente alto de $7,6 eV$, significativamente superior a la afinidad electrónica de los cationes alcalinos que vamos a utilizar, que son de $5,4$, $5,1$ y $4,3 eV$ para el Li^+ , Na^+ y K^+ respectivamente. En segundo lugar, también hemos visto que los estados electrónicos excitados de esta molécula se encuentran bastante por encima del estado fundamental, con un gap ($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) $\approx 2 eV$. Y finalmente, según acabamos de obtener en el capítulo anterior, la alta polarizabilidad del fullereno C_{60} da lugar a una nueva clase de enlace de polarización en el que la especie atómica adsorbida se sitúa a distancias intermedias, entre $5,5$ y $6,5 \text{ \AA}$ del centro de la cavidad molecular, con energías de estabilización tan altas como $1 eV$. Conviene resaltar que estas tres propiedades raramente se encuentran juntas en otros sistemas, a excepción posiblemente de otros fullerenos. En efecto: es posible encontrar, por ejemplo, valores altos para las polarizabilidades en agregados metálicos tales como el Na_n . Estos valores aumentan con el número de átomos n del agregado, por lo que, en principio, podría darse en estos sistemas un enlace de polarización entre el agregado y el ion alcalino, similar al que hemos visto para el caso del fullereno. Sin embargo, el gap entre los estados electrónicos fundamental y excitado en un agregado metálico disminuye rápidamente a medida que n aumenta [137]. Debido a ello, es muy probable que existan canales de transferencia de carga electrónica del sistema de colisión agregado-cación (en los cuales la carga positiva pasa a situarse sobre el agregado) con una energía inferior

a la del canal inicial. En estas condiciones, los procesos de colisión a bajas energías entre iones alcalinos y agregados metálicos difieren significativamente de los que involucran a fullerenos y iones alcalinos. En este último caso, los procesos no adiabáticos tales como la transferencia de carga o la excitación electrónica van a ser despreciables para las energías de colisión que vamos a considerar en este trabajo.

Al seleccionar nuestro rango energético de trabajo hemos ido un poco más lejos y lo hemos reducido hasta valores de $E \leq 30 \text{ meV}$, de forma que los canales correspondientes a la excitación de los modos normales de vibración del fullereno (con energías propias entre 31 y 225 meV [119]) permanezcan cerrados durante la colisión. Esto nos ha permitido separar adiabáticamente también el movimiento vibracional del fullereno.

Resumiendo, diremos que bajo estas condiciones energéticas el problema original de la colisión entre un átomo y una molécula con muchos grados de libertad electrónicos, vibracionales y rotacionales, queda reducido al de una colisión entre un átomo, que a partir de ahora consideraremos sin estructura, y un rotor rígido (trompo esférico). Según vimos en el Capítulo 3, la dinámica de este sistema átomo-fullereno(rotor) puede ser descrita en términos del vector de colisión \mathbf{r} , que da cuenta de la separación relativa entre ambas especies, y los tres ángulos de Euler $\mathbf{G} \equiv (\alpha, \beta, \gamma)$, que dan la orientación relativa de la molécula respecto de un sistema de coordenadas no rotante con origen en la posición de su centro de masas. El hamiltoniano efectivo correspondiente, expresado en el sistema de referencia fijo en el centro de masas del sistema, viene dado por:

$$H_{vr} = \frac{\mathbf{j}^2}{2I_c} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu r^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{G}), \quad (4.1)$$

donde el primer término representa el hamiltoniano del rotor libre, los dos siguientes corresponden a las componentes radial y angular del término de energía cinética asociado al movimiento relativo del par colisionante, mientras que $V(\mathbf{r}, \mathbf{G})$ es el potencial de interacción entre el átomo y el fullereno.

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la función de onda estacionaria del sis-

tema $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{G})$ y una energía total E es entonces¹:

$$\left[\frac{\mathbf{j}^2}{2I_c} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu r^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{G}) - E \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{G}) = 0 \quad (4.4)$$

Encontrar la solución exacta de esta ecuación para un potencial de interacción apropiado y obtener a partir de ella las secciones eficaces de colisión, requiere, en general, la resolución numérica del conjunto de ecuaciones acopladas (*close-coupling*), diferenciales o integrales [138], que surgen al expresar la función de onda estacionaria $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{G})$ como un desarrollo en la base angular desacoplada que mejor se adapte a las características particulares de cada sistema de colisión. Los coeficientes de dicho desarrollo serán las funciones radiales que resulten tras aplicar las condiciones de contorno específicas de cada proceso en la ecuación (4.4).

En el caso que nos ocupa, la colisión entre un átomo y un rotor rígido, dicha base se suele construir tomando los estados de rotación del blanco molecular, caracterizados por el momento angular \mathbf{j} del rotor rígido, acoplados vectorialmente con los estados del momento angular orbital \mathbf{l} asociado al movimiento relativo entre ambas especies.

Veamos pues a que nos conduce la aplicación de este formalismo en nuestro sistema.

4.3. Formalismo de ecuaciones *close-coupling*.

En la colisión entre un átomo y un rotor rígido hay que considerar dos componentes del momento angular: una, la componente orbital, que está asociada al movimiento relativo de los dos miembros del sistema, y la otra, la parte rotacional, correspondiente al movimiento interno del rotor. Por ello, la base angular se construye a partir de los armónicos esféricos $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ (conjunto completo en la orientación

¹Dado que las colisiones son fenómenos físicos que implican la evolución temporal de un sistema, la forma natural de abordar la dinámica del proceso en el marco de la Mecánica Cuántica es, en principio, a través de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, dada por:

$$H_{vr} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{G}, t) = \hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{G}, t)}{\partial t}, \quad (4.2)$$

donde la función de onda $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{G}, t)$, que refleja la evolución temporal del sistema, vendría descrita inicialmente (habitualmente cuando $t \rightarrow -\infty$) por un paquete de ondas construido como superposición de ondas planas de diferentes momentos. Sin embargo, debido a que el hamiltoniano (4.1) es un operador real e independiente del tiempo (por serlo el potencial de interacción), es posible extraer la dependencia temporal de la función de onda de manera explícita. Para ello se expresa la solución general de la ecuación (4.2) de la forma:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{G}, t) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{G}) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} E t \right] \quad (4.3)$$

Esto es, estados estacionarios $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{G})$ para los cuales la energía total del sistema E tiene un valor definido. Si sustituimos la función de onda (4.3) en la ecuación (4.2) encontramos que la función de onda estacionaria $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{G})$ satisface, para esta energía E , la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (4.1) que vamos a tomar como punto de partida en nuestro estudio de las colisiones.

El empleo de un formalismo independiente del tiempo para ondas planas con un único momento, en lugar de uno dependiente del tiempo con paquetes de ondas, simplificará en gran medida la obtención de las secciones eficaces de colisión, dando además resultados prácticamente idénticos.

$\hat{\mathbf{r}}$) y las autofunciones del rotor rígido (conjunto completo en la rotación \mathbf{G}). Estas últimas se pueden identificar con los elementos de matriz del operador de rotación y vienen dadas por:

$$D_{km_j}^j(\mathbf{G}) = e^{im_j\alpha} d_{km_j}^j(\beta) e^{ik\gamma}, \quad (4.5)$$

donde j es el número cuántico asociado al cuadrado del momento angular del rotor, y k y m_j los números cuánticos asociados a la proyección de dicho momento angular sobre el eje z del sistema de referencia fijo en la molécula y sobre el eje Z del sistema de referencia inercial fijo en el laboratorio respectivamente. En el caso que nos ocupa de un rotor trompo esférico, los niveles de energía rotacionales,

$$E_{rot} = \frac{\hbar^2}{2I_c} j(j+1), \quad (4.6)$$

sólo dependen del número cuántico j , presentando por ello una degeneración de $(2j+1)^2$ sobre los dos números cuánticos k y m_j de las funciones $D_{km_j}^j(\mathbf{G})$.

Estas dos contribuciones al momento angular total están generalmente acopladas, siendo el momento angular J total y su componente M a lo largo del eje Z del sistema de referencia fijo en el laboratorio, las dos únicas magnitudes angulares estrictamente conservadas durante la colisión. Resulta por ello conveniente desarrollar la función de onda total del sistema en términos de autofunciones del momento angular total obtenidas al acoplar el momento angular orbital \mathbf{l} y el momento angular del rotor \mathbf{j} . Definimos entonces las funciones angulares base como:

$$W_{jkl}^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G}) = \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} \sum_{m_j=-j}^j e^{ik\pi/4} \langle \ell m_\ell j m_j | JM \rangle Y_{\ell m_\ell}(\hat{\mathbf{r}}) D_{km_j}^j(\mathbf{G}), \quad (4.7)$$

siendo $\langle \ell m_\ell j m_j | JM \rangle$ los coeficientes de Clebsch-Gordan.

Con estas funciones angulares, escribimos la función de onda de colisión con momento J , proyección M sobre el eje Z fijo en el laboratorio y canal de entrada $i \equiv (jkl)$, de la forma:

$$\psi_i^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G}) = \sum_{i'} \frac{1}{r} W_{i'}^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G}) \Phi^J(i', i|r), \quad (4.8)$$

donde $\Phi^J(i', i|r)$ es el coeficiente radial entre el canal de entrada $i \equiv (jkl)$ y el de salida $i' \equiv (j'k'l')$. Sustituyendo esta expresión para la función de onda en la ecuación de Schrödinger (4.4) y teniendo en cuenta la ortonormalidad de las funciones base angulares:

$$\iint [W_i^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G})]^* W_{i'}^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G}) d\hat{\mathbf{r}} d\mathbf{G} = \delta_{jj'} \delta_{kk'} \delta_{\ell\ell'}, \quad (4.9)$$

se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas para los coeficientes radiales:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + k_j^2 \right] \Phi^J(i', i|r) = \sum_{i''} V^J(i', i''|r) \Phi^J(i'', i|r), \quad (4.10)$$

para las cuales se ha definido el número de ondas k_j mediante la relación:

$$k_j^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - E_{rot}] = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[E - \frac{\hbar^2}{2I_c} j(j+1) \right], \quad (4.11)$$

mientras que el elemento de la matriz de acoplamiento del potencial de interacción entre los canales i e i' , $V^J(i', i|r)$, viene dado por:

$$V^J(i', i|r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \iint [W_i^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G})]^* V(\mathbf{r}, \mathbf{G}) [W_i^{JM}(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G})] d\hat{\mathbf{r}} d\mathbf{G}. \quad (4.12)$$

Las condiciones de contorno necesarias para resolver las ecuaciones (4.10) se fijan construyendo las soluciones al problema físico de la colisión en términos de las soluciones conocidas para los hamiltonianos libres del átomo y del rotor rígido. De este modo, los coeficientes radiales se definen a partir del límite asintótico ($r \rightarrow \infty$) de las funciones radiales no perturbadas, con las condiciones de contorno:

$$\Phi^J(i', i|r) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \frac{1}{\sqrt{k_j}} \exp \left[-i \left(k_j r - \frac{\ell\pi}{2} \right) \right] \delta_{ii'} - S^J(i', i) \exp \left[i \left(k_j r - \frac{\ell'\pi}{2} \right) \right], \quad (4.13)$$

donde $S^J(i', i)$ son los elementos de la matriz \bar{S} de colisión, los cuales transforman una onda incidente en el canal i en una onda dispersada saliente en el canal i' . La condición de contorno para la función de onda después de la colisión viene dada por una onda plana incidente en el estado interno (jm_jk) y una superposición de ondas dispersadas salientes en los estados internos ($j'm_jk'$), y se expresa como:

$$\Psi_{jm_jk}(\mathbf{r}, \mathbf{G}) \longrightarrow e^{-ik_j z} D_{km_j}^j(\mathbf{G}) + \sum_{j'm_jk'} \frac{e^{ik_j r}}{r} D_{k'm_j}^{j'}(\mathbf{G}) f(j'm_jk', jm_jk|\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.14)$$

siendo la denominada *amplitud de dispersión*,

$$f(j'm_jk', jm_jk|\hat{\mathbf{r}}) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{k_j k_j'}} \sum_{\ell\ell' JM m_\ell} i^{\ell-\ell'+1} Y_{\ell m_\ell}(\hat{\mathbf{r}}) [2\ell+1]^{\frac{1}{2}} \langle \ell' m_\ell j' m_j | JM \rangle \langle \ell 0 j m_j | JM \rangle [\delta_{ii'} - S^J(i', i)], \quad (4.15)$$

la función que contiene toda la información sobre el proceso de colisión. A partir de ella se definen las secciones eficaces de colisión entre los estados internos de rotación del fullereno (jm_jk) y ($j'm_jk'$). La sección eficaz diferencial de la forma:

$$d\sigma(j'm_jk', jm_jk|\hat{\mathbf{r}}) = \frac{k_j'}{k_j} |f(j'm_jk', jm_jk|\hat{\mathbf{r}})|^2, \quad (4.16)$$

mientras que la sección eficaz total viene dada por:

$$\sigma(j'm_jk', jm_jk) = \int d\sigma(j'm_jk', jm_jk|\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}. \quad (4.17)$$

El gran inconveniente con el que nos enfrentamos cuando intentamos aplicar este formalismo en nuestro sistema fullereno-átomo es el tamaño de las bases rotacional y angular con las que se debe trabajar.

El valor relativamente alto del momento de inercia del fullereno ($I_c \approx 6055 \text{ uma}\text{\AA}^2$) hace prácticamente imposible un tratamiento cuántico exacto de su rotación, debido sobre todo a la elevada cantidad de valores del número cuántico j del momento angular del fullereno que sería necesario incluir en el cálculo de las secciones eficaces de colisión. Incluso para las energías de colisión más bajas, el número de canales de rotación accesibles durante el proceso es demasiado elevado. Además, debido a la doble degeneración en el número cuántico j de los niveles energéticos de rotación $[(2j + 1)^2]$, el número de ecuaciones acopladas a resolver aumenta rápidamente con la energía, por lo que su resolución numérica se convierte en una tarea prácticamente imposible de abordar².

Vemos por tanto que, aún disponiendo de máquinas de cálculo muy rápidas, la resolución de las ecuaciones acopladas que requiere este tratamiento cuántico tipo *close-coupling* sólo puede llevarse a cabo razonablemente asumiendo una serie de aproximaciones. Algunos de los tratamientos aproximados propuestos en distintos problemas de colisiones moleculares [141,144,148] incluyen el empleo de formas simplificadas del potencial de interacción, la introducción de soluciones aproximadas de las ecuaciones mecano-cuánticas (tal es el caso, por ejemplo, de la aproximación de Born de onda distorsionada), o la aplicación, total o parcial, de la dinámica clásica o semiclásica al problema.

Nuestro objetivo a continuación será precisamente buscar el procedimiento más adecuado que nos permita realizar una estimación correcta de los aspectos más relevantes de las secciones eficaces en las colisiones de baja energía fullereno-átomo, evitando el gran número de canales acoplados que surgen en un tratamiento cuántico exacto, y en el que las aproximaciones adoptadas estén plenamente justificadas bajo las condiciones predominantes en este tipo de procesos.

4.4. Aproximación de masa infinita para el C_{60} .

Tal y como acabamos de ver, uno de los mayores problemas con el que nos enfrentamos cuando intentamos aplicar un tratamiento cuántico exacto a la rotación del C_{60} en la colisión fullereno-átomo deriva del elevado valor del momento de inercia del fullereno. Conviene destacar, sin embargo, que la dificultad existente en resolver las secciones eficaces parciales para la excitación rotacional del C_{60} se pone de manifiesto tanto en los tratamientos teóricos como en los estudios experimentales. Debemos de tener en cuenta que un sistema con una constante de rotación muy pequeña ($B_e \sim 1/I_c$) se caracteriza por tener sus estados rotacionales muy próximos en energía, siendo por ello prácticamente imposible tanto la selección experimental de los estados iniciales de rotación de la molécula, como la determinación de los estados finales después de la colisión. De este modo, los observables más directos en las colisiones

²El esfuerzo computacional requerido para resolver un conjunto de N ecuaciones diferenciales de segundo orden acopladas es proporcional a N^3 .

que vamos a estudiar no son las secciones eficaces (4.16) y (4.17), obtenidas entre un estado interno de rotación inicial (jm_jk) y un estado final $(j'm_j'k')$ específicos, sino más bien, unas *secciones eficaces globales* (medias) definidas como suma sobre todos los estados finales de rotación del fullereno y promediadas sobre una distribución inicial de dichos estados. Esto es, una sección eficaz diferencial dada por la expresión:

$$d\sigma_{obs}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{jm_jk} \sum_{j'm_j'k'} \frac{1}{(2j+1)^2} d\sigma(j'm_j'k', jm_jk | \hat{\mathbf{r}}) \quad (4.18)$$

y una sección eficaz total que se puede escribir como:

$$\sigma_{obs} = \sum_{jm_jk} \sum_{j'm_j'k'} \frac{1}{(2j+1)^2} \sigma(j'm_j'k', jm_jk). \quad (4.19)$$

Si, como es el caso, el interés de nuestro trabajo se centra en dar una estimación teórica del comportamiento cualitativo de estas secciones eficaces globales, veamos qué nuevas aproximaciones es posible asumir en nuestro cálculo.

En primer lugar, el elevado valor del momento de inercia del C₆₀ justificaría una *aproximación cuasi-clásica* en la cual el movimiento de la molécula se tratara semiclásicamente. Dado que estamos interesados en el movimiento del átomo que colisiona, mucho más ligero que el C₆₀, podríamos simplemente despreciar el efecto del impacto de este proyectil sobre el movimiento del fullereno, cuyo estado de rotación libre clásica quedaría inalterado. Se trata de una aproximación, similar a la *aproximación eikonal* empleada habitualmente en colisiones atómicas o la *aproximación clásica de campos* conocida en óptica cuántica, que ha sido justificada y utilizada por nuestro grupo en estudios previos de espectroscopía de vibración-rotación en distintos complejos endoédricos del fullerenos C₆₀ [106,107]. En nuestro caso, el elevado valor del momento de inercia I_c del fullereno nos permite encontrar un rango amplio de energías de colisión E para el cual se cumplen las condiciones de aplicabilidad de esta aproximación. Esto es, valores altos del número cuántico j y una velocidad angular del C₆₀ pequeña. Así por ejemplo, si tomamos $j=100$, lo que supone una temperatura rotacional aproximada de 40K, y consideramos una energía cinética inicial típica para el proyectil de $E=3meV$, encontramos que durante un periodo de rotación del fullereno la distancia recorrida por el proyectil es del orden de 228Å para el He, de aproximadamente 72Å para el Ar y en torno a 40Å si el proyectil es el Xe (en el caso de los iones alcalinos que vamos a considerar dichas distancias son del orden de 173, 95 y 73Å para el Li⁺, Na⁺ y K⁺ respectivamente). Estos resultados muestran que, excepto quizás para las energías más bajas y/o los parámetros de impacto más pequeños, es posible *congelar* el movimiento del fullereno y reducir el problema de la colisión al de la dispersión del átomo proyectil por un potencial no central. Con esta aproximación, que sería exacta en el límite de I_c infinito (*aproximación de masa infinita*), se cierra la posibilidad de cualquier intercambio de energía entre el átomo que colisiona y los grados de libertad internos del fullereno, por lo que las secciones eficaces globales, tanto las diferen-

ciales como las totales, se convertirían en secciones eficaces elásticas. Los valores de estas magnitudes, que se obtendrían entonces a partir de un promedio sobre todas las orientaciones posibles del fullereno, vendrían dados por las expresiones:

$$d\sigma_{elas}(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\int d\mathbf{G}} \int d\sigma'(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G}) d\mathbf{G}, \quad (4.20)$$

en el caso de la sección eficaz diferencial y por:

$$\sigma_{elas} = \frac{1}{\int d\mathbf{G}} \int \int \sigma'(\hat{\mathbf{r}}, \mathbf{G}) d\mathbf{G} d\hat{\mathbf{r}} \quad (4.21)$$

si se trata de la sección eficaz total.

4.5. Aproximación de potencial de interacción isótropo.

Incluso después de haber descartado cualquier participación de los estados internos de rotación del fullereno durante la colisión, el número de estados correspondientes al momento angular orbital \mathbf{l} que se precisa en la determinación de las secciones eficaces diferenciales y totales es aún muy elevado para llevar a cabo un tratamiento puramente cuántico ($\ell \sim 0 - 50000$).

Se podría esperar, sin embargo, que después de realizar la suma-promedio sobre los estados de rotación del fullereno, necesaria para determinar las secciones eficaces totales (tanto experimental como teórica), los efectos de la anisotropía angular del potencial de interacción sobre dichos observables sean poco significativos. Si esto es así, una aproximación que asume un potencial de interacción isótropo podría ser apropiada para tratar la colisión. La utilización de un campo de fuerzas central simplifica enormemente nuestro problema de colisión inicial y convierte de nuevo las secciones eficaces totales y diferenciales en secciones eficaces elásticas.

Expongamos a continuación algunos argumentos más convincentes para justificar la validez de una aproximación, tan grosera en principio, como es la utilización de un modelo con un potencial de interacción isótropo para el estudio de estas colisiones.

Tal y como mostrarán nuestros resultados más adelante (Apartado 4.6.1), las colisiones átomo-fullereno pueden ser descritas de forma precisa a partir de un tratamiento semiclásico. Utilicemos pues argumentos semiclásicos para justificar la aproximación de potencial isótropo [139]. Comenzamos para ello tomando la expresión semiclásica para la amplitud de dispersión correspondiente a un ángulo θ de dispersión nulo³, cuya parte imaginaria determina las secciones eficaces totales de colisión⁴. Esta amplitud semiclásica viene dada por la suma de una contribución dominante suave, la *rama a*, debida a

³ θ es el ángulo formado por la direcciones de incidencia $\hat{\mathbf{k}}_{inc}$ y dispersión $\hat{\mathbf{k}}_{dis}$ del proyectil, $\cos(\theta) = \hat{\mathbf{k}}_{inc} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{dis}$. La condición $\theta = 0$ es equivalente, por tanto, a imponer que ambas direcciones coincidan, $\hat{\mathbf{k}}_{inc} = \hat{\mathbf{k}}_{dis}$.

⁴En las colisiones que tienen lugar en el espacio tridimensional, la condición de conservación del flujo neto en un sistema sin fuentes y sumideros permite establecer una relación directa entre la sección eficaz total y la amplitud de colisión para ángulo

trayectorias clásicas con momento angular alto (parámetro de impacto alto), y una parte oscilatoria, la rama g , de la cual son responsables las trayectorias clásicas con momento angular bajo (parámetro de impacto bajo). Esto es:

$$f(\theta = 0) = f_a(\theta = 0) + f_g(\theta = 0). \quad (4.23)$$

Dado que en colisiones de energía suficientemente baja (tales como en las que nosotros vamos a trabajar) la contribución de la rama a viene determinada principalmente por la forma asintótica a largas distancias ($r \rightarrow \infty$) del potencial de interacción y si tenemos en cuenta además que, tal como mostramos en el capítulo anterior, la contribución relativa de los términos no isótopos al potencial de interacción en los sistemas átomo-fullereno es insignificante en esta región, podemos deducir que los términos anisótropos de la interacción no van a afectar a la parte dominante de las secciones eficaces totales de colisión en estos sistemas. Será por tanto el término isótropo de la interacción, el cual sabemos domina claramente en la región de largo alcance del potencial, el que determine la contribución suave dominante de estas secciones eficaces totales. Conviene resaltar que estas conclusiones, y con ello la utilización de la aproximación de un potencial de interacción isótropo, han tenido verificaciones experimentales recientes en varios estudios de colisiones de baja energía entre especies esféricas, tales como el fullereno C_{60} y agregados de Na [1-3], en colisiones entre átomos de He y agregados de Ar [4] y entre agregados alcalinos y átomos alcalinos [140]. En todos ellos se han conseguido buenos ajustes para las secciones eficaces totales medidas utilizando modelos sencillos con potenciales de simetría esférica.

El denominado efecto *gloria* (rama g) añade una componente oscilatoria mucho más pequeña a la sección eficaz total. Dicha oscilación es debida a la contribución de trayectorias clásicas con parámetro de impacto bajo, que se acercan más a la región interna repulsiva del potencial de interacción, abandonando posteriormente dicha región con la misma dirección de incidencia ($\hat{\mathbf{k}}_{inc} = \hat{\mathbf{k}}_{dis}$). Así pues, éstas van a ser la únicas trayectorias, sensibles a los términos no isótopos de la interacción, que contribuyen a las secciones eficaces totales de colisión. La inclusión de estos términos va a extender la condición *gloria* hacia una región más amplia de parámetros de impacto y, como consecuencia de ello, es de esperar que produzca un suavizado de dichas oscilaciones.

Desde el punto de vista cuántico, la inclusión de los términos no esféricos de la interacción produce un acoplamiento entre estados con $\ell \neq 0$. Por lo que también en este caso cabe esperar un suavizado de

de dispersión del proyectil nulo. Se trata del bien conocido *Teorema Óptico*, el cual se expresa como:

$$\sigma_{tot} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(\theta = 0)]. \quad (4.22)$$

las oscilaciones gloria, además de importantes modificaciones en las secciones eficaces diferenciales.

4.6. Colisiones con potencial de interacción esférico.

Si no consideramos entonces los términos anisótropos del potencial de interacción, la dinámica del problema de colisión átomo-fullereno viene descrita por la ecuación de Schrödinger radial⁵,

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu r^2} + V(r) - E \right] \psi(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.24)$$

pudiendo extraerse las secciones eficaces de colisión de forma sencilla a partir de su solución mediante la aplicación del *método de ondas parciales*, estándar en colisiones con potenciales de interacción de simetría esférica [141-145], que describimos a continuación.

El primer paso para resolver la ecuación (4.24) es desarrollar la función de onda estacionaria del sistema $\psi(\mathbf{r})$ en términos de una base angular apropiada. En el caso de la dispersión por un potencial esférico, dada la conservación del momento angular orbital \mathbf{l} del sistema, con el consiguiente cumplimiento de las relaciones de conmutación

$$[H, l^2] = [H, l_z] = [l^2, l_z] = 0, \quad (4.25)$$

el procedimiento habitual es buscar soluciones a la ecuación (4.24) que sean autofunciones comunes a los tres operadores H , l^2 y l_z . Considerando que los armónicos esféricos $Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$ son autofunciones simultáneas de l^2 y l_z ⁶, el desarrollo propuesto para la función de onda es [141,145]:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\ell m} \frac{u_{\ell m}(r)}{r} Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (4.26)$$

donde $u_{\ell m}(r)$ son las funciones radiales y $C_{\ell m}$ los coeficientes de normalización.

Tengamos en cuenta ahora el hecho de que el problema de colisión posee simetría de revolución en torno a la dirección $\hat{\mathbf{k}}_{inc}$ del átomo incidente. Fijando el sistema de referencia de tal forma que el eje z coincida con dicha dirección, se consigue eliminar la dependencia en el ángulo ϕ de la función de onda y con ello también de la amplitud de dispersión y las secciones eficaces. De este modo sólo

⁵A partir de estos momentos supondremos que la posición del centro de masas del sistema total fullereno-átomo coincide, en buena aproximación, con la del centro de masas del fullereno, esto es, con el centro geométrico de la cavidad molecular.

⁶Los armónicos esféricos se definen autofunciones de l^2 y l_z tales que,

$$l^2 Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$$

$$l_z Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) = m\hbar Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}})$$

siendo ℓ el número cuántico de momento angular orbital y m el número cuántico magnético.

será necesario considerar las ondas parciales $(\ell, m=0)$, por lo que el desarrollo (4.26) se puede reescribir en términos de los polinomios de Legendre $P_\ell(\cos\theta)$ de la forma⁷;

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} c'_\ell \frac{u_\ell(r)}{r} P_\ell(\cos\theta) \quad (4.27)$$

Sustituyendo esta expresión para la función de onda en la ecuación Schrödinger (4.24) se obtiene que la función $u_\ell(r)$ asociada a la onda parcial ℓ es solución de la ecuación radial:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U_{ef}(r) \right] u_\ell(r) = 0, \quad (4.28)$$

donde

$$k = \sqrt{\frac{2\mu E}{\hbar^2}} \quad (4.29)$$

es el número de ondas y

$$U_{ef}(r) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \quad (4.30)$$

el potencial de interacción efectivo.

La primera de las dos condiciones de contorno necesarias para resolver la ecuación (4.28) se fija considerando que tanto la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ como su gradiente han de ser finitos en cualquier punto y en particular en $r=0$. A partir de ello se toma:

$$u_\ell(0) = 0. \quad (4.31)$$

La segunda condición de contorno se determina a partir del comportamiento asintótico ($r \rightarrow \infty$) esperado para estas funciones. Si consideramos que el potencial de interacción $V(r)$ tiene un radio de alcance $r=a$ finito y que decae a cero para distancias largas más rápidamente que $(1/r)$, podemos escribir la función $u_\ell(r > a)$ en términos de las soluciones conocidas de la ecuación (4.28) en ausencia de potencial de interacción⁸. Esto es:

$$u_\ell(r) = kr [a_\ell \cdot j_\ell(kr) + b_\ell \cdot n_\ell(kr)] \quad r \gg a \quad (4.36)$$

⁷De la definición de los armónicos esféricos [146];

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{(2\ell+1)}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right]^{1/2} P_\ell^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad [m \geq 0, Y_{\ell-m} = (-1)^m Y_{\ell m}^*],$$

se deduce que la única forma de eliminar la dependencia en el ángulo ϕ es tomando $m=0$. En cuyo caso se obtiene;

$$Y_{\ell 0}(\theta) = \left(\frac{2\ell+1}{4\pi} \right)^{1/2} P_\ell(\cos\theta),$$

ya que $P_\ell^0(\cos\theta) = P_\ell(\cos\theta)$.

⁸Dada la ecuación

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] x_\ell(r) = 0, \quad (4.32)$$

A partir de ello, el límite asintótico ($r \rightarrow \infty$) de las funciones radiales $u_\ell(r)$ puede expresarse de la forma⁹:

$$u_\ell(r) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} + \delta_\ell\right). \quad (4.39)$$

Si comparamos este resultado con el límite asintótico de la solución regular $u_\ell^0(r)$ en ausencia de potencial de interacción, dado por:

$$u_\ell^0(r) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \sin\left(kr - \frac{\ell\pi}{2}\right), \quad (4.40)$$

comprobamos que el único efecto del potencial de interacción sobre cada onda parcial ℓ es un desplazamiento δ_ℓ en la fase de la forma asintótica de su función radial $u_\ell(r)$, respecto de la correspondiente a la función $u_\ell^0(r)$ del caso libre. Teniendo en cuenta entonces que toda la información sobre el proceso de colisión está contenida en los factores de fase δ_ℓ , veamos a continuación como podemos obtener las secciones eficaces a partir de ellos.

Para comenzar tomamos el límite asintótico ($r \rightarrow \infty$) conocido para la función de onda estacionaria del sistema $\psi(\mathbf{r})$, que expresada en términos de la amplitud de dispersión $f(\theta)$ viene dada por:

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \left\{ e^{i\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r}} + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}, \quad (4.41)$$

la cual, utilizando para la onda plana incidente a lo largo del eje z el desarrollo en ondas parciales

$$e^{i\mathbf{k}_{inc} \cdot \mathbf{r}} = e^{ikz} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos\theta), \quad (4.42)$$

y empleando la forma asintótica de las funciones $j_\ell(kr)$, podemos reescribir de la forma:

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \left\{ \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) i^\ell \left[\frac{e^{i(kr - \ell\pi/2)} - e^{-i(kr - \ell\pi/2)}}{2ikr} \right] P_\ell(\cos\theta) + f(\theta) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}. \quad (4.43)$$

si se efectúa el cambio de variable $\rho = kr$ y se define una nueva función $f_\ell(\rho) = x_\ell/\rho$, puede reescribirse de la forma:

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} + \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right) \right] f_\ell(\rho) = 0, \quad (4.33)$$

siendo ésta la ecuación diferencial de Bessel esférica [147], la cual admite como pares de soluciones linealmente independientes la función de Bessel j_ℓ y la función esférica de Neumann n_ℓ o bien las funciones esféricas de Hankel $h_\ell^{(1)}$ y $h_\ell^{(2)}$. De este modo, la solución general de la ecuación (4.32) puede expresarse como:

$$x_\ell(r) = kr [a_\ell \cdot j_\ell(kr) + b_\ell \cdot n_\ell(kr)], \quad (4.34)$$

o bien como:

$$x_\ell(r) = kr [c_\ell \cdot h_\ell^{(1)}(kr) + d_\ell \cdot h_\ell^{(2)}(kr)]. \quad (4.35)$$

En nuestro caso optaremos por la primera posibilidad.

⁹La forma asintótica de las funciones j_ℓ y n_ℓ viene dada por [147]:

$$j_\ell(x) \xrightarrow{(x \rightarrow \infty)} \frac{1}{x} \sin\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad (4.37)$$

$$n_\ell(x) \xrightarrow{(x \rightarrow \infty)} -\frac{1}{x} \cos\left(x - \frac{\ell\pi}{2}\right) \quad (4.38)$$

Paralelamente, tomando el desarrollo (4.27) para la función de onda $\psi(\mathbf{r})$ y utilizando la forma asintótica de las funciones radiales en términos de los factores de fase (4.39) se obtiene:

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \sum_{\ell=0}^{\infty} c_{\ell} \left[\frac{e^{i(kr - \ell\pi/2 + \delta_{\ell})} - e^{-i(kr - \ell\pi/2 + \delta_{\ell})}}{2ikr} \right] P_{\ell}(\cos \theta). \quad (4.44)$$

Igualando ahora los términos que acompañan a la onda esférica entrante e^{-ikr} en las dos últimas expresiones, se obtiene que los coeficientes c_{ℓ} vienen dados por:

$$c_{\ell} = \frac{(2\ell + 1)i^{\ell}}{k} e^{i\delta_{\ell}}. \quad (4.45)$$

Del mismo modo, igualando los términos que acompañan a la onda esférica saliente e^{ikr} y utilizando esta última ecuación para los c_{ℓ} , se obtiene finalmente la relación que buscábamos entre la amplitud de dispersión y los factores de fase δ_{ℓ} :

$$f(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} f_{\ell}(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell + 1)}{2ik} \left[e^{i2\delta_{\ell}} - 1 \right] P_{\ell}(\cos \theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{i\delta_{\ell}} \sin \delta_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta). \quad (4.46)$$

Una vez obtenida la amplitud de dispersión, las secciones eficaces se obtienen de manera inmediata. Así, la sección eficaz diferencial viene dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = |f(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) e^{i\delta_{\ell}} \sin \delta_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \right|^2, \quad (4.47)$$

mientras que la sección eficaz total se puede expresar como la suma de las secciones eficaces parciales σ_{ℓ} correspondientes a cada una de las ondas parciales ℓ que intervienen en el proceso de colisión. Es decir:

$$\sigma_{tot} = \int |f(\theta)|^2 d\Omega = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sigma_{\ell} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_{\ell}. \quad (4.48)$$

Resulta evidente a partir de estas expresiones que la eficiencia del *método de ondas parciales* disminuye a medida que aumenta el número de términos ℓ que aportan una contribución significativa al proceso de colisión, lo cual ocurre de forma irremediable cuando se consideran energías de colisión cada vez más altas, así como proyectiles de mayor tamaño. En general, para un potencial de interacción con un alcance $r = a$ y un número de ondas k asociado a la partícula incidente, se han de incluir ondas parciales ℓ hasta alcanzar un ℓ_{max} , tal que $\ell_{max} \gg ka$. Para $\ell > \ell_{max}$ el término de repulsión centrífuga $\ell(\ell + 1)/r^2$ domina la interacción e impide cualquier efecto de $V(r)$ sobre la onda parcial ℓ , la cual permanece sin perturbar después de la colisión ($\delta_{\ell} = \sigma_{\ell} = 0$). Por esta razón, cuanto más lento sea el decaimiento a cero del potencial de interacción a largas distancias y mayor la energía de la colisión, más nos alejaremos de las condiciones óptimas para utilizar este método. Así por ejemplo, en nuestro caso particular nos hemos encontrado con un aumento drástico en el número de ondas parciales ℓ necesarias para converger el

cálculo de las secciones eficaces en las colisiones $C_{60}+(\text{ion alcalino})$, respecto de las colisiones $C_{60}+(\text{gas noble})$. Todo ello debido al cambio en el comportamiento a largas distancias del potencial de interacción, el cual pasa de ser de la forma $(1/r^6)$ para los gases nobles a tener un decaimiento mucho más lento, del tipo $(1/r^4)$, en los iones alcalinos.

Veamos a continuación las secciones eficaces que hemos obtenido al emplear este *método de ondas parciales* a las colisiones de baja energía $C_{60}+\text{átomo}$, considerando los potenciales de interacción esféricos introducidos en el capítulo anterior. En las colisiones con gases nobles tomaremos un potencial de interacción de dispersión-repulsión $V(r)=V_{dr}(r)$ (3.27), mientras que en el caso de iones alcalinos añadiremos a esta misma contribución el término de polarización $V_p(r)$ (3.44), siendo por tanto el potencial de interacción total $V(r)=V_{dr}(r)+V_p(r)$.

4.6.1. Secciones eficaces para las colisiones de baja energía $C_{60}+(\text{gas noble})$ y $C_{60}+(\text{ion alcalino})$.

Tal como acabamos de ver, la evaluación de los factores de fase para un potencial de interacción $V(r)$ requiere la resolución numérica del problema de contorno definido por las ecuaciones (4.28), (4.31) y (4.39) y la comparación posterior del resultado obtenido con la solución conocida para $V(r)=0$. En nuestro caso, dichos desfasajes los hemos obtenido utilizando un método numérico enmarcado en un tratamiento puramente cuántico, como es el *propagador de Numerov-Cooley* [149], además de una aproximación semiclásica estándar en la que incluimos la posibilidad de efecto túnel a través de la barrera centrífuga del potencial de interacción (detalles de ambos cálculos se presentan en el Apéndice A). El buen acuerdo encontrado entre los factores de fase obtenidos mediante los formalismos cuántico y semiclásico [Figura (A.2)] y que da lugar a secciones eficaces de colisión prácticamente idénticas, teniendo en cuenta la precisión de las gráficas presentadas, confirma el carácter semiclásico que ya habíamos adelantado para este tipo de colisiones. En las Figuras (4.1) y (4.2) mostramos las secciones eficaces totales obtenidas en el rango de energía $E \in [0,1,30] \text{ meV}$ para los distintos proyectiles analizados. Dado que para estas bajas energías el potencial de interacción en la posición $r=R$ de la superficie del fullereno C_{60} se puede considerar como el correspondiente a una pared dura, las secciones eficaces totales de las energías más altas tenderán al valor constante $\sigma_0 = 2\pi R^2$, que es la sección eficaz cuántica de altas energías asociada a una esfera dura de radio R . Es por ello por lo que hemos extraído este valor límite a las secciones eficaces totales obtenidas, representando en dichas figuras el logaritmo de $(\sigma_{tot} - \sigma_0)$ frente al logaritmo de la energía de colisión.

Como vemos, todos los sistemas muestran una serie de *oscilaciones gloria* superpuestas al descenso gradual de las secciones eficaces totales que se produce al aumentar la energía de la colisión. Se observa claramente además como, para un mismo rango energético, el número de estas oscilaciones crece rápida-

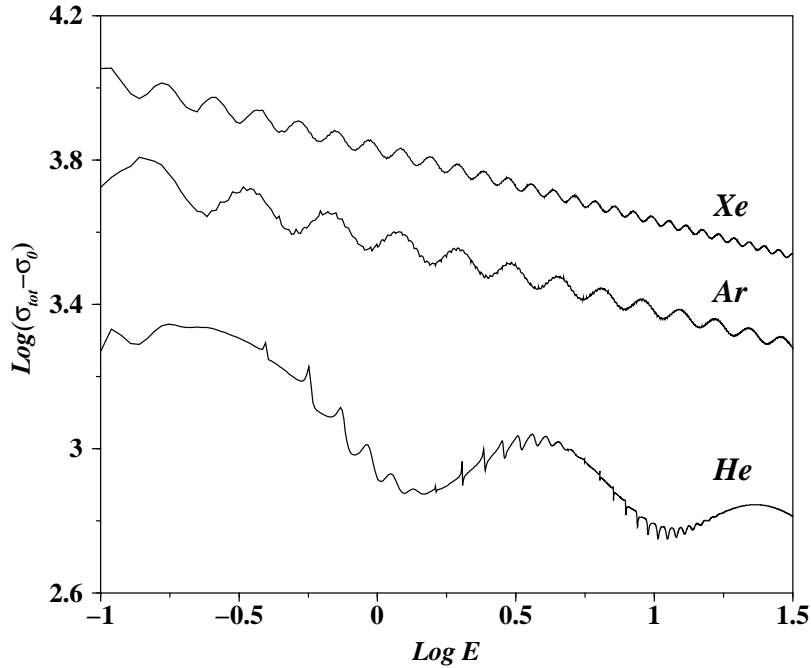


Figura 4.1: Secciones eficaces totales para las colisiones $C_{60} + \text{gas noble}$. La energía E del centro de masas está dada en meV. Los logaritmos en ambos ejes son decimales.

mente a medida que el proyectil que interviene en la colisión es más pesado. Si tenemos en cuenta que, según el *Teorema de Levinson* [144], el número de máximos relativos originados por este tipo de oscilaciones se corresponde con el número de estados ligados vibratoriales que soporta el potencial $U_{ef}(r)$ con $\ell=0$, el comportamiento obtenido es el que cabría esperar para estos sistemas. En efecto, tal y como vimos en el capítulo anterior [ver Figura (3.2)], la profundidad del pozo de los potenciales esféricos aumenta con el tamaño del átomo externo, lo que da lugar a un mayor número de estados ligados y un menor espaciado energético entre ellos. Así pues, el sistema $C_{60} - He$, cuyo pozo de potencial esférico apenas soporta cuatro estados ligados, es el que muestra características cuánticas más importantes, con oscilaciones gloria sensiblemente más grandes y anchas que las que presentan las secciones eficaces totales en el resto de sistemas estudiados (se trata del sistema con menor masa reducida). Este sistema muestra también claras resonancias que tienen su origen en el atrapamiento temporal del átomo incidente entre las barreras centrífugas del potencial efectivo. En el extremo opuesto se encuentra el sistema $C_{60} - K^+$, que presenta un elevado número de pequeñas oscilaciones gloria, apenas perceptibles, consecuencia de la gran cantidad de estados ligados que es capaz de soportar su profundo pozo de potencial.

Si nos fijamos ahora en los valores de las secciones eficaces para los distintos sistemas nos sorprende, en primer lugar, la elevada magnitud relativa de los resultados obtenidos para los iones alcalinos cuando los comparamos con los valores correspondientes a los gases nobles. Como era de esperar, y tal como va-

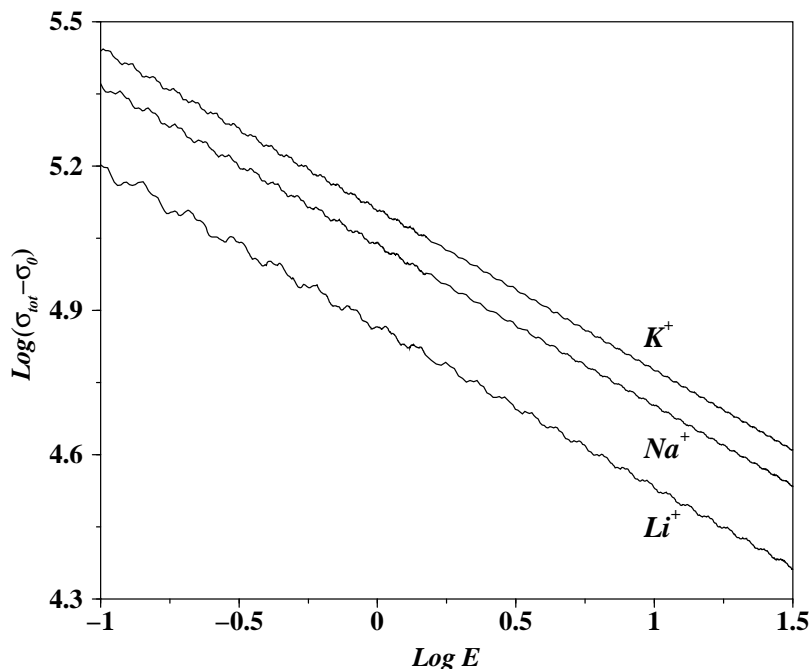


Figura 4.2: Secciones eficaces totales para las colisiones C_{60} + ion alcalino. La energía E del centro de masas está dada en meV. Los logaritmos en ambos ejes son decimales.

mos a demostrar a continuación, el origen de estas secciones eficaces tan altas en las colisiones C_{60} +(ion alcalino) está en el lento decaimiento a largas distancias del potencial de interacción en estos sistemas y en la alta polarizabilidad del fullereno.

Vamos a demostrar a continuación que, efectivamente, tal y como hemos comentado anteriormente, estas secciones eficaces totales pueden separarse en dos contribuciones claramente diferenciadas. Una de ellas compuesta por las pequeñas oscilaciones gloria y la restante, que da la contribución suave dominante.

Para comenzar, reescribimos la sección eficaz total (4.48) de la forma:

$$\sigma_{tot} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) [1 - \cos(2\delta_{\ell})]. \quad (4.49)$$

Si expresamos ahora esta relación como suma de dos contribuciones;

$$\sigma_{tot} = \sigma_a + \sigma_g, \quad (4.50)$$

donde

$$\sigma_a = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) - \frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell \geq \ell_c}^{\infty} (2\ell + 1) \cos(2\delta_{\ell}) \quad (4.51)$$

y

$$\sigma_g = -\frac{2\pi}{k^2} \sum_{\ell < \ell_c} (2\ell + 1) \cos(2\delta_{\ell}), \quad (4.52)$$

obtenemos, tal como se muestra en las Figuras (4.3), (4.4) y (4.5), que el término σ_g reproduce la parte oscilatoria de las secciones eficaces totales de colisión, mientras que σ_a aporta la contribución suave dominante.

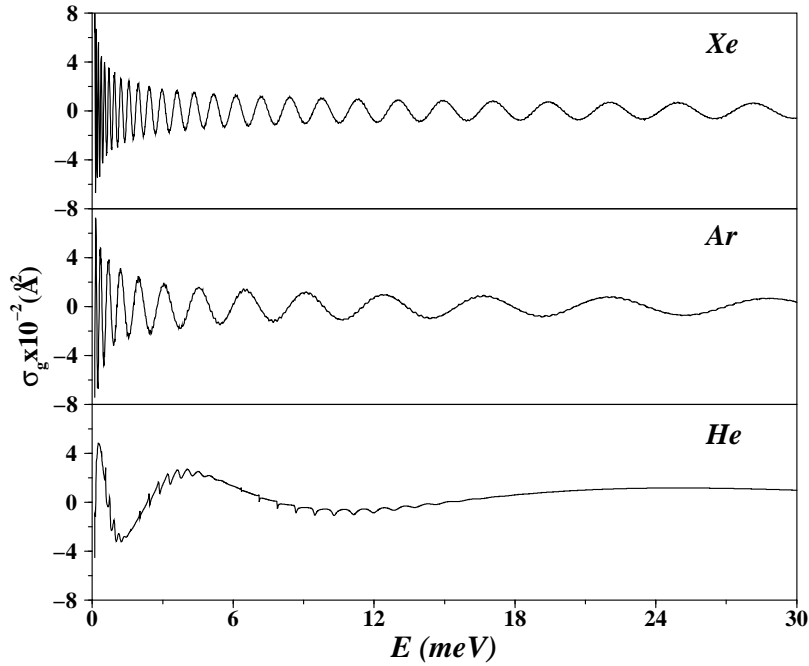


Figura 4.3: Componente σ_g (4.52) de la sección eficaz total en las colisiones C_{60} + gas noble.

El *momento angular de corte* $\ell = \ell_c$ que determina la frontera entre las contribuciones σ_g y σ_a , es aquel para el cual se cumple que la energía del máximo de la barrera centrífuga del potencial de interacción efectivo coincide con la energía E de la colisión [Figura (4.6b)]. De este modo, los momentos angulares $\ell < \ell_c$, que intervienen en la parte oscilatoria σ_g de la sección eficaz, dan lugar a barreras centrífugas que se mantienen por debajo de la energía de la colisión [Figura (4.6a)], mientras que en el caso de los momentos angulares $\ell > \ell_c$, asociados a la contribución suave σ_a , estas barreras sobrepasan la energía E [Figura (4.6c)].

Si razonamos en un esquema semiclásico podemos decir entonces que la contribución oscilatoria de las secciones eficaces corresponde a trayectorias con parámetro de impacto ($b \sim \ell/k$) bajo, sensibles tanto al pozo atractivo como a la pared repulsiva interna del potencial. Más concretamente, en el Apéndice E mostramos como esta oscilación que presenta la sección eficaz total de colisión puede obtenerse de forma bastante precisa considerando únicamente la contribución debida a las trayectorias clásicas con parámetro de impacto bajo que verifican la condición gloria. Esto es, trayectorias que tienen la misma dirección antes y después de visitar la región de colisión ($\hat{\mathbf{k}}_{inc} = \hat{\mathbf{k}}_{dis}$). Demostramos además que la oscilación gloria definitiva es en realidad resultado de la superposición de dos tipos de oscilaciones. Una,

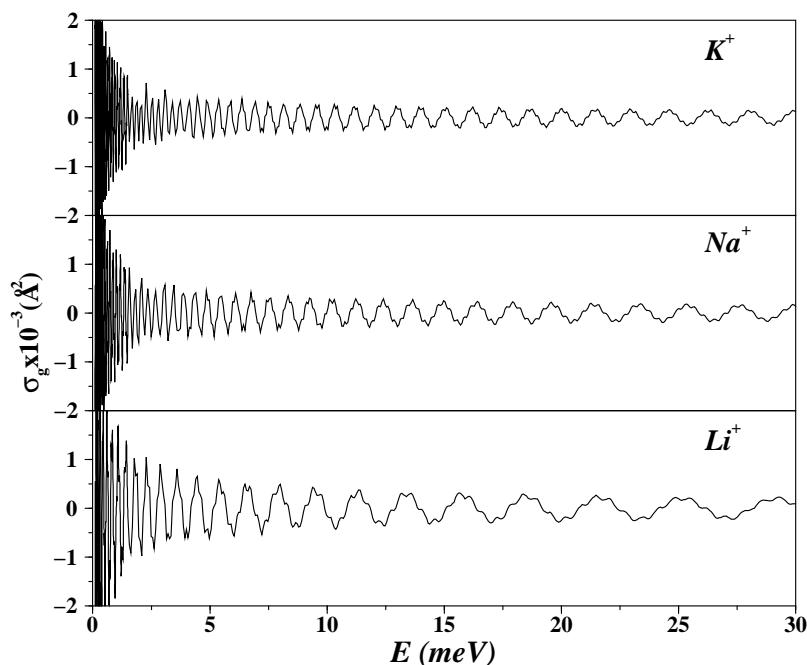


Figura 4.4: Componente σ_g (4.52) de la sección eficaz total en las colisiones C_{60} + ion alcalino.

la más importante, debida a las trayectorias que hemos denominado *directas* (Figura E.12), que determina la modulación de la oscilación principal (tal y como se muestra en las Figuras E.13 y E.14). Y otra menos relevante, originada por las que hemos denominado *trayectorias de orbiting* (Figura E.11), responsable de la pequeña ondulación (resonancias *angulares*) que presenta la oscilación principal (muestra de ello son las Figuras E.15 y E.16 obtenidas para colisiones en dos dimensiones y las Figuras E.20, E.21 y E.22 correspondientes a procesos que ocurren en tres dimensiones). Al margen de este tratamiento basado en trayectorias clásicas van a quedar las posibles resonancias de *tunneling* que puedan aparecer superpuestas sobre la oscilación final de las secciones eficaces totales. Como ya hemos comentado, éstas tienen su origen en mecanismos puramente cuánticos como son el atrapamiento temporal de la partícula incidente en estados cuasiligados en el interior del pozo del potencial efectivo, debido a efectos de *tunneling* a través de la barrera centrífuga del potencial, y no son por tanto reproducidas con el modelo que desarrollamos en dicho apéndice.

En próximos apartados nos ocuparemos de analizar los efectos producidos por los términos no isotrópicos del potencial de interacción sobre esta componente oscilatoria de la sección eficaz total. Si tenemos en cuenta que las trayectorias clásicas que intervienen en dicha componente de la sección eficaz total son altamente sensibles a la forma del potencial de interacción en regiones internas próximas a la superficie del fullereno, donde ya sabemos que son más importantes estos términos anisotrópicos de la interacción, parece obvio que la inclusión de éstos en el potencial de interacción ha de modificar dicha oscilación.

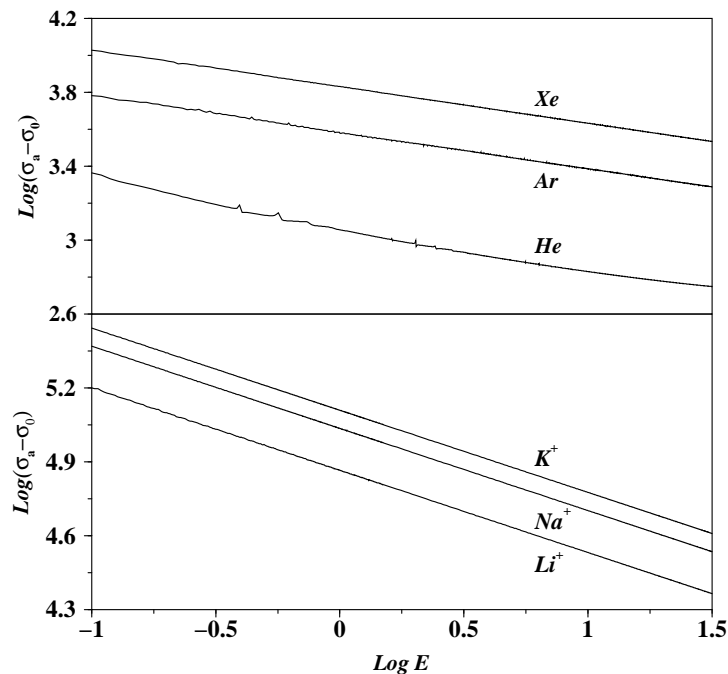


Figura 4.5: Componente σ_a (4.51) de la sección eficaz total en las colisiones C_{60} + gas noble y C_{60} + ion alcalino.

Además, tal como ya hemos adelantado, el promedio sobre todas las orientaciones del fullereno, necesario según vimos para obtener las secciones eficaces de colisión, se espera de lugar a una atenuación de esta oscilación, haciéndola cada vez menos perceptible.

Centrémonos ahora en la contribución σ_a (4.51) debida a momentos angulares $\ell > \ell_c$. En este caso, la barrera rotacional debida al término centrífugo del potencial impide que las trayectorias alcancen la región interna del potencial de interacción, a excepción de las energías de resonancias en las que puede darse un atrapamiento temporal debido a efecto túnel a través de dicha barrera. En todo caso, estas resonancias son extremadamente estrechas y, tal como indican las Figuras (4.1) y (4.2), prácticamente inapreciables con la resolución utilizada en nuestras representaciones gráficas de las secciones eficaces totales, salvo en el sistema $C_{60} + He$ donde es posible distinguir claramente algunas de ellas.

Dado que para distancias superiores a la posición de la barrera rotacional del potencial de interacción la importancia relativa de los términos anisótropos respecto de la parte esférica del potencial es prácticamente despreciable, el efecto de estos términos sobre la contribución dominante σ_a debe ser también insignificante. Más aún, tal como demostraremos a continuación, los valores de las pendientes en los comportamientos claramente lineales obtenidos al representar el $\log(\sigma_a - \sigma_0)$ frente a $\log E$ [Figura (4.5)] están determinados por la forma del término del potencial de interacción dominante en el límite asintótico ($r \rightarrow \infty$), lo que en nuestros sistemas equivale a afirmar que la componente σ_a de la sección

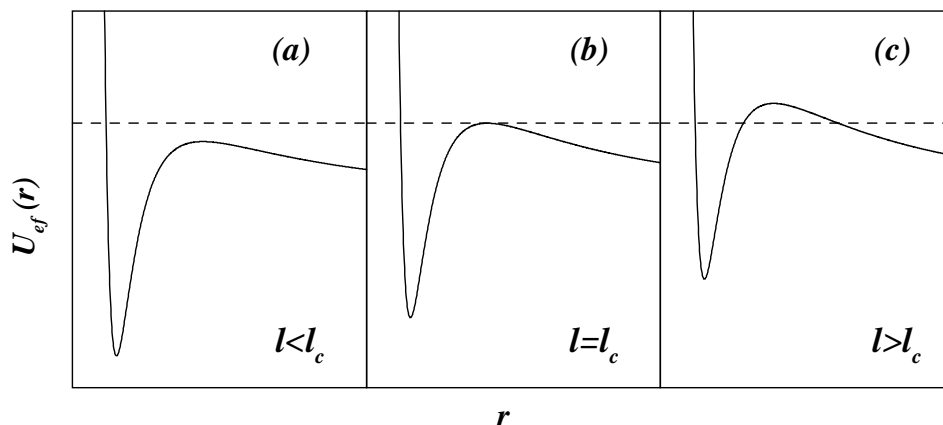


Figura 4.6: Potencial efectivo $U_{ef}(r)$ (4.30) para distintos valores del momento angular ℓ .

eficaz total está determinada únicamente por el término esférico de la interacción. Esto es, por el término $-C_6/r^6$ (donde $C_6 = 60 \cdot 4\epsilon\sigma^6$) en el caso de los gases nobles y por el término $-C_4/r^4$ (siendo $C_4 = \alpha/2$) para los iones alcalinos.

Para obtener información sobre las características del potencial a cortas distancias sería preciso aumentar la energía de la colisión. Sin embargo, ya sabemos que para energías más altas se produce la apertura de numerosos canales inelásticos que no nos permitirían extraer este tipo de información. En el próximo capítulo mostraremos como la forma más apropiada de obtener detalles acerca de la forma del potencial a corto y medio alcance ($r \sim R$) es a través de estudios de espectroscopía.

Vamos a demostrar pues que la componente σ_a de la sección eficaz total de colisión es sensible únicamente al término esférico del potencial de interacción. Comenzamos tomando la expresión semiclásica conocida [144] para la contribución dominante a la sección eficaz total en procesos de colisión con un potencial central de la forma $-C_s r^{-s}$, la cual puede ser expresada de la forma (Apéndice B):

$$(\sigma_a - \sigma_0) = p(s) \left[\frac{\mu C_s^2}{2\hbar^2 E} \right]^{\frac{1}{(s-1)}}, \quad (4.53)$$

siendo $p(s)$ la función definida por:

$$p(s) = \frac{\pi^2 [2f(s)]^{\frac{2}{(s-1)}}}{\sin\left(\frac{\pi}{s-1}\right) \Gamma\left(\frac{2}{s-1}\right)} \quad (4.54)$$

y

$$f(s) = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{s-1}{2}\right)}{2 \Gamma\left(\frac{s}{2}\right)}. \quad (4.55)$$

En una representación $\log(\sigma_a - \sigma_0) - \log E$ este modelo implicaría una dependencia lineal de la sección eficaz total respecto de la energía de la colisión:

$$\log(\sigma_a - \sigma_0) = m \log E + B, \quad (4.56)$$

Proyectil	s	$C_s(a.u.)$	$60 \cdot 4\epsilon\sigma^6(a.u.)$
<i>Xe</i>	6.054	$5.555 \cdot 10^6$	$5.444 \cdot 10^6$
<i>Ar</i>	6.080	$2.291 \cdot 10^6$	$2.202 \cdot 10^6$
<i>He</i>	6.058	$3.078 \cdot 10^5$	$2.938 \cdot 10^5$

Cuadro 4.1: Colisiones C_{60+} (gas noble): valores del coeficiente C_6 y del parámetro s obtenidos a partir de la Ec. (4.56) y del ajuste lineal realizado sobre los datos representados en la Figura (4.5).

Proyectil	s	$C_s/2(a.u.)$	$\alpha(a.u.)$
<i>Li</i> ⁺	3.996	$5.44 \cdot 10^2$	$5.36 \cdot 10^2$
<i>Na</i> ⁺	3.998	$5.43 \cdot 10^2$	
<i>K</i> ⁺	3.999	$5.43 \cdot 10^2$	

Cuadro 4.2: Colisiones C_{60+} (ion alcalino): valores de la polarizabilidad α y del parámetro s obtenidos a partir de la Ec. (4.56) y del ajuste lineal realizado sobre los datos representados en la Figura (4.5).

con una pendiente dada por:

$$m = -\frac{1}{(s-1)} \quad (4.57)$$

y una ordenada en el origen

$$B = \log \left[p(s) \left(\frac{\mu C_s^2}{2\hbar^2} \right)^{\frac{1}{s-1}} \right]. \quad (4.58)$$

Si procedemos ahora a ajustar nuestros datos para los distintos sistemas con la expresión (4.56), obtenemos que en el caso de las colisiones C_{60+} (gas noble) $s \simeq 6$ y $C_s \simeq 60 \cdot 4\epsilon\sigma^6$ [ver Tabla (4.1)], mientras que en las colisiones C_{60+} (ion alcalino) $s \simeq 4$ y $C_s \simeq \alpha/2$ [ver Tabla (4.2)]. Se verifica de este modo el dominio del término esférico de dispersión $-C_6/r^6$ en las colisiones de muy baja energía entre fullereno C_{60} y átomos de gases nobles, además del claro dominio sobre éste del término esférico de polarización $-\alpha/2r^4$ cuando la colisión se produce entre un C_{60} y un ion alcalino.

Así pues, podemos concluir que los términos esféricos de orden superior a r^{-6} en las colisiones C_{60+} (gas noble) y r^{-4} en el caso de iones alcalinos, no intervienen en la componente dominante σ_a de la sección eficaz total. Lo mismo ocurrirá también, por supuesto, con los términos no isótropos de la interacción que, como ya sabemos, son siempre de órdenes superiores en las dos clases de sistemas estudiados. Se confirma de este modo la conveniencia de utilizar una aproximación de potencial de interacción esférico en colisiones de baja energía que involucran a especies prácticamente esféricas, tanto para predecir como para ajustar los datos experimentales de las secciones eficaces globales.

Tal como mencionamos en el Capítulo 2, la mayor parte de los procedimientos experimentales desarrollados hasta el momento para determinar la polarizabilidad del fullereno C_{60} se han basado en medidas indirectas realizadas en fullertitas, aunque muy recientemente se han aportado los primeros valores experimentales obtenidos a partir de medidas realizadas directamente sobre moléculas de fullereno C_{60} en

fase gaseosa (para ello se han empleado la técnica de deflexión de haces moleculares [66] y medidas dinámicas [67]). Una consecuencia especialmente interesante que podemos extraer de nuestro análisis de las colisiones de baja energía $C_{60}+(\text{ion alcalino})$ es la posibilidad de emplear este tipo de procesos como una técnica experimental adicional para determinar la polarizabilidad del C_{60} y otros fullerenos en fase gaseosa. Con el propósito de ilustrar la alta sensibilidad de este método colisional hemos supuesto procesos gobernados por un potencial de interacción, dado por:

$$V(r) = c_d V_{dr}(r) + c_p V_p(r), \quad (4.59)$$

en el que variamos los coeficientes c_d y c_p para dar distinta importancia a los términos de dispersión $V_{dr}(r)$ (3.27) y de polarización $V_p(r)$ (3.44), pero siempre intentando no modificar el valor del mínimo del potencial [Figura (4.7)(I)]. De este modo conseguimos potenciales efectivos con regiones de equilibrio similares pero distintos comportamientos a media y larga distancia. Tal como se muestra en la Figura (4.7)(II), las secciones eficaces reflejan claramente cualquier cambio en la forma del potencial de interacción, con importantes alteraciones tanto en el orden de magnitud como en la variación con la energía de la colisión. Analicemos, por ejemplo, lo que le ocurre a la sección eficaz en el sistema $C_{60} + Li^+$ cuando pasamos de un potencial dominado por el término de polarización [*Potencial a* ($c_d = 1, c_p = 1$)] a otro dominado por el término atractivo de dispersión [*Potencial c* ($c_d = 3,77, c_p = 0,0025$)]. En primer lugar apreciamos un importante descenso en el orden de magnitud. Éste se debe a que pasamos de un potencial con un decaimiento asintótico muy lento ($1/r^4$) a otro que decae más rápidamente ($1/r^6$). El cambio en la pendiente desde $s_a = 3,996$ hasta $s_c = 5,843$ refleja claramente esta diferencia en los ritmos de descenso entre ambos potenciales. Observamos también como en el *Potencial c* las oscilaciones gloria son bastante menos numerosas y de amplitud sensiblemente mayor que en el *Potencial a*, todo ello debido a que hemos pasado a un potencial con un pozo atractivo más estrecho que soporta, por tanto, menos estados ligados vibracionales. Finalmente, observamos en la sección eficaz del *Potencial c* algunas resonancias de *tunneling* a bajas energías que no aparecen con el *Potencial a*. Esto nos indica que pasamos de un sistema relativamente clásico a otro que presenta características más cuánticas, con barreras angulares más estrechas que favorecen el efecto túnel a través de ellas.

Para concluir este apartado dedicado al estudio de las secciones eficaces en las colisiones $C_{60}+(\text{gas noble})$ y $C_{60}+(\text{ion alcalino})$ con un potencial de interacción esférico, presentamos en la Figura (4.8) las secciones eficaces diferenciales obtenidas con los distintos proyectiles para una energía de colisión $E = 1\text{meV}$. En todos los sistemas se aprecian claramente las típicas oscilaciones debidas a las interferencias cuánticas entre las diferentes ondas parciales que intervienen en el proceso. Por supuesto, cuanto mayor es el número de ondas parciales que participan en una colisión, más importantes son los efectos de estas interferencias y, a consecuencia de ello, más numerosas son también las oscilaciones que presentan

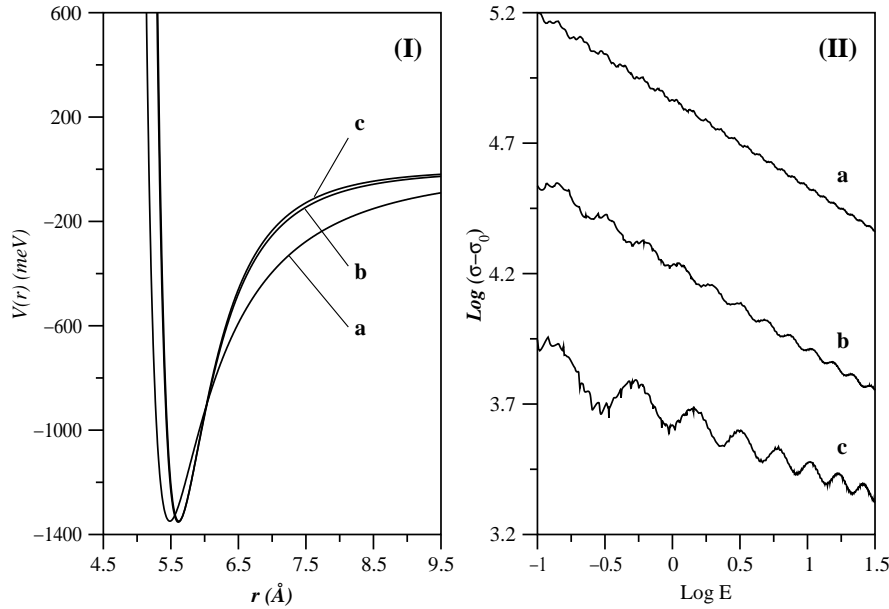


Figura 4.7: Diferentes potenciales $V(r) = c_d V_{dr}(r) + c_p V_p(r)$ (I) y sus secciones eficaces totales de colisión en el sistema $C_{60} + Li^+$ (II). En la curva (a) $c_d = c_p = 1$, en (b) $c_d = 3,5$, $c_p = 0,11$, y en (c) $c_d = 3,77$, $c_p = 0,0025$. Las secciones eficaces están dadas en Å^2 , mientras que la energía de colisión E se ha medido en meV .

las secciones eficaces diferenciales. Si comparamos las secciones eficaces diferenciales obtenidas para átomos de gases nobles y iones alcalinos de masas similares ($m_{Ar} \simeq m_{K^+}$, $m_{He} \simeq m_{Li^+}$), observamos como las oscilaciones en los iones alcalinos son más numerosas y estrechas que en el caso de los gases nobles. Lo mismo ocurre si consideramos dentro de una misma familia proyectiles cada vez más pesados. En ambos casos se vuelve a poner de manifiesto el hecho, ya conocido [141], de que en una colisión con un potencial de interacción que presenta un decaimiento asintótico lento y/o un radio de alcance importante, se precisa incluir un mayor número de ondas parciales que en el caso de un potencial que decae más rápidamente y tiene menor radio de alcance.

En el apartado (4.7) mostraremos como la inclusión de los términos anisótropos del potencial de interacción tiende a suavizar, y a veces a suprimir casi por completo, las oscilaciones que presentan estas secciones eficaces diferenciales obtenidas con potenciales de interacción esféricos.

4.6.2. Secciones eficaces para las colisiones de baja energía $C_{60} + C_{60}$.

Todo el formalismo que acabamos de aplicar para el estudio de las colisiones C_{60} +átomo con un potencial de interacción esférico puede ser generalizado a las colisiones entre dos fullerenos C_{60} neutros. En la Figura (4.9a) mostramos la variación con la energía de la sección eficaz total de colisión en este sistema, siendo en esta ocasión $\sigma_0 = 8\pi R^2$ la sección eficaz cuántica de esfera dura correspondiente. El

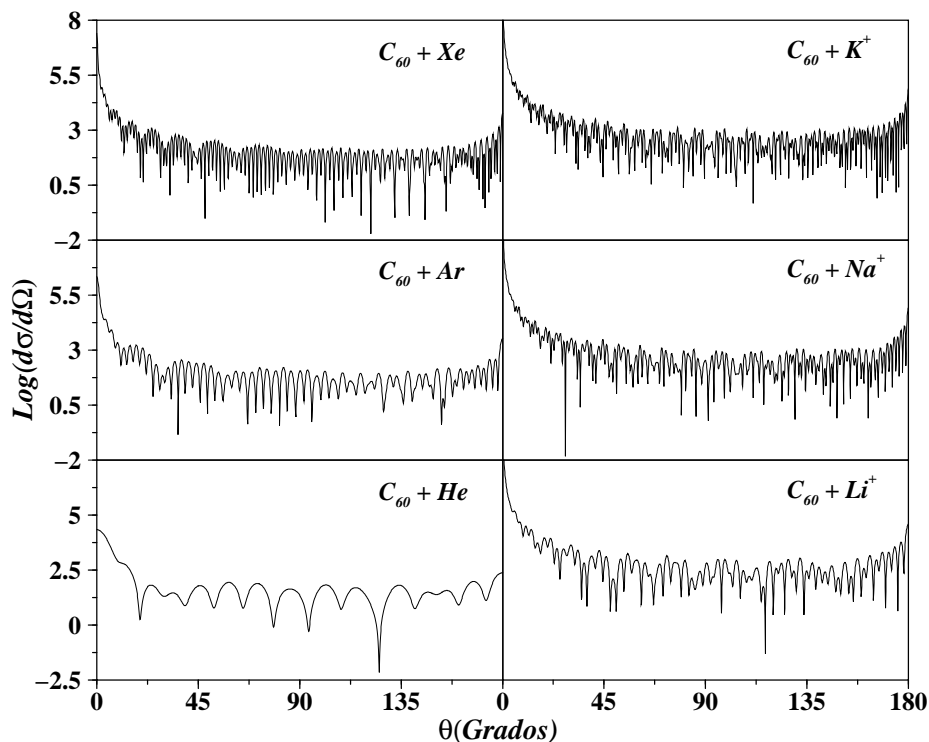


Figura 4.8: Secciones eficaces diferenciales obtenidas en la colisión del fullereno C_{60} con distintas especies atómicas. En todos los casos la energía del centro de masas es $E = 1\text{meV}$.

valor de la pendiente que obtenemos al ajustar la componente dominante σ_a de la sección eficaz con la expresión (4.56), $s = 5,985$, está en buen acuerdo con el comportamiento a largas distancias ($1/r^6$) asociado al potencial de Girifalco (3.33) que hemos empleado para describir la contribución isótropa de la interacción $C_{60} - C_{60}$. El elevado orden de magnitud de estas secciones eficaces, así como el gran número de oscilaciones gloria que ésta presenta, si las comparamos con las obtenidas en las colisiones $C_{60}+(\text{gas noble})$, son consecuencia del pozo atractivo sensiblemente más profundo en este potencial de interacción [ver Figuras (3.2) y (3.6)]. La mayor profundidad de este pozo obliga también a incluir un elevado número de ondas parciales en el cálculo de las secciones eficaces de colisión, tal y como queda reflejado claramente en la gran cantidad de oscilaciones que presentan las secciones eficaces diferenciales en este sistema. Como muestra de ello, representamos en la Figura (4.9b) la sección eficaz diferencial obtenida para una energía de colisión $E = 1\text{meV}$.

Estas secciones eficaces que acabamos de presentar para las colisiones entre dos fullerenos C_{60} neutros se han tomado recientemente como referencia para establecer parámetros experimentales apropiados que permitieran medir la presión de vapor del C_{60} [150].

Si tenemos en cuenta que la comprensión de las propiedades de los fullerenos se basa principalmente en estudios experimentales de moléculas libres, y que generalmente una muestra gaseosa o haz de estas

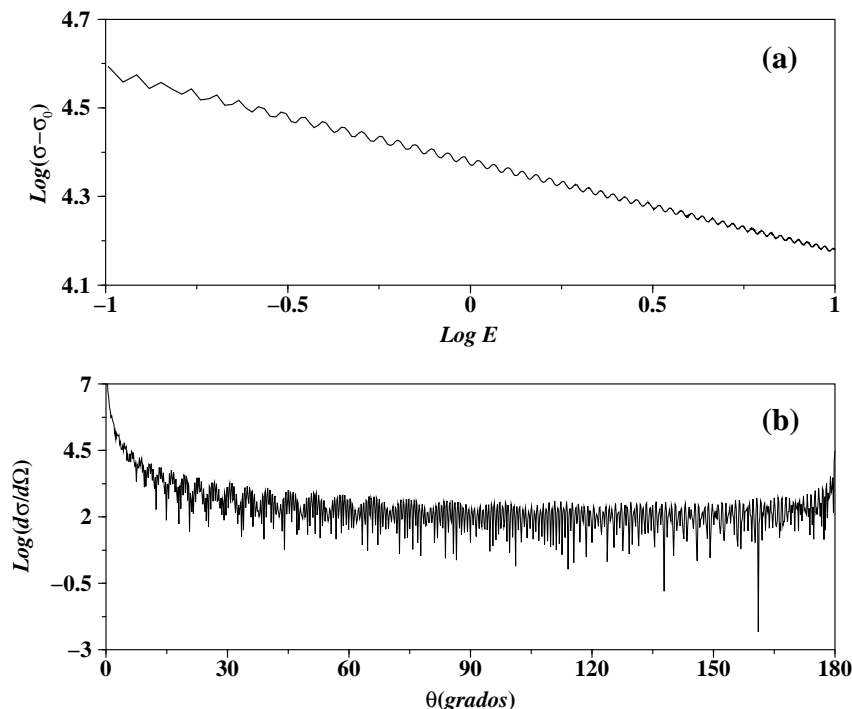


Figura 4.9: Colisión $C_{60} + C_{60}$ con el potencial de Girifalco (3.33). En (a) se representa la variación de la sección eficaz total con la energía de la colisión (ambas expresadas en escala de logaritmo decimal). En (b) se muestra la sección eficaz diferencial obtenida para una energía del centro de masas del sistema $E = 1 \text{ meV}$.

moléculas se prepara a partir de la evaporación de fullerita a una temperatura apropiada, el conocimiento preciso de la densidad de la muestra gaseosa que se emplea como blanco (o haz) se convierte en un aspecto fundamental en la obtención de valores absolutos de ciertas propiedades como, por ejemplo, la sección eficaz de fotoabsorción. En este sentido, dado que las temperaturas necesarias para obtener las densidades típicamente requeridas son del orden de 500°C , en las que la presión de vapor es aún demasiado baja, en general no es posible una medida directa de dicha presión. Por ello, los experimentos se llevan a cabo habitualmente empleando una celda de vapor, obteniéndose el valor de la densidad en su interior a partir de la medida del ritmo de escape del gas de fullerenos a través de un orificio que se encuentra en una de sus paredes. En prácticamente todos los experimentos realizados durante la pasada década para estimar la presión de vapor de los fullerenos en función de la temperatura [151], se ha asumido que el ritmo de escape de las moléculas a través del orificio podía describirse como puramente difusivo. Esto es, se consideraba que el camino libre medio de estas moléculas en el gas era grande comparado con las dimensiones típicas del orificio (se tenían en cuenta las colisiones de las moléculas con las paredes de la cavidad, pero no las colisiones entre las moléculas). Sin embargo, tal como han indicado recientemente W. Kamke y colaboradores [150], secciones eficaces tan elevadas como las que nosotros hemos obtenido para las colisiones $C_{60} + C_{60}$ indicarían que las condiciones de haz difusivo

supuestas en estos experimentos estarían lejos de satisfacerse en la mayor parte de ellos. Si esto fuera así, los valores de la presión de vapor aportados por estos trabajos serían demasiado bajos. Efectivamente, los resultados experimentales obtenidos por estos autores, utilizando como referencia nuestras secciones eficaces, se encuentran significativamente por encima de los datos conocidos previamente para la presión de vapor (aproximadamente un factor 4) y son consistentes además con sus medidas experimentales de la sección eficaz absoluta de fotoabsorción del C_{60} [152].

4.7. Colisiones con potencial de interacción no esférico.

A continuación vamos a dar una estimación más precisa de los efectos de los términos anisótropos del potencial de interacción sobre las secciones eficaces de colisión que acabamos de obtener con la aproximación del potencial esférico. Para ello asumiremos de nuevo la aproximación de masa infinita para el fullerenos discutida en apartados previos, y que según vimos, permite congelar su movimiento durante la colisión, reduciéndose así el problema al de una dispersión por un potencial no central. El potencial anisótropo que proponemos para realizar este estudio puede escribirse de la forma (ver Apartado 3.2):

$$V(\mathbf{r}) = V_0(r) + V_1(r, \theta, \phi) = \frac{a_{00}(r)}{\sqrt{4\pi}} + \sum'_{\ell_p m_p} a_{\ell_p m_p}(r) Y_{\ell_p m_p}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.60)$$

donde el sumatorio \sum' excluye el término esférico $\ell_p = m_p = 0$.

Al haber descartado la participación de los estados internos del fullerenos, los canales de la colisión van a estar definidos únicamente por los distintos valores posibles del momento angular del movimiento relativo del sistema, $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$, y su componente z , $m\hbar$. De este modo, la función de onda asociada a un canal de entrada (ℓ, m) puede expresarse como un desarrollo en la base angular de los armónicos esféricos,

$$\Psi_{\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{\ell' m'} C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (4.61)$$

con coeficientes radiales $C_{\ell' m'}^{\ell m}(r)$ dados por las soluciones del conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas (Apéndice C),

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U_0(r) + k^2 \right] C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) = \sum_{\ell'' m''} U_1(\ell' m', \ell'' m'' | r) C_{\ell'' m''}^{\ell m}(r), \quad (4.62)$$

que han de satisfacer la condición de contorno asintótica [142]:

$$C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} \left(\frac{i}{2k} \right) \left\{ e^{-i(kr - \frac{\ell\pi}{2})} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} - S(\ell' m', \ell m) e^{i(kr - \frac{\ell'\pi}{2})} \right\}, \quad (4.63)$$

siendo $S(\ell' m', \ell m)$ los elementos de la matriz de colisión \bar{S} , que contienen toda la información sobre la dispersión entre los canales de entrada (ℓ, m) y salida $(\ell' m')$.

Tal y como hemos mostrado en apartados previos de este capítulo, otra forma de describir el proceso de colisión es a través de la amplitud de dispersión $f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}')$ que aparece en la forma asintótica de la función de onda asociada al sistema,

$$\psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{(r \rightarrow \infty)} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{r} f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}') e^{ikr}, \quad (4.64)$$

donde el primer término corresponde a la onda plana que representa a la partícula incidente en la dirección $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$, mientras que $\hat{\mathbf{k}}'$ indica la dirección de dispersión. En términos de la matriz \bar{S} , la amplitud de dispersión puede expresarse en este caso de la forma [143]:

$$f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}') = \left(\frac{2\pi}{k} \right) \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} i^{(\ell - \ell' - 1)} [S(\ell' m', \ell m) - \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'}] Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{k}}') Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{k}}), \quad (4.65)$$

pudiendo escribirse a partir de ella las secciones eficaces diferencial y total asociadas a la dirección de incidencia $\hat{\mathbf{k}}$, como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'}(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}') = |f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}')|^2 \quad (4.66)$$

y

$$\sigma(\hat{\mathbf{k}}) = \int |f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}')|^2 d\Omega' \quad (4.67)$$

respectivamente.

La sección eficaz total, obtenida como promedio sobre todas las direcciones de incidencia $\hat{\mathbf{k}}$, viene dada entonces por:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{4\pi} \int \sigma(\hat{\mathbf{k}}) d\Omega = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} |S(\ell' m', \ell m) - \delta_{\ell \ell'} \delta_{mm'}|^2. \quad (4.68)$$

Tal como comentamos en el apartado 4.5, cualquier estudio de colisión que se realice considerando la parte no isotrópica del potencial de interacción está enormemente limitado por el elevado número de valores del número cuántico ℓ del momento angular orbital que es necesario incluir en el desarrollo (4.61) hasta lograr una buena convergencia de las secciones eficaces. Debemos de tener en cuenta que si se trabaja con una base angular en la que se alcanza un valor máximo ℓ_{max} , el número de ecuaciones diferenciales acopladas a resolver es de $(\ell_{max} + 1)^2 \times (\ell_{max} + 1)^2$. Con nuestros valores típicos ($\ell_{max} \sim 0-50000$) atacar un problema de estas dimensiones se convierte en una tarea prácticamente imposible de abordar en la mayor parte del rango energético. Es por ello por lo que, aún empleando una base angular compuesta por funciones adaptadas a la simetría del grupo I_h (Apéndice C)¹⁰, nos hemos visto obligados a restringir este análisis de las colisiones con potencial no esférico al sistema $C_{60} + He$ y únicamente en

¹⁰El empleo de funciones adaptadas a la simetría nos ha permitido dividir el conjunto inicial de $(\ell_{max} + 1)^4$ ecuaciones acopladas en 8 bloques independientes, uno por cada una de las representaciones irreducibles del grupo I_h , que pueden ser por tanto resueltos por separado.

el rango de energías más bajas de nuestra escala ($E < 1\text{meV}$).

4.7.1. Sección eficaz diferencial.

En la Figura (4.10) mostramos las secciones eficaces diferenciales asociadas a la colisión entre un átomo de helio y el fullereno C_{60} , obtenidas para una energía del centro de masas del sistema $E = 0,66\text{meV}$ ($\ell_{max} = 30$), cuando la dirección del proyectil incidente se hace coincidir con distintos ejes de simetría del fullereno ($\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{C}}_n$, $n = 2, 3, 5$) y se efectúa un promedio sobre el ángulo φ' de la dirección de dispersión $\hat{\mathbf{k}}'$. Esto es:

$$\frac{d\bar{\sigma}}{d\Omega'}(\hat{\mathbf{k}}, \theta') = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}')|^2 d\varphi'. \quad (4.69)$$

La matriz de colisión $\bar{\mathbf{S}}$ se ha obtenido mediante el procedimiento descrito en el Apéndice C.

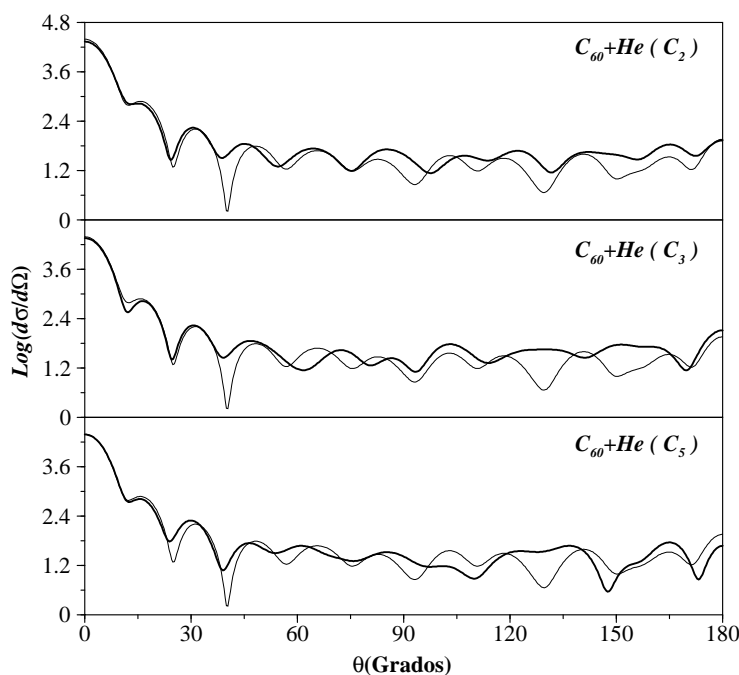


Figura 4.10: Secciones eficaces diferenciales de la colisión $C_{60} + He$, obtenidas al considerar distintas direcciones de incidencia para el proyectil. En trazo grueso se representa la sección eficaz asociada al potencial anisótropo (4.60) y en trazo fino la correspondiente al potencial esférico $V_0(r)$. La energía del centro de masas del sistema en los tres casos es $E = 0,66\text{meV}$.

Si comparamos estas secciones eficaces promediadas (trazo grueso) con las que se obtienen con el potencial de interacción esférico $V_0(r)$ (trazo fino) comprobamos que los efectos debidos a los términos anisótropos de la interacción se traducen en un suavizado importante de las oscilaciones típicas que se producen con el potencial $V_0(r)$ y que, como ya hemos comentado, son debidas a las interferencias cuánticas entre las diferentes ondas parciales ℓ que participan en el proceso. Este comportamiento es con-

secuencia de que los términos anisótropos del potencial, además de romper la degeneración $(2\ell + 1)$ de cada subespacio ℓ , acoplan entre sí estados de diferente valor ℓ (siempre de acuerdo con las propiedades de simetría del grupo I_h) que permanecían desacoplados cuando se consideraba únicamente el potencial esférico.

En la región de ángulos de dispersión θ' próximos a cero (región de dispersión hacia adelante o *forward scattering*) observamos como las secciones eficaces obtenidas al considerar la anisotropía del potencial prácticamente coinciden con las correspondientes al potencial esférico. Este comportamiento es consistente con el hecho de que a dicha región contribuyen los valores más altos del momento angular ℓ , sensibles éstos únicamente, como ya sabemos, a la forma asintótica ($r \rightarrow \infty$) que presenta el potencial de interacción, dominada claramente en todos nuestros sistemas por el término esférico $V_0(r)$.

4.7.2. Secciones eficaces totales.

Tal como indicaba el argumento semiclásico empleado para justificar la utilización de la aproximación esférica del potencial de interacción, las discrepancias encontradas entre los valores de las secciones eficaces totales, con y sin los términos anisótropos de la interacción, son menos relevantes que las que acabamos de presentar para las secciones eficaces diferenciales. Así por ejemplo, hemos obtenido una diferencia de aproximadamente el 7% cuando el proyectil incide con la dirección de los ejes de simetría C_3 y C_5 y del 3,6% en el caso del eje C_2 . Si tenemos en cuenta además que los efectos debidos a la anisotropía disminuyen con el aumento de la energía de la colisión, podemos considerar que estas diferencias fijan una cota superior.

A fin de averiguar de que manera concreta afectan estas pequeñas diferencias en los valores de las secciones eficaces totales a su variación con la energía, vamos a expresar la sección eficaz total promediada $\bar{\sigma}$ como una suma de secciones eficaces parciales;

$$\bar{\sigma} = \sum_{\ell=1}^{\ell_{max}} \bar{\sigma}_{\ell}, \quad (4.70)$$

donde, según (4.68),

$$\bar{\sigma}_{\ell} = \frac{\pi}{k^2} \sum_m \sum_{\ell'm'} |S(\ell'm', \ell m) - \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}|^2. \quad (4.71)$$

Si comparamos estas secciones eficaces parciales promediadas con las que se obtendrían para la misma colisión, pero con el potencial de interacción esférico $V_0(r)$:

$$\sigma_{\ell} = \frac{4\pi}{k^2} (2\ell + 1) \text{sen}^2 \delta_{\ell}, \quad (4.72)$$

comprobamos que, tal y como habíamos anticipado, la inclusión de los términos anisótropos de la interacción no afecta a la parte suave dominante de la sección eficaz total, pero si a su componente oscilatoria.

Para ilustrar este resultado mostramos en la Figura (4.11) las secciones eficaces parciales σ_l y $\bar{\sigma}_l$ asociadas a la colisión $C_{60} + He$ con una energía $E = 0,66 meV$. En trazo discontinuo mostramos el valor del momento angular de corte, $\ell_c = 14$, correspondiente al potencial $V_0(r)$. De este modo se pone claramente de manifiesto como, efectivamente, la contribución debida a los momentos angulares $\ell > \ell_c$, responsables de la parte suave dominante de la sección eficaz total, no se ve apenas alterada por la inclusión de los términos no esféricos del potencial de interacción. Todo lo contrario a lo que sucede con los momentos angulares $\ell \leq \ell_c$, que determinan la oscilación gloria.

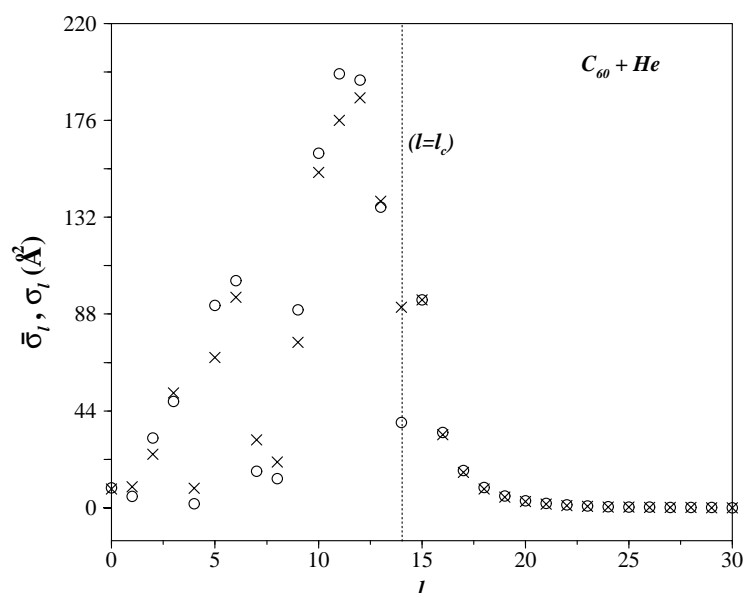


Figura 4.11: Secciones eficaces parciales $\bar{\sigma}_l$ (4.71) (\times) y σ_l (4.72) (o) frente al momento angular l . En trazo discontinuo se indica el momento angular de corte, $\ell_c = 14$, correspondiente al potencial esférico $V_0(r)$ y una energía de colisión $E = 0,66 meV$.

Centrémonos pues en analizar los efectos debidos a los términos no esféricos del potencial de interacción sobre la oscilación gloria de la sección eficaz total de colisión. Este análisis implicará, sin embargo, tener que abarcar un intervalo de energías de colisión demasiado amplio para nuestras posibilidades de cálculo computacional, incluso en el caso del sistema $C_{60} + He$. Es por ello por lo que, motivados por los resultados obtenidos en el Apéndice E, según los cuales las secciones eficaces totales asociadas a colisiones con potencial de interacción esférico presentan las mismas oscilaciones gloria cuando el proceso ocurre en dos y tres dimensiones (comparar las Figuras E.15 y E.16 con E.20 y E.21) y suponiendo entonces que los efectos debidos a los términos no esféricos de la interacción deben ser análogos en ambos casos, hemos introducido un modelo de colisión en dos dimensiones para estudiar los cambios que la anisotropía de la interacción introduce en la forma de la oscilación gloria.

Modelo de colisión en dos dimensiones.

Para estudiar la influencia de la anisotropía de la interacción sobre la sección eficaz total en colisiones en dos dimensiones hemos simulado, sobre el sistema $C_{60} + Ar$, las colisiones que tendrían lugar sobre un plano con un potencial de interacción modelo,

$$V_{2d}(\mathbf{r}) = V_0(r) + V_1^{2d}(r, \theta) = \frac{a_{00}(r)}{\sqrt{4\pi}} + \frac{C}{r^8} \cos(6\theta), \quad (4.73)$$

compuesto por el término esférico $V_0(r)$, más un término de simetría C_6 que presenta a largas distancias el decaimiento en r^{-8} característico de los términos radiales $a_{\ell m}(r)$ más importantes del desarrollo del potencial en la base de los armónicos esféricos. El valor de la constante C ($C = 7,5 \cdot 10^6$) se ha fijado de tal forma que la componente radial del término anisótropo $V_1^{2d}(r, \theta)$ presente a cortas distancias (valores de r entre R y $2R$) valores del mismo orden de magnitud que los que presentan los coeficientes $a_{\ell m}(r)$ más importantes en el sistema $C_{60} - Ar$ [Figura (3.3)].

En la Figura (4.12) mostramos la sección eficaz total (trazo grueso) obtenida tras aplicar el procedimiento descrito en el Apéndice D a las colisiones de este modelo en dos dimensiones. Si la comparamos con la sección eficaz total asociada a únicamente el potencial esférico $V_0(r)$ (trazo fino) se comprueba como, efectivamente, el término anisótropo de la interacción no introduce modificaciones significativas en la componente suave de la sección eficaz total, que como ya sabemos determina su orden de magnitud y su ritmo de disminución con la energía, pero si altera la estructura de la oscilación gloria. Más concretamente, produce un amortiguamiento parcial de su amplitud, dejando prácticamente inalterada su frecuencia.

En el caso de las resonancias *angulares* (debidas a las trayectorias de *orbiting*) y de *tunneling* que aparecen superpuestas a la oscilación gloria principal, sus amplitudes se ven fuertemente modificadas al incluir el término anisótropo en el potencial. Este hecho era de esperar si tenemos en cuenta que ambos tipos de resonancias son altamente sensibles a la forma del potencial de interacción en regiones próximas a la superficie del fullereno, donde, como ya sabemos, los efectos de la anisotropía son más importantes.

Pasando de nuevo a los sistemas fullereno-átomo y fullereno-fullereno en tres dimensiones, las estimaciones que hemos hecho basándonos en el orden de magnitud de los elementos de matriz del potencial anisótropo $U_1(\ell' m', \ell m | r)$ (Apéndice C) indican que la oscilación gloria de las secciones eficaces totales asociadas a las colisiones con los proyectiles más pesados, C_{60} , Xe y K^+ , puede llegar a desaparecer en prácticamente todo el rango de energía estudiado. En proyectiles tales como el Ar , Na^+ y Li^+ , dicha oscilación aún persiste para las energías más bajas, mientras que en el caso del He la anisotropía tan sólo es capaz de producir un ligero amortiguamiento de la oscilación.

Respecto a la sección eficaz diferencial, diremos que el suavizado de las oscilaciones típicas del

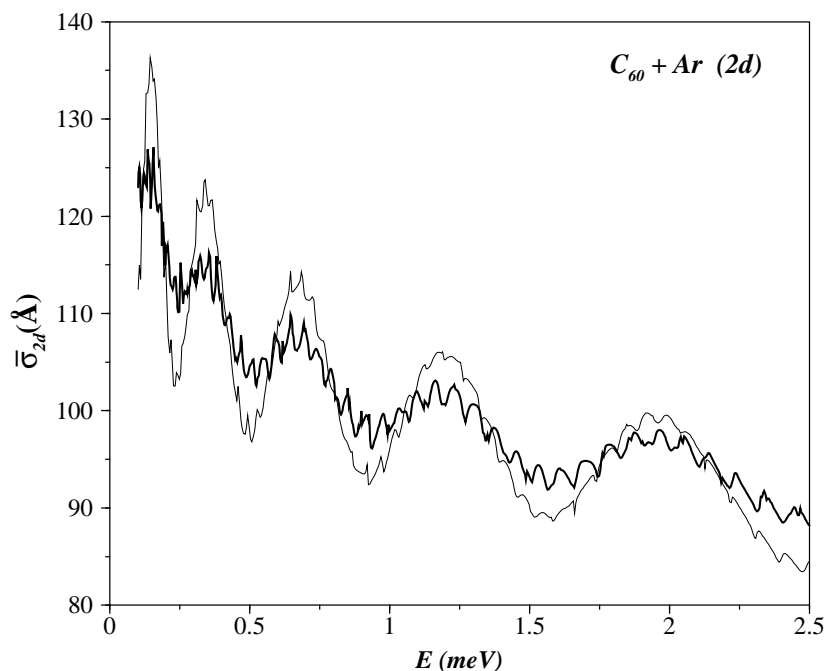


Figura 4.12: Sección eficaz total obtenida en la colisión $C_{60} + Ar$ con el potencial de interacción modelo bidimensional (4.73). En trazo grueso se representa la sección eficaz total correspondiente al potencial anisótropo $V_{2d}(\mathbf{r})$ y en trazo fino la asociada al potencial esférico $V_0(r)$.

potencial esférico encontrado para el sistema $C_{60} + He$ [Figura (4.10)] se espera que se manifieste de forma cada vez más acentuada a medida que las condiciones de la colisión sean más clásicas, esto es, en cuanto intervenga un mayor número de estados angulares.

Capítulo 5

Espectros vibro-rotacionales de baja temperatura para complejos exoédricos del fullereno C_{60} con átomos de gases nobles.

En este capítulo vamos a estudiar la dinámica del adátomo en complejos exoédricos del fullereno C_{60} con átomos de gases nobles. Para ello utilizaremos un modelo con tres grados de libertad. Resolveremos el problema de autovalores correspondiente al hamiltoniano cuántico, y a partir de las energías y autofunciones obtenidas simularemos el espectro dipolar eléctrico para los sistemas ArC_{60} , NeC_{60} y HeC_{60} en el rango de bajas temperaturas (5 – 40K).

5.1. Introducción.

Tal y como acabamos de ver en el capítulo anterior, la medida de las secciones eficaces asociadas a las colisiones de baja energía entre el fullereno C_{60} y un átomo de capa cerrada permite conocer el comportamiento a largas distancias del potencial de interacción entre ambas especies. Nuestro interés se centra ahora en obtener información sobre esta interacción en distancias próximas a la superficie del fullereno, región que es poco accesible en los procesos de colisión. Para ello nos hemos propuesto estudiar la dinámica vibro-rotacional de baja energía de un átomo (adátomo) que permanece atrapado, debido a mecanismos puramente físicos, en la superficie externa del fullereno.

Según mencionamos en la Introducción, los resultados de experimentos recientes [5,6] indican que el adátomo puede llegar a realizar un movimiento muy complicado sobre la superficie molecular, con componentes vibracionales, rotacionales y libracionales, las cuales pueden además interactuar con la vibración y rotación del fullereno. En las secciones que presentamos a continuación mostraremos como los efectos directamente relacionados con la morfología de la superficie de energía potencial desempeñan un papel decisivo en la dinámica del átomo huésped a baja temperatura. Si tenemos en cuenta además

que es esta dinámica la que determina el espectro vibro-rotacional en estos sistemas, mostraremos como la anisotropía de la interacción molécula-adátomo se convierte en el factor más importante que va a determinar la estructura del espectro vibro-rotacional a esas temperaturas. De este modo, estos espectros, que como es bien sabido son uno de los métodos experimentales más directos para obtener datos precisos sobre la dinámica del adátomo, se convierten también en una valiosa fuente de información acerca de la anisotropía del potencial de interacción a cortas distancias.

Nuestro primer objetivo en este capítulo será obtener las energías y autofunciones estacionarias asociadas a la dinámica vibro-rotacional en varios complejos exoédricos del fullereno C_{60} con átomos de gases nobles. El análisis de la estructura de los niveles de energía obtenidos nos permitirá extraer información sobre la dinámica de la especie atómica que queda atrapada en la superficie externa del fullereno. Finalmente, la aplicación de las reglas de selección que gobiernan las transiciones entre los distintos estados cuánticos nos permitirá determinar el espectro dipolar eléctrico en cada uno de los sistemas estudiados.

Al igual que acabamos de hacer con el estudio de las colisiones, hemos elegido para realizar el estudio espectroscópico complejos exoédricos formados por átomos con estructura electrónica de capa cerrada. De este modo podremos emplear las expresiones semiempíricas presentadas en el Capítulo 3 de esta Memoria para obtener unas superficies de energía potencial realistas en estos sistemas. Además, los complejos exoédricos de átomos de gases nobles, cuya interacción intermolecular ya sabemos que es de tipo van der Waals, son particularmente convenientes desde el punto de vista experimental. Sirva como ejemplo el hecho de que muchas de las técnicas espectroscópicas desarrolladas durante las dos últimas décadas se han aplicado a complejos de van der Waals compuestos por moléculas aromáticas y átomos de gases nobles [153].

5.2. El hamiltoniano efectivo de vibración-rotación.

En el Capítulo 3 ya vimos como era posible emplear las diferentes escalas de tiempos implícitas en la dinámica de los sistemas fullereno-átomo para obtener un hamiltoniano cuántico efectivo para el movimiento de baja frecuencia en el cual estamos interesados. Una vez separados los grados de libertad electrónicos mediante la aproximación de Born-Oppenheimer, la siguiente escala temporal más corta corresponde al movimiento vibracional del fullereno. Si se utiliza a continuación la aproximación de rotor rígido para la estructura molecular y se asume que, para energías suficientemente bajas (inferiores a 150 cm^{-1}), el complejo se encuentra en su estado fundamental de vibración, se obtiene, tras promediar el hamiltoniano efectivo que resulta de las dos aproximaciones anteriores sobre dicho estado vibracional, que el resto de la dinámica del sistema puede ser descrita en buena aproximación por un hamiltoniano

que, referido al sistema de ejes fijo en la molécula, se expresa como:

$$H_{vr} = \frac{\mathbf{j}^2}{2I_c} + \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu r^2} + V(\mathbf{r}). \quad (5.1)$$

Disponemos por tanto de un hamiltoniano efectivo que describe la rotación del fullereno y el movimiento vibro-rotacional del adátomo.

La eliminación adiabática de la vibración del fullereno está justificada siempre que las frecuencias de sus modos normales de vibración sean significativamente superiores a las frecuencias rovibracionales del movimiento del átomo externo. En el caso de la componente rotacional del movimiento del adátomo esto es cierto, excepto quizá, para sus estados más altamente excitados. En cualquier caso, estos son estados que no van a intervenir en nuestro estudio a bajas temperaturas. Respecto a la componente vibracional, si comparamos las frecuencias de los modos normales del C_{60} ($\sim 270-1800\text{ cm}^{-1}$) [154] con las frecuencias vibracionales armónicas del adátomo estimadas en los complejos ArC_{60} ($\sim 37\text{ cm}^{-1}$), NeC_{60} ($\sim 36\text{ cm}^{-1}$) y HeC_{60} ($\sim 64\text{ cm}^{-1}$), llegamos a la conclusión de que esta aproximación adiabática está suficientemente justificada en los sistemas que vamos a estudiar.

Al igual que ya nos ocurrió en el estudio de las colisiones, el valor relativamente grande del momento de inercia I_c del fullereno hace inviable un tratamiento puramente cuántico de la rotación molecular. La no integrabilidad del hamiltoniano H_{vr} (J es la única magnitud que se conserva) hace que el problema sea muy costoso de resolver computacionalmente de forma exacta. El inconveniente está en el elevado número de valores del momento angular \mathbf{J} ($J > 300$) que intervienen en el espectro rotacional, incluso para las bajas temperaturas que vamos a considerar en nuestro trabajo. Sirva como ejemplo para ilustrar esta afirmación el caso del sistema NeC_{60} . Si empleamos la base estándar $\{|JKM\rangle \otimes |\ell m\rangle\}$ para la diagonalización del hamiltoniano H_{vr} , encontramos que sería necesario incluir en el cálculo valores de J hasta 300 y de ℓ hasta 90 como mínimo. Nos encontramos así, de nuevo, ante la necesidad de tener que recurrir a la aproximación de masa infinita del fullereno que ya utilizamos en el capítulo anterior para obtener las secciones eficaces de colisión. Con esta aproximación el hamiltoniano efectivo, que ahora describe el movimiento de vibración-rotación del adátomo, se convierte entonces en:

$$H_{im} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{l}^2}{2\mu r^2} + V(r, \theta, \phi). \quad (5.2)$$

Al considerar la aproximación de masa infinita para el C_{60} seguimos incluyendo en el espectro todos los efectos debidos a los términos no esféricos del potencial de interacción, pero despreciamos los efectos que la rotación del fullereno induce sobre el movimiento del adátomo. Según un estudio realizado por nuestro grupo para predecir los espectros de rotación teóricos de varios complejos endoédricos del fullereno C_{60} [106,107,124,125]¹, la rotación de la cavidad molecular favorece la rotación li-

¹En este estudio los efectos debidos a la rotación del fullereno se incluyen mediante una aproximación semiclásica en la cual se asume que éste rota libremente con un momento angular clásico constante, despreciando así cualquier acción del movimiento del átomo confinado sobre el movimiento de la molécula.

bre de la especie confinada en los complejos con baja anisotropía en el potencial de interacción (como es el caso de los sistemas $Na^+@C_{60}$, $CO@C_{60}$), mientras que en los sistemas más anisótropos ($Li^+@C_{60}$, $LiF@C_{60}$, $LiH@C_{60}$) produce un ensanchamiento de las bandas libracionales. Este efecto se mostró en última instancia ser consecuencia de la competición entre el término centrífugo, que acopla la rotación del átomo confinado con la rotación molecular, y los términos anisótropos del potencial de interacción. Si el acoplamiento debido a la contribución no esférica del potencial de interacción es el término dominante, como ocurre en los sistemas que vamos a tratar en este trabajo, la especie atómica huésped, que permanece atrapada en los pozos de la superficie de energía potencial, es obligada a seguir la rotación de la cavidad molecular. Debido a ello, todas las transiciones que intervienen en el espectro adquieren la estructura rotacional de la molécula. Esto da lugar a un importante incremento en la densidad de transiciones en las bandas de libración, si lo comparamos con el espectro que se obtendría con una cavidad no rotante (aproximación de masa infinita), el cual es finalmente responsable de la apariencia mucho más suave que presenta el espectro cuando se incluye la rotación del fullereno. Aún así, tal y como se demuestra en las referencias [20,106,107,122], es posible simular este ensanchamiento rotacional de las bandas libracionales de forma bastante precisa mediante un suavizado apropiado del espectro obtenido con la aproximación de masa infinita. Para ello basta convolucionar cada una de las líneas de dicho espectro con una función de anchura dependiente de la temperatura, estimada a partir del ensanchamiento rotacional de la molécula. Teniendo en cuenta entonces que las principales características de los espectros que queremos obtener pueden ser ya predichas por el hamiltoniano (5.2) de masa infinita, vamos a comenzar nuestro análisis de la dinámica vibro-rotacional en los complejos exoédricos C_{60} -(gas noble) con este sencillo modelo. Una vez resuelto éste, introduciremos los efectos inducidos por la rotación del fullereno.

Un requisito indispensable, si queremos hacer una buena estimación de los espectros de vibración-rotación y del cual dependerá en gran medida la fiabilidad de nuestros resultados, es disponer de una expresión razonable para el potencial de interacción V . En nuestro caso, utilizaremos el desarrollo en la base de los armónicos esféricos presentado en el Capítulo 3 cuando asumíamos interacciones binarias tipo Lennard-Jones entre el adátomo y cada uno de los átomos de carbono del fullereno. Utilizaremos, por tanto, un potencial de interacción que se puede escribir como:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{L,M} C_{L,M}(r) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (5.3)$$

Respecto al número de términos que intervienen en dicho desarrollo, incluiremos en nuestro estudio los subespacios $L=0, 6, 10, 12$ y 16 , ya que, según encontramos también en el Capítulo 3, un truncamiento del desarrollo (5.3) en el término $L=16$ es suficiente para dar buena cuenta de los aspectos de la superficie de energía potencial más relevantes para nuestro análisis. Esto es, las profundidades de los pozos de hexágonos y pentágonos, las frecuencias de vibración armónicas y las alturas relativas entre las barreras

de los diferentes pozos de la superficie de energía potencial.

Disponemos pues de un modelo de tres grados de libertad para describir la dinámica del adátomo en complejos exoédricos del fullereno C_{60} con un átomo de gas noble. Nuestro objetivo a continuación es hacer uso de él y resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo correspondiente al hamiltoniano cuántico (5.2) con el potencial de interacción dado en la expresión (5.3), para obtener así las energías y funciones de onda estacionarias asociadas al sistema.

En el caso de los complejos endoédricos [20,106,107,122] el tratamiento numérico se simplificaba considerablemente debido a las fuertes restricciones impuestas por el confinamiento en estos sistemas moleculares. Estas condiciones permitían separar la rotación interna de la especie huésped del resto de movimientos. De este modo la dinámica del complejo endoédrico quedaba reducida a únicamente dos grados de libertad angulares. Esto, sin embargo, no va a ser posible para los complejos exoédricos, en los cuales será necesario realizar un tratamiento simultáneo de la vibración y de la rotación del adátomo.

5.3. Cálculo de autovalores y autofunciones.

Según acabamos de ver, el cálculo de los autovalores y las autofunciones asociadas a la dinámica vibro-rotacional de un átomo que se mueve sobre la superficie externa de un C_{60} se reduce, de acuerdo con nuestro modelo, a resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\left[\frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + \sum_{L,M} C_{L,M}(r) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{r}}) \right] \Psi_n(\mathbf{r}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}), \quad (5.4)$$

donde $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}}$ es el vector de posición del átomo externo referido al centro del fullereno.

En lugar de intentar resolver esta ecuación directamente mediante un desarrollo para la función de onda $\Psi_n(\mathbf{r})$ similar al utilizado en el capítulo anterior cuando aplicábamos el formalismo de ecuaciones *close-coupling* para resolver las colisiones con un potencial no esférico, vamos a sacar partido de la diferencia que existe entre las frecuencias radial y angular en los mínimos del potencial. Para ello vamos a expresar el hamiltoniano total del sistema como la suma [155]:

$$H_{im} = H_{vib} + H_{rot} + H_{cp}, \quad (5.5)$$

donde H_{vib} y H_{rot} corresponden a los hamiltonianos de vibración y rotación puras respectivamente, mientras que H_{cp} incluye todos los términos del hamiltoniano que acoplan los grados de libertad angulares y radial del sistema. El hamiltoniano H_{vib} se construye fijando una orientación de referencia $\hat{\mathbf{r}}_0 \equiv (\theta_0, \phi_0)$ que contenga los mínimos absolutos de la superficie de energía potencial. Considerando que, según vimos en el Capítulo 3 [Figura (3.4)], éstos se encuentran en los sistemas C_{60} -átomo a lo largo de la dirección de los ejes de simetría C_3 del fullereno, hemos tomado $\hat{\mathbf{r}}_0 = \hat{\mathbf{C}}_3$. Por lo

que H_{vib} viene dado por:

$$H_{vib} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \sum_{L,M} C_{L,M}(r) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{C}}_3). \quad (5.6)$$

Para analizar la rotación pura hemos fijado la variable radial r en la posición de equilibrio $r = r_e(\hat{\mathbf{C}}_3)$ correspondiente a la dirección de referencia $\hat{\mathbf{C}}_3$ [Tabla (5.1)]. Lo que, tal y como vimos también en el Capítulo 3, equivale a considerar la distancia de equilibrio global de la superficie de energía potencial [Figura (3.4)]. De este modo, el hamiltoniano H_{rot} se expresa como:

$$H_{rot} = \frac{\mathbf{I}^2}{2\mu r_e^2} + \sum'_{L,M} C_{L,M}(r_e) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (5.7)$$

donde el símbolo \sum' indica que hemos excluido del sumatorio el término constante $L=M=0$ ($C_{00}(r_e) Y_{00}(\hat{\mathbf{r}}) = C_{00}(r_e)/\sqrt{4\pi}$).

Una vez definidos los hamiltonianos de referencia que vamos a utilizar para estudiar la vibración y la rotación desacopladas, el hamiltoniano de acoplamiento H_{cp} queda unívocamente determinado a partir de la expresión (5.5). Esto es,

$$H_{cp} = H_{im} - H_{vib} - H_{rot}, \quad (5.8)$$

o lo que es lo mismo,

$$H_{cp} = \frac{\mathbf{I}^2}{2\mu} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_e^2} \right) + \sum'_{L,M} [C_{L,M}(r) - C_{L,M}(r_e)] Y_{L,M}(\hat{\mathbf{r}}) - \sum'_{L,M} C_{L,M}(r) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{C}}_3). \quad (5.9)$$

Nuestro objetivo más inmediato va a ser ahora resolver las ecuaciones radial y angular correspondientes a los hamiltonianos de referencia para la vibración y rotación desacopladas. A continuación, el producto directo de los conjuntos de funciones base radial y angular resultantes nos permitirá construir una base apropiada para la diagonalización del hamiltoniano total H_{im} y obtener de este modo las energías y funciones de onda definitivas de los sistemas.

5.3.1. Autovalores y autofunciones de vibración pura.

El conjunto de las funciones radiales, $\Phi_{iv}(r) = \langle r | \Phi_{iv} \rangle = \chi_{iv}(r)/r$, autofunciones del hamiltoniano unidimensional de vibración pura H_{vib} , se ha obtenido como resultado de la integración numérica [156] de la ecuación de Schrödinger radial:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \sum_{L,M} C_{L,M}(r) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{C}}_3) \right] \chi_{iv}(r) = E_{iv} \chi_{iv}(r), \quad (5.10)$$

siendo E_{iv} la energía correspondiente al estado de vibración iv .

El procedimiento numérico seguido (descrito en el Apéndice H) ha sido, en primer lugar, la aplicación del método de Truhlar [157] para dar una primera estimación de las energías E_{iv} . Los valores obtenidos

se tomaron posteriormente como punto de partida para la aplicación del método de propagación de Numerov [149], con el cual obtuvimos las energías E_{iv} y funciones $\chi_{iv}(r)$ definitivas.

5.3.2. Autovalores y autofunciones de rotación pura.

En principio, dada la simetría del problema, la forma más directa de resolver la dinámica rotacional sería expresar la componente angular de la función de onda como un desarrollo en la base de los armónicos esféricos. De este modo tendríamos funciones rotacionales escritas como:

$$|\psi_{ir}\rangle = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} u_{\ell m}^{ir} |Y_{\ell m}\rangle, \quad (5.11)$$

donde ℓ_{max} indica el mayor momento angular l que es necesario incluir en la base de los armónicos esféricos para lograr una buena convergencia de los niveles de energía y las autofunciones de rotación (en la Tabla (5.1) presentamos los valores máximos tomados en cada uno de los sistemas considerados). Los coeficientes $u_{\ell m}^{ir}$ del desarrollo se obtendrían a partir de los autoestados resultantes tras diagonalizar la matriz del hamiltoniano H_{rot} , expresado en la base de todos los momentos angulares ℓ que intervienen en la dinámica, mientras que las energías E_{ir} correspondientes a cada uno de los estados $|\psi_{ir}\rangle$ vendrían dadas directamente por los autovalores.

Si aplicamos este procedimiento a los sistemas exoédricos C_{60} -átomo encontramos, sin embargo, que las dimensiones de las matrices que se tendría que diagonalizar resultan ser demasiado grandes. En el caso del sistema ArC_{60} , por ejemplo, se precisa incluir en la base rotacional momentos angulares hasta $\ell_{max} = 112$. Esto implicaría tener que diagonalizar una matriz de dimensión 12544×12544 , lo cual desborda por completo nuestros recursos de cálculo numérico.

Debido entonces a esta dificultad que se ha planteado a la hora de diagonalizar la matriz del hamiltoniano H_{rot} en la base de los armónicos esféricos, hemos optado por hacer uso explícito de las propiedades de simetría del fullereno. Además de su interés intrínseco, la aplicación de la teoría de grupos nos va permitir reducir, tanto como sea posible, las dimensiones de las matrices que se deben de diagonalizar. Para ello se ha de elegir una base de vectores propios adaptada a la simetría del problema. Esto es, en nuestro caso, una base compuesta por ocho subconjuntos de funciones, uno por cada representación irreducible del grupo puntual I_h , cada uno de los cuales define un subespacio invariante bajo la aplicación de las operaciones de simetría del grupo puntual de la molécula.

Supongamos ahora que nos interesa evaluar los elementos de matriz del operador \hat{H}_{rot} entre las funciones ψ_i^μ y ψ_j^ν pertenecientes a las representaciones irreducibles Γ^μ y Γ^ν respectivamente:

$$[H_{rot}]_{ij} = \langle \psi_i^\mu | H_{rot} | \psi_j^\nu \rangle = \int [\psi_i^\mu(\hat{\mathbf{r}})]^* \hat{H}_{rot} \psi_j^\nu(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}. \quad (5.12)$$

La teoría de grupos [158] nos indica que los únicos elementos de matriz $[H_{rot}]_{ij}$ no nulos son aquellos

en los que intervienen funciones de onda pertenecientes a la misma representación irreducible². Gracias a este importante resultado, la matriz del hamiltoniano queda estructurada en tantos bloques, dispuestos a lo largo de la diagonal principal, como representaciones irreducibles contenga el grupo de simetría del sistema. Dichos bloques pueden ser diagonalizados por separado, lo que, sin duda, supone una enorme ventaja desde el punto de vista computacional. En nuestro caso particular, la introducción de funciones de onda de rotación adaptadas a la simetría del grupo I_h nos permitirá descomponer las matrices de los hamiltonianos H_{rot} y H_{im} en ocho submatrices independientes.

El procedimiento seguido para construir estas funciones de rotación adaptadas a la simetría del grupo I_h consta de los siguientes pasos:

- i.-) Para comenzar supondremos que los subespacios de los distintos momentos angulares ℓ son totalmente independientes entre sí. En cada uno de ellos utilizamos la base de los armónicos esféricos $\{|Y_{\ell,-\ell}\rangle, \dots, |Y_{\ell,0}\rangle, \dots, |Y_{\ell,\ell}\rangle\}$ para diagonalizar el hamiltoniano H_{rot} . De esta manera se genera una nueva base de funciones $\{|\phi_{\ell n_\ell}\rangle, (n_\ell = 1, \dots, 2\ell + 1)\}$, soluciones de la ecuación de Schrödinger,

$$H_{rot}|\phi_{\ell n_\ell}\rangle = E_{\ell n_\ell}|\phi_{\ell n_\ell}\rangle, \quad (5.15)$$

que expresamos como el desarrollo,

$$|\phi_{\ell n_\ell}\rangle = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} a_{\ell m}^{\ell n_\ell} |Y_{\ell m}\rangle, \quad (5.16)$$

con coeficientes $a_{\ell m}^{\ell n_\ell}$ y energías $E_{\ell n_\ell}$ dadas por los autovectores y autovalores respectivamente. La matriz a diagonalizar en cada subespacio de momento angular $\ell_i \in [0, \ell_{max}]$ tiene pues dimensión $(2\ell_i + 1) \times (2\ell_i + 1)$ y elementos de matriz (analíticos), dados por la expresión:

$$\begin{aligned} \langle Y_{\ell_i m_j} | H_{rot} | Y_{\ell_i m_k} \rangle &= \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \ell_i(\ell_i + 1) \delta_{m_j m_k} + \sum_{L,M}' C_{LM}(r_e) \left[(-1)^{m_j} \sqrt{\frac{(2\ell_i + 1)^2 (2L + 1)}{4\pi}} \right. \\ &\quad \left. \begin{pmatrix} \ell_i & L & \ell_i \\ -m_j & M & m_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_i & L & \ell_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right] \quad [m_j, m_k = (-\ell_i, \dots, 0, \dots, \ell_i)]. \end{aligned} \quad (5.17)$$

²Si se tiene en cuenta que el hamiltoniano H de un sistema permanece invariante bajo todas las operaciones de simetría de la molécula, y por tanto el operador \hat{H} pertenece a la representación irreducible totalmente simétrica A_1 , cualquier elemento de matriz H_{ij} será no nulo siempre que la descomposición en representaciones irreducibles de la representación reducible del triple producto $[\Psi_i^\mu]^\dagger \hat{H} \Psi_j^\nu$,

$$\Gamma^\mu \otimes A_1 \otimes \Gamma^\nu = \bigoplus_i a_i \Gamma^i, \quad (5.13)$$

contenga a la representación A_1 . Así pues, dado que el número de veces que la representación reducible $(\Gamma^\mu \otimes A_1 \otimes \Gamma^\nu)$ contiene a dicha representación irreducible viene dado por [158]:

$$a_{A_1} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{\mu \otimes \nu}(R) \chi^{A_1}(R)^* = \delta_{\mu\nu}, \quad (5.14)$$

donde g es el rango del grupo I_h y R sus elementos, se obtiene que $H_{ij} = 0$, a menos que $\nu = \mu$

ii.-) Tal como se han construido las funciones $|\phi_{\ell n_\ell}\rangle$, cada una de ellas ha de poseer la simetría de alguna de las representaciones irreducibles del grupo puntual I_h . Dicho de otro modo, el espectro de energías $E_{\ell n_\ell}$ debe presentar una estructura de niveles con los grados de degeneración 1, 3, 4 y 5 propios de las representaciones irreducibles A , T , G y H respectivamente del grupo I_h ³. Analizando entonces el grado de degeneración g_{n_ℓ} del espectro de energías $E_{\ell n_\ell}$, hemos separado las funciones $|\phi_{\ell n_\ell}\rangle$ de acuerdo a las representaciones irreducibles a las que pertenecen, denotándolas a partir de estos momentos de la forma $|\phi_{\ell n_\ell}^v\rangle$, siendo $v \equiv \Gamma^v = \{Ag, Au, Tg, Tu, Gg, Gu, Hg, Hu\}$.

iii.-) A continuación vamos a considerar, para cada representación irreducible Γ^v , el subespacio de dimensión n_r^v que se genera cuando se acoplan las funciones $|\phi_{\ell n_\ell}^v\rangle$ correspondientes a todos los momentos angulares ℓ . En todas ellas introducimos unas nuevas funciones base, $\{|\psi_{ir}^v\rangle, (ir = 1, \dots, n_r^v)\}$, soluciones de la ecuación de Schrödinger,

$$H_{rot}|\psi_{ir}^v\rangle = E_{ir}^v|\psi_{ir}^v\rangle \quad (ir = 1, \dots, n_r^v), \quad (5.18)$$

que expresamos en forma del desarrollo

$$|\psi_{ir}^v\rangle = \sum_{\ell \subset \Gamma^v} \sum_{n_\ell=1}^{g_\ell^v} b_{\ell n_\ell}^{ir} |\phi_{\ell n_\ell}^v\rangle \quad (ir = 1, \dots, n_r^v), \quad (5.19)$$

donde g_ℓ^v es el índice entero que denota el número de veces que la representación irreducible Γ^v aparece en la descomposición del momento angular ℓ cuando le aplicamos las operaciones de simetría del grupo I_h [Tabla (1.2)].

Tanto los coeficientes $b_{\ell n_\ell}^{ir}$ como las energías E_{ir}^v se obtienen a partir de los autovectores y los autovalores que resultan al proyectar el hamiltoniano H_{rot} sobre la base de funciones $\{|\phi_{\ell n_\ell}^v\rangle\}$ y diagonalizar la matriz resultante. Para cada representación irreducible Γ^v se obtiene así una matriz de dimensión $n_r^v \times n_r^v$ compuesta por los elementos,

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\ell n_\ell}^v | H_{rot} | \phi_{\ell' n_{\ell'}}^v \rangle = & \sum_{m=-\ell}^{\ell} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} a_{\ell m}^{\ell n_\ell} a_{\ell' m'}^{\ell' n_{\ell'}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2} \ell(\ell+1) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + \sum_{L,M} C_{LM}(r_e) \right. \\ & \left. (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2L+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ -m & M & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} \quad [\ell, \ell' = (0, \dots, \ell_{max})]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Las funciones $\{|\psi_{ir}^v\rangle\}$, que tal como las acabamos de obtener están adaptadas a la simetría de cada una de las representaciones irreducibles Γ^v del grupo puntual I_h , son finalmente las autofunciones del hamiltoniano de rotación pura H_{rot} que buscábamos⁴.

³Si el momento angular ℓ es par las representaciones irreducibles son $\{Ag, Tg, Gg, Hg\}$, mientras que si es impar serán $\{Au, Tu, Gu, Hu\}$.

⁴En el caso de la rotación pura, la introducción de las funciones adaptadas a la simetría nos ha permitido descomponer la

5.3.3. Autovalores y autofunciones del hamiltoniano H_{im} .

Una vez hemos obtenido las energías y autofunciones de los hamiltonianos de referencia para la rotación y la vibración desacopladas, H_{rot} ($E_{ir}^v, \{|\Psi_{ir}^v\rangle\}$) y H_{vib} ($E_{iv}, \{|\Phi_{iv}\rangle\}$), nos ocupamos a continuación de resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente al hamiltoniano total H_{im} . Al igual que acabamos de hacer para obtener las funciones de rotación, consideraremos cada representación irreducible Γ^v del grupo I_h de forma independiente. En cada una de ellas definimos unas funciones base, $\{|\Phi_{ir,iv}^v\rangle, (ir = 1, \dots, n_r^v; iv = 1, \dots, n_v)\}$, que construimos como el producto directo de las autofunciones de rotación $|\Psi_{ir}^v\rangle$ y las autofunciones de vibración $|\Phi_{iv}\rangle$. Esto es,

$$|\Phi_{ir,iv}^v\rangle = |\Psi_{ir}^v\rangle \otimes |\Phi_{iv}\rangle = |\Psi_{ir}^v \Phi_{iv}\rangle. \quad (5.21)$$

Supongamos entonces un sistema con n_v estados de vibración pura. El subespacio generado por estas nuevas funciones tendría, en cada representación irreducible Γ^v , una dimensión $D^v = n_v \times n_r^v$. Sin embargo, dado que nuestro interés se centra en obtener los espectros de muy baja temperatura, en los cuales sabemos intervienen básicamente sólo los niveles de más baja energía, podemos fijar algún criterio razonable que nos permita desechar los estados $|\Phi_{ir,iv}^v\rangle$ de más alta energía y trabajar así con un subespacio de dimensión $N^v \ll D^v$. En nuestro caso, el criterio que hemos seguido para establecer la dimensión N^v de la base (vibración+rotación) truncada ha sido incluir únicamente las funciones $|\Phi_{ir,iv}^v\rangle$ con energía $E_{ir,iv}^v = (E_{ir}^v + E_{iv})$ menor que una cierta energía de corte E_{cut} . El valor de esta energía de corte se ha fijado en cada uno de los sistemas estudiados suficientemente elevada como para garantizar una buena convergencia de nuestros espectros en el rango de temperaturas entre 0 y 40K. En la Tabla (5.1) presentamos los valores empleados en nuestros cálculos.

Para resolver la ecuación de Schrödinger en el subespacio invariante definido por cada representación irreducible,

$$H_{im}|\Psi_k^v\rangle = E_k^v|\Psi_k^v\rangle \quad (k = 1, \dots, N^v), \quad (5.22)$$

expresamos entonces las autofunciones $|\Psi_k^v\rangle$ en la base de funciones del producto directo vibración-rotación:

$$|\Psi_k^v\rangle = \sum_{iv=1}^{N_v} \sum_{ir=1}^{N_r^v(iv)} c_{ir,iv}^{v,k} |\Phi_{ir,iv}^v\rangle, \quad (5.23)$$

donde $N_r^v(iv)$ denota el número de estados de rotación $|\Psi_{ir}^v\rangle$ que se toman en cada uno de los N_v estados de vibración $|\Phi_{iv}\rangle$ que se incluyen en la base truncada⁵.

matriz del hamiltoniano H_{rot} , de dimensión $(\ell_{max} + 1)^2 \times (\ell_{max} + 1)^2$, en 8 submatrices independientes de dimensiones $n_r^v \times n_r^v$ ($v = Ag, \dots, Hu$), verificándose por supuesto que $\sum_v n_r^v = (\ell_{max} + 1)^2$.

⁵Tal como hemos construido la base truncada, se verifica que $\sum_{iv=1}^{N_v} N_r^v(iv) = N^v$

Los coeficientes $c_{ir,iv}^{v,k}$ del desarrollo y las energías E_k^v vienen dadas esta vez por los autovectores y autovalores que se obtienen cuando se proyecta el hamiltoniano total H_{im} en la base $\{|\Phi_{ir,iv}^v\rangle\}$ y se diagonaliza la matriz resultante. Para cada representación irreducible Γ^v se construye de este modo una matriz de dimensión $N^v \times N^v$, con elementos definidos por:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{ir,iv}^v | H_{im} | \Phi_{ir',iv'}^v \rangle &= \langle \Psi_{ir}^v \Phi_{iv} | (H_{rot} + H_{vib}) | \Psi_{ir'}^v \Phi_{iv'} \rangle + \langle \Psi_{ir}^v \Phi_{iv} | H_{cp} | \Psi_{ir'}^v \Phi_{iv'} \rangle = \\ & (E_{ir}^v + E_{iv}) \delta_{ir,ir'} \delta_{iv,iv'} + \frac{1}{2\mu} \langle \Psi_{ir}^v | \mathbf{I}^2 | \Psi_{ir'}^v \rangle \langle \Phi_{iv} | \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_e^2} \right) | \Phi_{iv'} \rangle + \\ & \sum_{L,M}^l \langle \Psi_{ir}^v | Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) | \Psi_{ir'}^v \rangle \langle \Phi_{iv} | [C_{LM}(r) - C_{LM}(r_e)] | \Phi_{iv'} \rangle - \\ & \sum_{L,M}^l Y_{LM}(\hat{\mathbf{C}}_3) \langle \Phi_{iv} | C_{LM}(r) | \Phi_{iv'} \rangle \delta_{ir,ir'} \quad [iv = 1, \dots, N_v (ir = 1, \dots, N_r^v(iv))]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Los términos angulares del acoplamiento vibración-rotación se obtienen de forma analítica empleando los sucesivos cambios de base que ha sido necesario introducir para construir las funciones base de rotación adaptadas a la simetría a partir de la base de los armónicos esféricos. De este modo, para cualquier operador angular $B(\hat{\mathbf{r}})$ se obtiene:

$$\langle \Psi_{ir}^v | B(\hat{\mathbf{r}}) | \Psi_{ir'}^v \rangle = \sum_{\ell \subset \Gamma^v} \sum_{n_\ell=1}^{g_\ell^v} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \sum_{\ell' \subset \Gamma^v} \sum_{n_{\ell'}=1}^{g_{\ell'}^v} \sum_{m'=-\ell'}^{+\ell'} b_{\ell n_\ell}^{ir} b_{\ell' n_{\ell'}}^{ir'} a_{\ell m}^{\ell n_\ell} a_{\ell' m'}^{\ell' n_{\ell'}} \langle Y_{\ell m} | B(\hat{\mathbf{r}}) | Y_{\ell' m'} \rangle \quad (5.25)$$

y en particular,

$$\langle Y_{\ell m} | \mathbf{I}^2 | Y_{\ell' m'} \rangle = \hbar^2 \ell(\ell+1) \delta_{\ell,\ell'} \delta_{m,m'} \quad (5.26)$$

$$\langle Y_{\ell m} | Y_{LM} | Y_{\ell' m'} \rangle = (-1)^m \sqrt{\frac{(2\ell+1)(2\ell'+1)(2L+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ -m & M & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & L & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.27)$$

En el caso de los elementos de matriz asociados a cualquier operador radial $R(r)$, éstos se obtienen al resolver numéricamente integrales de la forma:

$$\langle \Phi_{iv} | R(r) | \Phi_{iv'} \rangle = \int_0^\infty \chi_{iv}(r) R(r) \chi_{iv'}(r) dr. \quad (5.28)$$

Tal como ya nos ocurrió cuando calculábamos las autofunciones del hamiltoniano de rotación H_{rot} , el tratamiento en bloques independientes correspondientes a las distintas representaciones irreducibles del grupo I_h ha reducido enormemente el coste computacional requerido hasta llegar a obtener las autofunciones $\{|\Psi_k^v\rangle\}$ y energías E_k^v del hamiltoniano total H_{im} . Si nos fijamos en la Tabla (5.1), donde se dan datos del cálculo para los distintos complejos exoédricos estudiados, observamos como, por ejemplo, en el sistema ArC_{60} la mayor submatriz diagonalizada ha sido una de dimensión 2675×2675 . Si no

	r_e (Å)	ℓ_{max}	E_{cut} (cm^{-1})	$n_t = N^{Ag} + N^{Tg} + N^{Gg} + N^{Hg} + N^{Au} + N^{Tu} + N^{Gu} + N^{Hu}$
Ar	6.67	112	-220	13776=1098+1659+1620+2675+828+1959+1592+2345
Ne	6.39	90	-40	6966=574+792+816+1365+399+1044+816+1160
He	6.21	72	100	3768=224+432+480+780+140+603+464+645

Cuadro 5.1: Algunos datos del cálculo del espectro de energía del hamiltoniano (5.2) en los distintos complejos exoédricos C_{60} -(gas noble) estudiados. Los valores de r_e indican la posición de equilibrio adátomo-fullereno a lo largo de un eje de simetría C_3 . ℓ_{max} denota el mayor momento angular l que ha sido necesario incluir en la diagonalización del hamiltoniano H_{rot} de rotación pura. E_{cut} es la energía de corte fijada para truncar la base $|\phi_{ir,iv}^v\rangle$ correspondiente a la rotación+vibración desacopladas. En el caso de las representaciones irreducibles Ag y Au , se han incluido los bloques sin aplicar el truncamiento. n_t representa el número total de estados incluidos en el cálculo, siendo los diferentes términos de la suma el número de estados utilizados para cada representación irreducible del grupo I_h .

hubieramos empleado funciones de onda adaptadas a la simetría, nos tendríamos que haber enfrentado al problema de diagonalizar una matriz de dimensión 13776×13776 .

5.4. Niveles de energía y funciones de onda vibro-rotacionales.

En las Figuras (5.1), (5.3) y (5.5) mostramos los espectros de autovalores de menor energía del hamiltoniano $H_{im}(\{E_k^v\}, v = Ag, \dots, Hu (k = 1, \dots, N^v))$ obtenidos para cada uno de los complejos exoédricos estudiados.

El complejo exoédrico ArC_{60} [Figura (5.1)] presenta el espectro más sencillo de todos los sistemas estudiados, con una estructura de bandas compuestas por 20 estados (correspondientes a las representaciones $Ag \oplus Gg \oplus Hg \oplus 2Tu \oplus Gu$) y 40 estados ($2Tg \oplus Gg \oplus 2Hg \oplus 2Tu \oplus Gu \oplus 2Hu$) prácticamente degenerados. Dado que 20 es precisamente el número de pozos hexagonales que presenta la superficie de energía potencial fullereno-adátomo, tenemos que las bandas formadas por 20 estados contribuyen con un estado a cada uno de los pozos de hexágono del potencial de interacción, mientras que las bandas que contienen 40 estados contribuyen con dos estados. En ambos casos, estas bandas representan por tanto la posibilidad dinámica de que el adátomo quede atrapado en alguno de estos pozos, con la única alternativa de realizar movimientos libracionales (de rotación impedida) en su interior. El hecho de que la anchura Δ_b de estas bandas sea despreciable indica además que los efectos de *tunneling* entre los distintos pozos apenas existen. De este modo podemos deducir que el tiempo, $t \sim \hbar/\Delta_b$, durante el cual persiste dicho atrapamiento es bastante largo. El movimiento en el interior de los pozos corresponde al de un oscilador anarmónico tridimensional con simetría C_3 que presenta entonces, tal y como acabamos de ver, las degeneraciones 1 y 2 características de este grupo de simetría. El modo de mayor frecuencia corresponde básicamente a la vibración radial (*stretching*), mientras que los dos restantes, más fuertemente acoplados entre sí, están asociados al movimiento libracional (*bending*) del adátomo sobre la superficie del fullereno.

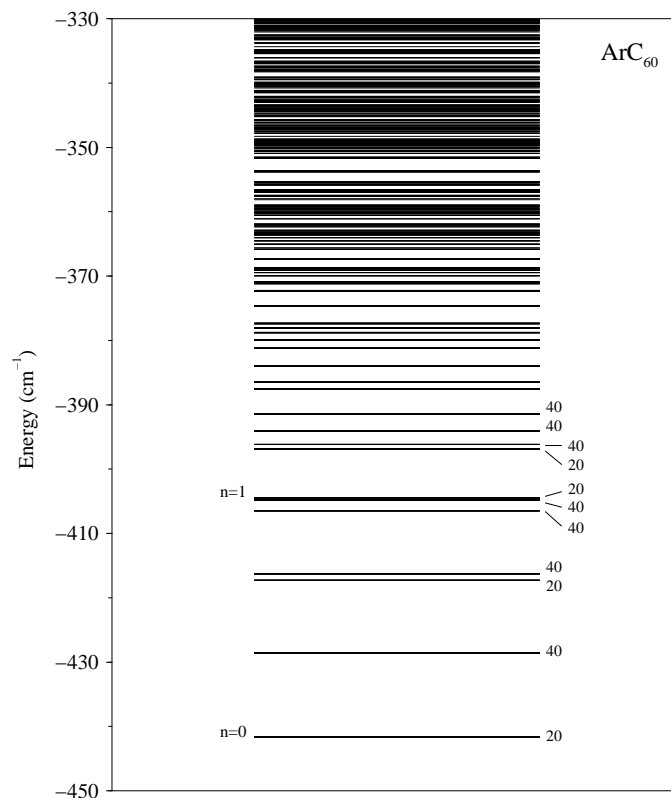


Figura 5.1: Espectro de autovalores de menor energía para el complejo ArC_{60} . Las etiquetas de la derecha indican el número de estados contenido en cada nivel de energía. El valor n de la izquierda da la excitación vibracional del movimiento radial y etiqueta los estados de energía más bajos en los cuales aparece dicha excitación.

En lo que respecta a los estados en los que se ponen de manifiesto influencias de los pozos asociados a los pentágonos, éstos se encuentran en el sistema ArC_{60} a energías muy altas ($E > -320 \text{ cm}^{-1}$), por lo que no van a contribuir a los espectros de baja temperatura en los que estamos interesados.

La existencia de bandas en el espectro se refleja también claramente en la estructura de las funciones de onda $\Psi_k^v(\mathbf{r})$. La Figura (5.2), en la que representamos la proyección estereográfica de la dependencia angular de las funciones de onda correspondientes a cuatro de los primeros estados de simetría A_g en el sistema ArC_{60} , muestra como, efectivamente, estas funciones se encuentran localizadas sobre los pozos hexagonales del potencial. Vemos además como para los estados de mayor energía, las sucesivas excitaciones en el movimiento libracional dan lugar a funciones de onda con una estructura cada vez más compleja, con un aumento progresivo en el número de nodos angulares.

El sistema HeC_{60} [Figura (5.3)] presenta un espectro con una estructura completamente diferente y bastante más compleja que la que acabamos de ver en el complejo ArC_{60} . Las bandas de 20 y 40 estados, prácticamente degenerados en este último sistema, aparecen en el complejo HeC_{60} completamente separados, lo cual indica importantes efectos de *tunneling* cuántico a bajas energías y la posibilidad de

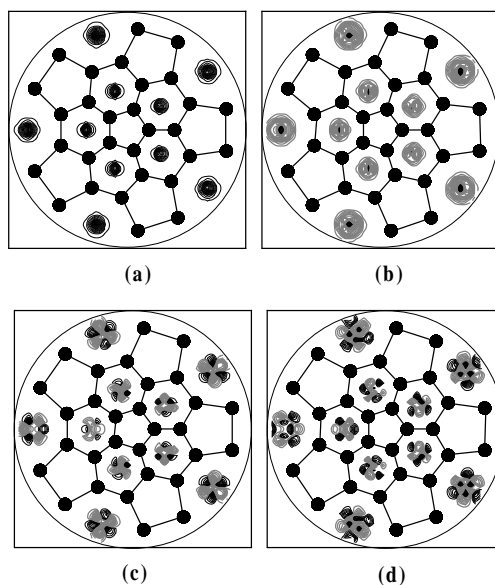


Figura 5.2: Proyecciones estereográficas de la dependencia angular de las funciones de onda asociadas a cuatro de los primeros estados Ag en el sistema ArC_{60} . La energía de cada uno de ellos es $E = -441,64\text{cm}^{-1}$ (a), $E = -417,30\text{cm}^{-1}$ (b), $E = -404,90\text{cm}^{-1}$ (c) y $E = -386,52\text{cm}^{-1}$ (d). El cambio de signo de las autofunciones se ha indicado utilizando dos tipos de líneas (a trazos continuos y discontinuos).

movimiento rotacional cuasilibre a energías más altas. Esta disposición de los niveles de energía es consecuencia de la masa más pequeña del He respecto al Ar y de las barreras más bajas que presenta la superficie de energía potencial en el complejo exoédrico HeC_{60} [Figura (3.4)]. Además, al contrario de lo que ocurría en el complejo ArC_{60} , los pozos de los hexágonos y pentágonos se encuentran ahora muy próximos en energía, por lo que ambos intervienen por igual en la estructura del espectro de niveles. Así por ejemplo, los 20 estados de menor energía, que aparecen en este sistema agrupados en tres bandas ($Ag \oplus 2Tu \oplus Gu, Gg, Hg$), corresponden a estados cuyas funciones de onda están localizadas sobre los pozos de hexágonos [Figura (5.4a)], mientras que las dos bandas siguientes ($Ag \oplus 2Tu, Hg$) contienen 12 estados con funciones de onda localizadas en los 12 pozos de pentágonos de la superficie de energía potencial [Figura (5.4b)]. Las funciones de onda correspondientes a estados de mayor energía presentan localización en ambas clases de pozos [Figura (5.4c)], o bien una estructura muy deslocalizada sobre toda la superficie de energía potencial [Figura (5.4d)], lo cual es otra indicación del mayor o menor movimiento de rotación impedida del adátomo.

El sistema NeC_{60} [Figura (5.5)] representa una situación intermedia entre los complejos exoédricos del Ar y He . La mayor parte de sus niveles de energía se pueden agrupar de forma aproximada, bien en conjuntos de 20 y 40 estados cuasidegenerados, o bien en cuasibandas de 12 ($Ag \oplus Hg \oplus 2Tu$) y 24

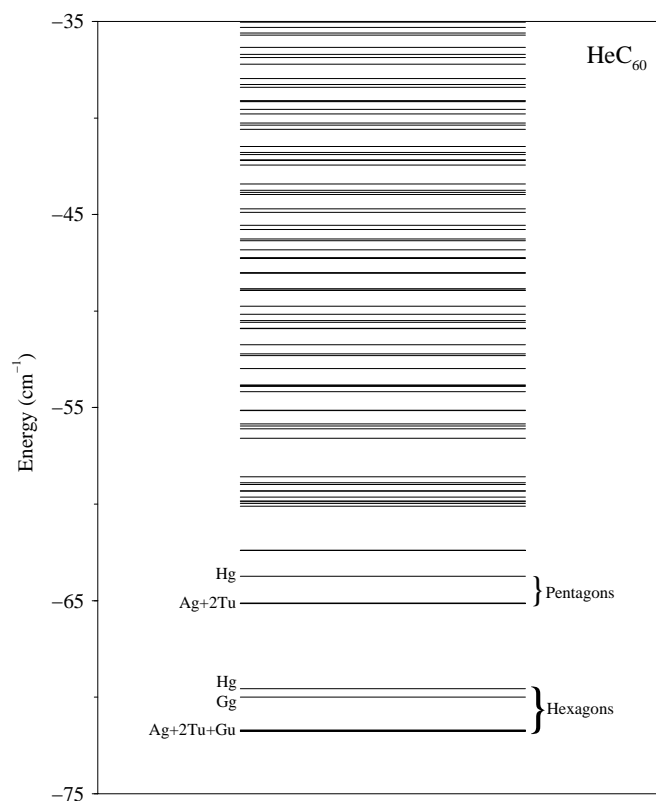


Figura 5.3: Espectro de autovalores de menor energía para el complejo HeC_{60} . En el margen derecho se indica el tipo de pozo donde se encuentran localizadas las funciones de onda correspondientes a los dos conjuntos de niveles de más baja energía. Los estados de energía superior tienen asociadas funciones de onda que se localizan tanto en hexágonos como en pentágonos. Las etiquetas del margen izquierdo denotan la especie de simetría a la que pertenecen los estados de estos dos conjuntos de niveles.

($Tg \oplus Gg \oplus Hg \oplus Tu \oplus Gu \oplus Hu$) estados. Los primeros corresponden, tal como ocurre en el complejo ArC_{60} , al atrapamiento en el interior de los pozos hexagonales [Figura (5.6a)] y los segundos al confinamiento dentro de los pozos de los pentágonos [Figura (5.6b)]. En este sistema, al igual que sucedía en el complejo HeC_{60} , ambos tipos de pozos se encuentran próximos en la superficie de energía potencial [Figura (3.4)]. Por ello los efectos debidos al *tunneling* cuántico entre ellos, que comienzan siendo poco significativos entre los estados de más baja energía, se hacen más evidentes a medida que aumenta la energía, dando lugar a estados con funciones de onda cada vez más deslocalizadas sobre toda la superficie de energía potencial [Figuras (5.6c) y (5.6d)].

5.5. Espectroscopía dipolar eléctrica.

La espectroscopía es sin duda una de las herramientas más valiosas de las que se dispone para obtener información acerca de las propiedades estructurales y dinámicas de los sistemas atómicos y moleculares.

En la espectroscopía vibro-rotacional de moléculas [101,159,160] dicha información se extrae a par-

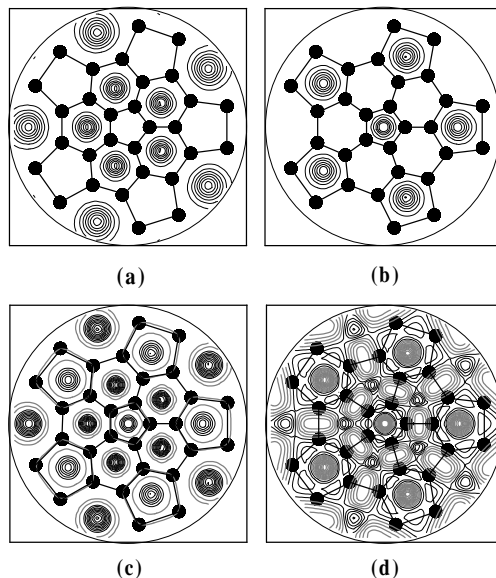


Figura 5.4: Proyecciones estereográficas de la dependencia angular de las funciones de onda asociadas a varios de los estados A_g en el sistema HeC_{60} . La energía de cada uno de ellos es $E = -71,77 \text{ cm}^{-1}$ (a), $E = -65,12 \text{ cm}^{-1}$ (b), $E = -55,83 \text{ cm}^{-1}$ (c) y $E = -48,00 \text{ cm}^{-1}$ (d). El cambio de signo de las autofunciones se ha indicado utilizando dos tipos de líneas (a trazos continuos y discontinuos).

tir del análisis en frecuencias de las transiciones que se producen entre los niveles de energía de los estados cuánticos moleculares, como resultado de la evolución temporal del sistema debido a su interacción no destructiva con un campo electromagnético externo dependiente del tiempo y de propiedades bien definidas.

En nuestro caso, las características de los espectros de autovalores $\{E_k^v\}$ y de las autofunciones $\{|\Psi_k^v\rangle\}$ que acabamos de presentar en la sección anterior, van a determinar la estructura de los espectros vibro-rotacionales de baja temperatura asociados a cada uno de los complejos exoédricos fullereno-(gas noble) que estamos estudiando.

Consideremos pues la interacción de cualquiera de nuestros sistemas con un campo eléctrico externo $\mathbf{E}(t)$ uniforme [159]. Asumiremos que se trata de un campo suficientemente débil como para que podamos garantizar la respuesta lineal del sistema perturbado. De las propiedades moleculares de las que depende este tipo de interacción, los momentos multipolares eléctricos y las polarizabilidades eléctricas, nos ocuparemos en este trabajo únicamente de los primeros. Más concretamente, dado que el término de interacción que describe el acoplamiento entre los estados de un sistema molecular sin carga neta y un campo eléctrico uniforme se expresa como:

$$W(t) = -\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}(t), \quad (5.29)$$

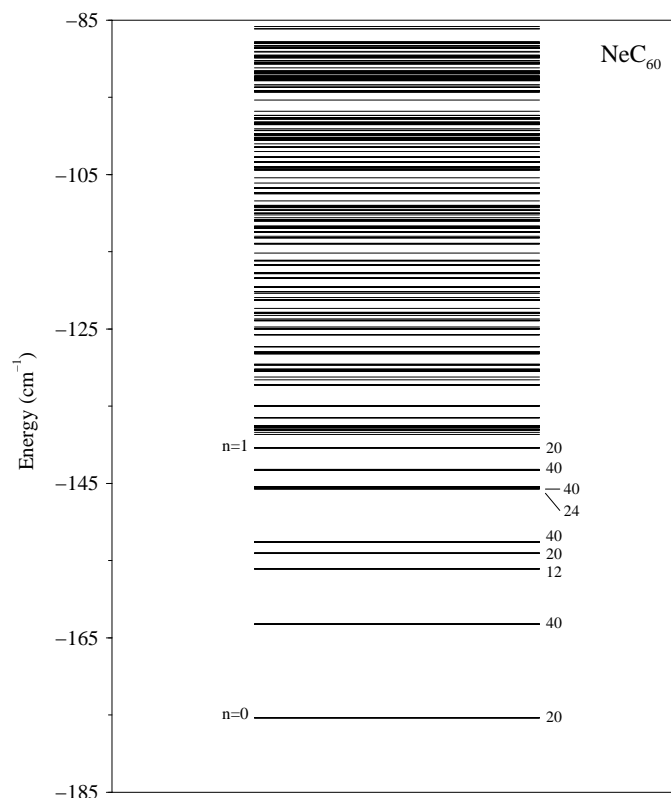


Figura 5.5: Espectro de autovalores de menor energía para el complejo NeC_{60} . La notación es la empleada en la Figura (5.1).

donde \mathbf{d} es el momento dipolar instantáneo del sistema, nuestro objetivo va a ser determinar los espectros de dipolo eléctrico asociados a las energías $\{E_k^v\}$ y a las funciones $\{|\Psi_k^v\rangle\}$, en los que el operador momento dipolar eléctrico es el único responsable de las transiciones entre los niveles de energía de los estados estacionarios del sistema cuando se activa el campo externo.

5.5.1. Densidad espectral de dipolo eléctrico.

En el marco formal de la *Teoría de la respuesta lineal* [161,162], el análisis en frecuencias de la respuesta de nuestros sistemas al campo perturbativo externo $\mathbf{E}(t)$ se realiza a partir de la transformada de Fourier de la función de autocorrelación del operador responsable de la interacción entre el sistema y el campo externo, en nuestro caso, el operador momento dipolar \mathbf{d} del sistema sin perturbar. De este modo, las propiedades espectrales de nuestros sistemas, como vemos independientes en este formalismo de las características del campo externo aplicado, vienen determinadas por la *función densidad espectral*, definida por:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{d}(0) \mathbf{d}(t) \rangle. \quad (5.30)$$

Para obtener la forma explícita de $I(\omega)$ en términos de las energías $\{E_k^v\}$ y autofunciones $\{|\Psi_k^v\rangle\}$

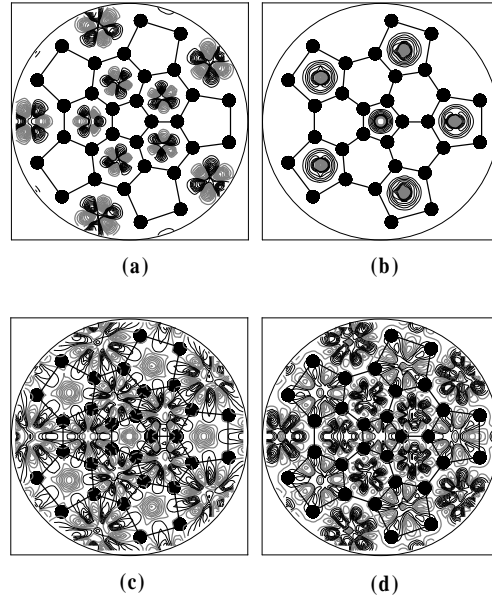


Figura 5.6: Proyecciones estereográficas de la dependencia angular de las funciones de onda asociadas a varios estados A_g en el sistema NeC_{60} . La energía correspondiente a de cada uno de ellos es $E = -143,29 \text{ cm}^{-1}$ (a), $E = -138,66 \text{ cm}^{-1}$ (b), $E = -123,21 \text{ cm}^{-1}$ (c) y $E = -120,90 \text{ cm}^{-1}$ (d). El cambio de signo de las autofunciones se ha indicado utilizando dos tipos de líneas (a trazos continuos y discontinuos).

del hamiltoniano H_{im} , comenzaremos tomando la dependencia temporal del operador momento dipolar en imagen de Heisenberg. Esto es,

$$\mathbf{d}(t) = e^{iH_{im}t/\hbar} \mathbf{d}(0) e^{-iH_{im}t/\hbar}. \quad (5.31)$$

A partir de aquí, el promedio estadístico $\langle \dots \rangle$ de la función de correlación temporal sobre una distribución de estados iniciales $\{|\Psi_{k_i}^{v_i}\rangle\}$ se expresa como:

$$\langle \mathbf{d}(0) \mathbf{d}(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{v_i k_i} e^{-\beta E_{k_i}^{v_i}} \langle \Psi_{k_i}^{v_i} | \mathbf{d}(0) e^{iH_{im}t/\hbar} \mathbf{d}(0) e^{-iH_{im}t/\hbar} | \Psi_{k_i}^{v_i} \rangle, \quad (5.32)$$

donde Z denota la función de partición,

$$Z = \sum_{v_i k_i} e^{-\beta E_{k_i}^{v_i}} \quad (5.33)$$

y $\beta = 1/k_B T$, siendo k_B la constante de Boltzmann.

Introduciendo en (5.32) la relación de cierre de los estados $|\Psi_k^v\rangle$

$$\sum_{v_f k_f} |\Psi_{k_f}^{v_f}\rangle \langle \Psi_{k_f}^{v_f}| = 1, \quad (5.34)$$

y teniendo en cuenta que dichos estados verifican las ecuaciones

$$e^{-iH_{im}t/\hbar} |\Psi_k^v\rangle = e^{-iE_k^v t/\hbar} |\Psi_k^v\rangle \quad ; \quad \langle \Psi_k^v | e^{iH_{im}t/\hbar} = \langle \Psi_k^v | e^{iE_k^v t/\hbar}, \quad (5.35)$$

obtenemos que:

$$\langle \mathbf{d}(0)\mathbf{d}(t) \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{v_i k_i} \sum_{v_f k_f} e^{-\beta E_{k_i}^{v_i}} e^{i\omega_{v_i k_i}^{v_f k_f} t} \left| \langle \Psi_{k_i}^{v_i} | \mathbf{d} | \Psi_{k_f}^{v_f} \rangle \right|^2, \quad (5.36)$$

donde $\mathbf{d} = e\mathbf{r}$ es el operador momento dipolar eléctrico efectivo del sistema y $\omega_{v_i k_i}^{v_f k_f} = (E_{k_f}^{v_f} - E_{k_i}^{v_i})/\hbar$.

Sustituyendo la última expresión en (5.30) obtenemos, una vez realizada la integral temporal, que la densidad espectral viene dada por:

$$I(\omega) = \frac{1}{Z} \sum_{v_i k_i} \sum_{v_f k_f} e^{-\beta E_{k_i}^{v_i}} \left| \langle \Psi_{k_i}^{v_i} | \mathbf{d} | \Psi_{k_f}^{v_f} \rangle \right|^2 \delta \left(\omega - \left(\frac{E_{k_f}^{v_f} - E_{k_i}^{v_i}}{\hbar} \right) \right). \quad (5.37)$$

Una vez hemos obtenido la densidad espectral en términos de las energías y autofunciones del sistema sin perturbar, los espectros de dipolo eléctrico se calculan de manera inmediata. Para ello basta tener en cuenta la dependencia ya conocida del *coeficiente de absorción* $\alpha(\omega)$ en función de la frecuencia angular ω ,

$$\alpha(\omega) = C S(\omega), \quad (5.38)$$

siendo C una constante que depende de la densidad de moléculas, constantes electromagnéticas y demás parámetros del sistema molecular [106,122], mientras que:

$$S(\omega) = \hbar\omega \left[1 - e^{-\beta\hbar\omega} \right] I(\omega) \quad (5.39)$$

es la función espectral que nos ocuparemos de calcular.

5.5.2. Elementos de matriz del operador momento dipolar eléctrico.

Según acabamos de ver, la obtención de los espectros que estamos interesados en determinar ha quedado prácticamente reducida a evaluar los elementos de matriz del operador momento dipolar eléctrico efectivo del sistema en la base de las autofunciones del hamiltoniano H_{im} . En nuestro caso, al haber asumido que dicho operador presenta una dependencia lineal con el operador de posición \mathbf{r} , los elementos que debemos calcular son, finalmente:

$$\mathbf{d}_{ab} = \mathbf{r}_{ab} = \langle \Psi_{k_a}^{v_a} | \mathbf{r} | \Psi_{k_b}^{v_b} \rangle. \quad (5.40)$$

Utilizando la expresión (5.23), que relaciona las funciones $|\Psi_k^v\rangle$ con las autofunciones $|\phi_{ir,iv}^v\rangle$ del hamiltoniano ($H_{rot} + H_{vib}$), obtenemos:

$$\mathbf{d}_{ab} = \sum_{iv_a=1}^{N_v} \sum_{ir_a=1}^{N_r^{v_a}(iv_a)} \sum_{iv_b=1}^{N_v} \sum_{ir_b=1}^{N_r^{v_b}(iv_b)} c_{ir_a,iv_a}^{v_a,k_a} c_{ir_b,iv_b}^{v_b,k_b} \langle \phi_{ir_a,iv_a}^{v_a} | \mathbf{r} | \phi_{ir_b,iv_b}^{v_b} \rangle. \quad (5.41)$$

Si consideramos ahora que, tal como se muestra en la ecuación (5.21), las funciones $|\phi_{ir,iv}^v\rangle$ se han construido como producto directo de las funciones angulares de rotación $|\psi_{ir}^v\rangle$ y las funciones radiales

de vibración $|\Phi_{iv}\rangle$, conviene expresar el vector de posición del adátomo de la forma $\mathbf{r} = r\hat{\mathbf{r}}$ ($r = |\mathbf{r}|$, $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/|\mathbf{r}|$). A partir de ello tenemos que:

$$\langle \Phi_{ir_a, iv_a}^{V_a} | \mathbf{r} | \Phi_{ir_b, iv_b}^{V_b} \rangle = \langle \Psi_{ir_a}^{V_a} | \hat{\mathbf{r}} | \Psi_{ir_b}^{V_b} \rangle \langle \Phi_{iv_a} | r | \Phi_{iv_b} \rangle . \quad (5.42)$$

De este modo se ha conseguido separar las componentes radial y angular de los elementos de matriz a calcular. Los elementos de matriz de la coordenada radial r en la base de las funciones de vibración pura se obtienen al resolver numéricamente integrales de la forma (5.28) para $R(r) = r$, mientras que los elementos de matriz del operador angular $B(\hat{\mathbf{r}}) = \hat{\mathbf{r}}$ en la base de las funciones de rotación pura se han evaluado a través de la expresión (5.25), en la cual los elementos de matriz de las componentes del vector unitario $\hat{\mathbf{r}}$ en la base de los armónicos esféricos se han obtenido empleando las expresiones analíticas presentadas en el Apéndice I.

5.5.3. Reglas de selección de momento dipolar eléctrico.

Otra importante aplicación de la teoría de grupos [158], además de la ya empleada al construir las matrices de los hamiltonianos H_{rot} y H_{im} en la representación de funciones adaptadas a la simetría, es establecer las reglas de selección que controlan las transiciones entre los distintos estados del sistema. En el caso de la espectroscopía dipolar eléctrica, la teoría de grupos nos permite anticipar si el elemento de matriz del operador momento dipolar eléctrico asociado a la transición entre cualquier par de estados $|\Psi_k^V\rangle$ va a ser nulo o no, lo que sin duda supone una gran ventaja a la hora de tener que aplicar la relación (5.41).

Dado que el operador \mathbf{d} es un vector que se transforma bajo las operaciones del grupo de simetría del sistema de la misma manera que el vector de posición \mathbf{r} , cuyas componentes cartesianas (x, y, z) sabemos pertenecen a la representación irreducible Tu del grupo puntual I_h , tendremos que el término

$$\mathbf{d}_{if} = \int_0^\infty [\Psi_{k_i}^{V_i}(\mathbf{r})]^* \mathbf{d} \Psi_{k_f}^{V_f}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.43)$$

es distinto de cero, y por tanto la transición entre los estados $|\Psi_{k_i}^{V_i}\rangle$ y $|\Psi_{k_f}^{V_f}\rangle$ permitida, únicamente si la representación irreducible Γ^i está contenida en la representación reducible del producto directo $Tu \otimes \Gamma^f$. Esto es, si consideramos que la representación $Tu \otimes \Gamma^f$ puede expresarse como suma directa de representaciones irreducibles,

$$Tu \otimes \Gamma^f = \oplus_m A_{Tu, f, m} \Gamma^m \quad (5.44)$$

se ha de cumplir que $A_{Tu, f, i} \neq 0$. En caso contrario los estados $|\Psi_{k_i}^{V_i}\rangle$ y $|\Psi_{k_f}^{V_f}\rangle$ no van a estar conectados por una transición de momento dipolar eléctrico (transición prohibida). Realizando entonces todos los productos $Tu \otimes \Gamma^f$ ($\Gamma^f = Ag, \dots, Hu$) posibles en el grupo de simetría I_h [20], se obtiene que todas las

transiciones de dipolo eléctrico permitidas ocurren entre estados de paridad opuesta, siendo las reglas de selección que las gobiernan:

$$\begin{aligned}
 Ag &\longleftrightarrow Tu \\
 Tg &\longleftrightarrow Au, Tu, Gu, Hu \\
 Gg &\longleftrightarrow Tu, Gu, Hu \\
 Hg &\longleftrightarrow Tu, Gu, Hu.
 \end{aligned}$$

5.5.4. Espectros de dipolo eléctrico.

En las Figuras (5.7), (5.8) y (5.9) presentamos los espectros dipolares eléctricos obtenidos para los complejos exoédricos ArC_{60} , NeC_{60} y HeC_{60} a diferentes temperaturas. Su apariencia final se ha determinado considerando los efectos de ensanchamiento que la rotación molecular induce sobre el espectro $S(\omega)$ obtenido con la aproximación de masa infinita para el fullereno [122]. Para ello, tal y como se muestra en el Apéndice J, hemos convolucionado cada una de las líneas del espectro (5.39) de masa infinita con una función dependiente de la temperatura en la que incluimos tanto la estructura rotacional del C_{60} (término $\bar{\mathbf{J}}^2/2I_C$ del hamiltoniano H_{vr}) como la mezcla de estados debida a la interacción de Coriolis (término $\bar{\mathbf{J}} \cdot \bar{\mathbf{I}}/I_C$ del hamiltoniano H_{vr}). De este modo conseguimos espectros que presentan una estructura más suave en baja resolución y, por tanto, más próximos a los que se deberían de obtener experimentalmente.

Los tres sistemas estudiados muestran su espectro en la región de microondas ($\sim 3-27\text{ cm}^{-1}$) y en la región de más baja frecuencia del infrarrojo lejano ($\sim 25-200\text{ cm}^{-1}$) [101]. De este modo se confirma que, tal y como habíamos asumido al considerar la eliminación adiabática de la vibración del C_{60} , no existe acoplamiento entre las frecuencias rovibracionales del adátomo y las correspondientes a los modos de vibración del fullereno ($\sim 270-1800\text{ cm}^{-1}$).

El complejo ArC_{60} [Figura (5.7)] es, como podíamos intuir a partir de su espectro de niveles, el sistema que presenta el espectro más sencillo de los tres estudiados. Se trata de un espectro vibracional cuyas líneas pueden ser asignadas a transiciones entre los estados libracionales (*bending*) y vibracionales (*stretching*) en cada pozo hexagonal de la superficie de energía potencial. A la temperatura más baja que hemos considerado ($T = 5\text{ K}$) las transiciones más relevantes tienen su origen en el nivel fundamental, el cual, como ya hemos dicho, corresponde en el sistema ArC_{60} a un conjunto de 20 estados cuasidegenerados localizados en los pozos hexagonales del potencial. El primer pico/banda, que aparece a una frecuencia $f_1 \sim 13\text{ cm}^{-1}$, está asociado a transiciones con excitación de un cuanto en el movimiento de libración que tiene lugar en el interior de estos pozos. A medida que la temperatura aumenta se produce igualmente un incremento en el número de estas transiciones, no sólo desde el nivel fundamental,

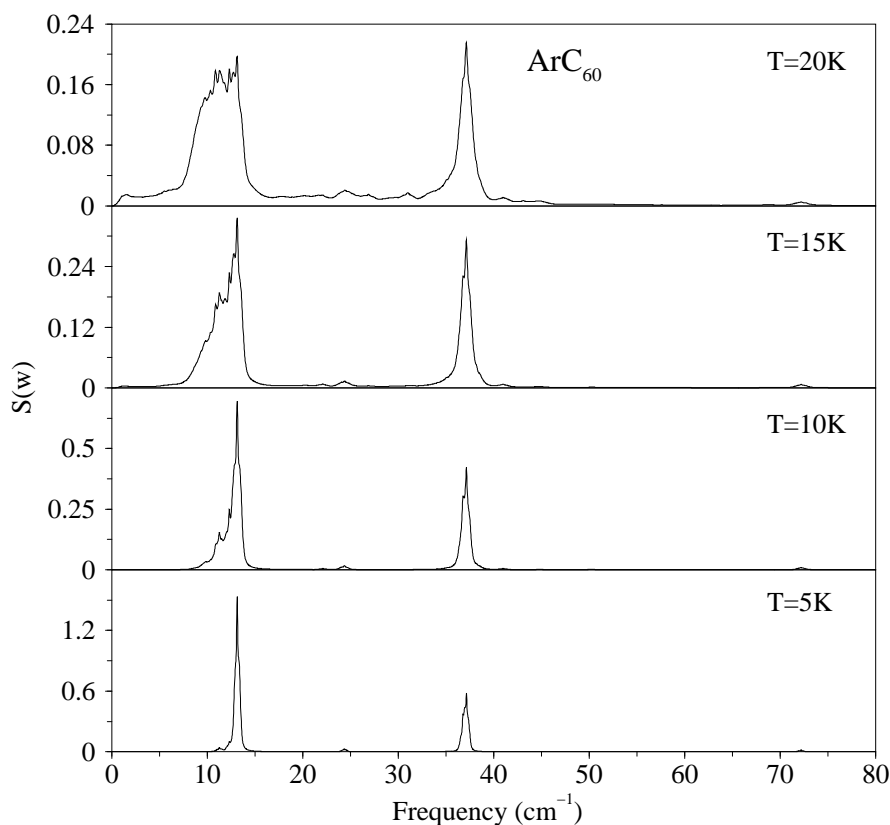


Figura 5.7: Espectros de vibración-rotación del complejo ArC_{60} a diferentes temperaturas. Los efectos debidos a la rotación del fullereno se han simulado ensanchando el espectro (5.39) de masa infinita con una función de convolución dependiente de la temperatura (Apéndice J).

sino también desde estados excitados. En este último caso, el mayor acoplamiento de modos y la mayor anarmonicidad del potencial de interacción son los responsables de un ligero cambio en la frecuencia f_1 característica de estas transiciones. Debido a ello, este primer pico, que es bastante estrecho a $5K$, evoluciona hacia una banda de anchura creciente con el aumento de la temperatura. El segundo pico más intenso del espectro, que se encuentra a una frecuencia $f_2 \sim 37 \text{ cm}^{-1}$, es debido a transiciones con excitación de un cuanto del movimiento radial dentro de los pozos. Aunque muy débiles, se pueden apreciar también los picos correspondientes al primer sobretono en la excitación de los grados de libertad angulares ($\sim 24 \text{ cm}^{-1}$) y radial ($\sim 72 \text{ cm}^{-1}$), mientras que para temperaturas inferiores a las representadas en la Figura (5.7) es posible distinguir un pequeño pico situado en la frecuencia de combinación $f_3 = f_1 + f_2$.

Tenemos pues que la dinámica del adátomo, que a las temperaturas consideradas queda confinado en el interior de los pozos hexagonales del complejo ArC_{60} , está caracterizada por una componente angular de frecuencia $f_1 \sim 13 \text{ cm}^{-1}$ y una componente radial de frecuencia $f_2 \sim 37 \text{ cm}^{-1}$, no existiendo apenas acoplamiento entre ambas.

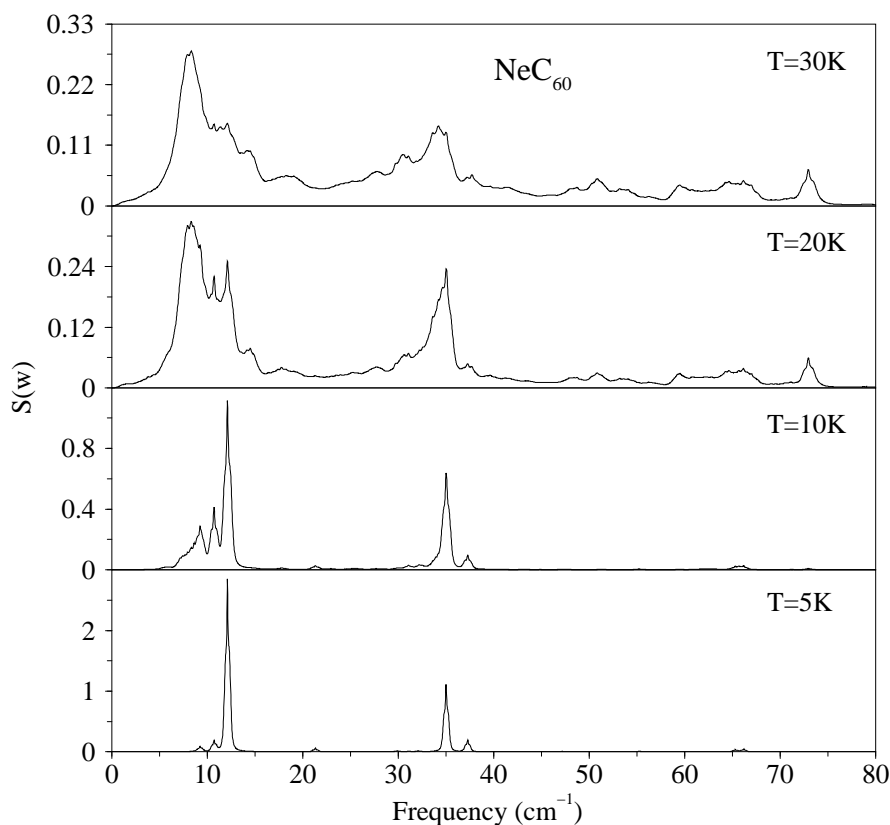


Figura 5.8: Espectros de vibración-rotación del complejo NeC_{60} a diferentes temperaturas, ensanchados de igual manera que en la Figura (5.7).

El complejo NeC_{60} [Figura (5.8)] muestra espectros con transiciones entre estados de libración y vibración, similares a las que acabamos de encontrar en el sistema ArC_{60} . Aunque en este caso intervienen en el espectro estados correspondientes tanto a los pozos pentagonales como hexagonales, las transiciones asociadas a los estados pertenecientes a esta última clase de pozos siguen proporcionando los picos más intensos del espectro. El pico principal, que aparece en el espectro de 5K a una frecuencia $f_1 \sim 12\text{ cm}^{-1}$, corresponde a transiciones con origen en el nivel fundamental, formado también en este sistema por un conjunto de 20 estados cuasidegenerados localizados en los pozos de los hexágonos. Este pico está asociado a la excitación de un cuanto del movimiento libracional en el interior de estos pozos. Los pequeños picos satélites que aparecen a frecuencias ligeramente inferiores a f_1 son consecuencia de transiciones del mismo tipo que ocurren desde estados de libración excitados. Al aumentar la temperatura tienen lugar transiciones desde estados cada vez más próximos a los bordes de las barreras de la superficie de energía potencial. La importante anarmonicidad del potencial en esta región de energías, junto con el fuerte acoplamiento de modos y los efectos de *tunneling* cuántico entre los distintos pozos, hacen que estos picos, inicialmente estrechos a bajas temperaturas, evolucionen hacia bandas de libración-vibración

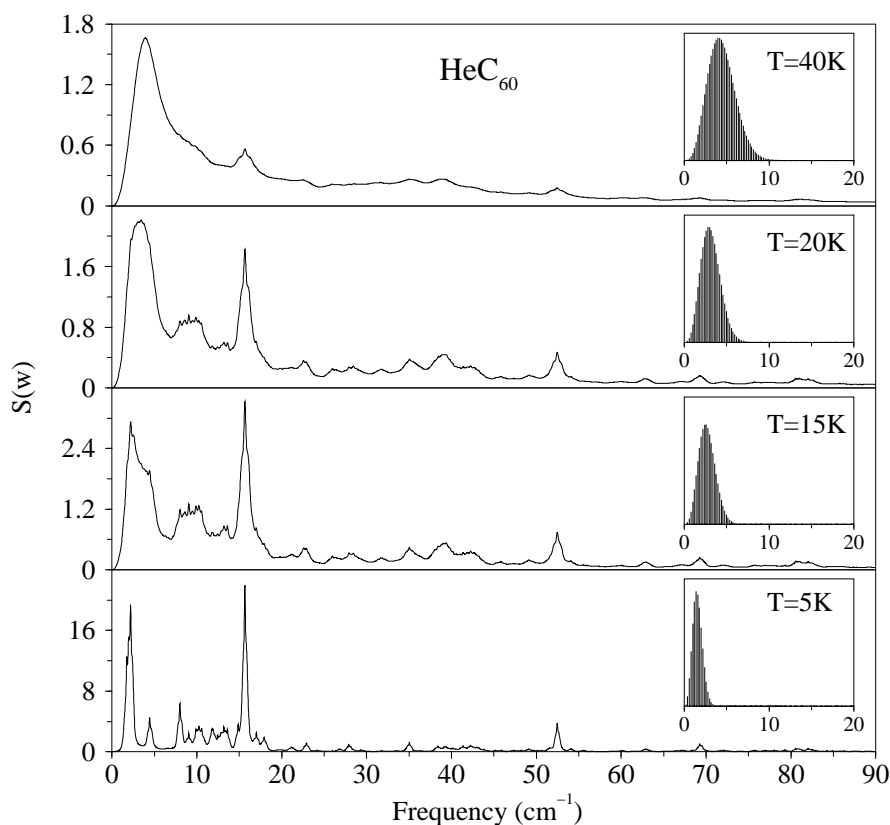


Figura 5.9: Espectros de vibración-rotación del sistema HeC_{60} a diferentes temperaturas, ensanchados de la misma forma que en la Figura (5.7). En los pequeños recuadros del margen derecho se han representado los espectros de rotación pura que se obtienen al considerar un átomo de He que se mueve como un rotor rígido libre en torno a la superficie del C_{60} .

cada vez más anchas, a las que ahora también contribuyen las transiciones con excitación de un cuanto del movimiento libracional en los pozos pentagonales del potencial. El otro pico intenso, que se aprecia en el espectro de $5K$ a una frecuencia aproximada de $f_2 \sim 35 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a transiciones con excitación de un cuanto del movimiento radial en los pozos de hexágonos. El pequeño pico satélite que se observa a la derecha de esta transición ($f_3 \sim 37 \text{ cm}^{-1}$) está originado también por transiciones con excitación de un cuanto del movimiento radial, aunque esta vez en los pozos pentagonales de la superficie de energía potencial.

Los espectros de apariencia más complicada son los que presenta el sistema HeC_{60} [Figura (5.9)]. En este complejo exoédrico los efectos debidos al *tunneling* cuántico entre los diferentes pozos hexagonales y pentagonales de potencial se manifiestan de forma importante, ya incluso para las temperaturas más bajas analizadas. Debido a ello, las transiciones entre estados libracionales y vibracionales, que se encontraban localizadas en picos bien definidos en los espectros de más baja temperatura de los dos sistemas anteriores, aparecen ahora desdoblados en muchas líneas, tal y como queda claramente reflejado en los

espectros obtenidos para este sistema a 5 y 15K.

Para temperaturas por encima de 15K, dos son los aspectos más destacados que caracterizan los espectros del complejo HeC_{60} . En primer lugar, observamos la formación de lo que se intuye podría ser una banda de rotación pura en el rango de frecuencias más bajas. El origen de dicha banda estaría en el movimiento rotacional cuasilibre del adátomo por encima de las barreras angulares del potencial de interacción. La confirmación de que esta asignación es acertada viene dada por la gran similitud encontrada entre esta banda y los espectros de rotación pura (presentados en los pequeños recuadros situados al margen derecho de cada uno de los espectros de la Figura (5.9)) obtenidos al suponer que el átomo de helio se mueve como un rotor rígido libre sobre la superficie del fullereno, con una constante de rotación calculada para la posición de equilibrio r_e del término esférico del potencial de interacción⁶.

El otro aspecto relevante de los espectros del complejo HeC_{60} es la presencia de un pico estrecho, en torno a 16cm^{-1} , que se mantiene al aumentar la temperatura, y el cual hemos logrado asignar a un conjunto de transiciones con origen en 10 estados muy próximos en energía y final en un único cuádrupleto de estados con simetría G_g . Analizando la estructura de las funciones de onda de los estados que intervienen en dichas transiciones encontramos que los estados iniciales están localizados sobre pozos hexagonales del potencial, mientras que los estados finales ocupan regiones tanto de pozos de hexágono como de pentágono. Eligiendo combinaciones lineales apropiadas de los estados iniciales, tal y como se indica en el Apéndice K, hemos conseguido reducir todas las transiciones que definen este pico del espectro a tan sólo cuatro que contienen toda la intensidad del pico, de las cuales dos son claramente más intensas. Los nuevos estados generados, que tal como se han construido pueden ser considerados autoestados aproximados, presentan una estructura de localización bastante particular, tal y como se puede apreciar en la Figura (5.10), donde representamos la proyección estereográfica de la componente angular de las funciones de onda correspondientes a los estados que participan en las dos transiciones más intensas. La localización de estos nuevos estados iniciales sobre los cinco pozos hexagonales que rodean

⁶Los espectros de rotación pura se han obtenido considerando el hamiltoniano

$$H_{rp} = \frac{\mathbf{I}^2}{2\mu r_e^2}.$$

A partir de ello, teniendo en cuenta que,

$$H_{rp}|Y_{\ell m}\rangle = E_{\ell}|Y_{\ell m}\rangle,$$

donde $E_{\ell} = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}\ell(\ell+1) = B_e\ell(\ell+1)$, la densidad espectral $I_{rp}(w)$ asociada a estos espectros viene dada por:

$$I_{rp}(w) = \frac{1}{Z_{rp}} \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} e^{-\beta E_{\ell}} |\langle Y_{\ell m}|\mathbf{r}|Y_{\ell' m'}\rangle|^2 \delta\left(w - \left(\frac{E_{\ell'} - E_{\ell}}{\hbar}\right)\right).$$

siendo en este caso la función de partición:

$$Z_{rp} = \sum_{\ell m} e^{-\beta E_{\ell}} = \sum_{\ell} (2\ell+1)e^{-\beta E_{\ell}}$$

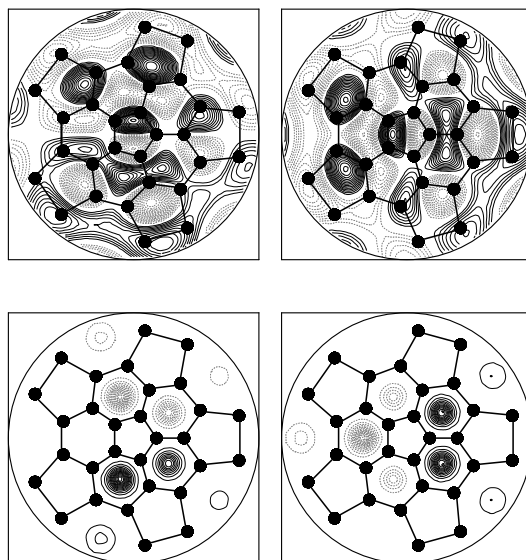


Figura 5.10: Proyecciones estereográficas de la dependencia angular de las funciones de onda correspondientes a los estados que intervienen en las dos transiciones más intensas involucradas en el pico libracional observado en el complejo HeC_{60} a una frecuencia aproximada de 16cm^{-1} [Figura (5.9)]. Las figuras de la parte superior se asocian a los estados finales del cuádruplete Gg , mientras que las de la parte inferior representan los estados iniciales aproximados, obtenidos tal y como se describe en el Apéndice K. El cambio de signo de las funciones de onda se indica, como ha sido habitual a lo largo de esta Memoria, utilizando dos tipos diferentes de líneas.

a un pozo de pentágono, mostrada por esta figura, indica que el movimiento implícito en este pico del espectro es una precesión (fuertemente mediada por el *tunneling* cuántico) del vector de posición \mathbf{r} del adátomo en torno a los ejes de simetría C_5 del fullereno. Esta precesión va acompañada de una oscilación del ángulo que definen las direcciones $\hat{\mathbf{r}}$ y $\hat{\mathbf{C}}_5$, siendo precisamente la excitación de este movimiento tipo *bending* la que provoca el pico que observamos en el espectro. A partir del análisis de la estructura nodal de las funciones de onda de los estados Gg de llegada podemos deducir además que las dos transiciones más intensas ocurren con el intercambio de dos cuantos de la oscilación angular. Esto es, se trata de transiciones con la excitación de dos cuantos de un modo angular ortogonal al movimiento de precesión que conecta los 5 pozos hexagonales situados en torno a cada uno de los pozos de pentágonos de la superficie de energía potencial. Cuando éstas ocurren, el adátomo, que hasta entonces había permanecido confinado en el interior de los pozos del potencial, se desplaza hacia regiones próximas a los bordes de las barreras hexágono-pentágono, siendo en este momento cuando se produce el acoplamiento entre los movimientos en ambas clases de pozos. Dado que el presente estudio se ha aplicado a la componente del operador momento dipolar eléctrico sobre un eje de simetría C_5 , ésta corresponde entonces a la respuesta

lineal del sistema a un campo eléctrico oscilante aplicado paralelo a dicho eje. El análisis de las otras dos componentes ortogonales del operador \mathbf{d} no es tan directo. Sin embargo, tal como se discute en el Apéndice K, la equivalencia entre las tres componentes de este operador se puede demostrar a partir de argumentos de simetría.

Para finalizar este análisis de los espectros del complejo exoédrico HeC_{60} , diremos que los picos que aparecen en dichos espectros a frecuencias aproximadas de 53 y 69 cm^{-1} tienen el mismo origen libracional que el pico de 16 cm^{-1} , con la diferencia de que en éstos se producen excitaciones de 1 y 2 cuantos respectivamente del movimiento radial vibracional.

Resumen y conclusiones.

En este trabajo hemos realizado un estudio teórico de diversos aspectos relacionados con la dinámica de un átomo, gas noble o ion alcalino, que interacciona con un fullereno C_{60} .

En primer lugar, hemos llevado a cabo un análisis de las secciones eficaces diferenciales y totales correspondientes a las colisiones de baja energía ($E \leq 30 meV$) entre dicha molécula y las distintas especies atómicas consideradas ($He, Ar, Xe, Li^+, Na^+, K^+$), además de la colisión entre dos moléculas de C_{60} .

Hemos construido una superficie de energía potencial de interacción en la que los efectos de dispersión y repulsión en los sistemas C_{60} -átomo y C_{60} - C_{60} se han simulado mediante términos analíticos obtenidos al considerar suma de interacciones binarias Lennard-Jones. En el caso de los complejos con iones alcalinos, los términos asociados a la energía de polarización se han obtenido mediante un modelo semiempírico que reproduce la estructura molecular de electrones π y la polarizabilidad dipolar eléctrica del C_{60} . A partir de estos estudios se ha abierto una nueva línea de trabajo que nos ha permitido predecir las polarizabilidades dipolares eléctricas de varios fullerenos, así como sus correspondientes espectros de niveles de energía monoeléctricos asociados a los electrones π .

Nos hemos interesado también en el estudio de la dinámica vibro-rotacional del adátomo en las proximidades de la superficie externa del fullereno C_{60} en varios complejos exoédricos con átomos de gases nobles. Para ello hemos simulado los espectros de dipolo eléctrico de los complejos exoédricos XC_{60} ($X = He, Ne, Ar$) en el rango de bajas temperaturas ($0-40K$).

El resumen de los diferentes puntos tratados a lo largo del trabajo, así como las conclusiones más relevantes que podemos extraer a partir de los resultados obtenidos ha sido:

1. El estudio de la dinámica en los complejos exoédricos del fullereno C_{60} se ha hecho empleando un hamiltoniano efectivo obtenido previamente por nuestro grupo. En su obtención se han utilizado distintas aproximaciones típicas de la Física Molecular, tales como la aproximación de Born-Oppenheimer para la separación de los grados de libertad electrónicos, la separación adiabática de las vibraciones del C_{60} y la aproximación estándar de rotor rígido para dicha molécula.

2. Los términos de dispersión-repulsión propuestos para la interacción en los sistemas exoédricos han sido los obtenidos previamente por nuestro grupo a partir de argumentos semiempíricos, lo cual ha sido posible gracias a la naturaleza tipo van der Waals de la interacción y a las fuertes restricciones que la alta simetría molecular impone sobre dicha interacción.
3. La energía de polarización en los complejos del fullereno C_{60} con iones alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+) se ha obtenido analizando la respuesta del C_{60} , representado en nuestro caso por un modelo semiempírico tipo *PPP* para los electrones π , al campo eléctrico creado por una carga puntual, $q \approx e$. Considerando que éste es un campo suficientemente débil, el empleo de argumentos de la teoría de perturbaciones ha permitido establecer una expresión analítica sencilla que se ajusta correctamente a los valores de la energía de polarización obtenidos a partir de la solución de la ecuación de valores propios del hamiltoniano modelo mediante el formalismo de campo autoconsistente de Hartree Fock (SCF-HF). La expresión analítica resultante se añadió posteriormente a los términos (también analíticos) que describen la interacción de dispersión-repulsión, para obtener así finalmente la interacción efectiva completa C_{60} -(ion alcalino).

Las conclusiones más importantes que podemos extraer de esta parte de la Tesis se resumen en:

- Observamos como, mientras que el término de polarización da la contribución más importante a las energías de estabilización en complejos exoédricos, su efecto sobre el potencial de interacción en el caso de complejos endoédricos es mucho menos relevante. Este resultado, la magnitud de las energías de estabilización y las distancias de equilibrio obtenidas coinciden razonablemente bien con los resultados *ab-initio* más recientes aportados por Hira y Ray para el complejo exoédrico Na^+C_{60} .
- Las energías de polarización tan altas como las que hemos encontrado en los complejos exoédricos del fullereno C_{60} con iones alcalinos (de hasta $\approx 1eV$) son inusuales en otros sistemas moleculares. Tenemos, por tanto, para estos complejos una especie de *enlace de polarización*, cuyo fundamento físico es bastante diferente al de otros tipos de enlace conocidos como son el enlace iónico, el covalente o el de van der Waals. Según hemos visto, el origen último de esta nueva clase de enlace se encuentra en la elevada polarizabilidad del fullereno C_{60} .
- Hemos restringido nuestro estudio de polarización a la obtención de únicamente la parte isotropa de la interacción. Siguiendo el mismo procedimiento y teniendo en cuenta además las fuertes restricciones impuestas por la alta simetría de estos sistemas, se podrían obtener igualmente expresiones analíticas correspondientes a los términos anisótropos de la interacción. Las superficies de energía potencial netas resultantes serían de este modo muy útiles

para abordar distintos problemas, tales como el estudio de la dinámica de especies adsorbidas, tanto en complejos exoédricos como endoédricos, o las colisiones entre iones alcalinos y el fullereno C_{60} .

4. El modelo semiempírico tipo *PPP* implementado para el fullereno C_{60} , complementado con ciertos criterios físicos de consistencia basados en la respuesta molecular a campos eléctricos externos débiles, nos ha permitido hacer una estimación teórica de la estructura de niveles de electrones π y las polarizabilidades dipolares eléctricas de 5 fullerenos icosaédricos comprendidos entre el C_{60} y el C_{720} . Destacamos en esta parte del estudio las siguientes conclusiones:

- La imposición al modelo de los criterios de consistencia, el cumplimiento de los cuales fue debidamente comprobado en el caso de la estructura electrónica conocida del C_{60} , ha hecho posible una selección adecuada de los tres parámetros del modelo, β , χ , γ , para los distintos fullerenos. En general, los parámetros que satisfacen los criterios de consistencia en el modelo no son transferibles de un fullereno a otro, sobre todo el parámetro γ que da cuenta de la repulsión entre los electrones de un mismo orbital. El papel desempeñado por los otros dos parámetros del modelo, β y χ , es menos relevante, encontrándose varias combinaciones que satisfacen los criterios impuestos. Sin embargo, los cambios producidos por los distintos conjuntos de parámetros posibles son poco significativos en el caso de la estructura de niveles electrónicos y prácticamente despreciables en los valores de las polarizabilidades que se obtienen a partir de ellos. Esto nos indica la robustez del modelo utilizado y la alta fiabilidad de la estructura electrónica que a partir de él se obtiene.
- Hemos obtenido que las polarizabilidades apantallada α y no apantallada α_0 están relacionadas en los fullerenos de simetría icosaédrica por la expresión $\alpha_0 = 4\alpha$, mientras que el comportamiento de la polarizabilidad de estas moléculas en función de su tamaño viene caracterizado por la ecuación $\alpha = 0,75R_e^3$, siendo R_e el radio efectivo que define la carga electrónica en cada uno de ellos.

La última expresión indica que las polarizabilidades de los fullerenos icosaédricos son el 75 % de las correspondientes a esferas conductoras con el mismo radio R_e . La extrapolación de este comportamiento al límite $R_e \rightarrow \infty$ implicaría que una única lámina de grafito en el estado electrónico fundamental no se comporta exactamente como una lámina conductora. Los fullerenos icosaédricos presentarían, por tanto, la máxima polarizabilidad permitida para láminas de carbono, tal y como si estuvieran construidas de grafeno.

- Nuestros análisis y las pruebas de consistencia exigidas a los modelos propuestos para la estructura electrónica y las polarizabilidades de los distintos fullerenos icosaédricos nos han

animado a depositar nuestra confianza en los resultados obtenidos. Creemos que estos modelos podrían emplearse de forma similar para estudiar, no sólo las propiedades de respuesta lineal de estas moléculas, sino también otras propiedades electromagnéticas y ópticas determinadas por los mismos electrones π .

5. En relación al análisis teórico de las secciones eficaces diferenciales y totales correspondientes al proceso elástico involucrado en las colisiones de baja energía, los aspectos más destacados que podemos extraer de nuestro estudio son:

- Dado que la contribución dominante a las secciones eficaces totales en estos procesos está determinada por el comportamiento a largo alcance del potencial de interacción, el cual está gobernado en todos los sistemas considerados por el término isótropo, un modelo de interacción esférico ha sido suficiente para proporcionar una buena estimación teórica del orden de magnitud global y del comportamiento de las secciones eficaces totales para las colisiones de baja energía en las que hemos estado interesados.
- El carácter semiclásico de la dinámica en los procesos de colisión estudiados se ha puesto claramente de manifiesto al comprobar que el comportamiento de la contribución dominante a la sección eficaz total frente a la energía del centro de masas del sistema, se ajusta al predicho por la expresión semiclásica para la sección eficaz total en un potencial que se comporta a largas distancias de la forma $-C_s/r^s$. En nuestro caso, el ajuste de los datos obtenidos al representar el logaritmo de esta contribución a la sección eficaz total de colisión en función de logaritmo de la energía de colisión, nos ha permitido obtener información sobre el término del potencial de interacción dominante a largas distancias. De este modo, estos experimentos de colisión se podrían convertir en una herramienta complementaria a las espectroscopías Raman y dipolar eléctrica, las cuales aportan principalmente información acerca de la interacción en regiones de equilibrio, próximas a la superficie del fullereno.
- En las colisiones C_{60} +(átomo de gas noble) y $C_{60} + C_{60}$ encontramos que es el término de dispersión, $-C_6/r^6$ ($C_6 \simeq 60 \cdot 4\epsilon\sigma^6$), el que determina la contribución dominante a la sección eficaz total de colisión. Trabajos recientes de Scheidemann y colaboradores, en los que se estudia la dispersión de agregados de sodio por moléculas de C_{60} , constituyen una confirmación experimental de este resultado, al demostrar el claro dominio a largas distancias del término de dispersión $-C_6/r^6$ en este tipo de sistemas.
- Si la colisión se produce entre el fullereno C_{60} y un ion alcalino, la contribución dominante a la sección eficaz total viene determinada por el término de polarización $-C_4/r^4$ ($C_4 \simeq \alpha/2$), siendo α la polarizabilidad eléctrica del fullereno. Además, el amplio rango de distancias en

el que dicho término es dominante en estos sistemas permite a su vez encontrar un intervalo de energías, accesible experimentalmente, en el cual las secciones eficaces totales de colisión vienen determinadas por la polarizabilidad de la molécula.

- El decaimiento más lento a largas distancias del potencial de interacción en los sistemas C_{60} - (ion alcalino), respecto de los sistemas C_{60} - (gas noble), es responsable de que las secciones eficaces totales asociadas a las colisiones C_{60} + (ion alcalino) sean sensiblemente superiores (aproximadamente un orden de magnitud) que las obtenidas con los proyectiles de átomos de gases nobles. Teniendo en cuenta entonces que las secciones eficaces de colisión deberían ser, en principio, relativamente fáciles de medir en las colisiones de baja energía entre el fullereno y iones alcalinos, y dada la extrema sensibilidad que presentan las secciones eficaces ante la importancia relativa del término de polarización en el rango de largas distancias, este tipo de procesos se podrían convertir en una herramienta muy útil para la determinación experimental de la polarizabilidad de los fullerenos en fase gaseosa. Las técnicas requeridas para ello serían similares a las ya empleadas para obtener información sobre el comportamiento a largas distancias de la interacción entre el C_{60} y distintos agregados de sodio, o entre el átomo de Na y agregados de sodio. Se podrían determinar así los valores de las polarizabilidades para fullerenos de distintos tamaños y a partir de ello información, desconocida por ahora, sobre la estructura de gran parte de estas moléculas.
- Respecto al efecto de los términos angulares de la interacción sobre la sección eficaz total de colisión, hemos comprobado que éstos no modifican su contribución suave dominante, debida a momentos angulares altos, pero si su componente oscilatoria, de la cual son responsables los momentos angulares más pequeños. Más concretamente, la anisotropía de la interacción produce un suavizado de la oscilación gloria que presentan las secciones eficaces totales con el potencial esférico, en mayor o menor medida según la especie atómica que actúe como proyectil. En el caso de los proyectiles más pesados, como el mismo C_{60} , el átomo de Xe o el K^+ , nuestras estimaciones indican que dicha oscilación desaparece prácticamente en todo el rango de energía considerado. Con proyectiles tales como el Ar , Na^+ y Li^+ , ésta aún persiste en las energías más bajas, mientras que en las colisiones con el átomo de He la oscilación gloria es ligeramente amortiguada. En el caso de las secciones eficaces diferenciales, las oscilaciones cuánticas características del potencial esférico se ven particularmente afectadas por la inclusión de los términos anisótropos de la interacción, salvo en la región de dispersión hacia adelante o *forward scattering* ($\theta \simeq 0$) donde sus efectos son despreciables. De nuevo aquí, la magnitud de los efectos debidos a la anisotropía es más importante en los proyectiles más pesados, tales como el Xe , y menos significativa para el caso del He .

6. El estudio de la dinámica de baja energía del adátomo en los complejos exoédricos ArC_{60} , NeC_{60} y HeC_{60} se ha realizado empleando un modelo de tres grados de libertad. La separación adiabática del movimiento vibracional del C_{60} y la congelación de sus lentas rotaciones ha permitido reducir dicha dinámica a un problema en el que sólo intervienen dos grados de libertad angulares, que describen el movimiento del adátomo sobre la superficie externa del fullereno, y un grado de libertad radial correspondiente a la vibración normal a la superficie del átomo externo.

El problema de autovalores del correspondiente hamiltoniano efectivo cuántico de vibración-rotación se ha resuelto desarrollando la dependencia angular de la función de onda en una base de funciones adaptadas al grupo de simetría I_h del C_{60} , mientras que la parte radial se ha integrado numéricamente. Las autofunciones y energías resultantes, obtenidas tras acoplar ambos grados de libertad y diagonalizar el hamiltoniano total del sistema, nos han permitido obtener espectros dipolares eléctricos convergidos en el rango desde 0 hasta 40K de temperatura. Las conclusiones más importantes que podemos extraer de los distintos sistemas estudiados son:

- El complejo ArC_{60} presenta un espectro muy sencillo que puede ser asignado en términos de un oscilador anarmónico tridimensional con simetría C_3 . El movimiento del adátomo tiene lugar en los relativamente profundos pozos de hexágonos que presenta la superficie de energía potencial en este sistema, no existiendo apenas efecto túnel entre ellos a bajas temperaturas. Los picos correspondientes a las transiciones con el primer cuanto de excitación en el movimiento angular (*bending*) y radial (*stretching*) aparecen en los espectros de más baja temperatura a frecuencias aproximadas de 13 y 37 cm^{-1} respectivamente.

Debido al fuerte confinamiento del adátomo en los pozos de los hexágonos, los niveles de más baja energía se encuentran agrupados en bandas de 20 y 40 estados cuasidegenerados. Las bandas de 20 estados, pertenecientes a las especies de simetría $Ag \oplus Gg \oplus Hg \oplus 2Tu \oplus Gu$, aportan un estado a cada uno de los 20 pozos hexagonales de la superficie de energía potencial, mientras que las bandas formadas por 40 estados ($2Tg \oplus Gg \oplus 2Hg \oplus 2Tu \oplus Gu \oplus 2Hu$) aportan dos estados a cada uno de estos pozos.

- El complejo NeC_{60} muestra un espectro similar al del sistema ArC_{60} , aunque en este caso también se produce a bajas temperaturas confinamiento en los pozos de pentágonos. La excitación del movimiento vibracional radial que ocurre en este tipo de pozos origina nuevas líneas en el espectro, aunque bastante menos intensas que las debidas a las transiciones asociadas a los pozos hexagonales. Al aumentar la temperatura el espectro es cada vez más sensible al efecto túnel a través de las barreras de la superficie de energía potencial, a la mayor anarmonicidad de la interacción y al más intenso acoplamiento entre modos. Debido a todo ello, los picos del espectro, que aparecen bien definidos a temperaturas más bajas (un

pico principal a $\sim 12\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a las transiciones con un cuanto de excitación del movimiento *bending* en los pozos de los hexágonos y otro a $\sim 35\text{ cm}^{-1}$ asociado a la transiciones con un cuanto de excitación del movimiento radial en estos mismos pozos), evolucionan hacia bandas cada vez anchas al aumentar la temperatura.

Los niveles de más baja energía aparecen agrupados en bandas cuasidegeneradas formadas por 20 y 40 estados, además de por 12 ($Ag \oplus Hg \oplus 2Tu$) y 24 ($Tg \oplus Gg \oplus Hg \oplus Tu \oplus Gu \oplus Hu$) estados. Las primeras corresponden a estados atrapados en los pozos de hexágonos y las segundas en pentágonos.

- El sistema HeC_{60} presenta un espectro bastante más complejo, reflejo de los importantes efectos de *tunneling* entre los distintos pozos de la superficie de energía potencial. Debido a ello, los niveles de más baja energía, que aparecían agrupados en bandas cuasidegeneradas en los dos sistemas anteriores, se encuentran ahora separados en sub-bandas de menor degeneración ($Ag \oplus 2Tu \oplus Gu$, Gg , Hg , $Ag \oplus 2Tu$, Hg).

El patrón de rotación prácticamente libre ocurre en este sistema ya desde energías relativamente bajas, lo que origina una banda de rotación interna de baja frecuencia ($f < 10\text{ cm}^{-1}$) en los espectros obtenidos a temperaturas superiores a $\sim 15\text{ K}$. Destaca también en este sistema la presencia de un pico de *bending* relativamente intenso a una frecuencia aproximada de 16 cm^{-1} . Este pico puede ser asignado a la excitación de 2 cuantos de un modo angular ortogonal al movimiento de precesión que conecta los cinco pozos de hexágonos que rodean a cada uno de los pozos pentagonales.

- Podemos concluir, por tanto, que nuestros resultados demuestran como los espectros dipolares eléctricos de baja temperatura de complejos exoédricos del fullereno con átomos de gases nobles son una fuente de información muy detallada y relevante acerca la dinámica del adátomo y sobre su interacción con el fullereno C_{60} .

Apéndice A

Cálculo de los factores de fase $\delta_l(k)$.

En este apéndice presentamos los métodos que hemos empleado en la Tesis para obtener los factores de fase $\delta_l(k)$ a partir de la resolución de la ecuación radial (4.28) que gobierna el proceso de colisión entre dos especies que interactúan a través de un potencial esférico $V(r)$,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - U_{ef}(r) \right] u_l(r) = 0, \quad (\text{A.1})$$

siendo $U_{ef}(r)$ el potencial efectivo de interacción, definido por:

$$U_{ef}(r) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) V_{ef}(r) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}. \quad (\text{A.2})$$

En el caso de colisiones entre un fullereno C_{60} y un átomo, o entre dos C_{60} , las condiciones de contorno que debe satisfacer la solución $u_l(r)$ de la ecuación (A.1) son:

$$u_l(R) = 0 \quad (\text{A.3})$$

en la superficie del fullereno de radio R y

$$u_l(r_{ext}) = A_l(k)(kr_{ext}) [j_l(kr_{ext}) \cos \delta_l(k) - n_l(kr_{ext}) \sin \delta_l(k)] \quad (\text{A.4})$$

en el límite asintótico de largas distancias, siendo $r = r_{ext}$ un punto suficientemente alejado de dicha molécula, tal que $U_{ef}(r_{ext}) \simeq 0$.

Para la resolución de la ecuación (A.1) hemos empleado dos métodos diferentes: el primero encuadrado en un tratamiento cuántico y el segundo basado en el método semiclásico *WKB* unidimensional estándar [144,141,163]. Comenzaremos describiendo el método cuántico utilizado y terminaremos con la aproximación semiclásica. El apéndice concluye con una comparación de los resultados obtenidos con ambos métodos en el caso particular de una colisión $C_{60} + Ar$.

A.1. Tratamiento Cuántico: Propagador de Numerov.

Para comenzar definimos un mallado discreto de puntos sobre el intervalo radial $[R, r_{ext}]$, siendo la posición de los N puntos que consideramos:

$$r_i = r_{ext} - h(i - 1) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{A.5})$$

y el espaciado constante entre ellos $h = (r_{ext} - R)/(N - 1)$.

El método desarrollado por Numerov-Cooley [149], aplicado a la ecuación (A.1), permite relacionar los valores de la función radial $u_l(r)$ correspondientes a cualquier par de posiciones vecinas. Para ello se emplean las relaciones¹:

$$u_l(r_i) = \mathfrak{R}(r_i) \cdot u_l(r_{i+1}) \quad (\text{A.6})$$

$$u_l(r_{i-1}) = \mathfrak{R}(r_{i-1}) \cdot u_l(r_i), \quad (\text{A.7})$$

siendo $\mathfrak{R}(r)$ la función propagador espacial, definida por la relación de recurrencia,

$$\mathfrak{R}(r_i) = \frac{\left[1 + \frac{h^2}{12}W(r_{i+1})\right]}{\left[2 - \frac{10}{12}h^2W(r_i)\right] - \left[1 + \frac{h^2}{12}W(r_{i-1})\right] \cdot \mathfrak{R}(r_{i-1})}, \quad (\text{A.8})$$

donde

$$W(r_i) = k^2 - U_{ef}(r_i). \quad (\text{A.9})$$

Tomemos a continuación la forma asintótica (A.4) para la función radial $u_l(r)$, si la expresamos como combinación lineal de dos funciones linealmente independientes, $u_l^a(r)$ y $u_l^b(r)$:

$$u_l(r_{ext}) = \cos\delta_l(k)u_l^a(r_{ext}) - \sin\delta_l(k)u_l^b(r_{ext}), \quad (\text{A.10})$$

donde, según la condición de contorno (A.4):

$$u_l^a(r_{ext}) = A_l(k)(kr_{ext})j_l(kr_{ext}) \quad (\text{A.11})$$

y

$$u_l^b(r_{ext}) = A_l(k)(kr_{ext})n_l(kr_{ext}), \quad (\text{A.12})$$

podemos aplicar las relaciones de recurrencia (A.6), (A.7) y (A.8) y propagar por separado estas dos nuevas funciones desde la posición inicial $r = r_{ext}$, con las condiciones (A.11) y (A.12), hasta $r = R$. De este modo, la función $u_l(r)$ puede escribirse en cualquier punto $r = r_i$ ($i = 2, N - 1$) de la forma:

$$u_l(r_i) = \cos\delta_l(k)u_l^a(r_i) - \sin\delta_l(k)u_l^b(r_i). \quad (\text{A.13})$$

¹El error cometido al introducir esta discretización del intervalo radial es de sexto orden en h [149]

En particular, en la posición $r = r_N = R$, según (A.3), se debe de cumplir:

$$u_l(r_N) = \cos\delta_l(k)u_l^a(r_N) - \sin\delta_l(k)u_l^b(r_N) = 0. \quad (\text{A.14})$$

A partir de esta expresión, los factores de fase $\delta_l(k)$ se obtienen de manera inmediata usando la relación:

$$\delta_l(k) = \text{Arctg} \left[\frac{u_l^a(R)}{u_l^b(R)} \right] \quad (\text{A.15})$$

Con este método es posible obtener una solución estable para la ecuación (A.1) sin necesidad de tener que llevar la propagación hasta el punto $r = R$, donde, como ya sabemos, surgen los problemas debidos a la divergencia del potencial. Basta con alcanzar un punto, suficientemente dentro de la barrera repulsiva del potencial, en el cual se considere que la función $u_l(r)$ ya ha decaído lo suficiente como para considerarla prácticamente cero.

A.2. La aproximación semiclásica a los desfases.

Según el valor de la energía E de la colisión respecto a las barreras del potencial efectivo de interacción $U_{ef}(r)$, distinguiremos los tres casos que representamos en la Figura (A.1). En cada uno de ellos,

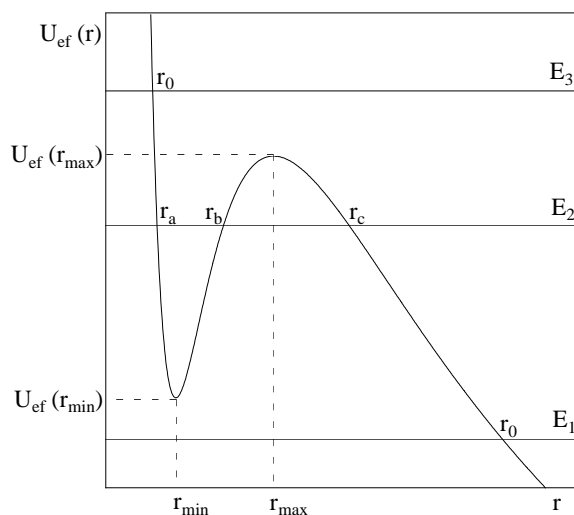


Figura A.1: Valores de la energía respecto a las barreras del potencial efectivo de interacción $U_{ef}(r)$.

el proceso seguido para la obtención de la forma semiclásica de los factores de fase $\delta_l(k)$ ha sido el siguiente:

- Caso a: $E_1 < U_{ef}(r_{\min})$

Tal como muestra la Figura (A.1), en este caso existe un único punto de retroceso clásico, $r = r_0$. Desde el punto de vista semiclásico supone la situación más sencilla, siendo posible el cálculo de los factores de fase $\delta_l(k)$ de forma relativamente fácil a partir de la aplicación del método *WKB* unidimensional estándar [144,141,163]. Para ello se comienza efectuando el cambio de variable [144]:

$$r = \frac{e^x}{k} \quad (\text{A.16})$$

en la ecuación diferencial de partida (A.1) e introduciendo una nueva función incógnita, $w(x)$, definida por:

$$u_l(r) = e^{x/2} w(x). \quad (\text{A.17})$$

De este modo se obtiene la ecuación:

$$\frac{d^2 w(x)}{dx^2} + Q^2(x) w(x) = 0, \quad (\text{A.18})$$

donde la función $Q^2(x)$ viene dada por:

$$Q^2(x) = e^{2x} \left(1 - \frac{U(x)}{k^2} \right) - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (\text{A.19})$$

Para resolver la ecuación (A.18) se toma una solución de la forma:

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{q(x)}} \exp \left[\pm i \int_{x_0}^x q(x') dx' \right], \quad (\text{A.20})$$

siendo $q(x)$ una función desconocida por ahora. Al sustituir esta expresión en la ecuación (A.18) se obtiene la relación:

$$q^2(x) + \frac{1}{2q(x)} \left(\frac{d^2 q}{dx^2} \right) - \frac{3}{4[q(x)]^2} \left(\frac{dq}{dx} \right)^2 = Q^2(x). \quad (\text{A.21})$$

En el método *WKB* se supone que el potencial de interacción varía muy lentamente en una distancia del orden de la longitud de onda de de Broglie. Por ello, despreciando en esta última expresión los términos que contienen derivadas de la función $q(x)$ frente a los otros dos términos, la solución general de la ecuación (A.18) viene dada por:

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{Q(x)}} \left\{ A \exp \left[i \int_{x_0}^x Q(x') dx' \right] + B \left[-i \int_{x_0}^x Q(x') dx' \right] \right\} \quad (x > x_0) \quad (\text{A.22})$$

$$w(x) = \frac{1}{\sqrt{|Q(x)|}} \left\{ C \exp \left[- \int_{x_0}^x |Q(x')| dx' \right] + D \exp \left[+ \int_{x_0}^x |Q(x')| dx' \right] \right\} \quad (x < x_0), \quad (\text{A.23})$$

siendo A, B, C, D constantes a determinar. En el caso de la constante C , la condición de contorno $u_l(0) = 0$ obliga a tomar $C = 0$.

Las expresiones (A.22) y (A.23) tienen el inconveniente de que dejan de ser válidas en las proximidades del punto de retroceso clásico, siendo por ello necesario resolver directamente la ecuación (A.18), o al menos, una versión ligeramente modificada de ella en un entorno de dicho punto. Tomando la representación lineal

$$Q^2(x) = \alpha(x - x_0) \quad (\alpha \neq 0) \quad (\text{A.24})$$

propuesta por Goldberger y Watson [164], la ecuación (A.18) se transforma en:

$$\frac{d^2w}{dy^2} + \alpha y w = 0 \quad , \quad y = (x - x_0). \quad (\text{A.25})$$

La integración de esta última ecuación permite obtener las fórmulas de conexión:

$$A = -iD \exp(i\frac{\pi}{4}) \quad , \quad B = +iD \exp(-i\frac{\pi}{4}) \quad (\text{A.26})$$

y con ellas, la función $w(x)$ en la región ($x > x_0$),

$$w(x) = \frac{2D}{\sqrt{Q(x)}} \text{sen} \left[\frac{\pi}{4} + \int_{x_0}^x Q(x') dx' \right]. \quad (\text{A.27})$$

Una vez resuelta la ecuación diferencial, se deshace el cambio de variable (A.16) para recuperar la variable radial r . De este modo se obtiene que:

$$Q^2(x) = r^2 F(r), \quad (\text{A.28})$$

siendo $F(r)$ la función

$$F(r) = k^2 - U(r) - \frac{1}{r^2} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (\text{A.29})$$

mientras que la función de onda $u_l(r)$ viene dada en la región de $r > r_0$ por:

$$u_l^{WKB}(r) = \sqrt{kr} w(x) = D \left[\frac{k^2}{F(r)} \right]^{1/4} \sin \left[\frac{\pi}{4} + \int_{r_0}^r \sqrt{F(r')} dr' \right]. \quad (\text{A.30})$$

Finalmente, la aproximación *WKB* para los factores de fase $\delta_l(k)$ se obtiene al comparar la expresión que resulta tras aplicar el límite asintótico de largas distancias ($r \rightarrow \infty$) en esta función de onda $u_l^{WKB}(r)$, con la forma asintótica conocida, dada por:

$$u_l(r) \rightarrow A_l \text{sen} \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l(k) \right) \quad (r \rightarrow \infty). \quad (\text{A.31})$$

A partir de ello se deduce que la expresión semiclásica resultante para los factores de fase es:

$$\delta_l^{WKB}(k) = \int_{r_0}^{\infty} \left[\sqrt{k^2 - U(r') - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{1}{(r')^2}} - k \right] dr' - kr_0 + \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2}. \quad (\text{A.32})$$

- Caso b: $E_3 > U_{ef}(r_{max})$

Al igual que en el caso anterior, hay un único punto de retroceso clásico en la posición $r = r_0$. Sin embargo, estamos por encima de un máximo relativo del potencial, el cual determina la presencia de una barrera adelantada a la pared repulsiva. Aproximando el potencial en el entorno de la posición $r = r_{max}$ por la forma cuadrática:

$$V(r) = V(r_{m\acute{a}x}) - \frac{1}{2}k(r - r_{m\acute{a}x})^2, \quad (\text{A.33})$$

y aplicando las fórmulas de conexión parabólicas [144] a ambos extremos de dicha barrera, se obtiene la siguiente expresión para el factor de fase:

$$\begin{aligned} \delta_l^{WKB}(k) = \int_{r_{m\acute{a}x}}^{\infty} \left[\sqrt{k^2 - U(r') - \frac{1}{(r')^2} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2} - k \right] dr' - kr_{m\acute{a}x} \\ + \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} + \eta_l(k) - \frac{1}{2}\phi_l(k), \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

siendo

$$\eta_l(k) = \text{Arctg} \left\{ \left[\frac{(e^{2\pi\epsilon_l} + 1)^{1/2} - 1}{(e^{2\pi\epsilon_l} + 1)^{1/2} + 1} \right] \text{tg} \left(\alpha_l - \frac{\phi_l(k)}{2} \right) \right\} \quad (\text{A.35})$$

y

$$\phi_l(k) = \arg \Gamma \left(i\epsilon_l + \frac{1}{2} \right) - \epsilon_l \ln |\epsilon_l| + \epsilon_l, \quad (\text{A.36})$$

mientras que,

$$\alpha_l = \int_{r_0}^{r_{m\acute{a}x}} \sqrt{k^2 - U(r') - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \frac{1}{(r')^2}} dr' \quad (\text{A.37})$$

$$\epsilon_l = \frac{[E - V_{ef}(r_{max})]}{\hbar w_l^*} \quad (\text{A.38})$$

y finalmente

$$w_l^* = \frac{1}{2\pi} \sqrt{-\frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 V_{ef}}{\partial r^2} \right)_{r_{m\acute{a}x}}}. \quad (\text{A.39})$$

Para energías suficientemente altas [$E \gg U(r_{m\acute{a}x})$], tales que $e^{2\pi\epsilon_l} \gg 1$, se cumple:

$$\eta_l(k) \sim \left(\alpha_l - \frac{\phi_l(k)}{2} \right), \quad (\text{A.40})$$

obteniéndose a partir de ello que los factores de fase vienen dados en este caso por:

$$\begin{aligned} \delta_l^{WKB}(k) \sim \int_{r_{max}}^{\infty} \left[\sqrt{k^2 - U(r') - \frac{1}{(r')^2} \left(l + \frac{1}{2} \right)^2} - k \right] dr' - kr_{m\acute{a}x} \\ + \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} + \alpha_l - \phi_l(k) \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

- Caso c: $U_{ef}(r_{\min}) < E_2 < U_{ef}(r_{\max})$.

Tal como muestra la Figura (A.1), en este caso hay tres puntos de retroceso clásico, r_a , r_b y r_c , existiendo la posibilidad de captura temporal en niveles cuasiligados entre las posiciones r_a y r_b . Para obtener los factores de fase vamos a distinguir tres regiones espaciales que denotamos por *I*, *II* y *III*. En cada una de ellas la función de onda viene dada por la expresión [163]:

Región I: ($r_a < r < r_b$)

$$\Psi_I(r) = \frac{1}{\sqrt{p(r)}} \text{sen} \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^r p(r') dr' + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (\text{A.42})$$

Región II: ($r_b < r < r_c$)

$$\Psi_{II}(r) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{r_b}^r |p(r')| dr' \right] + \frac{C_2}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[+\frac{1}{\hbar} \int_{r_b}^r |p(r')| dr' \right]. \quad (\text{A.43})$$

Región III: ($r > r_c$)

$$\Psi_{III}(r) = \frac{C_3}{\sqrt{p(r)}} \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_{r_c}^r p(r') dr' \right] + \frac{C_4}{\sqrt{p(r)}} \exp \left[+\frac{i}{\hbar} \int_{r_c}^r p(r') dr' \right]. \quad (\text{A.44})$$

Los coeficientes C_1 y C_2 se determinan aplicando las fórmulas de conexión correspondientes a la barrera del potencial efectivo de interacción situada a la derecha del punto de retroceso clásico $r = r_b$ ². De este modo se obtiene:

$$C_2 = \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right], \quad (\text{A.45})$$

$$C_1 = \frac{1}{2} \text{sen} \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right]. \quad (\text{A.46})$$

De igual manera, aplicando las fórmulas de conexión correspondientes a la barrera de potencial

²Para un punto de retroceso clásico $r = r_0$, que define una región clásicamente inaccesible a su derecha ($r > r_0$) y permitida a su izquierda ($r < r_0$), las fórmulas de conexión para la función de onda a ambos extremos de dicho punto son (en el sentido estricto que indican las flechas) [144,141]:

$$\frac{2A}{\sqrt{p(r)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_r^{r_0} p(r') dr' - \frac{\pi}{4} \right] \leftarrow \frac{A}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r |p(r')| dr' \right]$$

$$\frac{A}{\sqrt{p(r)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_r^{r_0} p(r') dr' - \frac{\pi}{4} + \eta \right] \rightarrow \frac{A \text{sen}(\eta)}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r |p(r')| dr' \right]$$

efectivo situada a la izquierda del punto de retroceso clásico $r = r_c$ ³ y teniendo en cuenta además que los coeficientes C_3 y C_4 pueden expresarse de la forma:

$$C_3 = Ae^{-i\theta} \quad , \quad C_4 = Ae^{+i\theta}, \quad (\text{A.47})$$

obtenemos, para la fase θ ,

$$\theta = \text{Arctg} \left\{ \frac{1}{4} \text{tg} \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right] \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{r_b}^{r_c} |p(r')| dr' \right] \right\} - \frac{\pi}{4}, \quad (\text{A.48})$$

mientras que la amplitud A viene dada por:

$$A = \frac{\cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right] \exp \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_b}^{r_c} |p(r')| dr' \right)}{\cos \left\{ \text{Arctg} \left[\frac{1}{4} \text{tg} \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right) \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_{r_b}^{r_c} |p(r')| dr' \right) \right] \right\}}. \quad (\text{A.49})$$

Una vez se conocen los coeficientes C_3 y C_4 , los factores de fase se determinan comparando la expresión que resulta de aplicar el límite ($r \rightarrow \infty$) en la función de onda (A.44) correspondiente a la *Región III*, con la forma asintótica (A.31). A partir de ello se obtiene:

$$\begin{aligned} \delta_l(k) = & \frac{1}{\hbar} \int_{r_c}^{\infty} [p(r') - k] dr' + \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{\pi}{2} - kr_c \\ & + \text{Arctg} \left\{ \frac{1}{4} \text{tg} \left(\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right) \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{r_b}^{r_c} |p(r')| dr' \right] \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.50})$$

La expresión que se acaba de obtener para los factores de fase en el *Caso c* se puede relacionar con la correspondiente al *Caso b*. Teniendo en cuenta que para energías muy por debajo del valor del potencial en el máximo de la barrera ($e^{2\pi\varepsilon_l} \ll 1$), la función $\eta_l(k)$ (A.35) se puede expresar como:

$$\eta_l(k) \simeq \text{Arctg} \left\{ \frac{1}{4} \text{tg} \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_a}^{r_b} p(r') dr' \right] e^{-2\pi\varepsilon_l} \right\}, \quad (\text{A.51})$$

y que además $\phi_l(k) \rightarrow 0$, si comparamos las expresiones (A.34), (A.50) y (A.51), comprobamos como, efectivamente, los factores de fase en el *Caso c* se pueden obtener a partir de la expresión (A.34), pero esta vez tomando

$$\varepsilon_l = -\frac{1}{\pi\hbar} \int_{r_b}^{r_c} |p(r')| dr'. \quad (\text{A.52})$$

De este modo se consigue una expresión continua de los factores de fase cuando se mantiene fijo el valor de la energía E de la colisión y se va modificando el momento angular l .

³Cuando el punto de retroceso $r = r_0$ delimita una región prohibida clásicamente para $r < r_0$ y permitida para $r > r_0$, las fórmulas de conexión son (también en el sentido estricto indicado por las flechas) [144,141]:

$$\begin{aligned} \frac{A}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_r^{r_0} |p(r')| dr' \right] & \rightarrow \frac{2A}{\sqrt{p(r)}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r p(r') dr' - \frac{\pi}{4} \right] \\ \frac{A \text{sen}(\eta)}{\sqrt{|p(r)|}} \exp \left[\frac{1}{\hbar} \int_r^{r_0} |p(r')| dr' \right] & \leftarrow \frac{A}{\sqrt{p}} \cos \left[\frac{1}{\hbar} \int_{r_0}^r p(r') dr' - \frac{\pi}{4} + \eta \right] \end{aligned}$$

A.3. Comparación de los factores de fase cuánticos y semiclásicos.

Para concluir este apéndice, hemos contrastado los factores de fase obtenidos con el método cuántico del *propagador de Numerov* y con la aproximación semiclásica. Tal como queda reflejado en la Figura (A.2), donde se muestra la variación de los factores de fase $\delta_l(k)$ (módulo $\pi/2$) con el momento angular l para el caso de una colisión $C_{60} + Ar$ con el potencial de interacción $V(r) = V_{dr}(r)$ (3.27) y una energía del centro de masas $E = 3\text{meV}$, vemos como los resultados de ambos tratamientos coinciden en prácticamente todo el rango de valores de l . Se confirma así el carácter semiclásico de la dinámica en la colisión de los sistemas fullereno-átomo (también en los sistemas fullereno-fullereno) para las energías consideradas, lo que por otra parte justifica el empleo de aproximaciones semiclásicas para la obtención de las secciones eficaces asociadas a dichos procesos (con el consiguiente ahorro en el tiempo de computación que esto implica).

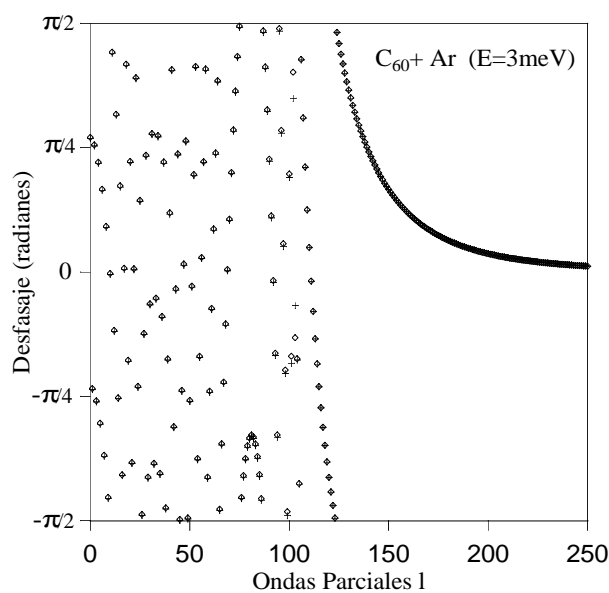


Figura A.2: Colisión $C_{60} + Ar$ con el potencial esférico $V(r) = V_{dr}(r)$ (3.27) y una energía del centro de masas $E = 3\text{meV}$. Factor de fase $\delta_l(k)$ en función del momento angular l . Las cruces representan los desfases obtenidos con el método cuántico (*Propagador de Numerov*) y los rombos los obtenidos con la aproximación semiclásica.

Apéndice B

Expresión semiclásica para la componente σ_a de la sección eficaz total.

Para obtener la expresión semiclásica (4.53) correspondiente a la contribución σ_a de los momentos angulares altos a la sección eficaz total de colisión, partimos de la ecuación obtenida en el *método de ondas parciales* para la amplitud de dispersión (4.46). En el caso de ángulos de dispersión distintos de cero ($\theta \neq 0$) dicha amplitud de dispersión se puede expresar de la forma:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{2i\delta_l} P_l(\cos\theta) \quad (\theta \neq 0, \pi) \quad (\text{B.1})$$

Considerando que los factores de fase asociados a momentos angulares altos en un proceso de colisión gobernado por un potencial de interacción esférico, que tiene un comportamiento a largas distancias dado por:

$$V(r) \sim -\frac{C_s}{r^s} \quad (\text{B.2})$$

pueden expresarse, de acuerdo con la aproximación de Jeffreys-Born [144], mediante la forma analítica,

$$\delta_l = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{s-1}{2}\right) \mu C_s k^{s-2} l^{1-s}}{2 \Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \hbar^2} = a_s l^{1-s}, \quad (\text{B.3})$$

y teniendo en cuenta que para ángulos $\theta \simeq 0$ se cumple:

$$P_l(\cos\theta) \simeq 1 - \frac{l^2 \theta^2}{4}, \quad (\text{B.4})$$

la amplitud de dispersión asociada a momentos angulares altos puede expresarse, tras reemplazar el sumatorio en (B.1) por una integral y suponer que $(2l+1) \sim 2l$, de la forma:

$$f_a(\theta) \simeq \frac{1}{2ik} \int_0^{\infty} 2l e^{i2a_s l^{1-s}} \left[1 - \frac{l^2 \theta^2}{4} \right] dl = \text{Re} f_a(\theta) + i \text{Im} f_a(\theta), \quad (\text{B.5})$$

siendo la parte real

$$\text{Re} f_a(\theta) = \frac{1}{k} \int_0^{\infty} \text{sen}(2a_s l^{1-s}) \left[l - \frac{l^3 \theta^2}{4} \right] dl \quad (\text{B.6})$$

EXPRESIÓN SEMICLÁSICA PARA LA COMPONENTE σ_A DE LA SECCIÓN EFICAZ TOTAL.

y la imaginaria

$$Imf_a(\theta) = -\frac{1}{k} \int_0^\infty \cos(2a_s l^{1-s}) \left[l - \frac{l^3 \theta^2}{4} \right] dl. \quad (\text{B.7})$$

A partir de esta última expresión, aplicando el *Teorema Óptico* [141], resulta:

$$\sigma_a = \frac{4\pi}{k} Imf_a(0) = \frac{8\pi}{k^2} \int_0^\infty l \text{sen}^2(a_s l^{1-s}) dl. \quad (\text{B.8})$$

Finalmente, teniendo en cuenta la relación [165],

$$\int_0^\infty \frac{\text{sen}^2 x}{x^{p+1}} dx = \frac{\pi}{p\Gamma(p)} \frac{2^{p-2}}{\text{sen}\left(\frac{p\pi}{2}\right)}, \quad (\text{B.9})$$

se obtiene que la forma semiclásica de la contribución de los momentos angulares altos a la sección eficaz total de colisión viene dada por [144]:

$$\sigma_a = \frac{\pi^2}{\text{sen}\left(\frac{\pi}{s-1}\right) \Gamma\left(\frac{2}{s-1}\right)} \left[\sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{s-1}{2}\right) \mu C_s}{\Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \hbar^2 k} \right]^{\frac{2}{s-1}}. \quad (\text{B.10})$$

Apéndice C

Colisiones en tres dimensiones con anisotropía: cálculo de la matriz \bar{S} .

Según comentamos en el apartado 4.4 de esta Memoria, la dinámica del proceso de colisión entre un C_{60} y un átomo puede ser descrita, en el marco de la aproximación de masa infinita para el fullereno, mediante la ecuación de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (\text{C.1})$$

siendo el potencial de interacción $V(\mathbf{r})$ de la forma:

$$V(\mathbf{r}) = V_0(r) + V_1(r, \theta, \phi) = \frac{a_{00}(r)}{\sqrt{4\pi}} + \sum'_{\ell_p m_p} a_{\ell_p m_p}(r) Y_{\ell_p m_p}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{C.2})$$

donde el sumatorio \sum' excluye el término $\ell_p = m_p = 0$.

C.1. Matriz \bar{S} en la base de armónicos esféricos.

Si se considera un desarrollo de la función de onda en la base angular de los armónicos esféricos,

$$\Psi_{\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\text{C.3})$$

y se expresa el laplaciano Δ en coordenadas esféricas, la ecuación (C.1) se transforma en:

$$\sum_{\ell' m'} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l^2}{\hbar^2 r^2} - U_0(r) - U_1(\mathbf{r}) + k^2 \right\} \frac{1}{r} C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{r}}) = 0, \quad (\text{C.4})$$

donde l es el momento angular orbital, k el número de ondas, mientras que:

$$U_0(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V_0(r) \quad \text{y} \quad U_1(\mathbf{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V_1(\mathbf{r}), \quad (\text{C.5})$$

son los potenciales de interacción reducidos.

Multiplicando la ecuación (C.4) por $Y_{\ell'' m''}^*(\hat{\mathbf{r}})$ e integrando sobre las coordenadas angulares, se obtiene que los coeficientes radiales $C_{\ell' m'}^{\ell m}(r)$ del desarrollo (C.3) satisfacen el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} - U_0(r) + k^2 \right] C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) = \sum_{\ell'' m''} C_{\ell'' m''}^{\ell m}(r) U_1(\ell'' m'', \ell' m' | r), \quad (\text{C.6})$$

donde

$$U_1(\ell'' m'', \ell' m' | r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int Y_{\ell'' m''}^*(\hat{\mathbf{r}}) V_1(\mathbf{r}) Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega = (-1)^{m''} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) \sum_{\ell_p m_p} a_{\ell_p m_p}(r) \sqrt{\frac{(2\ell''+1)(2\ell_p+1)(2\ell'+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell_p & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell'' & \ell_p & \ell' \\ -m'' & m_p & m' \end{pmatrix} \quad (\text{C.7})$$

Truncando el desarrollo (C.3) en un valor máximo ℓ_{max} , la ecuación (C.6) puede expresarse como una única ecuación matricial de dimensión $(\ell_{max} + 1)^2 \times (\ell_{max} + 1)^2$, dada por:

$$\frac{d^2}{dr^2} \bar{\mathbf{C}}(r) + \bar{\mathbf{W}}(r) \cdot \bar{\mathbf{C}}(r) = \bar{\mathbf{0}}, \quad (\text{C.8})$$

siendo $\bar{\mathbf{C}}(r)$ la matriz de los coeficientes, cuyos elementos son:

$$C_{\ell' m', \ell m}(r) = C_{\ell' m'}^{\ell m}(r) \quad (\text{C.9})$$

y $\bar{\mathbf{W}}(r)$ la matriz definida por:

$$W_{\ell' m', \ell m}(r) = \left[k^2 - U_0(r) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m} - U_1(\ell' m', \ell m | r). \quad (\text{C.10})$$

Para integrar la ecuación (C.8) en el intervalo radial $[R, r_{ext}]$, consideramos la misma discretización finita que empleamos en el Apéndice A para obtener los factores de fase con el *Método de Numerov-Cooley*. La extensión de dicho método a una ecuación matricial de la forma (C.8) viene dada por las relaciones:

$$\bar{\mathbf{C}}(r_i) = \bar{\mathbf{C}}(r_{i+1}) \cdot \bar{\mathfrak{R}}(r_i), \quad (\text{C.11})$$

$$\bar{\mathbf{C}}(r_{i-1}) = \bar{\mathbf{C}}(r_i) \cdot \bar{\mathfrak{R}}(r_{i-1}), \quad (\text{C.12})$$

siendo en esta ocasión el propagador espacial $\bar{\mathfrak{R}}$ una matriz definida por la relación de recurrencia:

$$\bar{\mathfrak{R}}(r_i) = \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{h^2}{12} \bar{\mathbf{W}}(r_{i+1}) \right] \cdot \left[\left[2\bar{\mathbf{I}} - \frac{10h^2}{12} \bar{\mathbf{W}}(r_i) \right] - \bar{\mathfrak{R}}(r_{i-1}) \cdot \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{h^2}{12} \bar{\mathbf{W}}(r_{i-1}) \right] \right]^{-1}, \quad (\text{C.13})$$

donde $\bar{\mathbf{I}}$ es la matriz unidad de dimensión $(\ell_{max} + 1)^2 \times (\ell_{max} + 1)^2$ y h la distancia entre posiciones vecinas ($h = r_{i+1} - r_i$) en el intervalo de integración.

Considerando que la función de onda $\Psi(\mathbf{r})$ debe ser nula en la posición $r=R$, aplicamos la ecuación (C.13) para propagar la condición de contorno

$$\bar{\mathfrak{X}}(R) = \bar{\mathbf{0}}, \quad (\text{C.14})$$

desde la posición $r_1 = R$ hasta $r_N = r_{ext}$. En dicho punto, la condición de contorno asintótica (4.63) que satisfacen los coeficientes $C_{\ell m'}^{\ell m}(r)$ puede expresarse en forma matricial como:

$$\bar{\mathbf{C}}(r_{ext}) \longrightarrow \bar{\mathbf{h}}^{(2)}(r_{ext}) + \bar{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{h}}^{(1)}(r_{ext}), \quad (\text{C.15})$$

siendo $\bar{\mathbf{S}}$ la matriz de colisión, y $\bar{\mathbf{h}}^{(2)}(r)$ y $\bar{\mathbf{h}}^{(1)}(r)$ las matrices definidas por los correspondientes elementos:

$$h_{\ell' m', \ell m}^{(2)}(r) = \frac{1}{2} r h_{\ell}^{(2)}(kr) \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \quad (\text{C.16})$$

y

$$h_{\ell' m', \ell m}^{(1)}(r) = \frac{1}{2} r h_{\ell}^{(1)}(kr) \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'}, \quad (\text{C.17})$$

donde $h_{\ell}^{(2)}(r)$ y $h_{\ell}^{(1)}(r)$ denotan las funciones esféricas de Hankel.

A partir de ello, aplicando la ecuación (C.11) en las posiciones $r = r_N = r_{ext}$ y $r = r_{N-1} = r_{ext} - h$, la matriz de colisión $\bar{\mathbf{S}}$ viene dada finalmente por la expresión:

$$\bar{\mathbf{S}} = \left[\bar{\mathbf{h}}^{(2)}(r_{ext}) \cdot \bar{\mathfrak{X}}(r_{ext} - h) - \bar{\mathbf{h}}^{(2)}(r_{ext} - h) \right] \cdot \left[\bar{\mathbf{h}}^{(1)}(r_{ext} - h) - \bar{\mathbf{h}}^{(1)}(r_{ext}) \cdot \bar{\mathfrak{X}}(r_{ext} - h) \right]^{-1}. \quad (\text{C.18})$$

C.2. Matriz $\bar{\mathbf{S}}$ en la base de funciones angulares adaptadas a la simetría del grupo I_h .

El gran inconveniente que surge al intentar calcular la matriz de colisión a partir del desarrollo (C.3) para la función de onda es el elevado número de términos que se deben incluir en la base de los armónicos esféricos. Debido a ello, las matrices que se acaban de definir en el apartado anterior adquieren dimensiones que hacen prácticamente imposible su manipulación numérica.

Consideremos pues el empleo de una base angular compuesta por funciones adaptadas a la simetría del grupo puntual I_h del fullereno C_{60} . Esto nos permitirá descomponer la ecuación matricial (C.8) en varios bloques, de dimensiones bastante más pequeñas, que podrán ser resueltos de forma independiente. Para ello, comenzamos introduciendo un *hamiltoniano angular efectivo* que definimos a partir de la componente anisótropa del potencial de interacción (C.2), de la forma:

$$H^l = \sum_{\ell_p m_p}^l a_{\ell_p m_p}(r^l) Y_{\ell_p m_p}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{C.19})$$

COLISIONES EN TRES DIMENSIONES CON ANISOTROPÍA: CÁLCULO DE LA MATRIZ \bar{S} .

siendo r' un valor fijo arbitrario.

Diagonalizando el hamiltoniano angular efectivo H' en cada uno de los subespacios $\{|Y_{\ell,-\ell}\rangle, \dots, |Y_{\ell,0}\rangle, \dots, |Y_{\ell,\ell}\rangle\}$ generado por los distintos valores de momento angular ℓ , obtenemos unas nuevas funciones angulares, $|\varphi_{\ell n}^{\nu}\rangle$, definidas por las relaciones,

$$H'|\varphi_{\ell n}^{\nu}\rangle = E_{\ell n}^{\nu}|\varphi_{\ell n}^{\nu}\rangle \quad (n = 1, \dots, g_{\ell}^{\nu}) \quad (\text{C.20})$$

y

$$|\varphi_{\ell n}^{\nu}\rangle = \sum_{m=-\ell}^{\ell} \alpha_{\ell m}^{\nu, \ell n} |Y_{\ell m}\rangle \quad (n = 1, \dots, g_{\ell}^{\nu}), \quad (\text{C.21})$$

donde g_{ℓ}^{ν} es la degeneración del momento angular ℓ en la representación irreducible ν . Tal como se han construido, las funciones $|\varphi_{\ell n}^{\nu}\rangle$ tienen la simetría de alguna de las representaciones irreducibles, $\Gamma^{\nu} \equiv \nu = \{Ag, Tg, Gg, Hg, Au, Tu, Gu, Hu\}$, del grupo de simetría I_h del fullereno C_{60} .

Considerando entonces, para cada una de las representaciones irreducibles del grupo I_h , un desarrollo para la función de onda de colisión en la base de las nuevas funciones angulares $\varphi_{\ell n}^{\nu}(\hat{\mathbf{r}})$, dado por:

$$\Psi_{\ell n}^{\nu}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \sum_{\ell'=0}^{\infty} \sum_{n'=1}^{g_{\ell'}^{\nu}} A_{\ell' n'}^{\nu, \ell n}(r) \varphi_{\ell' n'}^{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (\ell, \ell' \in \nu, n = 1, \dots, g_{\ell}^{\nu}), \quad (\text{C.22})$$

obtenemos, tras utilizar de nuevo el laplaciano expresado en coordenadas esféricas, que la ecuación de Schrödinger (C.1) puede escribirse de la forma:

$$\sum_{\ell' n'} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{l'^2}{\hbar^2 r^2} - U_0(r) - U_1(\mathbf{r}) + k^2 \right\} \frac{1}{r} \sum_{\ell' n'} A_{\ell' n'}^{\nu, \ell n}(r) \varphi_{\ell' n'}^{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) = 0 \quad (\ell, \ell' \in \nu) \quad (\text{C.23})$$

Multiplicando dicha ecuación por la conjugada de la función $\varphi_{\ell' n'}^{\nu}(\hat{\mathbf{r}})$, integrando sobre las variables angulares y teniendo en cuenta además la propiedad de ortogonalidad de las funciones angulares adaptadas a la simetría,

$$\int [\varphi_{\ell' n'}^{\nu}(\hat{\mathbf{r}})]^* \varphi_{\ell n}^{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega = \delta_{\ell' \ell} \delta_{n' n} \delta_{\nu' \nu}, \quad (\text{C.24})$$

obtenemos que, en cada representación irreducible ν , los coeficientes radiales $A_{\ell' n'}^{\nu, \ell n}(r)$ satisfacen el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas,

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - U_0(r) + k^2 \right] A_{\ell' n'}^{\nu, \ell n}(r) = \sum_{\ell'' n''} A_{\ell'' n''}^{\nu, \ell n}(r) \left[\frac{1}{\hbar^2 r^2} L^{\nu}(\ell'' n'', \ell' n') + U_1^{\nu}(\ell'' n'', \ell' n' | r) \right], \quad (\text{C.25})$$

siendo

$$\begin{aligned}
L^\nu(\ell'' n'', \ell' n') &= \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} \alpha_{\ell'' m''}^{\nu, \ell'' n''} \alpha_{\ell' m'}^{\nu, \ell' n'} \int Y_{\ell'' m''}^*(\hat{\mathbf{r}}) l^2 Y_{\ell' m'}(\hat{\mathbf{r}}) d\Omega \\
&= \hbar^2 \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} \alpha_{\ell'' m''}^{\nu, \ell'' n''} \alpha_{\ell' m'}^{\nu, \ell' n'} [\ell'(\ell'+1)] \delta_{\ell'' \ell'} \delta_{m'' m'} \quad (C.26)
\end{aligned}$$

y

$$U_1^\nu(\ell'' n'', \ell' n' | r) = \sum_{m''=-\ell''}^{\ell''} \sum_{m'=-\ell'}^{\ell'} \alpha_{\ell'' m''}^{\nu, \ell'' n''} \alpha_{\ell' m'}^{\nu, \ell' n'} U_1(\ell'' m'', \ell' m' | r). \quad (C.27)$$

Se ha conseguido de este modo separar el conjunto de $(\ell_{max} + 1)^4$ ecuaciones acopladas (C.6) en ocho bloques independientes, uno para cada representación irreducible del grupo de simetría I_h .

Si denotamos por N^ν la dimensión del subespacio generado por todos los momentos angulares ℓ pertenecientes a cualquiera de las representaciones irreducibles ν , de forma que:

$$N^\nu = \sum_{\ell \in \nu} g_\ell^\nu \quad \{\nu = Ag, \dots, Hu\}^1, \quad (C.28)$$

las ecuaciones (C.25) pueden expresarse en forma de ocho ecuaciones matriciales, cada una de ellas de dimensión $N^\nu \times N^\nu$, dadas por:

$$\frac{d^2}{dr^2} \bar{\mathbf{A}}^\nu(r) + \bar{\mathbf{v}}^\nu(r) \cdot \bar{\mathbf{A}}^\nu(r) = \bar{\mathbf{0}} \quad \{\nu = Ag, \dots, Hu\}, \quad (C.29)$$

donde $\bar{\mathbf{A}}^\nu(r)$ es la matriz de coeficientes, con elementos:

$$A_{\ell' n', \ell n}^\nu(r) = A_{\ell' n', \ell n}^{\nu, \ell n}(r) \quad (C.30)$$

y $\bar{\mathbf{v}}^\nu(r)$ la matriz definida por:

$$v_{\ell' n', \ell n}^\nu(r) = [k^2 - U_0(r)] \delta_{\ell' \ell} \delta_{n' n} - \frac{1}{\hbar^2 r^2} L^\nu(\ell' n', \ell n) - U_1^\nu(\ell' n', \ell n | r). \quad (C.31)$$

A continuación, aplicando las relaciones del método de Numerov-Cooley,

$$\bar{\mathbf{A}}^\nu(r_i) = \bar{\mathbf{A}}^\nu(r_{i+1}) \cdot \bar{\mathbf{r}}^\nu(r_i) \quad (C.32)$$

$$\bar{\mathbf{r}}^\nu(r_i) = \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{\hbar^2}{12} \bar{\mathbf{v}}^\nu(r_{i+1}) \right] \cdot \left[\left[2\bar{\mathbf{I}} - \frac{10\hbar^2}{12} \bar{\mathbf{v}}^\nu(r_i) \right] - \bar{\mathbf{r}}^\nu(r_{i-1}) \cdot \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{\hbar^2}{12} \bar{\mathbf{v}}^\nu(r_{i-1}) \right] \right]^{-1}, \quad (C.33)$$

para propagar la condición de contorno

$$\bar{\mathbf{A}}^\nu(R) = \bar{\mathbf{0}}, \quad (C.34)$$

¹Se debe cumplir además que:

$$\sum_{\nu} N^\nu = (\ell_{max} + 1)^2 \quad \{\nu = Ag, \dots, Hu\}.$$

16 COLISIONES EN TRES DIMENSIONES CON ANISOTROPÍA: CÁLCULO DE LA MATRIZ $\bar{\mathbf{S}}$.

desde la posición $r=R$ hasta $r=r_{ext}$, donde en este caso se cumple que:

$$\bar{\mathbf{A}}^{\nu}(r_{ext}) \longrightarrow \bar{\mathbf{h}}^{\nu(2)}(r_{ext}) + \bar{\mathbf{s}}^{\nu} \cdot \bar{\mathbf{h}}^{\nu(1)}(r_{ext}), \quad (\text{C.35})$$

siendo $\bar{\mathbf{h}}^{\nu(1)}(r)$ y $\bar{\mathbf{h}}^{\nu(2)}(r)$ las matrices, de dimensión $N^{\nu} \times N^{\nu}$, definidas por:

$$h_{\ell'n',\ell n}^{\nu(2)}(r) = \frac{1}{2} r h_{\ell}^{\nu(2)}(kr) \delta_{\ell\ell'} \delta_{m'm'} \quad (\text{C.36})$$

y

$$h_{\ell'n',\ell n}^{\nu(1)}(r) = \frac{1}{2} r h_{\ell}^{\nu(1)}(kr) \delta_{\ell\ell'} \delta_{m'm'}, \quad (\text{C.37})$$

obtenemos que la matriz de colisión, expresada en la base de funciones angulares adaptadas a la simetría del grupo I_h , viene dada, para cada representación irreducible ν , por:

$$\bar{\mathbf{s}}^{\nu} = \left[\bar{\mathbf{h}}^{\nu(2)}(r_{ext}) \cdot \bar{\mathbf{r}}^{\nu}(r_{ext} - h) - \bar{\mathbf{h}}^{\nu(2)}(r_{ext} - h) \right] \cdot \left[\bar{\mathbf{h}}^{\nu(1)}(r_{ext} - h) - \bar{\mathbf{h}}^{\nu(1)}(r_{ext}) \cdot \bar{\mathbf{r}}^{\nu}(r_{ext} - h) \right]^{-1}. \quad (\text{C.38})$$

Finalmente, los elementos de la matriz $\bar{\mathbf{S}}$, expresados en la base de los armónicos esféricos, se obtienen de manera inmediata a partir de los correspondientes a las ocho matrices $\bar{\mathbf{s}}^{\nu}$, mediante la relación:

$$S_{\ell'm',\ell m} = \sum_{\nu} \sum_{n=1}^{g_{\ell}^{\nu}} \sum_{n'=1}^{g_{\ell'}^{\nu}} \alpha_{\ell'm'}^{\nu,\ell'n'} \alpha_{\ell m}^{\nu,\ell n} S_{\ell'n',\ell n}^{\nu} \quad \{\nu = Ag, \dots, Hu\}. \quad (\text{C.39})$$

Apéndice D

Colisiones en dos dimensiones con anisotropía: cálculo de la matriz \bar{S} .

Consideremos la dispersión sobre un plano de una partícula de masa efectiva μ por la acción de un potencial de interacción no central $V(\mathbf{r})$, el cual expresamos de la forma,

$$V(\mathbf{r}) = V_0(r) + V_1(r, \theta), \quad (\text{D.1})$$

siendo $\mathbf{r}(\in \mathfrak{R}^2)$ el vector de posición de la partícula respecto del centro de masas del sistema.

La ecuación de Schrödinger de dicho sistema es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}). \quad (\text{D.2})$$

Expresando el laplaciano Δ en coordenadas polares (r, θ) e introduciendo para la función de onda de colisión un desarrollo en las funciones angulares $e^{i\ell\theta}$, dado por:

$$\Psi_\ell(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{r}} \sum_{\ell'=-\infty}^{+\infty} d_{\ell'}^\ell(r) e^{i\ell'\theta}, \quad (\text{D.3})$$

la ecuación (D.2) toma la forma:

$$\sum_{\ell'} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} - U_0(r) - U_1(\mathbf{r}) + k^2 \right\} \frac{1}{\sqrt{r}} d_{\ell'}^\ell(r) e^{i\ell'\theta} = 0, \quad (\text{D.4})$$

siendo k el número de ondas y $U_{0,1}(r)$ los potenciales de interacción reducidos (C.5).

Multiplicando (D.4) por la función $e^{-i\ell''\theta}$, integrando sobre el ángulo θ y teniendo en cuenta la relación:

$$\int_0^{2\pi} e^{i(\ell' - \ell'')\theta} d\theta = 2\pi \delta_{\ell' \ell''}, \quad (\text{D.5})$$

se obtiene que los coeficientes radiales $d_{\ell'}^\ell(r)$ satisfacen el conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2} \left(\ell^2 - \frac{1}{4} \right) - U_0(r) + k^2 \right] d_{\ell'}^\ell(r) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\ell''} d_{\ell''}^\ell(r) U_1(\ell'', \ell' | r), \quad (\text{D.6})$$

donde

$$U_1(\ell'', \ell' | r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^{2\pi} e^{-i\ell''\theta} V_1(r, \theta) e^{i\ell'\theta} d\theta. \quad (\text{D.7})$$

En el límite asintótico de largas distancias ($r \rightarrow \infty$), donde el potencial de interacción deja de ser efectivo, los coeficientes $d_{\ell'}^{\ell}(r)$ del desarrollo verifican la condición de contorno [142]:

$$d_{\ell'}^{\ell}(r) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi k}} \left\{ e^{-i\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \delta_{\ell'\ell} + S_{\ell\ell'} e^{i\left(kr - \frac{\ell\pi}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \right\}. \quad (\text{D.8})$$

A partir de ello, teniendo en cuenta que la función de onda de colisión en dicha región se puede expresar en términos de la amplitud de dispersión, de la forma [142]:

$$\psi(\mathbf{r}) \longrightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{\sqrt{r}} f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}') e^{ikr}, \quad (\text{D.9})$$

donde $\hat{\mathbf{k}}(\sin\theta, \cos\theta)$ y $\hat{\mathbf{k}}'(\sin\theta', \cos\theta')$ representan la dirección de incidencia y dispersión respectivamente, se obtiene que:

$$f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}') = \frac{e^{-i\pi/4}}{\sqrt{2\pi k}} \sum_{\ell, \ell'=-\infty}^{+\infty} e^{-i\ell\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)} (S_{\ell\ell'} - \delta_{\ell\ell'}) e^{i\ell'\left(\theta' - \frac{\pi}{2}\right)}. \quad (\text{D.10})$$

La sección eficaz total de colisión asociada a una dirección de incidencia $\hat{\mathbf{k}}$ es entonces,

$$\sigma_{2d}(\hat{\mathbf{k}}) = \int_0^{2\pi} |f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}')|^2 d\theta' = \frac{1}{k} \sum_{\ell, \ell'=-\infty}^{\infty} e^{-i\ell\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)} [(S - \mathbf{I})(S^\dagger - \mathbf{I})]_{\ell\ell'} e^{i\ell'\left(\theta - \frac{\pi}{2}\right)}, \quad (\text{D.11})$$

mientras que la sección eficaz total promediada sobre todas las direcciones de incidencia viene dada por:

$$\bar{\sigma}_{2d} = \frac{1}{2\pi} \int \int |f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}')|^2 d\theta d\theta' = \frac{1}{k} \sum_{\ell, \ell'=-\infty}^{+\infty} |S_{\ell\ell'} - \delta_{\ell\ell'}|^2. \quad (\text{D.12})$$

Para calcular la matriz de colisión $\bar{\mathbf{S}}$ procedemos de forma análoga al Apéndice C. Si consideramos una base angular en la que se incluyen momentos angulares hasta un valor máximo ℓ_{max} , las ecuaciones (D.6) se pueden expresar en forma de una ecuación matricial, de dimensión $(2\ell_{max} + 1) \times (2\ell_{max} + 1)$, dada por:

$$\frac{d^2}{dr^2} \bar{\mathbf{d}}(r) + \bar{\mathbf{w}}(r) \cdot \bar{\mathbf{d}}(r) = \bar{\mathbf{0}}, \quad (\text{D.13})$$

siendo $\bar{\mathbf{d}}(r)$ la matriz de los coeficientes, cuyos elementos son:

$$d_{\ell', \ell}(r) = d_{\ell'}^{\ell}(r) \quad (\text{D.14})$$

y $\bar{\mathbf{w}}(r)$ es la matriz definida por:

$$w_{\ell', \ell}(r) = \left[k^2 - U_0(r) - \frac{1}{r^2} \left(\ell^2 - \frac{1}{4} \right) \right] \delta_{\ell'\ell} - \frac{1}{2\pi} U_1(\ell', \ell | r). \quad (\text{D.15})$$

A continuación, utilizando las relaciones de recurrencia del *método de Numerov-Cooley*,

$$\bar{\mathbf{d}}(r_i) = \bar{\mathbf{d}}(r_{i+1}) \cdot \bar{\mathbf{R}}_{2d}(r_i) \quad (\text{D.16})$$

$$\bar{\mathbf{R}}_{2d}(r_i) = \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{h^2}{12} \bar{\mathbf{w}}(r_{i+1}) \right] \cdot \left[\left[2\bar{\mathbf{I}} - \frac{10h^2}{12} \bar{\mathbf{w}}(r_i) \right] - \bar{\mathbf{R}}_{2d}(r_{i-1}) \cdot \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{h^2}{12} \bar{\mathbf{w}}(r_{i-1}) \right] \right]^{-1}, \quad (\text{D.17})$$

para propagar la condición de contorno

$$\bar{\mathbf{R}}_{2d}(R) = \bar{\mathbf{0}}, \quad (\text{D.18})$$

desde la posición $r=R$ hasta $r=r_{ext}$, donde en este caso la condición (D.8) se puede expresar de la forma matricial,

$$\bar{\mathbf{d}}(r_{ext}) \longrightarrow \bar{\mathbf{H}}^{(2)}(r_{ext}) + \bar{\mathbf{S}} \cdot \bar{\mathbf{H}}^{(1)}(r_{ext}), \quad (\text{D.19})$$

con $\bar{\mathbf{H}}^{(1)}(r)$ y $\bar{\mathbf{H}}^{(2)}(r)$ las matrices definidas por:

$$H_{\ell',\ell}^{(1)}(r) = \frac{\sqrt{r}}{2} H_{\ell}^{(1)}(kr) \delta_{\ell\ell'} \quad (\text{D.20})$$

y

$$H_{\ell',\ell}^{(2)}(r) = \frac{\sqrt{r}}{2} H_{\ell}^{(2)}(kr) \delta_{\ell\ell'}, \quad (\text{D.21})$$

siendo $H_{\ell}^{(2)}(r)$ y $H_{\ell}^{(1)}(r)$ las funciones de Hankel, la matriz de colisión se expresa finalmente de la forma:

$$\bar{\mathbf{S}} = \left[\bar{\mathbf{H}}^{(2)}(r_{ext}) \cdot \bar{\mathbf{R}}_{2d}(r_{ext} - h) - \bar{\mathbf{H}}^{(2)}(r_{ext} - h) \right] \cdot \left[\bar{\mathbf{H}}^{(1)}(r_{ext} - h) - \bar{\mathbf{H}}^{(1)}(r_{ext}) \cdot \bar{\mathbf{R}}_{2d}(r_{ext} - h) \right]^{-1}. \quad (\text{D.22})$$

166 COLISIONES EN DOS DIMENSIONES CON ANISOTROPÍA: CÁLCULO DE LA MATRIZ \bar{S} .

Apéndice E

Cálculo de la parte oscilatoria de la sección eficaz de colisión a partir de trayectorias clásicas.

En el Capítulo 4 de esta Memoria mostramos que la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión se debe a la contribución de ondas parciales con momento angular asociado ℓ bajo. Razonando en términos semiclásicos, se trata de trayectorias de colisión con parámetros de impacto bajos, tales que la barrera centrífuga no es lo suficientemente alta como para impedir la entrada del proyectil hacia la zona interna del potencial de interacción efectivo, saliendo luego con la misma dirección que la de incidencia (*condición gloria*).

Nuestro objetivo en este apéndice es expresar esta parte oscilatoria de la sección eficaz total en colisiones con un potencial de interacción central como suma de contribuciones debidas a trayectorias con parámetro de impacto pequeño, tales que su dirección de incidencia $\hat{\mathbf{k}}_{inc}$ coincide con su dirección asintótica después de la colisión $\hat{\mathbf{k}}_{dis}$.

En el Capítulo 4 (Apéndice A) utilizamos un tratamiento semiclásico (*método W.K.B.*) para obtener los factores de fase, en términos de los cuales queda expresada la amplitud de dispersión $f(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis})$ cuando se trabaja con el formalismo de colisiones independiente del tiempo y se desarrolla la función de onda estacionaria de colisión en ondas parciales. En este caso pretendemos desarrollar un formalismo semiclásico en el que una amplitud de dispersión, que denominaremos oscilatoria, queda expresada como suma de contribuciones debidas a las trayectorias que cumplen la condición gloria $\hat{\mathbf{k}}_{inc} = \hat{\mathbf{k}}_{dis}$.

Tal como comentamos en la Introducción, se trata de un formalismo general, válido para colisiones gobernadas por un potencial de interacción esférico. De este modo, los resultados que presentamos a continuación, relativos a las colisiones entre distintos pares de átomos de gases nobles que interaccionan a través de un potencial de tipo Lennard-Jones, son aplicables a procesos similares que tengan lugar en otros sistemas, entre ellos, tal y como mostraremos en el último apartado de este apéndice, las colisiones

C_{60} +átomo y $C_{60} + C_{60}$ con potencial esférico que tratamos en el Capítulo 4. El hecho de que a lo largo de este apéndice nos centremos en las colisiones entre dos átomos de gases nobles, se debe únicamente a que se trata de sistemas cuyas dimensiones hacen posible la obtención de las secciones eficaces cuánticas de colisión con un coste computacional relativamente reducido. De este modo, la comparación en todo momento de los resultados cuánticos exactos con los obtenidos a partir de las trayectorias clásicas nos ha permitido analizar la validez del tratamiento semiclásico que presentamos.

A continuación introduciremos los elementos básicos del método integral de la teoría de colisiones independiente del tiempo [166] que emplearemos para iniciar nuestro estudio; el operador de Green $G(z)$, el operador $T(z)$ y los estados de colisión estacionarios $|\mathbf{p}^\pm\rangle$.

E.1. Teoría de colisiones independiente del tiempo: Método integral.

E.1.1. El operador de Green.

Consideremos la colisión entre dos partículas sin estructura. Los operadores de Green asociados a los hamiltonianos libre, $H_0 = \mathbf{P}^2/2m$, y de interacción, $H = H_0 + V$, siendo m la masa reducida del sistema, \mathbf{P} el momento lineal relativo al movimiento respecto del centro de masas y V el potencial de interacción, se definen como:

$$G^0(z) = (z - H_0)^{-1} \quad (\text{E.1})$$

$$G(z) = (z - H)^{-1}, \quad (\text{E.2})$$

para cualquier número z complejo tal que exista el inverso.

Para un hamiltoniano H típico en un problema de colisión, con estados ligados de energías $E_1, E_2, \dots < 0$ y un espectro continuo desde 0 hasta infinito, el operador de Green correspondiente $G(z)$ es analítico en todo el plano complejo de z , excepto para los polos que presenta en los estados ligados $z = E_1, E_2, \dots$ (los residuos de dichos polos determinan las autofunciones de los estados E_i) y en la rama de corte definida por el semieje real positivo $y = 0, x > 0$.

Si bien el conocimiento de $G(z)$ para todos los valores de z equivale a tener una solución completa del espectro asociado al hamiltoniano del sistema, su obtención presenta, en general, una dificultad análoga a la de resolver el espectro de H directamente. Es por ello por lo que resulta conveniente relacionar $G(z)$ con un operador conocido como es $G^0(z)$. Dicha relación viene dada por la *ecuación de Lippmann-Schwinger* para el operador $G(z)$, la cual se expresa como:

$$G(z) = G^0(z) + G^0(z)VG(z), \quad (\text{E.3})$$

o lo que es lo mismo:

$$G(z) = G^0(z) + G(z)VG^0(z). \quad (\text{E.4})$$

E.1.2. El operador T .

Se define en términos del operador $G(z)$ como:

$$T(z) = V + VG(z)V. \quad (\text{E.5})$$

Al igual que $G(z)$, es analítico para todos los valores de z que no pertenezcan al espectro de H . Multiplicando dicha ecuación por el operador G^0 , bien por la izquierda o por la derecha, y teniendo en cuenta la ecuación de Lippmann-Schwinger para el operador $G(z)$, se obtienen expresiones muy útiles que relacionan al operador $T(z)$ con los operadores de Green $G(z)$ y $G^0(z)$. Éstas son:

$$G^0(z)T(z) = G(z)V, \quad (\text{E.6})$$

y

$$T(z)G^0(z) = VG(z). \quad (\text{E.7})$$

El operador $G(z)$ puede expresarse también en función de T y G^0 de la forma:

$$G(z) = G^0(z) + G^0(z)T(z)G^0(z). \quad (\text{E.8})$$

Vemos por tanto que la información contenida en $T(z)$ y $G(z)$ es equivalente. Conocido $T(z)$ se conoce $G(z)$ y viceversa.

La ecuación de Lippmann-Schwinger asociada a $T(z)$, que expresa dicho operador en términos del operador G^0 y del potencial de interacción V , viene dada por:

$$T(z) = V + VG^0(z)T(z). \quad (\text{E.9})$$

E.1.3. Estados estacionarios de colisión.

Los estados estacionarios de colisión $|\mathbf{p}^\pm\rangle$ son autofunciones del hamiltoniano H :

$$H|\mathbf{p}^\pm\rangle = E|\mathbf{p}^\pm\rangle, \quad (\text{E.10})$$

siendo la energía correspondiente $E = \mathbf{P}^2/2m$.

En general, la amplitud de dispersión puede expresarse en términos de estos estados. Por lo tanto, cualquier forma de determinar los $|\mathbf{p}^\pm\rangle$ constituye un método para obtener dicha amplitud.

Cuando estudiamos la colisiones C_{60} +átomo con potenciales esféricos (Capítulo 4) empleamos el *método diferencial*, en el cual vimos se consideraba que, al ser $|\mathbf{p}^\pm\rangle$ autofunciones de H , las funciones

de onda correspondientes, $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p}^\pm \rangle$, satisfacen la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El formalismo que vamos a introducir a continuación parte del *método integral*, basado en el cumplimiento de la función de onda $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p}^\pm \rangle$ de ecuaciones integrales íntimamente relacionadas con la ecuación de Lippmann-Schwinger para el operador $T(z)$.

Si tenemos en cuenta que, dado cualquier vector propio $|\Phi\rangle$ de H , $H|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle$, es posible expresar sus estados asintóticos de colisión $|\Phi^\pm\rangle$ ($|\Phi^- \rangle$ límite $t \rightarrow -\infty$, $|\Phi^+ \rangle$ límite $t \rightarrow +\infty$) en términos de $|\Phi\rangle$ y del operador de Green de la forma:

$$|\Phi^\pm\rangle = |\Phi\rangle + \int d\mathbf{p} G(E \pm i0) V |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \Phi \rangle, \quad (\text{E.11})$$

en el caso particular $|\Phi\rangle \equiv |\mathbf{p}\rangle$, se obtiene para los estados $|\mathbf{p}^\pm\rangle$ la ecuación:

$$|\mathbf{p}^\pm\rangle = |\mathbf{p}\rangle + G(E \pm i0) V |\mathbf{p}\rangle. \quad (\text{E.12})$$

A partir de ella se pueden relacionar los estados asintóticos $|\mathbf{p}^\pm\rangle$ con el operador $T(z)$:

$$T(E \pm i0) |\mathbf{p}\rangle = V |\mathbf{p}^\pm\rangle, \quad (\text{E.13})$$

que en la base de momentos se expresa como:

$$\langle \mathbf{p}' | T(E \pm i0) | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p}' | V | \mathbf{p}^\pm \rangle. \quad (\text{E.14})$$

Tal como acabamos de hacer para los operadores $G(z)$ y $T(z)$, resulta conveniente expresar los estados $|\mathbf{p}^\pm\rangle$ en términos del operador conocido $G^0(z)$, utilizando las ecuaciones (E.6), (E.12) y (E.13) se obtiene la relación:

$$|\mathbf{p}^\pm\rangle = |\mathbf{p}\rangle + G^0(E \pm i0) V |\mathbf{p}^\pm\rangle, \quad (\text{E.15})$$

que es la ecuación de Lippmann-Schwinger para los estados $|\mathbf{p}^\pm\rangle$. Multiplicándola por $\langle \mathbf{r} |$ a la izquierda se obtiene una ecuación integral para la función de onda $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p}^\pm \rangle$, que será el punto de partida del análisis que presentamos a continuación.

E.2. Amplitud de dispersión y sección eficaz total: Colisiones en dos y tres dimensiones.

Tomando como base la teoría de colisiones independiente del tiempo que acabamos de introducir, vamos a obtener, para colisiones en dos y tres dimensiones caracterizadas por direcciones asintóticas de incidencia $\hat{\mathbf{k}}_{inc}$ y dispersión $\hat{\mathbf{k}}_{dis}$, la amplitud de dispersión $f(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis})$ expresada en términos de la función de Green. La forma semiclassical de dicha función nos permitirá introducir un formalismo basado

en trayectorias clásicas. Relacionaremos también dicha amplitud de dispersión con la parte oscilatoria de la sección eficaz total de colisión.

E.2.1. Colisiones en dos dimensiones.

Consideremos una partícula de masa m y energía E que se mueve bajo la acción de un potencial $V(\mathbf{r})$. La posición de la partícula está determinada en cualquier instante t por el vector $\mathbf{r}(t) \equiv \mathbf{r}$, que representamos en el espacio \mathfrak{R}^2 tanto en coordenadas polares (r, θ) como en coordenadas rectangulares (x, y) .

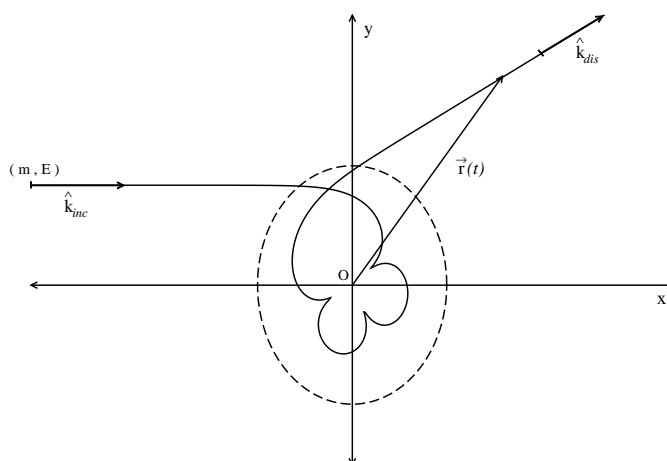


Figura E.1: Representación de una colisión típica en 2 dimensiones, en la que una partícula de masa m , energía E y dirección incidente $\hat{\mathbf{k}}_{inc}$ sale dispersada en una dirección $\hat{\mathbf{k}}_{dis}$ debido a la acción de un potencial de interacción $V(\mathbf{r})$. En trazo discontinuo representamos el límite de la región de alcance de dicho potencial.

La amplitud de dispersión.

Nuestro primer objetivo es relacionar la amplitud de dispersión $f(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis})$ con el operador $T(z)$. Para ello comenzamos tomando la ecuación de Lippmann-Schwinger (E.15) para los estados de momento asintóticos $|\mathbf{k}^+\rangle$ ($\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$)¹, la cual se expresa en representación de coordenadas como:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}^+ \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{r} | (E + i0 - H_0)^{-1} V | \mathbf{k}^+ \rangle. \quad (\text{E.16})$$

Introduciendo dos veces la relación de identidad,

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = \hat{1}, \quad (\text{E.17})$$

¹Los estados $|\mathbf{p}\rangle$ están normalizados según la expresión $\langle \mathbf{p} | \mathbf{p}' \rangle = (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')$, mientras que en el caso de los estados $|\mathbf{k}\rangle$ tenemos: $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$.

empleando la notación:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}^+ \rangle = \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \text{ para la función de onda en } t \rightarrow \infty,$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \text{ para la onda plana incidente } (t \rightarrow -\infty),$$

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | V | \mathbf{r}' \rangle \text{ para la interacción entre los puntos } \mathbf{r} \text{ y } \mathbf{r}',$$

y teniendo en cuenta que la función de Green para H_0 en dos dimensiones [147] se expresa en términos de la función de Hankel de primera especie y orden cero, de la forma:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | (E + i0 - H_0)^{-1} | \mathbf{r}' \rangle = -\frac{i}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) H_0^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (\text{E.18})$$

siendo $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ el número de ondas asociado a la partícula, obtenemos que la función de onda después de la colisión viene dada por:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \frac{i}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \iint H_0^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) V(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' . \quad (\text{E.19})$$

Nos interesa conocer la forma de esta función de onda en la región asintótica ($r \rightarrow \infty$), donde $V \approx 0$. Para ello sustituimos en la ecuación (E.18) la forma conocida de la función de Hankel $H_n^{(1)}(x)$ en el límite asintótico $x \rightarrow \infty$, dada por [147]:

$$H_n^{(1)}(x) \asymp \sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{i(x - \frac{n\pi}{2} - \frac{\pi}{4})}, \quad (\text{E.20})$$

obteniendo así la siguiente expresión para la función de onda:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} - \frac{i}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi k}} e^{-i\pi/4} \iint \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'}}{\sqrt{r'}} \iint e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' . \quad (\text{E.21})$$

Comparando esta expresión con la forma asintótica de la función de onda, que en el caso de dos dimensiones viene dada en términos de la amplitud de dispersión por la expresión:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{r}} f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}), \quad (\text{E.22})$$

e introduciendo los elementos de matriz del operador T entre los estados $|\mathbf{k}\rangle$:

$$\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k}^+ \rangle = \iint e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}', \mathbf{r}'') \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' , \quad (\text{E.23})$$

obtenemos la relación que buscábamos entre el operador T y la amplitud de dispersión $f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis})$. Esto es:

$$f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}) = -\frac{i}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \sqrt{\frac{2}{\pi k}} e^{-i\pi/4} \langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle . \quad (\text{E.24})$$

Aún debemos expresar $\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle$ en términos de las funciones de Green $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ y $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Para ello partimos de la ecuación de Lippmann-Schwinger (E.4) para el operador G y de la ecuación (E.7), expresadas en la base de estados de posición $|\mathbf{r}\rangle$, lo que nos permite escribir:

$$G(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - G_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \mathbf{r}_2 | G_0 T G_0 | \mathbf{r}_1 \rangle . \quad (\text{E.25})$$

Tomemos ahora únicamente el segundo miembro de la igualdad. Si introducimos la relación de identidad (E.17) en ambos lados del operador T obtenemos:

$$\langle \mathbf{r}_2 | G_0 T G_0 | \mathbf{r}_1 \rangle = \iint G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}) \langle \mathbf{r} | T | \mathbf{r}' \rangle G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}_1) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{E.26})$$

A continuación, utilizando para las funciones de Green $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ el desarrollo [147]:

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} g_n(r, r') e^{in(\theta - \theta')}, \quad (\text{E.27})$$

donde

$$g_n(r, r') = -\frac{i}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \begin{cases} J_n(kr') H_n^{(1)}(kr) & r > r' \\ J_n(kr) H_n^{(1)}(kr') & r < r' \end{cases}. \quad (\text{E.28})$$

En el doble límite asintótico ($r_1, r_2 \rightarrow \infty$), utilizando la forma asintótica de la función de Hankel (E.20), obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r}_2 | G_0 T G_0 | \mathbf{r}_1 \rangle &\rightarrow \left(\frac{2}{\pi k} \right) \left[-\frac{i}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right) \right]^2 \frac{1}{\sqrt{r_1 r_2}} e^{ik(r_1 + r_2)} e^{-i\frac{\pi}{2}} \sum_n \sum_{n'} i^{-(n+n')} \\ &e^{i(n\theta_2 - n'\theta_1)} \iint e^{-i(n\theta - n'\theta')} J_n(kr) \langle \mathbf{r} | T | \mathbf{r}' \rangle J_{n'}(kr') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned} \quad (\text{E.29})$$

Introduzcamos ahora un desarrollo paralelo para el término $\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle$. Empleando dos veces la relación de identidad (E.17), éste puede expresarse de la forma:

$$\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle = \iint \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | T | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \mathbf{k} \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{E.30})$$

Dado que la función de onda plana se puede desarrollar como [147]:

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} i^n J_n(kr) e^{in(\theta - \theta_k)}, \quad (\text{E.31})$$

y teniendo en cuenta que en límite asintótico de entrada $\hat{\mathbf{k}} = -\hat{\mathbf{r}}_1 \equiv \hat{\mathbf{k}}_{inc}$ ($\theta_k = \theta_1 + \pi$), mientras que en el límite asintótico de dispersión $\hat{\mathbf{k}}' = \hat{\mathbf{r}}_2 \equiv \hat{\mathbf{k}}_{dis}$ ($\theta_{k'} = \theta_2$), obtenemos:

$$\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle \rightarrow \sum_n \sum_{n'} i^{-(n+n')} e^{i(n\theta_2 - n'\theta_1)} \iint e^{-i(n\theta - n'\theta')} J_n(kr) \langle \mathbf{r} | T | \mathbf{r}' \rangle J_{n'}(kr') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (\text{E.32})$$

Comparando esta última expresión con la ecuación (E.29), considerando además la relación (E.25), obtenemos finalmente la relación que deseabamos entre la amplitud de dispersión y las funciones de Green:

$$f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}) = -e^{-i\pi/4} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) \sqrt{2\pi k} \left\{ \lim_{r_1, r_2 \rightarrow \infty} \sqrt{r_1 r_2} e^{-ik(r_1 + r_2)} [G(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) - G_0(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \right\}. \quad (\text{E.33})$$

donde $\mathbf{r}_1 = -r_1 \hat{\mathbf{k}}_{inc}$ y $\mathbf{r}_2 = r_2 \hat{\mathbf{k}}_{dis}$.

Veamos a continuación como relacionar esta amplitud de dispersión con la sección eficaz total de colisión.

La sección eficaz total.

Si queremos expresar la sección eficaz total de colisión en términos de la amplitud de dispersión debemos obtener la forma del *Teorema Óptico* asociado a colisiones en dos dimensiones. Para ello tomamos la forma asintótica ($r \rightarrow \infty$) de la función de onda:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \longrightarrow A \left[e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \frac{e^{ikr}}{\sqrt{r}} f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}) \right] = A \left[e^{ikr \cos \theta} + \frac{e^{ikr}}{\sqrt{r}} f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}) \right] \quad (\text{E.34})$$

y la definición de densidad de corriente:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = Re \left\{ \frac{\hbar}{im} [\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r})]^* \nabla_{\mathbf{r}} \Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{r}) \right\}. \quad (\text{E.35})$$

Si aplicamos la condición de conservación de la densidad de corriente \mathbf{j} a través de una superficie cerrada S (colisión elástica):

$$\oint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = 0 \quad (\text{E.36})$$

y elegimos como superficie cerrada S una esfera con centro en el origen de coordenadas y radio r suficientemente grande, obtenemos:

$$d\mathbf{S} = \hat{\mathbf{r}} r d\theta, \quad (\text{E.37})$$

$$\oint_S (\mathbf{j} \cdot \hat{\mathbf{r}}) r d\theta = 0. \quad (\text{E.38})$$

Consideremos ahora que el flujo neto de densidad de corriente a través de la superficie S puede expresarse como la suma de tres contribuciones: una debida a la función de onda incidente, otra debida a la función de onda dispersada y finalmente la debida a las interferencias entre la onda incidente y la dispersada. Teniendo en cuenta la forma asintótica de la función de onda (E.34) y la definición de densidad de corriente (E.35), cada una de estas contribuciones viene dada por:

i.- Flujo debido a la densidad de corriente incidente \mathbf{j}_{inc} :

$$F_{inc} = \mathbf{j}_{inc} \cdot \hat{\mathbf{r}} = -|A|^2 \frac{\hbar k}{m} = |A|^2 v. \quad (\text{E.39})$$

ii.- Flujo debido a la densidad de corriente dispersada \mathbf{j}_{dis} :

$$F_{dis} = \mathbf{j}_{dis} \cdot \hat{\mathbf{r}} = |A|^2 |f_{2d}(\theta)|^2 \frac{\hbar k}{mr} = |A|^2 v \frac{|f_{2d}(\theta)|^2}{r}. \quad (\text{E.40})$$

iii.- Flujo debido a la densidad de corriente de interferencias \mathbf{j}_{int} :

$$F_{int} = \mathbf{j}_{int} \cdot \hat{\mathbf{r}} = |A|^2 v \frac{1}{\sqrt{r}} Re \left[f_{2d}(\theta) e^{ikr(1-\cos \theta)} + f_{2d}(\theta) \cos \theta e^{ikr(\cos \theta - 1)} \right]. \quad (\text{E.41})$$

Con todo ello, la ecuación (E.38) puede expresarse de la forma:

$$\oint [F_{inc} + F_{dis} + F_{int}] r d\theta = 0. \quad (\text{E.42})$$

Teniendo en cuenta que la sección eficaz total es:

$$\sigma_{tot}^{2d} = \int |f_{2d}(\theta)|^2 d\Omega_{2d}, \quad (\text{E.43})$$

obtenemos finalmente, tras resolver cada una de las integrales que aparecen en la ecuación (E.42) [167], la expresión del *Teorema Óptico* para una colisión en dos dimensiones:

$$\sigma_{tot}^{2d} = 2\sqrt{\frac{\pi}{k}} \{ \text{Im} [f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis} = \hat{\mathbf{k}}_{inc})] - \text{Re} [f_{2d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis} = \hat{\mathbf{k}}_{inc})] \}. \quad (\text{E.44})$$

Vemos por tanto que la sección eficaz total de colisión se puede determinar a partir de la amplitud de dispersión definida para una dirección de dispersión $\hat{\mathbf{k}}_{dis} = \hat{\mathbf{k}}_{inc}$. En el caso de dos dimensiones intervienen tanto la parte real como imaginaria de dicha amplitud, mientras que, como ya sabemos [141], en tres dimensiones sólo hay que tener en cuenta la parte imaginaria.

E.2.2. Colisiones en tres dimensiones.

Sea una partícula de masa m y energía E que se mueve bajo la acción de un campo externo $V(\mathbf{R})$. En esta ocasión el vector $\mathbf{R}(t) \equiv \mathbf{r}$ [Figura (E.2)] que da la posición de dicha partícula en cualquier instante de tiempo lo representaremos en el espacio \mathfrak{R}^3 tanto en coordenadas esféricas (R, θ, ϕ) como en coordenadas rectangulares (X, Y, Z) .

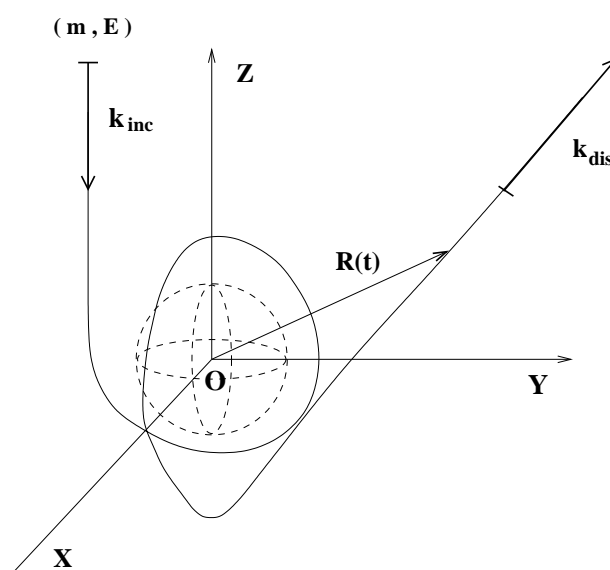


Figura E.2: Esquema de una colisión en 3 dimensiones. La notación es análoga a la de la Figura (E.1).

La amplitud de dispersión.

Aplicamos en primer lugar el procedimiento que acabamos de seguir en las colisiones de dos dimensiones para expresar la amplitud de dispersión $f_{3d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis})$ en términos del operador T . Teniendo en cuenta que en tres dimensiones la función de Green para el hamiltoniano libre H_0 se expresa como [147]:

$$G_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \langle \mathbf{R} | (E + i0 - H_0)^{-1} | \mathbf{R}' \rangle = - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \frac{e^{ik|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|}, \quad (\text{E.45})$$

y que la forma asintótica ($R \rightarrow \infty$) de la función de onda viene dada por [142]:

$$\Psi_{\mathbf{k}}^+(\mathbf{R}) \rightarrow e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} + \frac{e^{ikR}}{R} f_{3d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}), \quad (\text{E.46})$$

se obtiene la relación:

$$f_{3d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}) = - \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right) \langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle. \quad (\text{E.47})$$

Empleando en esta ocasión para la función de Green $G_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ el desarrollo:

$$G_0(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{R}}') G_{k,l}^+(R, R'), \quad (\text{E.48})$$

siendo [147]

$$G_{k,l}^+(R, R') = - \left(\frac{2mk}{\hbar^2} \right) \begin{cases} h_l^+(kR) j_l(kR') & R > R' \\ h_l^+(kR') j_l(kR) & R < R' \end{cases}, \quad (\text{E.49})$$

conocida la forma de la función de Hankel esférica $h_l^+(x)$ en el límite asintótico ($x \rightarrow \infty$),

$$h_l^+(x) \asymp i^{-l} \frac{e^{ix}}{x}, \quad (\text{E.50})$$

y desarrollando la función de onda plana de la forma:

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{k} \rangle = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kR) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{R}}), \quad (\text{E.51})$$

se obtiene la siguiente relación entre el operador T y las funciones de Green correspondientes a H y H_0 :

$$\langle \mathbf{k}' | T | \mathbf{k} \rangle = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^2 (4\pi)^2 \lim_{R_1, R_2 \rightarrow \infty} \left\{ R_1 R_2 e^{-ik(R_1+R_2)} [G(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) - G_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)] \right\}. \quad (\text{E.52})$$

Finalmente, la amplitud de dispersión correspondiente a la dirección de incidencia $\hat{\mathbf{k}}_{inc} \equiv \hat{\mathbf{k}} = -\hat{\mathbf{R}}_1$ y dispersión $\hat{\mathbf{k}}_{dis} \equiv \hat{\mathbf{k}}' = \hat{\mathbf{R}}_2$, se expresa en términos de las funciones de Green como:

$$f_{3d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis}) = - \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \lim_{R_1, R_2 \rightarrow \infty} \left\{ R_1 R_2 e^{-ik(R_1+R_2)} [G(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) - G_0(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)] \right\}. \quad (\text{E.53})$$

La sección eficaz total.

La forma conocida del *Teorema Óptico* para colisiones en tres dimensiones [141], nos permite relacionar la sección eficaz total con la parte imaginaria de la amplitud de dispersión definida para una dirección de dispersión $\hat{\mathbf{k}}_{dis} = \hat{\mathbf{k}}_{inc}$. Esto es,

$$\sigma_{tot}^{3d} = \left(\frac{4\pi}{k} \right) \text{Im} [f_{3d}(\hat{\mathbf{k}}_{inc}, \hat{\mathbf{k}}_{dis} = \hat{\mathbf{k}}_{inc})] \quad (\text{E.54})$$

E.3. El propagador de la ecuación de Schrödinger.

Vamos a introducir la forma semiclásica de la función de Green a través de la formulación de integrales de camino de Feynman para la mecánica cuántica [168].

Dado un sistema con d grados de libertad, tal que su dinámica está gobernada por el hamiltoniano $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$, siendo $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_d)$ el vector de coordenadas generalizadas y $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_d)$ el vector de momentos conjugados, su evolución temporal se conoce clásicamente resolviendo, por ejemplo, las ecuaciones de movimiento de Hamilton,

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, \dots, d), \quad (\text{E.55})$$

junto a un conjunto de condiciones iniciales. De este modo se conoce de manera precisa el camino clásico $(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ que va *trazando* el sistema a lo largo del tiempo.

En la mecánica cuántica, según la teoría de Feynman, la amplitud de probabilidad entre dos configuraciones del sistema, $a \equiv |q_1(t_a), q_2(t_a), \dots, q_d(t_a)\rangle = |q_a\rangle$ y $b \equiv |q_1(t_b), q_2(t_b), \dots, q_d(t_b)\rangle = |q_b\rangle$, involucra todos los posibles caminos entre a y b , no sólo los clásicos. En este caso la evolución del sistema viene determinada por el *operador de evolución temporal* $\hat{U}(t_a, t_b)$, definido en función del operador hamiltoniano $\hat{H} = H(\hat{q}, \hat{p}, t)$ a partir de las relaciones:

$$H(\hat{q}, \hat{p}, t_b) \hat{U}(t_b, t_a) = \hbar \frac{\partial \hat{U}(t_b, t_a)}{\partial t_b} \quad (\text{E.56})$$

$$\hat{U}(t_a, t_a) = \hat{1}. \quad (\text{E.57})$$

Tal como se ha definido, \hat{U} cumple dos propiedades importantes:

- i) Si \hat{H} es hermítico, \hat{U} es unitario ($\hat{U} \cdot \hat{U}^\dagger = \hat{1}$).
- ii) Para $(t_2 > t > t_1)$ se verifica la propiedad de composición: $\hat{U}(t_2, t_1) = \hat{U}(t_2, t) \hat{U}(t, t_1)$.

La propiedad de composición es fundamental en la formulación de integrales de camino ya que permite dividir el tránsito del sistema entre dos instantes de tiempo determinados, t_a y t_b , en una sucesión

de n transformaciones unitarias con tiempos característicos $t_a = t_0 < t_i (i = 1, \dots, n-1) < t_b = t_n$ tan cortos como se quiera, permitiendo expresar $\hat{U}(t_b, t_a)$ como:

$$\hat{U}(t_b, t_a) = \prod_{i=0}^{n-1} \hat{U}(t_{i+1}, t_i). \quad (\text{E.58})$$

El operador \hat{U} permite obtener la probabilidad de tránsito del sistema desde el instante inicial t_a , con vector de estado $|q_a\rangle$, hasta el instante t_b , con vector de estado entre $|q_b\rangle$ y $|q_b + dq_b\rangle$. Esta probabilidad se expresa de la forma:

$$P(q_b, t_b; q_a, t_a) dq_b = |\langle q_b | \hat{U}(t_b, t_a) | q_a \rangle|^2 dq_b = |K(b, a)|^2 dq_b, \quad (\text{E.59})$$

donde la amplitud de probabilidad, definida por:

$$K(b, a) = \langle q_b | \hat{U}(t_b, t_a) | q_a \rangle = \Theta(t_b - t_a) \langle q_b | e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}(t_b - t_a)} | q_a \rangle, \quad (\text{E.60})$$

se denomina *propagador* o *función de Green temporal*.

Suponiendo una secuencia infinita ($n \rightarrow \infty$) de transiciones intermedias entre los instantes inicial, t_a , y final, t_b , caracterizadas por los vectores de estado $|q_i\rangle$ y tales que $t_{i+1} - t_i = \varepsilon \rightarrow 0$, aplicando la propiedad de composición al operador $\hat{U}(t_b, t_a)$ e introduciendo la identidad para cada uno de los estados $|q_i\rangle$, el propagador $K(b, a)$ puede expresarse como:

$$K(b, a) = \Theta(t_b - t_a) \lim_{n \rightarrow \infty} \int d\mathbf{q}_1 \dots \int d\mathbf{q}_{n-1} \prod_{i=0}^{n-1} \langle q_{i+1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{H}} | q_i \rangle. \quad (\text{E.61})$$

Considerando un hamiltoniano típico:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \sum_{i=1}^d \frac{(\hat{p}_i)^2}{2m} + V(\hat{q}), \quad (\text{E.62})$$

y teniendo en cuenta que en el límite ($\varepsilon \rightarrow 0$):

$$e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{H}} = e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon (\hat{T} + \hat{V})} = e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{T}} e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{V}} + \mathcal{O}(\varepsilon^2 [\hat{T}, \hat{V}]), \quad (\text{E.63})$$

se obtiene que el propagador $K(i+1, i)$, asociado a cualquiera de los tránsitos intermedios, viene dado por:

$$K(i+1, i) = \langle q_{i+1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{H}} | q_i \rangle = \langle q_{i+1} | e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon \hat{T}} | q_i \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon V(q_i)} = \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}} \exp \left[i \frac{m}{2\hbar \varepsilon} (q_{i+1} - q_i)^2 \right] \exp \left[-\frac{i \varepsilon}{\hbar} V(q_i) \right]. \quad (\text{E.64})$$

A partir de aquí, el propagador $K(b, a)$ correspondiente al intervalo completo viene dado entonces por:

$$K(b, a) = \Theta(t_b - t_a) \lim_{n \rightarrow \infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q}_{n-1} \left\{ \prod_{i=0}^{n-1} \sqrt{\frac{m}{2\pi i \hbar \varepsilon}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\frac{m}{2\varepsilon} (q_{i+1} - q_i)^2 - \varepsilon V(q_i) \right) \right] \right\}. \quad (\text{E.65})$$

Al estar considerando incrementos de tiempo infinitesimales ($\varepsilon \rightarrow 0$), el argumento de la exponencial se puede expresar de la forma:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^{n-1} \varepsilon \left[\frac{m}{2} \left(\frac{q_{i+1} - q_i}{\varepsilon} \right)^2 - V(q_i) \right] = \int_{t_a}^{t_b} dt \left[\frac{m}{2} \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 - V(q) \right] = \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(\dot{q}, q) dt = R(q_b, t_b; q_a, t_a) \quad (\text{E.66})$$

donde $\mathcal{L}(\dot{q}, q)$ es la función lagrangiana clásica y $R(q_b, t_b; q_a, t_a)$ la función acción clásica, que conecta la posición q_a en el instante de tiempo t_a con la posición q_b en t_b . Introduciendo una versión discreta de esta última función, definida por:

$$R_n(q_a, \{q_i\}, q_b) = \sum_{i=0}^{n-1} \varepsilon \left[\frac{m}{2} \left(\frac{q_{i+1} - q_i}{\varepsilon} \right)^2 - V(q_i) \right], \quad (\text{E.67})$$

la función de Green temporal puede escribirse en forma de integral sobre todos los caminos posibles que conectan los estados del sistema entre los dos instantes de tiempo t_a y t_b [169]:

$$K(b, a) = \Theta(t_b - t_a) \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{m}{2\pi\hbar\varepsilon} \right)^{\frac{n}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q}_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q}_{n-1} \exp \left[\frac{i}{\hbar} R_n(q_a, \{q_i\}, q_b) \right]. \quad (\text{E.68})$$

E.3.1. La forma semiclásica del propagador.

En el límite semiclásico ($\hbar \rightarrow 0$) el integrando que aparece en la expresión del propagador (E.68) es una función fuertemente oscilante, por lo que, aplicando el *método de fase estacionaria* [169], se obtiene que de todos los caminos sobre los que se integra, los que más contribuyen son los caminos clásicos, para los cuales sabemos se cumple el *principio de mínima acción*:

$$\delta \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(\dot{q}, q) dt = 0. \quad (\text{E.69})$$

A partir de ello se obtiene que la función de Green temporal semiclásica viene dada por [170,171,172]:

$$G(\mathbf{q}_a, t_a; \mathbf{q}_b, t_b) = \sum_r \frac{1}{(2\pi\hbar)^{d/2}} \sqrt{\left| \det \left(-\frac{\partial^2 R_r(\mathbf{q}_a, t_a; \mathbf{q}_b, t_b)}{\partial \mathbf{q}_b \partial \mathbf{q}_a} \right) \right|} e^{[i R_r(\mathbf{q}_a, t_a; \mathbf{q}_b, t_b) - i \frac{\pi}{2} \kappa_r]}, \quad (\text{E.70})$$

donde el sumatorio en r es sobre todos los caminos clásicos *aislados* que parten desde \mathbf{q}_a en el instante t_a y alcanzan la posición \mathbf{q}_b en un tiempo posterior t_b . El índice entero κ_r es el número de autovalores negativos de la matriz

$$\left[-\frac{\partial^2 R_r(\mathbf{q}_a, t_a; \mathbf{q}_b, t_b)}{\partial \mathbf{q}_b \partial \mathbf{q}_a} \right]^{-1}. \quad (\text{E.71})$$

La expresión semiclásica de la *función de Green energética* se obtiene aplicando transformada de Fourier sobre la función de Green temporal (E.70). Esto es,

$$G(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}, E) = \frac{1}{\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{iEt} G(\mathbf{q}_a, t_a; \mathbf{q}, t). \quad (\text{E.72})$$

Aplicando de nuevo el *método de fase estacionaria* para resolver la integral temporal, se obtiene que sólo contribuyen los tiempos $t(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}, E)$ para los cuales existen caminos clásicos que permiten pasar al sistema desde \mathbf{q}_a hasta \mathbf{q} con una energía E , verificándose:

$$\frac{\partial R_r(\mathbf{q}_a, t_a; \mathbf{q}, t)}{\partial t} + E = 0. \quad (\text{E.73})$$

Introduciendo la *integral de acción energética* a lo largo de cada trayectoria clásica r , definida por [170,171,172]:

$$S_{d,r}(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}, E) = \int_{\mathbf{q}_a}^{\mathbf{q}} \mathbf{p}(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}', E) d\mathbf{q}' = R_r(\mathbf{q}_a, t_a, \mathbf{q}, t(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}, E)) + Et(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}, E), \quad (\text{E.74})$$

la aproximación semiclásica para la función de Green energética se expresa finalmente como:

$$G^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) = \frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^{\frac{d+1}{2}}} \sum_r \sqrt{|D_{d,r}|} e^{[i\hbar^{-1}S_{d,r}(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) - i\frac{\pi}{2}n_{d,r}]}, \quad (\text{E.75})$$

donde el sumatorio en r es en este caso sobre todas las trayectorias clásicas que van desde \mathbf{q}_a hasta \mathbf{q}_b en un tiempo $t(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E)$, manteniendo la energía E constante. $S_{d,r}$ es la integral de acción evaluada a lo largo de dicha trayectoria, $D_{d,r}$ es el determinante de la matriz $\bar{\mathbf{D}}_{d,r}$ de dimensión $(d+1) \times (d+1)$ que contiene las segundas derivadas de la acción respecto de las coordenadas y energía:

$$D_{d,r} = \det(\bar{\mathbf{D}}_{d,r}) = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 S_{d,r}}{\partial \mathbf{q}_{a,i} \partial \mathbf{q}_{b,j}} & \frac{\partial^2 S_{d,r}}{\partial \mathbf{q}_{b,i} \partial E} \\ \frac{\partial^2 S_{d,r}}{\partial \mathbf{q}_{a,i} \partial E} & \frac{\partial^2 S_{d,r}}{\partial^2 E} \end{pmatrix}. \quad (\text{E.76})$$

El índice entero $n_{d,r}$ es el número de autovalores nulos de la matriz $\bar{\mathbf{D}}_{d,r}^{-1}$.

Antes de aplicar la expresión semiclásica (E.75) a las colisiones que vamos a estudiar, conviene destacar que ésta es válida únicamente si las acciones asociadas a los caminos clásicos que conectan las posiciones \mathbf{q}_a y \mathbf{q}_b en un tiempo $(t_b - t_a)$ son grandes con respecto a \hbar ($S(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) \gg \hbar$). En un problema de colisión existen, sin embargo, trayectorias para las cuales esta condición no se verifica. Se trata de las trayectorias con parámetros de impacto alto (momento angular alto), cuya evolución libre apenas se ve modificada por los efectos del potencial de interacción. Esto es, trayectorias cuya acción clásica se encuentra muy próxima a cero ($S(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) \rightarrow 0$) y, por lo tanto, no están correctamente descritas por la expresión semiclásica (E.75), obtenida aplicando la aproximación de fase estacionaria. Semiclásicamente, la contribución de estas trayectorias a la función de Green energética queda reducida a la función de Green de una partícula libre, dada por [173]:

$$G_0^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) = \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \frac{\sqrt{2mE}}{|\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a|} \right)^{d/2-1} H_{d/2-1}^{(1)} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} |\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a| \right). \quad (\text{E.77})$$

Por consiguiente, expresamos la función de Green semiclásica total asociada a un proceso de colisión en d dimensiones de la forma:

$$G_{smcl}^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) = G_0^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) + G^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E), \quad (\text{E.78})$$

donde el primer sumando (E.77) incluye las trayectorias con parámetros de impacto altos, caracterizadas por una evolución cuasi-libre, mientras que en el segundo término (E.75) se encuentran contenidas las trayectorias con parámetros de impacto pequeños, altamente sensibles a los efectos del potencial de interacción ($S(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) \gg \hbar$).

Considerando que, según mostramos en el Capítulo 4, estas últimas trayectorias están directamente relacionadas con la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión, nos referiremos a su contribución a la función de Green semiclásica, $G^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E)$ (E.75), como *función de Green semiclásica oscilatoria*, denotándola a partir de ahora de la forma $G^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) \equiv G_{osc}^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E)$. De este modo, reescribimos la expresión (E.78) como:

$$G_{smcl}^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) = G_0^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E) + G_{osc}^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E). \quad (\text{E.79})$$

E.3.2. La amplitud de dispersión oscilatoria.

Tomando la aproximación semiclásica para la función de Green energética (E.79), además de las expresiones (E.33) y (E.53), que relacionan las amplitudes de dispersión en sistemas de dos y tres dimensiones con dicha función, obtenemos que la forma semiclásica de estas amplitudes sólo depende de la función de Green semiclásica oscilatoria $G_{osc}^d(\mathbf{q}_a, \mathbf{q}_b, E)$, estando definidas en cada caso por:

i) En colisiones de dos dimensiones ($d = 2$):

$$f_{osc}^{2d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = -e^{-i\frac{\pi}{4}} \left(\frac{\hbar^2}{m} \right) \sqrt{2\pi k} \left\{ \lim_{r_1, r_2 \rightarrow \infty} \sqrt{r_1 r_2} e^{-ik(r_1+r_2)} G_{osc}^{2d}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, E) \right\}, \quad (\text{E.80})$$

donde $\mathbf{r}_1 = -r_1 \hat{\mathbf{k}}_1$ y $\mathbf{r}_2 = r_2 \hat{\mathbf{k}}_2$.

ii) En colisiones de tres dimensiones ($d = 3$):

$$f_{osc}^{3d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = - \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m} \right) \left\{ \lim_{R_1, R_2 \rightarrow \infty} R_1 R_2 e^{-ik(R_1+R_2)} G_{osc}^{3d}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, E) \right\}, \quad (\text{E.81})$$

siendo $\mathbf{R}_1 = -R_1 \hat{\mathbf{k}}_1$ y $\mathbf{R}_2 = R_2 \hat{\mathbf{k}}_2$.

Como vemos, las amplitudes de dispersión obtenidas a partir de nuestro tratamiento semiclásico, y que denominaremos a partir de ahora *amplitudes de dispersión oscilatorias*, no incluyen la contribución debida a las trayectorias con parámetro de impacto alto. Dicho de otro modo, el método semiclásico que presentamos a continuación no da cuenta de la componente suave dominante de la sección eficaz total de colisión, ya que, según demostramos en el Capítulo 4, en ella se encuentra contenida precisamente la contribución de estas trayectorias de parámetro de impacto alto. En cualquier caso, tal y como mostramos también en dicho capítulo, esta componente suave dominante de la sección eficaz se puede reproducir razonablemente bien empleando la expresión semiclásica aproximada conocida para los factores de fase

asociados a un potencial de interacción caracterizado por un comportamiento a largo alcance de la forma $-C_s/r^s$ (Apéndice B). Otra posible vía para obtener dicha componente es a través de la *aproximación eikonal* [148].

Considerando entonces que los caminos clásicos para los cuales sí es aplicable la expresión semiclásica del propagador (E.75) que interviene en la amplitud de dispersión, son las trayectorias clásicas con parámetro de impacto bajo (momento angular bajo), responsables de la componente oscilatoria de la sección eficaz total, vamos en definitiva a desarrollar un método semiclásico cuyo objetivo va a ser reproducir la parte oscilatoria de la sección eficaz total de colisión, o *sección eficaz total oscilatoria*.

Para ello, tal como indican las expresiones (E.80) y (E.81), se ha de hacer un seguimiento de la evolución temporal de estas trayectorias clásicas desde que, una vez las partículas han partido de la región asintótica [$V(r_1 \rightarrow \infty) \approx 0$], y tras atravesar la región de alcance del potencial, vuelven a evolucionar libremente [$V(r_2 \rightarrow \infty) \approx 0$]. Si suponemos que el sistema se encuentra en el instante inicial $t = t_1$ en la posición $\mathbf{r}_1 \equiv \mathbf{q}_1 = (q_{1,1}, q_{1,2}, \dots, q_{1,d})$, con momento $\mathbf{p}_1 = (p_{1,1}, p_{1,2}, \dots, p_{1,d})$, alcanzando en un tiempo posterior $t = t_2$ la posición $\mathbf{r}_2 \equiv \mathbf{q}_2 = (q_{2,1}, q_{2,2}, \dots, q_{2,d})$, con momento $\mathbf{p}_2 = (p_{2,1}, p_{2,2}, \dots, p_{2,d})$, todo ello a lo largo de una trayectoria clásica que denominaremos r , debemos de obtener la componente oscilatoria de la función de Green energética, $G_{osc}^d(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, E)$ (E.75), en el doble límite ($q_1 = |\mathbf{q}_1|, q_2 = |\mathbf{q}_2| \rightarrow \infty$). Para ello comenzamos determinando el término de amplitud $D_{d,r}$ y las fases $S_{d,r}$ y $n_{d,r}$ asociados a dicha trayectoria clásica.

Término de amplitud $D_{d,r}$.

En la expresión (E.76) dada para $D_{d,r}$ se utiliza una representación de coordenadas finales e iniciales ($\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$). Sin embargo, nos resulta más conveniente utilizar una representación mixta de coordenadas y momentos. Más concretamente, vamos a expresar $D_{d,r}$ en términos de una matriz $\tilde{\mathbf{N}}_{d,r}$ ($d \times d$) que relaciona los cambios en las coordenadas finales ($\delta\mathbf{q}_2$) debidos a pequeñas variaciones que se producen en los momentos iniciales ($\delta\mathbf{p}_1$), mientras que las coordenadas iniciales se mantienen fijas. Esto es:

$$\delta\bar{\mathbf{q}}_2 = \tilde{\mathbf{N}}_{d,r} \cdot \delta\bar{\mathbf{p}}_1, \quad (\text{E.82})$$

donde ($\delta\bar{\mathbf{q}}_2$) y ($\delta\bar{\mathbf{p}}_1$) son matrices columna ($1 \times d$). Teniendo en cuenta que:

$$|D_{d,r}| = \left| \left(\frac{\partial^2 S_{d,r}}{\partial E^2} \right) \det \left(- \frac{\partial^2 R_r}{\partial \mathbf{q}_{1,i} \partial \mathbf{q}_{2,j}} \right) \right| \quad (\text{E.83})$$

y dado que se cumple:

$$\frac{\partial S_{d,r}}{\partial E} = t, \quad \frac{\partial R_r}{\partial q_{1,j}} = -p_{1,j}, \quad (\text{E.84})$$

obtenemos

$$|D_{d,r}| = \left| \left(\frac{\partial t}{\partial E} \right) \frac{1}{\det(\tilde{\mathbf{N}}_{d,r})} \right|. \quad (\text{E.85})$$

Aún hemos de expresar $(\partial t / \partial E)$ en términos de la matriz $\bar{N}_{d,r}$. Para ello consideramos un hamiltoniano de la forma:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}). \quad (\text{E.86})$$

En el instante $t = t_1$, suponiendo una pequeña variación $(\delta \mathbf{p}_1)$ en momentos, manteniendo fijas las coordenadas $(\delta \mathbf{q}_1 = 0)$, tendremos:

$$\delta E = \delta \mathbf{q}_1 \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \right)_{t_1} + \delta \mathbf{p}_1 \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right)_{t_1} = \delta \mathbf{p}_1 \frac{\mathbf{p}_1}{m}. \quad (\text{E.87})$$

Consideremos ahora una trayectoria clásica r que traslada a nuestro sistema desde la posición inicial $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}(t_1)$ hasta la posición final $\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}(t_2)$ en un intervalo de tiempo $t = t_2 - t_1$ y con una energía E [Figura (E.3)]. Supongamos que introducimos una variación infinitesimal en la energía del sistema en el instante inicial t_1 ($E \rightarrow E + \delta E$), de tal forma que generamos una nueva trayectoria r' que, tras hacer pasar al sistema por la posición intermedia $\mathbf{q}'_2 = \mathbf{q}'(t_2)$ en el intervalo de tiempo t , lo traslada también hasta la posición final \mathbf{q}_2 , pero esta vez en un tiempo $t_2 + \delta t_2$ [Figura (E.3)].

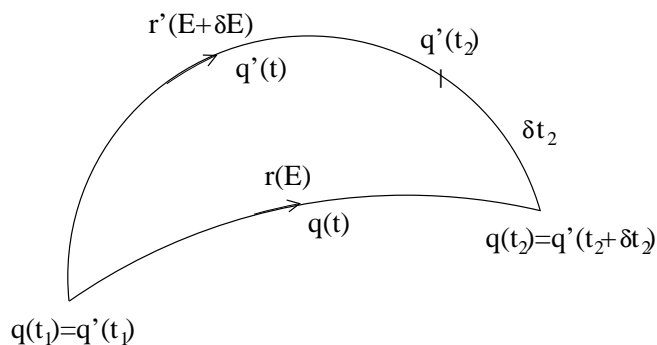


Figura E.3: Esquema seguido para obtener el término $(\partial t / \partial E)$.

Teniendo en cuenta que la posición $\mathbf{q}'(t + \delta t)$ del sistema a lo largo de la trayectoria r' se puede expresar de forma aproximada como:

$$\mathbf{q}'(t + \delta t) = \mathbf{q}'(t) + \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right)_t \delta t. \quad (\text{E.88})$$

En particular, si exigimos que las trayectorias r y r' sean tales que:

$$\mathbf{q}'(t_2 + \delta t_2) = \mathbf{q}(t_2) \quad (\text{E.89})$$

y que además:

$$\mathbf{q}'(t_2) = \mathbf{q}(t_2) + \delta \mathbf{q}(t_2), \quad (\text{E.90})$$

obtenemos :

$$\mathbf{q}'(t_2 + \delta t) = \mathbf{q}(t_2) = \mathbf{q}(t_2) + \delta \mathbf{q}(t_2) + \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right)_{t_2} \delta t, \quad (\text{E.91})$$

o lo que es lo mismo:

$$\delta \mathbf{q}_2 = - \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right)_{t_2} \delta t. \quad (\text{E.92})$$

Utilizando a continuación la definición de la matriz $\bar{\mathbf{N}}_{d,r}$ (E.82), junto con las expresiones (E.87) y (E.92), obtenemos finalmente:

$$\frac{\partial t}{\partial E} = - \frac{m^2}{\bar{\mathbf{p}}_1^t \cdot [\bar{\mathbf{N}}_{d,r}]^{-1} \cdot \bar{\mathbf{p}}_2}. \quad (\text{E.93})$$

Introduciendo una matriz $\bar{\mathbf{M}}_{d,r}$ ($d \times d$), definida por:

$$[\bar{\mathbf{N}}_{d,r}]^{-1} = \frac{1}{\det(\bar{\mathbf{N}}_{d,r})} \bar{\mathbf{M}}_{d,r}, \quad (\text{E.94})$$

podemos expresar el término de amplitud de la forma:

$$|D_{d,r}| = \frac{m^2}{|\bar{\mathbf{p}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{M}}_{d,r} \cdot \bar{\mathbf{p}}_2|}. \quad (\text{E.95})$$

Hemos trasladado por tanto el problema de evaluar el término de amplitud $D_{d,r}$ al cálculo del denominador que aparece en esta última ecuación. Para ello introducimos la matriz $\bar{\mathbf{A}} \equiv \bar{\mathbf{A}}(t_2, t_1)$ (Apéndice F), que contiene toda la información relativa a la estabilidad lineal del movimiento clásico del sistema entre dos instantes de tiempo cualesquiera t_1 y $t_2 > t_1$, de modo que:

$$\begin{pmatrix} \delta \bar{\mathbf{q}}_2 \\ \delta \bar{\mathbf{p}}_2 \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{A}}(t_2, t_1) \cdot \begin{pmatrix} \delta \bar{\mathbf{q}}_1 \\ \delta \bar{\mathbf{p}}_1 \end{pmatrix}, \quad (\text{E.96})$$

donde hemos representado el vector columna:

$$\begin{pmatrix} \delta \bar{\mathbf{q}}_i \\ \delta \bar{\mathbf{p}}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta q_{i,1} \\ \vdots \\ \delta q_{i,d} \\ \delta p_{i,1} \\ \vdots \\ \delta p_{i,d} \end{pmatrix}_{(1 \times 2d)} \quad (i = 1, 2). \quad (\text{E.97})$$

En nuestro caso, la matriz $\bar{\mathbf{A}}$ asociada a cada una de las trayectorias clásicas r que trasladan al sistema desde $(t_1 \rightarrow -\infty; \mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)$ hasta $(t_2 \rightarrow \infty; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2)$ se ha obtenido considerando que la evolución temporal de todas ellas atraviesa tres etapas [Figura (E.4)], que son:

- *Etapa I*: desde $(t_1 \rightarrow -\infty; \mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1)$ hasta $(t_i; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$.

El sistema se está acercando al centro de colisión, pero aún se encuentra suficientemente lejos como para quedar fuera del radio de alcance, R_V , del potencial de interacción ($V \simeq 0$), por lo que $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_i$.

- *Etapa II* : desde $(t_i; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$ hasta $(t_f; \mathbf{q}_f, \mathbf{p}_f)$.

El sistema se encuentra en las proximidades del centro de colisión, dentro del radio de alcance R_V del potencial [$V(|\mathbf{q}_{II}| < R_V) \neq 0$]. Permanece en esta región durante un periodo de tiempo $t_{II} = t_f - t_i$, en el cual debemos de integrar las ecuaciones del movimiento (E.55) si queremos conocer la evolución temporal de las trayectorias clásicas.

- *Etapa III* : desde $(t_f; \mathbf{q}_f, \mathbf{p}_f)$ hasta $(t_2 \rightarrow \infty; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2)$.

El sistema escapa del dominio de acción del potencial, vuelve a evolucionar libremente ($V \simeq 0$) y se aleja definitivamente del centro de colisión, cumpliéndose que $\mathbf{p}_f = \mathbf{p}_2$.

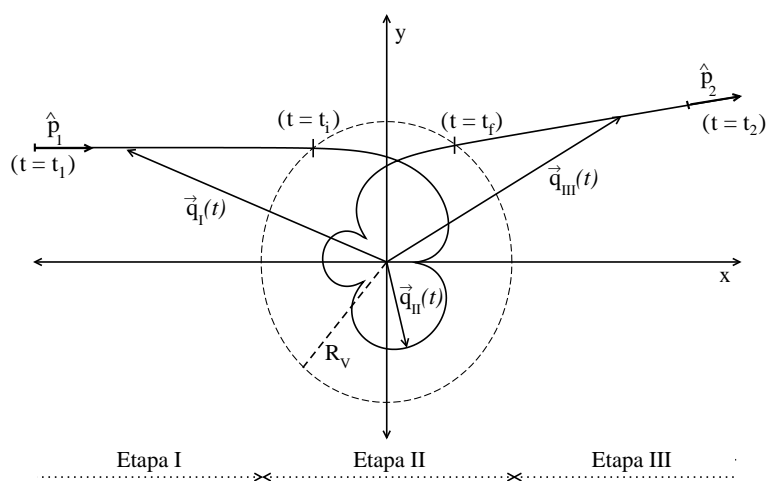


Figura E.4: Esquema de una trayectoria clásica asociada a una colisión en dos dimensiones, sobre ella indicamos las tres etapas en las que vamos a dividir la evolución desde el instante $t = t_1$ hasta $t = t_2$. En trazo discontinuo representamos el dominio de acción del potencial de interacción.

La introducción de estas tres etapas permite aplicar una *propiedad de composición* sobre la matriz $\bar{\mathbf{A}}(t_2, t_1)$ y expresarla como el producto de tres matrices, correspondientes a cada una de las tres etapas:

$$\bar{\mathbf{A}}(t_2, t_1) = \bar{\mathbf{A}}^{III}(t_2, t_f) \cdot \bar{\mathbf{A}}^{II}(t_f, t_i) \cdot \bar{\mathbf{A}}^I(t_i, t_1). \quad (\text{E.98})$$

Dado que las *etapas I y III* corresponden a una evolución libre, sus matrices asociadas son similares. Suponiendo unas configuraciones inicial $(t_a; \mathbf{q}_a, \mathbf{p}_a)$ y final $(t_b; \mathbf{q}_b, \mathbf{p}_b)$ se cumple que:

$$\mathbf{q}_b = \mathbf{q}_a + \frac{\mathbf{p}_a}{m}(t_b - t_a) = \mathbf{q}_a + \frac{|\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a|}{\sqrt{2mE}} \mathbf{p}_a \quad (\text{E.99})$$

$$\mathbf{p}_b = \mathbf{p}_a, \quad (\text{E.100})$$

obteniendo inmediatamente a partir de esta expresión que:

$$\begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_b \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_b \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{A}}^{I,III}(t_b, t_a) \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_a \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} & \vdots & \frac{|\mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a|}{\sqrt{2mE}} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \\ \dots & & \dots \\ \bar{\mathbf{0}}_{(d \times d)} & \vdots & \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_a \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_a \end{pmatrix} \quad (\text{E.101})$$

En la *etapa II*, expresamos la matriz $\bar{\mathbf{A}}^H(t_f, t_i)$ correspondiente de la forma (Apéndice F):

$$\begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_f \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_f \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{A}}^H(t_f, t_i) \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_i \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} & \vdots & \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} & \vdots & \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_i \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_i \end{pmatrix}, \quad (\text{E.102})$$

donde cada uno de los cuatro bloques señalados es una matriz de dimensión $(d \times d)$.

Con todo ello, la matriz entre los instantes de tiempo t_1 y t_2 viene dada por:

$$\bar{\mathbf{A}}(t_2, t_1) = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} & \vdots & \frac{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \\ \dots & & \dots \\ \bar{\mathbf{0}}_{(d \times d)} & \vdots & \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} & \vdots & \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} & \vdots & \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} & \vdots & \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \\ \dots & & \dots \\ \bar{\mathbf{0}}_{(d \times d)} & \vdots & \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \end{pmatrix}. \quad (\text{E.103})$$

Realizando el triple producto de matrices obtenemos la expresión final para la matriz $\bar{\mathbf{A}}(t_2, t_1)$ y con ello la ecuación (E.96) queda de la forma:

$$\begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_2 \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} + \frac{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} & \vdots & \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \left[\frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} + \frac{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} \right] + \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} + \frac{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} \\ \dots & & \dots \\ \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} & \vdots & \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} + \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta\bar{\mathbf{q}}_1 \\ \delta\bar{\mathbf{p}}_1 \end{pmatrix}. \quad (\text{E.104})$$

Tal como mencionamos al introducir la matriz $\bar{\mathbf{N}}_{d,r}$, queremos conocer los cambios producidos en las coordenadas finales cuando en el instante inicial se varían los momentos, manteniendo fijas las coordenadas. Considerando entonces en la ecuación (E.104) el caso particular $\delta\bar{\mathbf{q}}_1 = 0$, obtenemos que dicha matriz viene dada por:

$$\delta\bar{\mathbf{q}}_2 = \bar{\mathbf{N}}_{d,r} \cdot \delta\bar{\mathbf{p}}_1 = \left\{ \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \left[\frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} + \frac{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} \right] + \frac{\partial\bar{\mathbf{q}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} + \frac{|\mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{p}_i} \right\} \cdot \delta\bar{\mathbf{p}}_1. \quad (\text{E.105})$$

En el doble límite $(q_1, q_2 \rightarrow \infty)$ tomamos como valor aproximado:

$$\bar{\mathbf{N}}_{d,r} \approx \frac{q_1 q_2}{(2mE)} \left(\frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} \right). \quad (\text{E.106})$$

Calculamos a continuación la inversa de esta matriz $\bar{\mathbf{N}}_{d,r}$, intentando expresarla de la forma (E.94), e identificar así la matriz $\bar{\mathbf{M}}_{d,r}$. Introduciendo una nueva matriz $\bar{\mathbf{U}}_{d,r}$ ($d \times d$), tal que:

$$\left(\frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} \right)^{-1} = \frac{1}{\det \left(\frac{\partial\bar{\mathbf{p}}_f}{\partial\mathbf{q}_i} \right)} \bar{\mathbf{U}}_{d,r}, \quad (\text{E.107})$$

se obtiene finalmente:

$$[\tilde{\mathbf{N}}_{d,r}]^{-1} = \frac{1}{\det(\tilde{\mathbf{N}}_{d,r})} \left(\frac{q_1 q_2}{2mE} \right)^{(d-1)} \tilde{\mathbf{U}}_{d,r}. \quad (\text{E.108})$$

Comparando las ecuaciones (E.94) y (E.108) obtenemos que la matriz $\bar{\mathbf{M}}_{d,r}$ viene dada por la expresión:

$$\bar{\mathbf{M}}_{d,r} = \left(\frac{q_1 q_2}{2mE} \right)^{(d-1)} \tilde{\mathbf{U}}_{d,r}, \quad (\text{E.109})$$

a partir de la cual se obtiene, tras sustituirla en la ecuación (E.95), la expresión que buscábamos para el término de amplitud $|D_{d,r}|$:

$$|D_{d,r}| = \left(\frac{m}{2E} \right) \left(\frac{2mE}{q_1 q_2} \right)^{d-1} \frac{1}{|\hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \tilde{\mathbf{U}}_{d,r} \cdot \hat{\mathbf{k}}_2|}. \quad (\text{E.110})$$

Dado que en $t=t_1$ y $t=t_2$ el sistema evoluciona libremente, hemos utilizado las expresiones $\mathbf{p}_i = |\mathbf{p}_i| \cdot \hat{\mathbf{k}}_i = \sqrt{2mE} \cdot \hat{\mathbf{k}}_i$ ($i = 1, 2$) para los momentos respectivos.

Término de fase $n_{d,r}$.

Consideremos una trayectoria clásica r que parte en $t = t_1$ desde la posición \mathbf{q}_1 con momento \mathbf{p}_1 y energía E . Asociada a esta trayectoria, que denominaremos *trayectoria principal*, se construye una familia de trayectorias, definidas tales que parten también en $t = t_1$ desde \mathbf{q}_1 con energía E , pero con momentos $\mathbf{p}_1 + \delta\mathbf{p}_1$.

A lo largo de la evolución temporal de esta distribución de trayectorias hasta el instante final $t = t_2$ pueden darse cruces entre ellas, produciéndose un colapso en ciertas regiones del espacio, se origina de esta manera una *caústica* en el recorrido. Los puntos donde la trayectoria principal corta dicha caústica se llaman puntos conjugados al punto inicial \mathbf{q}_1 (o instante conjugado al instante inicial $t = t_1$). En ellos la matriz $\tilde{\mathbf{N}}_{d,r}$ se hace singular debido a que uno o varios de sus autovalores se anulan.

El índice entero $n_{d,r}$ contabiliza el número de puntos conjugados, debido tanto a cortes con posibles caústicas como a puntos de retroceso clásicos, asociados al recorrido de la trayectoria principal r entre los dos instantes de tiempo considerados.

En nuestro caso hemos calculado, para cada trayectoria clásica r , el correspondiente índice $n_{d,r}$, no a partir del número de autovalores nulos de la matriz $\tilde{\mathbf{N}}_{d,r}$, sino a través de un método alternativo como es contabilizar el número de veces que el denominador del término de amplitud $|D_{d,r}|$ (E.110) se hace cero durante el recorrido de la trayectoria.

Debemos hacer por tanto, para cada trayectoria r , un seguimiento de su evolución temporal, la cual volvemos a suponer que está dividida en tres etapas, cada una de ellas con su índice $n_{d,r}^i$ ($i = I, II, III$) correspondiente, de forma que $n_{d,r} = n_{d,r}^I + n_{d,r}^{II} + n_{d,r}^{III}$. Consideremos entonces cada una de las etapas:

- *Etapa I*: $(t_1; \mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1) \rightarrow (t_i; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$.

Sea un instante $t = t_I$ ($t_1 < t_I < t_i$) de posición \mathbf{q}_I y momento $\mathbf{p}_I (= \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_i)$ [Figura (E.5)]. A partir

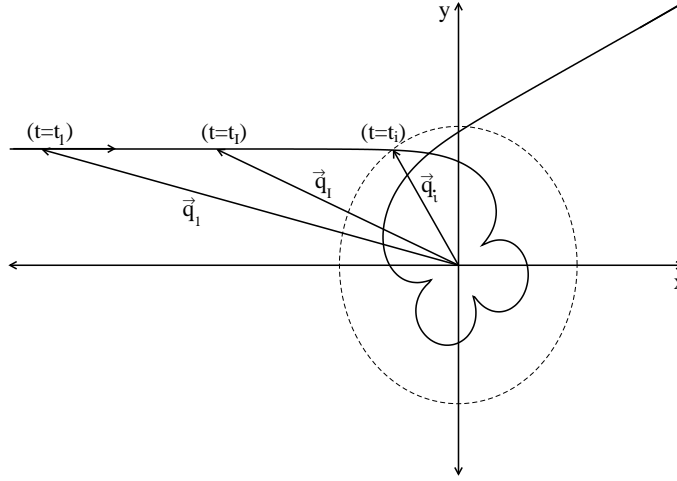


Figura E.5: Esquema de la ETAPA I en la evolución temporal de una trayectoria en dos dimensiones

de la ecuación (E.101), teniendo en cuenta que en este caso $\delta \mathbf{q}_1 = 0$ se obtiene:

$$\delta \bar{\mathbf{q}}_I = \bar{\mathbf{N}}_{d,r}^I \cdot \delta \bar{\mathbf{p}}_1 = \left[\frac{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_1|}{\sqrt{2mE}} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)} \right] \cdot \delta \bar{\mathbf{p}}_1. \quad (\text{E.111})$$

Aplicando el mismo procedimiento que acabamos de seguir en el apartado anterior para calcular la matriz $\bar{\mathbf{N}}_{d,r}$, obtenemos para la matriz $\bar{\mathbf{M}}_{d,r}^I$:

$$\bar{\mathbf{M}}_{d,r}^I = \left[\frac{|\mathbf{q}_I - \mathbf{q}_1|}{\sqrt{2mE}} \right]^{(d-1)} \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)}. \quad (\text{E.112})$$

Comparando esta última ecuación con (E.109), obtenemos para esta etapa $\bar{\mathbf{U}}_{d,r}^I = \bar{\mathbf{I}}_{(d \times d)}$, por lo que:

$$n_{d,r}^I \equiv \text{Número de ceros } \{ \hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \hat{\mathbf{k}}_I \}. \quad (\text{E.113})$$

Teniendo en cuenta que $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_I$, se debe cumplir que $\hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \hat{\mathbf{k}}_I = |\hat{\mathbf{k}}_1|^2 = 1$, deduciéndose por tanto inmediatamente que:

$$n_{d,r}^I = 0. \quad (\text{E.114})$$

- *Etapa II* : $(t_i; \mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (t_f; \mathbf{q}_f, \mathbf{p}_f)$.

Sea un instante $t = t_{II}$ perteneciente a esta etapa ($t_i < t_{II} < t_f$), caracterizado por la posición \mathbf{q}_{II} y momento \mathbf{p}_{II} [Figura (E.6)]. Teniendo en cuenta las ecuaciones (E.102) y (E.111), los cambios en

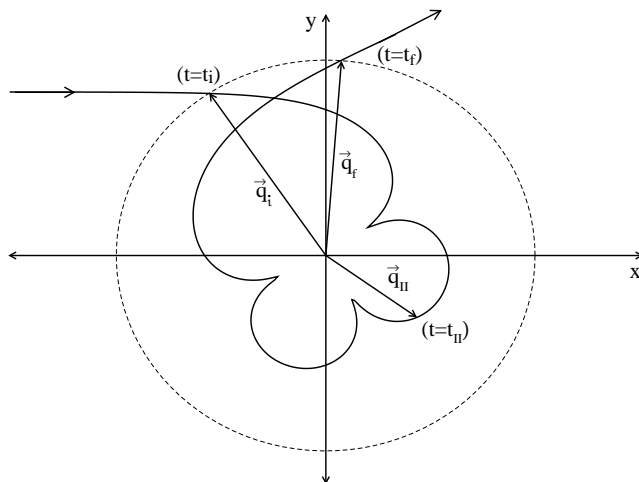


Figura E.6: Esquema de la ETAPA II en la evolución temporal de una trayectoria en dos dimensiones

la posición $\delta \mathbf{q}_{II}$, debidos a las pequeñas variaciones del momento inicial $\delta \mathbf{p}_1$, vienen dados por:

$$\delta \mathbf{q}_{II} = \bar{\mathbf{N}}_{d,r}^{II} \cdot \delta \mathbf{p}_1 = \left[\frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_{II}}{\partial \mathbf{q}_1} + \frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_{II}}{\partial \mathbf{p}_1} \right] \cdot \delta \mathbf{p}_1. \quad (\text{E.115})$$

En el límite ($q_1 = |\mathbf{q}_1| \rightarrow \infty$) tomamos:

$$\bar{\mathbf{N}}_{d,r}^{II} \approx \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_{II}}{\partial \mathbf{q}_1}. \quad (\text{E.116})$$

Introduciendo la matriz $\bar{\mathbf{U}}_{d,r}^{II}$, definida de la forma:

$$\left(\frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_{II}}{\partial \mathbf{q}_1} \right)^{-1} = \frac{1}{\det \left(\frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_{II}}{\partial \mathbf{q}_1} \right)} \bar{\mathbf{U}}_{d,r}^{II}, \quad (\text{E.117})$$

obtenemos que la matriz $\bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{II}$ asociada a la etapa II viene dada por:

$$\bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{II} = \left[\frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \right]^{(d-1)} \bar{\mathbf{U}}_{d,r}^{II}, \quad (\text{E.118})$$

siendo el correspondiente índice $n_{d,r}^{II}$:

$$n_{d,r}^{II} \equiv \text{Número de ceros} \{ \hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{II} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{II} \}. \quad (\text{E.119})$$

- Etapa III : $(t_f; \mathbf{q}_f, \mathbf{p}_f) \rightarrow (t_2; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2)$.

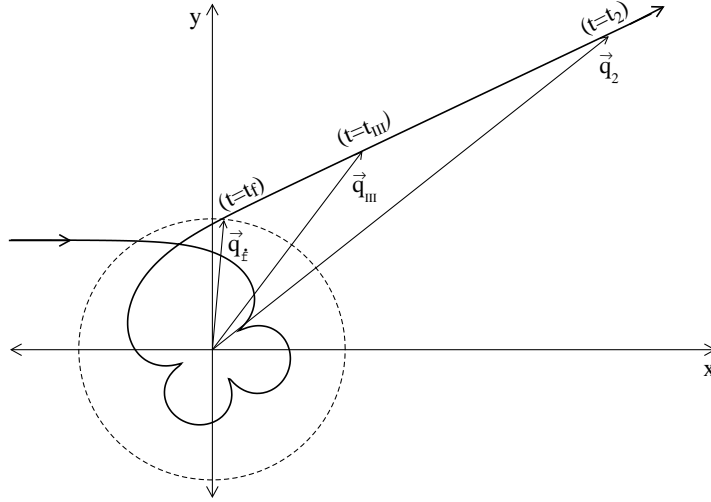


Figura E.7: Esquema de la ETAPA III en la evolución temporal de una trayectoria en dos dimensiones

Sea un instante $t = t_{III}$ de posición \mathbf{q}_{III} y momento \mathbf{p}_{III} [Figura (E.7)], a partir de la ecuación (E.105) se obtiene:

$$\delta \bar{\mathbf{q}}_{III} = \bar{\mathbf{N}}_{d,r}^{III} \cdot \delta \bar{\mathbf{p}}_1 = \left\{ \frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_f}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_f}{\partial \mathbf{q}_i} + \frac{|\mathbf{q}_{III} - \mathbf{q}_f|}{\sqrt{2mE}} \left[\frac{\partial \bar{\mathbf{p}}_f}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial \bar{\mathbf{p}}_f}{\partial \mathbf{q}_i} \right] \right\} \cdot \delta \bar{\mathbf{p}}_1, \quad (\text{E.120})$$

considerando el límite ($q_1 = |\mathbf{q}_1| \rightarrow \infty$), tomamos la aproximación:

$$\bar{\mathbf{N}}_{d,r}^{III} \approx \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \left[\frac{\partial \bar{\mathbf{q}}_f}{\partial \mathbf{q}_i} + \frac{|\mathbf{q}_{III} - \mathbf{q}_f|}{(2mE)} \frac{\partial \bar{\mathbf{p}}_f}{\partial \mathbf{q}_i} \right] = \frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \bar{\mathbf{Z}}_{d,r}^{III}. \quad (\text{E.121})$$

Introduciendo la matriz $\bar{\mathbf{U}}_{d,r}^{III}$ tal que:

$$(\bar{\mathbf{Z}}_{d,r}^{III})^{-1} = \frac{1}{\det(\bar{\mathbf{Z}}_{d,r}^{III})} \bar{\mathbf{U}}_{d,r}^{III}, \quad (\text{E.122})$$

la matriz $\bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{III}$ correspondiente a la etapa III viene dada por:

$$\bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{III} = \left[\frac{|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_i|}{\sqrt{2mE}} \right]^{(d-1)} \bar{\mathbf{U}}_{d,r}^{III} \quad (\text{E.123})$$

y finalmente

$$n_{d,r}^{III} \equiv \text{Número de ceros} \{ \hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{III} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{III} \}. \quad (\text{E.124})$$

El índice total $n_{d,r}$, asociado a la evolución temporal de la trayectoria clásica r desde el instante $t = t_1$ hasta $t = t_2$, es por tanto:

$$n_{d,r} = n_{d,r}^{II} + n_{d,r}^{III} \equiv \text{Número de ceros} \{ \hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{II} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{II} \} + \text{Número de ceros} \{ \hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{M}}_{d,r}^{III} \cdot \hat{\mathbf{k}}_{III} \}. \quad (\text{E.125})$$

La integral de acción $S_{d,r}$.

En la expresión (E.74) se ha definido la acción para una energía E como la integral del producto escalar $\mathbf{p} \cdot d\mathbf{q}$ sobre una curva en el espacio de fases, que coincide con la trayectoria clásica. Sin embargo, nos interesa trabajar con una expresión en la que el tiempo sea el parámetro de integración. Separando el integrando de la ecuación (E.74) en dos términos, de la forma:

$$S_{d,r}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, E) = \int_{\mathbf{q}_1}^{\mathbf{q}_2} \mathbf{p}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}, E) d\mathbf{q} = \int_{\mathbf{q}_1}^{\mathbf{q}_2} [d(\mathbf{q} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{q} \cdot d\mathbf{p}], \quad (\text{E.126})$$

obtenemos:

$$S_{d,r}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, E) = [\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{p}_2 - \mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{p}_1] - \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{p}} dt. \quad (\text{E.127})$$

En la situación que tratamos, el sistema evoluciona libremente en los extremos de tiempo considerados, cumpliéndose por tanto:

i) En $t = t_1$, mientras el sistema se acerca al centro de colisión:

$$\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{p}_1 = -|\mathbf{q}_1| |\mathbf{p}_1| = -q_1 p_1 = -\hbar k q_1. \quad (\text{E.128})$$

ii) En $t = t_2$, cuando el sistema se aleja del centro de colisión:

$$\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{p}_2 = |\mathbf{q}_2| |\mathbf{p}_2| = q_2 p_2 = \hbar k q_2. \quad (\text{E.129})$$

A partir de aquí, la integral de acción se puede expresar de la forma:

$$S_{d,r}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, E) = \hbar k (q_2 + q_1) - \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{p}} dt. \quad (\text{E.130})$$

Una vez tratados los términos de amplitud y de fase que aparecen en la función de Green semiclásica oscilatoria $G_{osc}^d(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, E)$ entre los límites asintóticos de entrada ($t_1 \rightarrow -\infty; \mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1$) y salida ($t_2 \rightarrow \infty; \mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2$) de la colisión, obtenemos, tras sustituir las expresiones correspondientes a $|D_{d,r}|$ (E.110) y $S_{d,r}$ (E.130) en la ecuación (E.75):

$$G_{osc}^d(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, E) = \frac{2\pi}{(2\pi\hbar)^{\frac{(d+1)}{2}}} \sum_r \sqrt{\left(\frac{m}{2E}\right) \left(\frac{2mE}{q_1 q_2}\right)^{(d-1)} \frac{1}{|\hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{U}}_{d,r} \cdot \hat{\mathbf{k}}_2|}} e^{\left\{ ik(q_2 + q_1) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{p}} dt - i\frac{\pi}{2} n_{d,r} \right\}}, \quad (\text{E.131})$$

donde $n_{d,r}$ se determina a partir de la ecuación (E.125).

Sustituyendo finalmente esta expresión de la función de Green semiclásica oscilatoria en las ecuaciones (E.80) y (E.81), obtenemos que la forma semiclásica para la amplitud de dispersión oscilatoria asociada a una colisión, tanto en dos ($d = 2$) como tres ($d = 3$) dimensiones, viene dada por:

$$f_{osc}^d(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2) = (\hbar k)^{\frac{(d-1)}{2}} \sum_r \sqrt{\frac{1}{|\hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{U}}_{d,r} \cdot \hat{\mathbf{k}}_2|}} e^{\left[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{p}} dt - i\frac{\pi}{2} n_{d,r} \right]}. \quad (\text{E.132})$$

E.3.3. La sección eficaz total de colisión.

Conocida la forma semiclásica de la amplitud de dispersión oscilatoria y utilizando las relaciones obtenidas al aplicar el *Teorema Óptico*, obtenemos la aproximación semiclásica para la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión:

a) Para colisiones en dos dimensiones, a partir de la ecuación (E.44) resulta:

$$\sigma_{osc}^{2d} = 2\sqrt{\frac{\pi}{k}} \left\{ \text{Im} \left[f_{osc}^{2d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) \right] - \text{Re} \left[f_{osc}^{2d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) \right] \right\}. \quad (\text{E.133})$$

b) En el caso de colisiones en tres dimensiones, a partir de la ecuación (E.54) queda:

$$\sigma_{osc}^{3d} = \left(\frac{4\pi}{k} \right) \text{Im} \left[f_{osc}^{3d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) \right]. \quad (\text{E.134})$$

E.4. Cálculo de la sección eficaz total oscilatoria.

Consideremos una partícula de masa m y energía E que se mueve bajo la acción de un potencial de interacción $V = V(\mathbf{r})$, siendo $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ y $\mathbf{p} = \mathbf{p}(t)$ los vectores de posición y momento lineal de dicha partícula referidos al centro de masas del sistema.

Vamos a calcular la parte oscilatoria de la sección eficaz total utilizando el tratamiento semiclásico que acabamos de introducir. Para localizar las trayectorias clásicas que intervienen en el proceso propagamos temporalmente, desde un instante inicial $t = t_1 (t \rightarrow -\infty)$ en la región asintótica ($r_1 \rightarrow \infty$) fuera del alcance del potencial, un *frente de trayectorias* construido de forma que todas las trayectorias que lo componen parten con la misma dirección de incidencia, $\hat{\mathbf{p}}_1 = \hat{\mathbf{p}}(t_1) = \hat{\mathbf{k}}_{inc} = -\hat{\mathbf{r}}_1$, hacia el centro del potencial, pero cada una de ellas lo hace con distinto parámetro de impacto b_{inc} . Detenemos la propagación temporal en un instante $t = t_2 (t \rightarrow +\infty)$ cuando, tras haber visitado la región de influencia del potencial de interacción, la partícula se aleja definitivamente del centro del potencial y ha alcanzado de nuevo la región asintótica ($r_2 \rightarrow \infty$), en la que la partícula se desplaza con movimiento libre a lo largo de la recta que determina la dirección de dispersión $\hat{\mathbf{p}}_2 = \hat{\mathbf{p}}(t_2) = \hat{\mathbf{k}}_{dis} = \hat{\mathbf{r}}_2$.

De entre todas las trayectorias que componen el frente propagado temporalmente, localizamos aquellas que se precisan en nuestro tratamiento. Esto es, las trayectorias que presentan parámetros de impacto bajo y verifican la condición $\hat{\mathbf{k}}_{inc} = \hat{\mathbf{k}}_{dis}$. Para ello utilizamos el *método de Newton-Cotes* [174], que permite buscar los ceros de una función analítica. En nuestro caso se trata de una función del parámetro de impacto, dada por:

$$f(b_{inc}) = \hat{\mathbf{p}}_2(b_{inc}) - \hat{\mathbf{p}}_1 = 0. \quad (\text{E.135})$$

Una vez localizadas todas las trayectorias, evaluamos la contribución de cada una de ellas a la expresión semiclásica obtenida para la amplitud de dispersión oscilatoria (E.132). Para ello será necesario resolver las correspondientes ecuaciones de movimiento (F.2), además de las ecuaciones que determinan la evolución temporal de los elementos de la matriz $\bar{\mathbf{A}}$ de estabilidad lineal (F.12).

A continuación presentamos el estudio realizado para el caso de colisiones con potenciales esféricos en dos y tres dimensiones.

E.4.1. Colisiones con potencial esférico: dos dimensiones.

Sean $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t) = (x, y)$ y $\mathbf{p} = \mathbf{p}(t) = (p_x, p_y)$ los vectores de posición y momento lineal asociados a una partícula de masa m y energía E que se mueve bajo la influencia de un potencial de interacción $V = V(|\mathbf{r}|)$.

Construimos el frente de trayectorias tomando como posiciones para iniciar la propagación temporal, distintos valores del parámetro de impacto $b_{inc} = y_1 = y(t_1)$ a lo largo de la recta definida por $x_1 = x(t_1)$ ($\rightarrow -\infty$). La dirección de incidencia la fijamos paralela al eje x y en sentido positivo, por lo que el momento inicial para todas las trayectorias es $\mathbf{p}_1 = \mathbf{p}(t_1) = \sqrt{2mE} \hat{\mathbf{k}}_{inc}$, siendo $\hat{\mathbf{k}}_{inc} = \hat{\mathbf{x}}$.

En la Figura (E.8) representamos, para un potencial esférico tipo Lennard-Jones, la evolución temporal de algunas de las trayectorias que componen el frente propagado. Se observa la variación en la

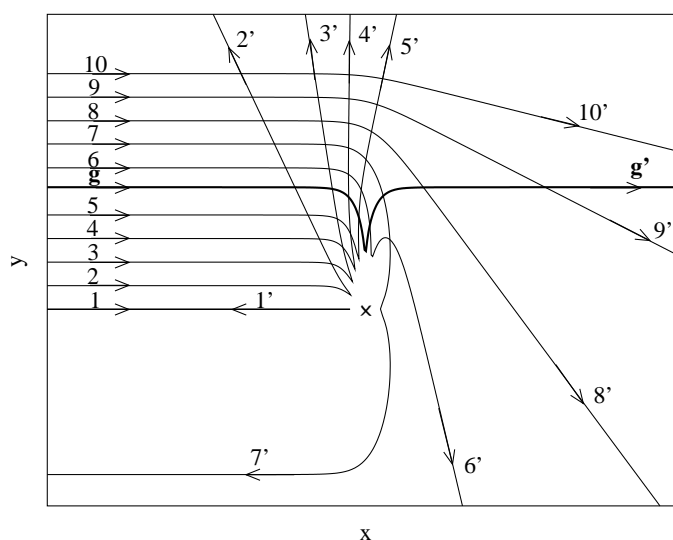


Figura E.8: Variación de las trayectorias clásicas en función del parámetro de impacto. Se ha considerado un potencial de interacción esférico tipo Lennard-Jones.

dirección de dispersión para las distintas trayectorias a medida que el parámetro de impacto varía. Se pasa de tener $\hat{\mathbf{k}}_2 = -\hat{\mathbf{k}}_1$ (retroceso o *back-scattering*) para la trayectoria con parámetro de impacto cero,

hasta $\hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{k}}_1$ (dispersión hacia adelante o *forward-scattering*) para las trayectorias con parámetro de impacto suficientemente alto. Para conocer mejor la evolución temporal de las trayectorias comprendidas entre estos dos comportamientos extremos, y localizar así los parámetros de impacto que dan lugar a las trayectorias que buscamos (la trayectoria **g** en la Figura (E.8)), representamos en la Figura (E.9) la variación de la función de deflexión clásica Θ con el parámetro de impacto b_{inc} .

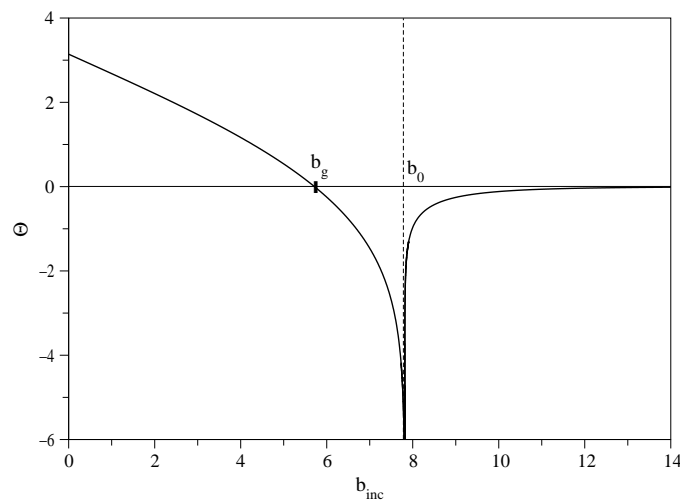
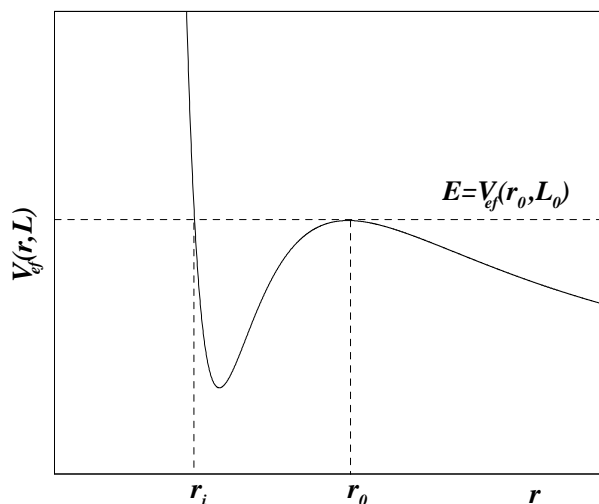


Figura E.9: Función de deflexión clásica Θ frente al parámetro de impacto b_{inc} para un potencial esférico tipo Lennard-Jones.

En la región de parámetros de impacto más bajos, $b \in [0, b_g)$, se cumple que $\Theta \in [\pi, 0)$. Se trata de trayectorias que sólo son afectadas por la parte repulsiva del potencial de interacción, dando lugar al *back-scattering* (trayectorias 1, 2, 3, 4 y 5 en la Figura (E.8)).

Para $b = b_g$ se cumple que $\Theta = 0$, verificándose por tanto la condición gloria $\hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{k}}_1$. La trayectoria asociada, que denominaremos *trayectoria directa*, y la cual señalamos como **g** en la Figura (E.8), es por consiguiente la primera candidata a incluir en el tratamiento semiclásico.

Después del parámetro de impacto de gloria se encuentra una región extremadamente estrecha, la *región de orbiting*, con parámetros de impacto $b \in (b_0 - \varepsilon, b_0 + \varepsilon)$ ($\varepsilon \rightarrow 0$), en la que la función de deflexión clásica Θ presenta una asintota vertical centrada en torno al parámetro de impacto $b = b_0$. A lo largo de dicha asintota debemos localizar los valores de $\Theta = -2\pi n$ ($n = 1, 2, \dots, \infty$) para los cuales la trayectoria correspondiente completa desde una hasta infinitas vueltas en torno al centro del potencial, hasta que finalmente sale dispersada con la misma dirección de incidencia ($\hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{k}}_1$). Para el momento angular L_0 asociado al parámetro de impacto b_0 ($L_0 = pb_0$) se cumple que el valor del potencial de interacción efectivo $V_{ef}(r, L)$ en la posición $r = r_0$ del máximo de la barrera centrífuga coincide con la energía E de la colisión, situación que se representa en la Figura (E.10).

Figura E.10: Potencial efectivo $V_{ef}(r, L)$.

Cuando la partícula se mueve a lo largo de la trayectoria con parámetro de impacto b_0 , una vez alcanzada la distancia $r = r_0$, pierde toda su velocidad radial y se origina una órbita circular inestable en la que permanece dando vueltas alrededor del centro del potencial sin posibilidad de emerger de nuevo. En el caso de parámetros de impacto $b^\pm = b_0 \pm \varepsilon$ muy próximos a b_0 , la partícula sólo es retenida durante un cierto intervalo de tiempo, denominado *tiempo de retardo de Wigner*, en el que sigue órbitas cuasi-circulares inestables antes de "escapar" y alejarse definitivamente del centro del potencial.

Desde el punto de vista de la Mecánica Cuántica, el fenómeno del *orbiting* está asociado con la posibilidad de la captura temporal en estados cuasiligados en el pozo del potencial de interacción efectivo, lo cual sólo es posible si se consideran los efectos de *tunneling* a través de la barrera centrífuga de dicho potencial. Así, cuando la energía de la colisión coincide con la energía de alguno de estos estados atrapados, el factor de fase experimenta un salto brusco de magnitud π y a consecuencia de ello la sección eficaz total muestra también un cambio repentino, con una resonancia, que será más o menos estrecha dependiendo de la anchura de la barrera centrífuga del potencial para este valor de la energía, superpuesta a la oscilación gloria. En la aproximación *WKB*, tal y como vimos en el Apéndice A, el efecto de *tunneling* a través de la barrera centrífuga se puede tener en cuenta añadiendo un término adicional al factor de fase, a partir del cual se reproducen también en este caso efectos de resonancias, similares a los que se obtienen con un tratamiento cuántico exacto.

En el límite semiclásico, sin embargo, tal como indican Berry y Mount en uno de sus trabajos [168], la mayor anchura de la barrera centrífuga del potencial de interacción hace que estas resonancias debidas a efectos de *tunneling* sean muy estrechas y por ello su contribución a la sección eficaz total de colisión prácticamente despreciable. De este modo, todos los efectos relacionados con el fenómeno del *orbiting*

surgirían en el límite semiclásico únicamente debido al hecho de que, tal y como acabamos de comentar, existe un número infinito de trayectorias clásicas que contribuyen a la colisión.

Según adelantan estos mismos autores (aunque sin llegar a realizar un estudio analítico explícito), y tal como mostraremos nosotros en próximos apartados, las órbitas inestables que intervienen en la región de *orbiting* darían lugar a una serie de *resonancias angulares* en la sección eficaz total de colisión, sensiblemente más anchas que las resonancias de *tunneling*, que sólo podrían ser descritas en el límite semiclásico mediante un formalismo basado en series infinitas de trayectorias clásicas.

En nuestro caso, vamos a comenzar el análisis semiclásico de las trayectorias que se encuentran a lo largo de la asíntota vertical, y que denominaremos *trayectorias de orbiting*, teniendo en cuenta que las dos ramas que convergen a la posición $b = b_0$ dan lugar a dos familias distintas de trayectorias. Si denotamos por n el número de vueltas que realiza la partícula, las trayectorias pertenecientes a cada una de estas familias tienen parámetros de impacto $b_n^- = b_0 - \varepsilon_n$ si pertenecen a la rama de la izquierda (*RAMA I*) y $b_n^+ = b_0 + \varepsilon_n$ si corresponden a la rama de la derecha (*RAMA D*). En ambos casos se cumple que $\varepsilon_{n+1} < \varepsilon_n$ de forma que en el límite ($n \rightarrow \infty$) se tiene $b_\infty^\pm = b_0$. En la Figura (E.11) mostramos las dos primeras componentes ($n = 1, 2$) de cada una de las dos familias.

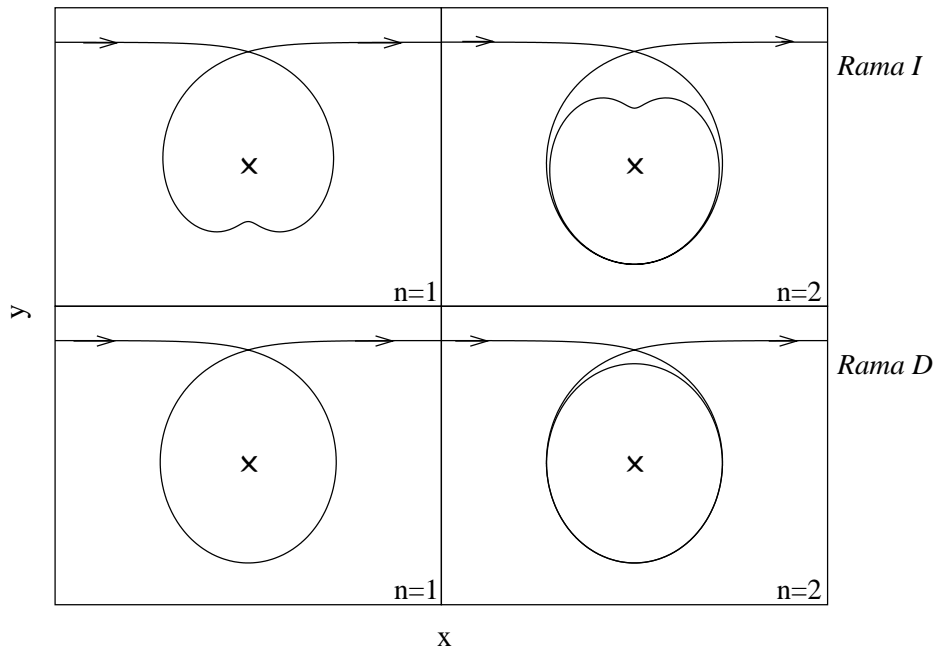


Figura E.11: Las dos primeras *trayectorias de orbiting* de la *RAMA I* (parte superior) y la *RAMA D* (parte inferior).

La diferencia entre las trayectorias pertenecientes a ambas familias estriba en el hecho de que las

correspondientes a la RAMA I sobrepasan en su última vuelta el máximo de la barrera centrífuga, alcanzando así zonas más internas del potencial, donde la trayectoria es finalmente dispersada por la parte repulsiva del potencial. Es por ello por lo que presentan el punto de mayor acercamiento al centro del potencial que se aprecia claramente en la Figura (E.11). Esto no ocurre en las trayectorias de la RAMA D, las cuales se mantienen siempre dando vueltas con el mismo radio ($r \simeq r_0$) en torno al centro. En apartados posteriores presentaremos el formalismo desarrollado para obtener la contribución de estas trayectorias de orbiting a la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión.

Una vez superada la región de orbiting se alcanza la región de parámetros de impacto altos, en la cual el movimiento de la partícula se asemeja cada vez más al que seguiría en caso de evolucionar libremente. Se tendría, por tanto, para potenciales de rango finito, trayectorias con parámetro de impacto suficientemente alto ($b \rightarrow \infty$) que también verifican la condición gloria $\hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{k}}_1$. Sin embargo, tal como ya comentamos en apartados anteriores, para estas trayectorias, que no contribuyen a la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión, no es válida la forma semiclásica (E.75) que hemos utilizado para la función de Green energética, por lo que quedan excluidas de nuestro tratamiento.

El análisis que acabamos de realizar sobre la evolución temporal de las trayectorias que componen el frente propagado, nos permite restringir el sumatorio sobre trayectorias clásicas que aparece en la expresión semiclásica de la amplitud de dispersión (E.132) a únicamente la trayectoria directa y las dos familias de trayectorias de orbiting. Nuestro objetivo a partir de ahora será evaluar su contribución a la componente oscilatoria de la sección eficaz total.

Particularizando la expresión (E.132) al caso de una colisión en dos dimensiones, utilizando coordenadas cartesianas ($x, y; p_x, p_y$) y dado que hemos considerado $\hat{\mathbf{k}}_1 = \hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{x}}$, obtenemos para la amplitud de dispersión oscilatoria la expresión:

$$f_{osc}^{2d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{k}}_1) = \sqrt{\hbar k} \sum_r \sqrt{\frac{1}{\left| \frac{\partial p_y(t_2)}{\partial y(t_1)} \right|}} e^{[-\frac{i}{\hbar} \int_{t_1}^{t_2} (x\dot{p}_x + y\dot{p}_y) dt - i\frac{\pi}{2} n_{2,r}]}, \quad (\text{E.136})$$

donde el índice $n_{2,r}$ se obtiene a partir de la relación (E.125):

$$n_{2,r} = \text{Número de ceros} \left\{ p_x(t_{II}) \frac{\partial y(t_{II})}{\partial y(t_I)} - p_y(t_{II}) \frac{\partial x(t_{II})}{\partial y(t_I)} \right\} + \text{Número de ceros} \left\{ \frac{\partial y(t_f)}{\partial y(t_i)} + \frac{|\mathbf{r}_{III} - \mathbf{r}_f|}{\sqrt{2mE}} \frac{\partial p_y(t_f)}{\partial y(t_i)} \right\}. \quad (\text{E.137})$$

La contribución a la parte oscilatoria de la sección eficaz total de colisión se determina finalmente a partir de la ecuación (E.133) correspondiente al Teorema Óptico en dos dimensiones.

	ϵ (meV)	σ (Å)	m (u.m.a.)
<i>He</i>	0.88	2.56	4.00
<i>Ne</i>	3.10	2.82	20.18
<i>Ar</i>	10.27	3.45	39.95
<i>Xe</i>	19.47	3.98	131.30

Cuadro E.1: Valores de los parámetros (ϵ_i, σ_i) correspondientes al potencial de interacción Lennard-Jones para distintos átomos de gases nobles. Se indican también las masas atómicas.

Colisiones de dos átomos. Potencial esférico.

A fin de ilustrar los resultados del tratamiento semiclásico hemos considerado la colisión de dos átomos, en particular gases nobles, con masas m_1 y m_2 , coordenadas \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 medidas respecto de un sistema de referencia inercial fijo en laboratorio y momentos \mathbf{p}_1 y \mathbf{p}_2 . Supondremos que ambos interactúan a través de un potencial esférico $V \equiv V(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ tipo Lennard-Jones. Los parámetros ϵ y σ característicos de este potencial, correspondientes a la interacción binaria entre cualquier par de átomos con parámetros (ϵ_1, σ_1) y (ϵ_2, σ_2) respectivamente, los hemos obtenido aplicando las reglas de combinación de Lorentz-Berthelot (3,26). Para las especies atómicas que vamos a considerar, los parámetros empleados son los que se especifican en la Tabla (E.1).

Como ya sabemos, trabajando en el sistema de referencia con origen en el centro de masas (CM) del sistema, el problema de la colisión entre los dos átomos se reduce a la dispersión de una partícula de masa m , la masa reducida del sistema, por el potencial $V = V(|\mathbf{r}|)$, siendo \mathbf{r} el vector de posición de dicha partícula respecto del origen del sistema CM.

Consideremos pues las colisiones a baja energía E entre distintos pares de gases nobles. Vamos a ocuparnos a continuación de obtener la contribución de las *trayectorias directas* y de las *trayectorias de orbiting* a la parte oscilatoria de la sección eficaz total de colisión. Compararemos también el resultado semiclásico con el obtenido a partir de un cálculo puramente cuántico como es la aplicación del *Método de Numerov* [149] adaptado a dos dimensiones (Apéndice D).

■ Trayectorias directas.

Tal como se muestra en la Figura (E.12), para cada energía E de colisión hay dos trayectorias directas, una de ellas tiene coordenada y inicial $y_1 = b_g > 0$ y la otra $y_1 = -b_g < 0$.

Ambas trayectorias son equivalentes, dando la misma contribución a la amplitud de dispersión (E.136) y por tanto también a la parte oscilatoria de la sección eficaz total de colisión (E.133).

En las Figuras (E.13) y (E.14) mostramos, para la colisión entre distintos pares de gases nobles, la contribución de estas trayectorias directas a la componente oscilatoria de la sección eficaz to-

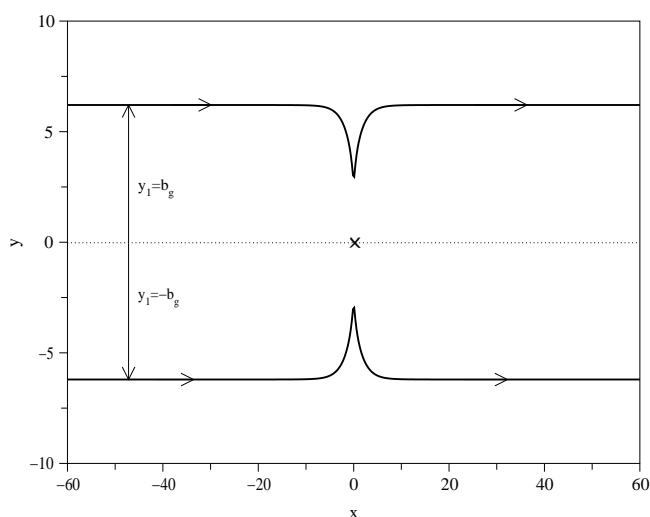


Figura E.12: Trayectorias directas.

tal (trazo discontinuo), comparándola con la parte oscilatoria que se obtiene a partir del cálculo puramente cuántico (trazo continuo).

Además de comprobar, tal como ya se hizo en las colisiones entre el fullereno C_{60} y distintas especies atómicas con potencial esférico, como a medida que los átomos que colisionan son más pesados y más profundo es el pozo del potencial de interacción, es mayor el número de oscilaciones gloria que muestra la sección eficaz total, todo ello debido a que dicho pozo soporta más estados ligados, observamos claramente como la contribución debida únicamente a las trayectorias directas ya es capaz de reproducir la oscilación principal que presenta la sección eficaz total de colisión. Aparecen, sin embargo, en las secciones eficaces cuánticas pequeñas oscilaciones superpuestas a esta oscilación principal, que no se obtienen al considerar sólo las trayectorias directas. Tal y como veremos a continuación, a estas pequeñas oscilaciones contribuyen las *trayectorias de orbiting*.

■ Trayectorias de orbiting.

Ya hemos visto que estas trayectorias se encuentran en una región extremadamente estrecha, $b \in [b_0 - \varepsilon, b_0 + \varepsilon]$ ($\varepsilon \rightarrow 0$), de parámetros de impacto [Figura (E.9)]. Esto hace que la localización de las distintas trayectorias ($n = 1, 2, \dots, \infty$) que componen las dos familias asociadas a dicha región (*ramas I y D*), para sumar posteriormente su contribución a la amplitud de dispersión oscilatoria (E.136) sea inviable desde el punto de vista numérico. Debemos tener en cuenta que encontrar las sucesivas trayectorias correspondientes a valores crecientes de n requiere un aumento progresivo

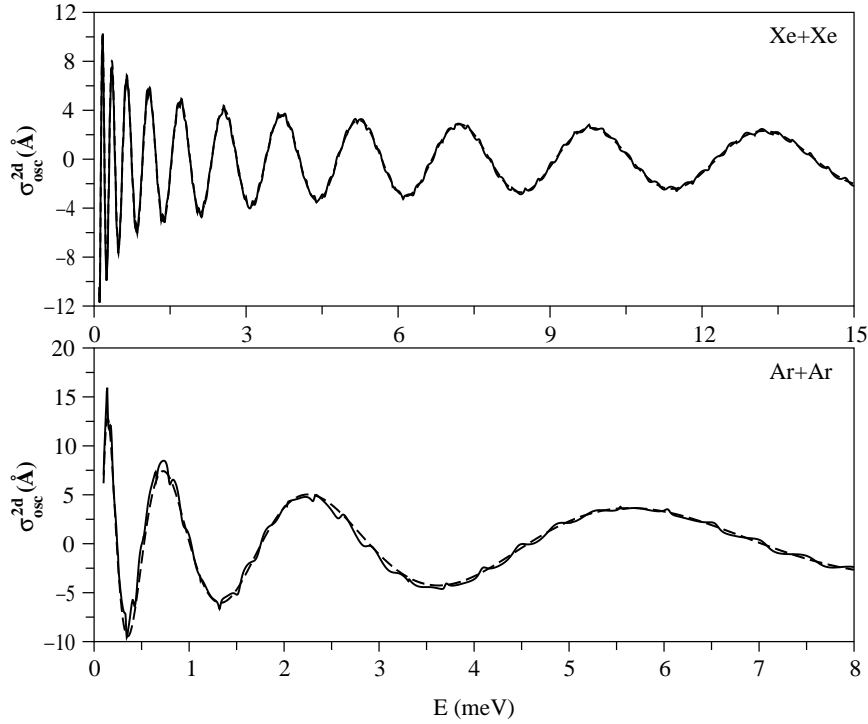


Figura E.13: Componente oscilatoria de la sección eficaz total en la colisión entre distintos pares de átomos de gases nobles que interactúan a través de un potencial esférico tipo Lennard-Jones en 2 dimensiones. En trazo continuo se representa el resultado obtenido al aplicar un tratamiento puramente cuántico (*método Numerov*). El resultado semiclassical obtenido al considerar únicamente las *trayectorias directas* [Figura (E.12)] se indica en trazo discontinuo.

del número de dígitos de precisión en las variables dinámicas a lo largo de la propagación temporal.

Para solventar este problema y poder evaluar la contribución debida a todas las *trayectorias de orbiting* a la parte oscilatoria de la sección eficaz total, hemos desarrollado un método alternativo que permite expresar la contribución de estas trayectorias a la parte oscilatoria de la amplitud de dispersión como una serie geométrica en el número de vueltas n ($n = 1, \dots, \infty$) que realizan cada una de ellas, y que según hemos visto, va configurando las dos familias. Veamos pues los fundamentos de dicho método.

Comenzamos considerando el problema de una partícula de masa m que se mueve en un plano bajo la influencia de un potencial esférico $V = V(|\mathbf{r}|)$, siendo \mathbf{r} el vector posición de la partícula referido al centro de masas del sistema. Utilizando coordenadas polares (r, θ) , el lagrangiano del sistema se expresa de la forma:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2) - V(r), \quad (\text{E.138})$$

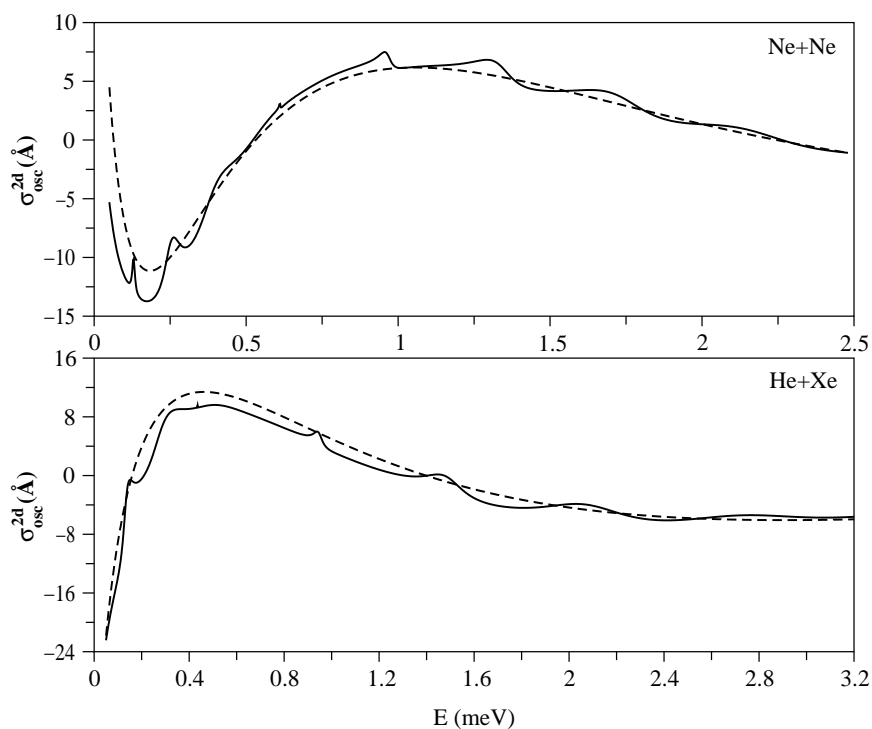


Figura E.14: Idem Figura (E.13).

siendo los momentos canónicos asociados a dichas variables:

$$\begin{aligned}
 p_r &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}} = m\dot{r} \\
 p_\theta &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\theta}} = mr^2\dot{\theta} = L.
 \end{aligned}
 \tag{E.139}$$

Dado que la variable angular θ es una coordenada cíclica, su momento asociado p_θ es una constante del movimiento, que coincide con el momento angular L del sistema. Por otro lado, al tratarse de un problema de fuerzas conservativas, la energía total del sistema E es también constante del movimiento, verificándose con ello que:

$$E = \frac{1}{2}m\dot{r}^2 + V_{ef}(r, L),
 \tag{E.140}$$

donde

$$V_{ef}(r, L) = \frac{L^2}{2mr^2} + V(r)
 \tag{E.141}$$

es el potencial de interacción efectivo [Figura (E.10)].

A partir de las ecuaciones de conservación (E.139) y (E.140), la variación temporal de las variables

radial y angular puede expresarse en términos de las constantes de movimiento E y L , de la forma:

$$\dot{r} = \frac{dr}{dt} = \sqrt{\frac{2}{m} [E - V_{ef}(r, L)]} \quad (\text{E.142})$$

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \frac{L}{mr^2}. \quad (\text{E.143})$$

Volvamos ahora al fenómeno del *orbiting*. Considerar parámetros de impacto b incluidos en la región donde éste tiene lugar, equivale a considerar el problema de una partícula con energía E y momento angular L comprendido en una franja muy estrecha de valores $L \in [L_0 - \varepsilon', L_0 + \varepsilon']$ ($\varepsilon' \rightarrow 0$) en torno al momento angular $L = L_0$, para el cual se cumple que el valor del potencial de interacción efectivo en la posición $r = r_0$ del máximo de la barrera centrífuga coincide con la energía de colisión [Figura (E.10)]. Esto es,

$$E = V_{ef}(r_0, L_0) \quad ; \quad \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial r} \right)_{(r_0, L_0)} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 V_{ef}}{\partial r^2} \right)_{(r_0, L_0)} < 0. \quad (\text{E.144})$$

Sea pues una partícula de energía E y momento angular $L \rightarrow L_0$. Vamos a expresar la integral de acción asociada a la fase y el término de amplitud que aparecen en la forma semiclásica de la amplitud de dispersión oscilatoria (E.136) en términos de las constantes de movimiento E , $p_\theta = L$ y del número de vueltas n que, en torno al centro de colisión, realizan las trayectorias asociadas a dichos parámetros.

Comenzamos con la integral de acción. Utilizando las coordenadas polares y sus ecuaciones de movimiento de Lagrange (E.139), ésta puede expresarse de la forma:

$$F = \int_0^\infty \mathbf{q} \cdot \dot{\mathbf{p}} dt = \int_0^\infty (r\dot{p}_r - p_\theta \dot{\theta}) dt = -2 \int_{r_t}^\infty r \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial r} \right) \frac{dt}{dr} dr - L[\theta(t_\infty) - \theta(t_0)], \quad (\text{E.145})$$

donde r_t es la distancia de mayor acercamiento de la partícula al centro del potencial. Teniendo en cuenta la ecuación (E.142) y dado que para una *trayectoria de orbiting* que completa n vueltas alrededor del centro de colisión, el ángulo total recorrido es:

$$\theta_{orb} = [\theta(t_\infty) - \theta(t_0)] = (2n + 1)\pi, \quad (\text{E.146})$$

obtenemos finalmente:

$$F = -2 \int_{r_t}^\infty r \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial r} \right) \frac{m}{\sqrt{2m[E - V_{ef}(r, L)]}} dr - L(2n + 1)\pi. \quad (\text{E.147})$$

Pasemos ahora al término de amplitud en la ecuación (E.136). Empleando de nuevo coordenadas polares y teniendo en cuenta que el momento angular L se relaciona con el parámetro de impacto ($b = y = r \sin \theta$) de la forma $L = py$, donde $p = \sqrt{2mE}$, obtenemos:

$$A = \frac{\partial p_y(t_2)}{\partial y_1} = p^2 \cos \theta_{orb} \frac{\partial \theta_{orb}}{\partial L} = -p^2 \frac{\partial \theta_{orb}}{\partial L}. \quad (\text{E.148})$$

Para evaluar la derivada que aparece en esta última ecuación conviene expresar el ángulo total recorrido θ_{orb} también en función de las constantes de movimiento E y L . A partir de las expresiones (E.142) y (E.143) se obtiene:

$$\theta_{orb} = 2L \int_{r_i}^{\infty} \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sqrt{2m[E - V_{ef}(r, L)]}} dr. \quad (\text{E.149})$$

Tras resolver esta última integral radial y derivar el resultado respecto del momento angular L (Apéndice G) obtenemos, según la trayectoria pertenezca a la rama D ó I , las siguientes expresiones para el término de amplitud:

- *Rama I:*

$$A_I = -p^2 \frac{\partial \theta_{orb}^I}{\partial L_I} = -\frac{2E}{r_0^2} \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^3} e^{\frac{\omega_0}{2\Omega_0} (2n+1)\pi}. \quad (\text{E.150})$$

- *Rama D:*

$$A_D = -p^2 \frac{\partial \theta_{orb}^D}{\partial L_D} = \frac{E}{r_0^2} \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^3} e^{\frac{\omega_0}{2\Omega_0} (2n+1)\pi}. \quad (\text{E.151})$$

donde

$$\Omega_0 = \frac{L_0}{mr_0^2} \quad y \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{1}{m} \left| \left(\frac{\partial^2 V_{ef}}{\partial r^2} \right)_{(r_0, L_0)} \right|}. \quad (\text{E.152})$$

Una vez se ha conseguido expresar tanto la integral de acción (E.147) como los términos de amplitud (E.150) y (E.151) en función de las constantes de movimiento E , L y del número de vueltas n asociado a cada una de las trayectorias, los sustituimos en la forma semiclassical de la amplitud de dispersión oscilatoria (E.136). La suma sobre trayectorias clásicas que aparece en esta última expresión se convierte en este caso en una serie geométrica sobre el número de vueltas n de las trayectorias. Tras sumar los términos de dicha serie obtenemos expresiones analíticas para la contribución de las *trayectorias de orbiting* a la parte oscilatoria de la sección eficaz total de colisión. Para cada una de las dos ramas que intervienen, hemos obtenido:

- *Rama I:*

Todas las trayectorias que componen esta familia tienen un sólo punto de retroceso clásico. Se cumple por tanto para todas ellas que $n_{2,r}(I) = 1$ ($\forall r \equiv n = 1, \dots, \infty$). Utilizando las ecuaciones (E.136), (E.147) y (E.150) se obtiene que la parte oscilatoria de la amplitud de dispersión asociada a las trayectorias de *orbiting* pertenecientes a la *rama I* viene dada por:

$$f_{osc}^I(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{r_0}{\Omega_0} \sqrt{\frac{\hbar k \omega_0^3}{2E}} e^{-\frac{\pi \omega_0}{2\Omega_0}} \left[\frac{e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(2S_r^I + \pi L_0) - \frac{\pi}{2}\right]}}{e^{\frac{\pi \omega_0}{2\Omega_0}} e^{-\frac{i}{\hbar} 2\pi L_0} - 1} \right]. \quad (\text{E.153})$$

- *Rama D:*

Las trayectorias de esta familia dan vueltas en torno al centro del potencial con un radio $r \simeq r_0$, sin tener ningún punto de retroceso clásico. Para todas ellas se cumple por tanto, $n_{2,r}(D) = 0 (\forall r \equiv n = 1, \dots, \infty)$. En este caso, a partir de las expresiones (E.136), (E.147) y (E.151) obtenemos:

$$f_{osc}^D(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}) = \frac{r_0}{\Omega_0} \sqrt{\frac{\hbar k \omega_0^3}{E}} e^{-\frac{\pi \omega_0}{2\Omega_0}} \left[\frac{e^{i(2S_r^D + \pi L_0)}}{e^{\frac{\pi \omega_0}{\Omega_0}} e^{-\frac{i}{\hbar} 2\pi L_0} - 1} \right]. \quad (\text{E.154})$$

En ambos casos hemos utilizado las variables S_r^I y S_r^D para denotar las siguientes integrales radiales:

$$S_r^I = \int_{r_i}^{\infty} r \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial r} \right)_{L_0} \frac{m}{\sqrt{2m[E - V_{ef}(r, L_0)]}} dr \quad (\text{E.155})$$

y

$$S_r^D = \int_{r_0}^{\infty} r \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial r} \right)_{L_0} \frac{m}{\sqrt{2m[E - V_{ef}(r, L_0)]}} dr, \quad (\text{E.156})$$

siendo los extremos de integración r_i y r_0 los indicados en la Figura (E.10).

Una vez obtenida la parte oscilatoria de la amplitud de dispersión correspondiente a las *ramas I* y *D*, la contribución de toda la región de *orbiting* a dicha magnitud viene dada por:

$$f_{osc}^{orb}(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}) = 2 [f_{osc}^I(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}}) + f_{osc}^D(\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{k}})]. \quad (\text{E.157})$$

Con el factor 2 se incluyen las trayectorias con coordenadas y iniciales positivas ($y_1 = b > 0$) y negativas ($y_1 = -b < 0$), las cuales, al ser equivalentes, dan la misma contribución a la amplitud de dispersión.

Finalmente, la contribución de las *trayectorias de orbiting* a la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión se obtiene de forma inmediata a partir de las expresiones (E.133) y (E.157).

En las Figuras (E.15) y (E.16) mostramos, para las colisiones entre distintos pares de átomos de gases nobles, como se modifica la oscilación que las trayectorias directas producen en la sección eficaz total [Figuras (E.13) y (E.14)] cuando se incluye la contribución debida a las *trayectorias de orbiting*.

Observamos como dicha contribución da lugar a una oscilación de amplitud sensiblemente menor y frecuencia superior a la oscilación de gloria principal, añadiendo únicamente una pequeña ondulación sobre ésta. Hemos obtenido así las *resonancias angulares* originadas por las infinitas

trayectorias inestables de *orbiting*, que según adelantaban Berry y Mount [168] aportan toda la contribución relacionada con dicho fenómeno a la sección eficaz total de colisión en el límite semiclásico.

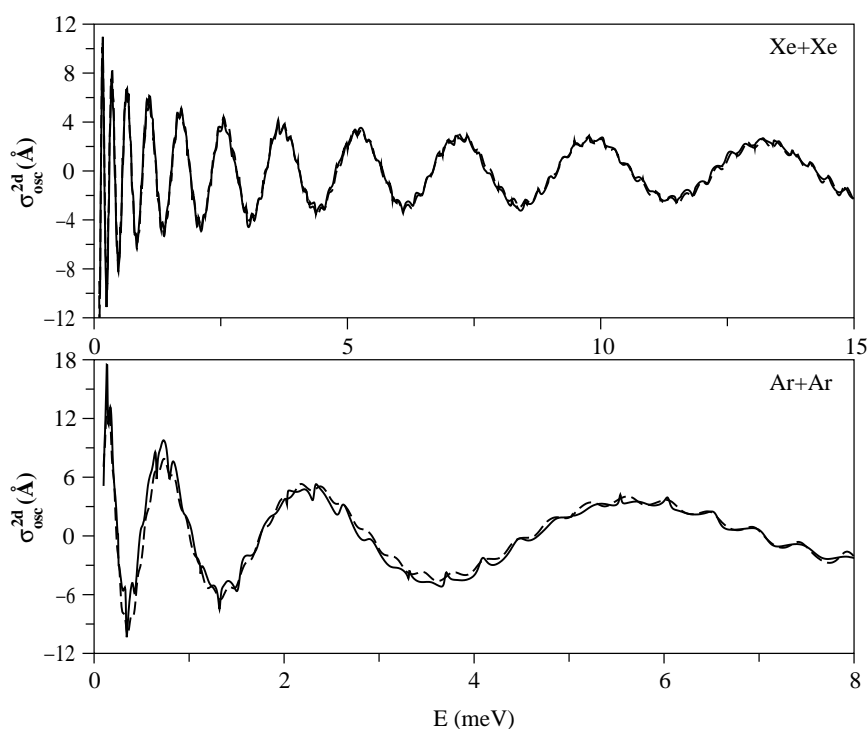


Figura E.15: Componente oscilatoria de la sección eficaz total en la colisión entre distintos pares de átomos de gases nobles que interactúan a través de un potencial esférico tipo Lennard-Jones en 2 dimensiones. En trazo continuo se representa el resultado obtenido al aplicar un tratamiento puramente cuántico (*método Numerov*), mientras que en trazo discontinuo se representa la componente oscilatoria de la sección eficaz total obtenida semiclásicamente como suma de contribuciones debidas a las *trayectorias directas* y a las *trayectorias de orbiting*.

Las posiciones y anchuras de estas resonancias de *orbiting* vendrían dadas en nuestro modelo por los ceros del denominador en las amplitudes de dispersión oscilatorias (E.153) y (E.154) (obtenidos considerando valores complejos de la energía). La parte real de dichos ceros determinaría las posiciones de las distintas resonancias, mientras que la imaginaria estaría asociada a la anchura de cada una de ellas.

Si comparamos la oscilación obtenida semiclásicamente a partir de las trayectorias *directas* y de *orbiting* con la obtenida mediante el cálculo puramente cuántico, vemos que la mayor discrepancia entre ellas no se produce en la oscilación de gloria principal, la cual, como ya hemos visto, reproducen correctamente las trayectorias directas, sino más bien en la "estructura" de dicha oscilación, en la cual según acabamos de ver intervienen las *trayectorias de orbiting*. Podemos observar tam-

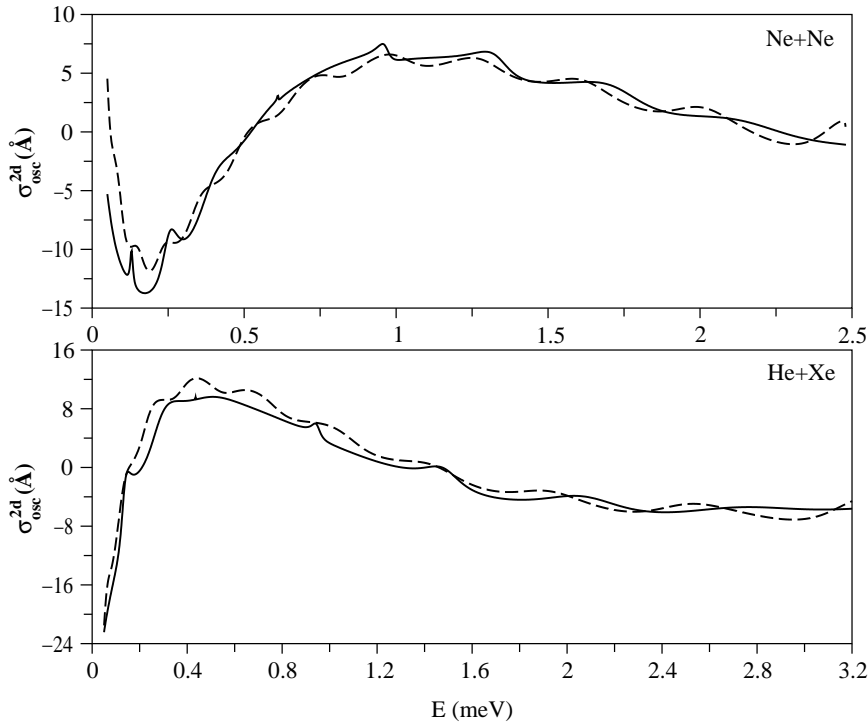


Figura E.16: Idem Figura (E.15).

bién como esta diferencia se hace más evidente a medida que disminuye la energía de la colisión y/o los átomos que intervienen en ella son menos pesados y, por tanto, más se aleja la dinámica del proceso de la descrita mediante un formalismo clásico.

En ambas situaciones, la disminución del número de ondas parciales que intervienen en el proceso de colisión es responsable de que las resonancias debidas a efectos de *tunneling*, que recordemos no contribuyen a la sección eficaz total en el límite semiclásico y por lo tanto no están incluidas en nuestro tratamiento basado en trayectorias clásicas, sean cada vez más evidentes. Efectivamente, si observamos en detalle las Figuras (E.15) y (E.16), comprobamos como las diferencias más significativas entre las secciones eficaces totales cuántica y semiclásica se produce precisamente en aquellas energías de colisión para las cuales la sección eficaz total cuántica muestra una *resonancia de tunneling* (se distinguen de las *resonancias angulares* porque son menos suaves). Esto es, en aquellas energías de colisión que coinciden con la energía de un estado cuasiligado en el interior del pozo del potencial de interacción efectivo.

En el caso de la colisión $Xe+Xe$ la contribución de estas resonancias de *tunneling* es aún muy poco importante, si la comparamos con la debida a las resonancias *angulares* de *orbiting* (sistema más clásico), de ahí el excelente acuerdo encontrado entre los resultados cuántico y semiclásico. En la

colisión $Ar+Ar$ el efecto de las resonancias de *tunneling* sobre la sección eficaz total comienza a ser significativo en el rango de más baja energía, mientras que en las colisiones $Ne+Ne$ y $He+Xe$ el carácter más cuántico de los procesos hace que las contribuciones debidas a estas dos clases de resonancias sean de orden similar, lo que explicaría el mayor desajuste obtenido entre las secciones eficaces cuánticas y semiclásicas.

E.4.2. Colisiones con potencial esférico: tres dimensiones.

Sean $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t) = (x, y, z)$ y $\mathbf{p} = \mathbf{p}(t) = (p_x, p_y, p_z)$ los vectores de posición y momento lineal correspondientes a una partícula de masa m y energía E que se mueve bajo la acción de un potencial $V = V(|\mathbf{r}|)$.

Al tratarse de un problema de fuerzas centrales el movimiento de la partícula queda confinado en el plano cuya normal es paralela al vector momento angular $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, que es una constante del movimiento. Este hecho permite reducir el estudio de la dinámica del frente de trayectorias en tres dimensiones al caso que acabamos de estudiar de dos dimensiones.

Así pues, hemos tomado como condiciones iniciales ($t = t_1$) para cada una de las trayectorias i que componen el frente a propagar, distintos parámetros de impacto $b_i = \sqrt{x_i^2(t_1) + y_i^2(t_1)}$, desde una distancia $z_i = z_1 (\rightarrow \infty) (\forall i)$, todo ello siempre sobre un plano π (arbitrario debido a la simetría esférica del problema) que pasa por el origen del sistema de referencia y el cual seleccionamos tomando el ángulo $\varphi_i = \varphi_1 = \text{Arctg}[y_i(t_1)/x_i(t_1)] = \text{cte}$. La dirección de incidencia para las trayectorias la hemos fijado paralela al eje z , en sentido negativo, de forma que todas ellas tienen momento inicial $\mathbf{p}_1 \equiv \mathbf{p}(t_1) = \sqrt{2mE} \hat{\mathbf{k}}_{inc}$, siendo $\hat{\mathbf{k}}_{inc} = -\hat{\mathbf{z}}$ [Figura (E.17)].

Dado que la evolución temporal de las distintas trayectorias sobre el plano π coincide con la obtenida para las colisiones con potencial esférico en dos dimensiones [Figuras (E.8) y (E.9)], en el caso que nos ocupa de colisiones en tres dimensiones también se cumple que las únicas trayectorias clásicas que contribuyen a la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión son las *trayectorias directas* y las *trayectorias de orbiting*. Sin embargo, si bien en las colisiones de dos dimensiones el proceso transcurre en un único plano, en el cual cada parámetro de impacto b_i determina la existencia de dos trayectorias *aisladas* equivalentes, en las colisiones de tres dimensiones con potencial de interacción esférico, debido a la simetría de revolución existente en torno al eje z , cualquiera de los planos π que seleccionemos para trabajar no es un plano aislado, sino que forma parte de una distribución continua de planos $\pi_j = \{\varphi_j \in [0, 2\pi)\}$ que se intersectan en el eje z . Debido a ello, asociado a cada parámetro de impacto b_i existe ahora una degeneración continua de trayectorias que se repiten en todos los planos π_j , formándose así una distribución continua de trayectorias con simetría de revolución en torno a la dirección del eje z .

Debido a esta degeneración continua de trayectorias en el parámetro de impacto, no podemos aplicar directamente la expresión semiclásica de la amplitud de dispersión correspondiente a tres dimensiones

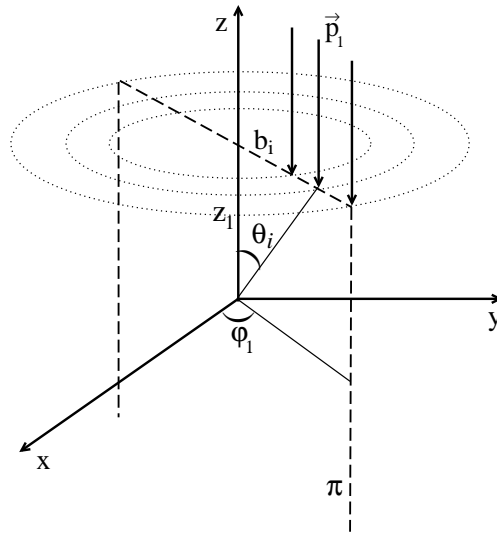


Figura E.17: Esquema del frente de trayectorias clásicas (3 dimensiones) que se propaga temporalmente para localizar aquellas que contribuyen en el formalismo semiclásico.

(E.132) para obtener la contribución de las *trayectorias directas* y de *orbiting* a la sección eficaz total de colisión, pues ésta se ha obtenido asumiendo una distribución discreta de trayectorias aisladas. Si lo hacemos comprobamos como, efectivamente, el término de amplitud asociado a dicha expresión,

$$|\hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{U}}_{3,r} \cdot \hat{\mathbf{k}}_2|^{-\frac{1}{2}} = \left| \frac{\partial p_x(t_2)}{\partial x_1} \frac{\partial p_y(t_2)}{\partial y_1} - \frac{\partial p_x(t_2)}{\partial y_1} \frac{\partial p_y(t_2)}{\partial x_1} \right|^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{E.158})$$

diverge para todas las trayectorias, tanto *directas* como de *orbiting*, que se localicen en cualquiera de los planos π_j . Para llegar a obtener la contribución de estas trayectorias a la componente oscilatoria de la sección eficaz total vamos a aprovechar de nuevo el hecho de que el movimiento para las colisiones en tres dimensiones con potencial esférico tiene lugar sobre un plano, donde como acabamos de ver en el apartado anterior, las trayectorias permanecen aisladas, siendo por ello posible aplicar el tratamiento semiclásico desarrollado.

Consideremos pues uno cualquiera de los planos π_j , veamos como obtener la contribución de las trayectorias *directas* y de *orbiting* a la sección eficaz total, evitando la divergencia a la que nos conduce la aplicación directa del tratamiento semiclásico en tres dimensiones.

En el estudio realizado de las colisiones en dos dimensiones con potencial esférico vimos como la posición gloria ($b = b_g$, $\Theta = 0$) determina la frontera entre dos regiones de parámetros de impacto claramente diferenciadas, en las cuales el potencial de interacción pasa de tener carácter repulsivo (Región R ; $b_R <$

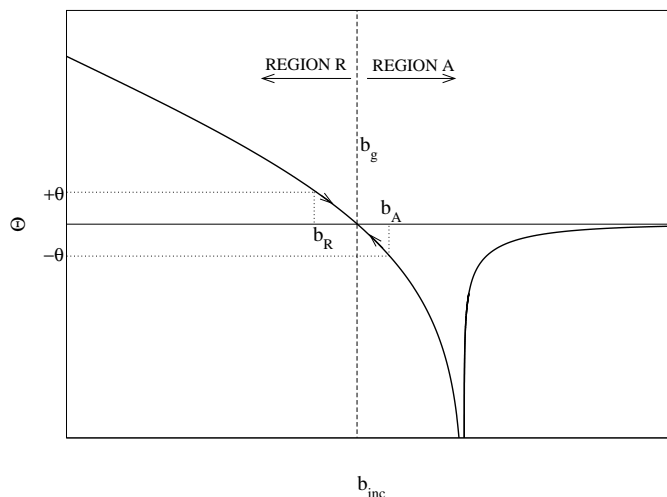


Figura E.18: Función de deflexión clásica frente al parámetro de impacto en las proximidades de la posición gloria. En trazo discontinuo se señala la posición del parámetro de impacto $b = b_g$, para el cual se verifica la condición gloria. A la izquierda de este valor se define la *Región R* ($\theta > 0$) de parámetros de impacto, mientras que a la derecha se encuentra la *Región A* ($\theta < 0$).

b_g ; $\Theta_R = +\theta_R > 0$) a ser atractivo (*Región A*; $b_A > b_g$; $\Theta_A = -\theta_A < 0$) [Figura (E.18)].

De este modo es posible encontrar dos trayectorias ($b = b_R$, $b = b_A$) en el entorno más próximo de la posición gloria, una situada en cada una de estas regiones, que tras la colisión salen con el mismo ángulo de dispersión ($\theta_R = \theta_A = \theta$), aunque con funciones de deflexión clásica opuestas ($\Theta_R = -\Theta_A$) [Figura (E.19)].

En particular, si consideramos dos trayectorias infinitamente próximas a la *trayectoria directa* ($b = b_g$), de forma que se cumpla que $(b_R - b_g) \rightarrow 0^-$ ($\Theta_R \rightarrow 0^+$) y $(b_A - b_g) \rightarrow 0^+$ ($\Theta_A \rightarrow 0^-$), podemos considerar la contribución gloria a la amplitud de dispersión oscilatoria como el resultado del solapamiento de las dos regiones que ésta delimita. Esto es:

$$f_{osc}^g = f_{osc}^R + f_{osc}^A. \quad (\text{E.159})$$

A partir de la forma semiclásica de la amplitud de dispersión oscilatoria (E.132), aplicada a colisiones en tres dimensiones, obtenemos entonces:

$$f_{osc}^g(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_2 = \hat{\mathbf{k}}_1) = (\hbar k) \sum_{j=(A,R)} \sqrt{\frac{1}{|\hat{\mathbf{k}}_1^t \cdot \bar{\mathbf{U}}_{3,j} \cdot \hat{\mathbf{k}}_2|}} e^{[-\frac{i}{\hbar} \int_j \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} dt - i\frac{\pi}{2} n_{3,j}]}. \quad (\text{E.160})$$

Fijando las direcciones de incidencia y dispersión $\hat{\mathbf{k}}_1 = \hat{\mathbf{k}}_2 = -\hat{\mathbf{z}}$ y tras utilizar coordenadas polares (r, θ)

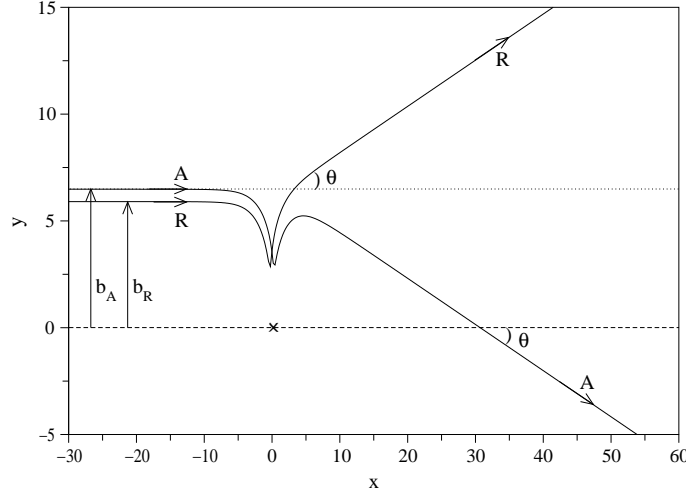


Figura E.19: Trayectorias pertenecientes a las regiones A y R [Figura (E.18)]. Se observa como, efectivamente, ambas trayectorias salen dispersadas con el mismo ángulo de dispersión $\theta = \theta_A = \theta_R$.

sobre cualquiera de los planos π_j , reescribimos dicha expresión de la forma:

$$f_{osc}^g(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = (\hbar k) \sum_{j=(A,R)} \sqrt{\frac{1}{\left| \frac{p^2}{b_j} \sin \theta_j \frac{\partial \theta_j}{\partial b_j} \right|}} e^{[-\frac{i}{\hbar} \int_j (r \dot{p}_r - p_\theta \dot{\theta}) dt - i \frac{\pi}{2} n_{3,j}]}. \quad (\text{E.161})$$

Dado que estamos asumiendo parámetros de impacto $b = |b_A| \simeq |b_R|$ y considerando además que el ángulo final de dispersión ($\theta = \theta_A = \theta_R$) coincide para ambas clases de trayectorias (A,R), tanto el término de amplitud,

$$\beta = \frac{p^2}{b} \sin \theta \frac{\partial \theta}{\partial b}, \quad (\text{E.162})$$

como la componente radial de la integral de fase,

$$F_r = \int_0^\infty r \dot{p}_r dt = -2 \int_{r_i}^\infty r \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial r} \right) \frac{m}{\sqrt{2m[E - V_{ef}(r, L)]}} dr, \quad (\text{E.163})$$

son comunes a los dos términos del sumatorio de la ecuación (E.161), lo que nos permite expresar $f_{osc}^g(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1)$ de la forma:

$$f_{osc}^g(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = \frac{\hbar k}{\sqrt{|\beta|}} e^{-\frac{i}{\hbar} F_r} \sum_{j=(A,R)} e^{[\frac{i}{\hbar} \int_j p_\theta d\theta - i \frac{\pi}{2} n_{3,j}]}. \quad (\text{E.164})$$

En el caso que ahora consideramos de colisiones en tres dimensiones con potencial de interacción esférico, el número de puntos conjugados $n_{3,j}$ asociado a cualquiera de las trayectorias clásicas que confluyen hacia la posición gloria viene dado por la suma de los puntos de retroceso clásicos y el número de veces que, a lo largo de su evolución temporal, dichas trayectorias intersectan el eje z, ya

que éste, debido a la simetría del problema, se comporta como una caústica. Tal como se aprecia en la Figura (E.19), las trayectorias pertenecientes a la *Región A*, una vez han conseguido escapar del alcance del potencial de interacción y se alejan definitivamente de él, cortan dicho eje, lo que no ocurre con las trayectorias incluidas en la *Región R*. Si denotamos entonces por n_{3d} el número de puntos conjugados (puntos de retroceso clásico + cortes del eje z) situados en el interior del dominio de acción del potencial de interacción, el número total de puntos conjugados asociado a las trayectorias de la *Región A* viene dado por:

$$n_{3d,A} = n_{3d} + 1, \quad (\text{E.165})$$

mientras que si las trayectorias pertenecen a la *Región R* tendremos:

$$n_{3d,R} = n_{3d}. \quad (\text{E.166})$$

A partir de ello, considerando además que el ángulo total recorrido por las trayectorias incluidas en la *Región A* es $\Delta\theta_A = (\pi + \theta)$ y $\Delta\theta_R = (\pi - \theta)$ en el caso de las pertenecientes a la *Región R*, obtenemos que la contribución gloria a la amplitud de dispersión oscilatoria viene dada por:

$$f_{osc}^g(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = \frac{\hbar k}{\sqrt{|\beta|}} e^{-iF_r} e^{i\frac{1}{\hbar} p_\theta^g \pi} \left[e^{-i\frac{1}{\hbar} p_\theta^g \theta} + e^{i(\frac{1}{\hbar} p_\theta^g \theta - \frac{\pi}{2})} \right] e^{-i\frac{\pi}{2} n_{3d}}, \quad (\text{E.167})$$

donde $p_\theta^g = |p_\theta| = cte$ es el momento angular asociado al parámetro de impacto $b = b_g$.

En una situación más general, en la que las dos trayectorias que convergen hacia la posición gloria completan n vueltas alrededor del centro de colisión antes de salir dispersadas en la dirección que determina el ángulo θ , siendo por tanto el ángulo total recorrido en ambos casos $\Delta\theta_A = [(2n + 1)\pi + \theta]$ y $\Delta\theta_R = [(2n + 1)\pi - \theta]$ respectivamente, la expresión (E.167) toma la forma:

$$f_{osc}^g(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = \frac{\hbar k}{\sqrt{|\beta_n|}} e^{-iF_r} e^{i\frac{1}{\hbar} p_\theta^g (2n+1)\pi} \left[e^{-i\frac{1}{\hbar} p_\theta^g \theta} + e^{i(\frac{1}{\hbar} p_\theta^g \theta - \frac{\pi}{2})} \right] e^{-i\frac{\pi}{2} n_{3d,n}}, \quad (\text{E.168})$$

Veamos a continuación como obtener, a partir de esta ecuación, la contribución de las trayectorias *directas* y de *orbiting* a la amplitud de dispersión oscilatoria en las colisiones de tres dimensiones con potencial de interacción esférico.

- *Trayectorias de orbiting: Rama I*

Consideremos una trayectoria perteneciente a la Rama *I* que completa n vueltas alrededor del centro del potencial. Teniendo en cuenta el punto de retroceso clásico interno que presentan este tipo de trayectorias [Figura (E.11)] y que en cada una de las vueltas que realiza corta dos veces el eje de simetría z , el número de puntos conjugados contenidos en la región de alcance del potencial de interacción asociados a dicha trayectoria viene dado por; $n_{3d,n}(I) = (2n + 1)$. Por lo tanto, tomando

como referencia la ecuación (E.168) y dado que para estas trayectorias $F_r = -2S_r^I$ (E.155), expresamos la contribución de toda la Rama I ($n = 1 \rightarrow \infty$) a la amplitud de dispersión oscilatoria en tres dimensiones de la forma:

$$f_{3d}^I(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = (\hbar k) e^{i2S_r^I} \left[e^{-i\frac{1}{\hbar} p_\theta^I \theta^I} + e^{i(\frac{1}{\hbar} p_\theta^I \theta^I - \frac{\pi}{2})} \right] \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{|\beta_n^I|}} e^{i(2n+1)p_\theta^I \pi} e^{-i(n\pi + \frac{\pi}{2})}, \quad (\text{E.169})$$

o lo que es lo mismo:

$$f_{3d}^I(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = (2\hbar k) e^{-i\frac{3\pi}{4}} e^{i(2S_r^I + \pi p_\theta^I)} \cos \left[\frac{1}{\hbar} p_\theta^I \theta^I - \frac{\pi}{4} \right] \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{i\pi \left[\frac{2p_\theta^I}{\hbar} - 1 \right] n}}{\sqrt{|\beta_n^I|}}, \quad (\text{E.170})$$

donde hemos denotado $p_\theta^s = p_\theta^I$, y:

$$\beta_n^I = \frac{p^2}{b_n^I} \sin \theta^I \frac{\partial \theta^I}{\partial b_n^I}. \quad (\text{E.171})$$

Sustituyendo el momento p_θ^I que aparece en el argumento del coseno por la aproximación semi-clásica $p_\theta^I \sim \hbar \left(\ell_I + \frac{1}{2} \right)$, siendo ℓ_I el número cuántico de momento angular, e introduciendo a partir de ello los polinomios de Legendre a través de su forma asintótica,

$$P_\ell(\cos \theta) \asymp \left[\frac{2}{\pi \ell \sin \theta} \right]^{\frac{1}{2}} \cos \left[\left(\ell + \frac{1}{2} \right) \theta - \frac{\pi}{4} \right] \quad (\ell \sin \theta) \gg 1, \quad (\text{E.172})$$

obtenemos, tras utilizar la expresión (E.171) para la variable β_n^I , además de las relaciones $L_I \simeq \hbar \ell_I \simeq p b_0 = L_0$ y $P_{\ell_I}(\cos \theta^I) = P_{\ell_I}(1) = 1$, que $f_{3d}^I(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1)$ viene dada por:

$$f_{3d}^I(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = \sqrt{2\pi\hbar} k b_0 e^{-i\frac{3\pi}{4}} e^{i(2S_r^I + \pi p_\theta^I)} \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{p^2 \frac{\partial \theta_{orb}^I}{\partial L_I}}} e^{i\pi \left[\frac{2p_\theta^I}{\hbar} - 1 \right] n}. \quad (\text{E.173})$$

Considerando a continuación el término de amplitud (E.150) obtenido para las trayectorias de la Rama I en las colisiones con potencial esférico en dos dimensiones, obtenemos, tras sumar los términos de la serie geométrica en n , que la contribución de toda la Rama I a la amplitud de dispersión en las colisiones con potencial esférico en tres dimensiones es:

$$f_{3d}^I(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = k b_0 \left(\frac{r_0}{\Omega_0} \right) \sqrt{\pi\hbar} \frac{\omega_0^3}{E} e^{-\frac{\pi\omega_0}{4\Omega_0}} \left[\frac{e^{i\left[\frac{1}{\hbar} (2S_r^I + L_0\pi) - \frac{3\pi}{4} \right]}}{e^{\frac{\pi\omega_0}{2\Omega_0}} e^{-i\left(\frac{2L_0}{\hbar} - 1 \right) \pi} - 1} \right], \quad (\text{E.174})$$

siendo todas las variables que intervienen en dicha expresión las ya definidas en el estudio de las colisiones en dos dimensiones con potencial esférico.

- *Trayectorias de orbiting: Rama D*

Tal como se muestra en la Figura (E.11), las trayectorias de esta familia no presentan punto de retroceso clásico interno. De este modo, para una trayectoria que realiza n vueltas se cumple que $n_{3d,n}(D) = 2n$, mientras que para todas ellas $F_r = -2S_r^D$ (E.156). A partir de la ecuación (E.168) se obtiene entonces que la contribución de la Rama D ($n = 1 \rightarrow \infty$) a la amplitud de dispersión viene dada por:

$$f_{3d}^D(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = (\hbar k) e^{i\frac{\pi}{4}} e^{i2S_r^D} \left[e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{1}{\hbar} p_\theta^D \theta^D} + e^{i\left(\frac{1}{\hbar} p_\theta^D \theta^D - \frac{\pi}{2}\right)} \right] \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{|\beta_n^D|}} e^{i\frac{1}{\hbar}(2n+1)p_\theta^D \pi} e^{-in\pi}, \quad (\text{E.175})$$

expresión que reescribimos de la forma:

$$f_{3d}^D(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = (2\hbar k) e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{1}{\hbar}(2S_r^D + \pi p_\theta^D)} \cos \left[\frac{1}{\hbar} p_\theta^D \theta_n^D - \frac{\pi}{4} \right] \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{i\pi \left[\frac{2p_\theta^D}{\hbar} - 1 \right] n}}{\sqrt{|\beta_n^D|}}, \quad (\text{E.176})$$

donde hemos denotado $p_\theta^g = p_\theta^D$.

Aplicando el procedimiento que acabamos de utilizar en el caso de las trayectorias de la Rama I para introducir los polinomios de Legendre en su forma asintótica, obtenemos:

$$f_{3d}^D(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = \sqrt{2\pi\hbar} k b_0 e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{i\frac{1}{\hbar}(2S_r^D + \pi p_\theta^D)} \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{\frac{1}{p^2 \frac{\partial \theta_{orb}^D}{\partial L_D}}} e^{i\pi \left[\frac{2p_\theta^D}{\hbar} - 1 \right] n}. \quad (\text{E.177})$$

Finalmente, utilizando el término de amplitud (E.151) correspondiente a las trayectorias de la Rama D en las colisiones con potencial esférico en dos dimensiones, obtenemos que la contribución de dicha rama a la amplitud de dispersión en las colisiones con potencial esférico, en tres dimensiones, viene dada por:

$$f_{3d}^D(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = k b_0 \left(\frac{r_0}{\Omega_0} \right) \sqrt{2\pi\hbar} \frac{\omega_0^3}{E} e^{-\frac{\pi\omega_0}{2\Omega_0}} \left[\frac{e^{i\left[\frac{1}{\hbar}(2S_r^D + L_0\pi) - \frac{\pi}{4}\right]}}{e^{\frac{\pi\omega_0}{\Omega_0}} e^{-i\left(\frac{2L_0}{\hbar} - 1\right)\pi} - 1} \right]. \quad (\text{E.178})$$

Al igual que en el caso anterior, todas las variables que intervienen en esta expresión son las ya definidas para las colisiones en dos dimensiones.

- *Trayectorias directas.*

Teniendo en cuenta que este tipo de trayectorias presentan características similares a las pertenecientes a la Rama I [Figuras (E.11) y (E.12)], podemos obtener su contribución a la amplitud de dispersión considerando el caso particular $n = 0$ en el estudio que acabamos de realizar para dicha rama.

Así pues, a partir de la ecuación (E.173), si denotamos por $b^{dir} = b_g$ el parámetro de impacto correspondiente a estas trayectorias, obtenemos:

$$f_{3d}^{dir}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = kb^{dir} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\left|p^2 \frac{\partial \theta^{dir}}{\partial L_{dir}}\right|}} e^{-i\frac{3\pi}{4}} e^{\frac{i}{\hbar}(2S_r^{dir} + \pi p_{\theta}^{dir})}. \quad (\text{E.179})$$

En este caso, tanto el término de amplitud,

$$\left|p^2 \frac{\partial \theta^{dir}}{\partial L_{dir}}\right| = \left|\frac{\partial p_y(t_2)}{\partial y_1}\right|_{2d}, \quad (\text{E.180})$$

como el de fase,

$$(2S_r^{dir} + \pi p_{\theta}^{dir}) = - \int_{2d} \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} dt, \quad (\text{E.181})$$

donde $2d$ indica que la integral se realiza sobre uno cualquiera de los planos π_j , coinciden con los obtenidos al propagar temporalmente las trayectorias directas en el plano. Con todo ello, expresamos finalmente la contribución de las trayectorias directas a la amplitud de dispersión oscilatoria para las colisiones en tres dimensiones de la forma:

$$f_{3d}^{dir}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = kb^{dir} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\left|\frac{\partial p_y(t_2)}{\partial y_1}\right|_{2d}}} e^{-i\frac{3\pi}{4}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{2d} \mathbf{q} \cdot \mathbf{p} dt}. \quad (\text{E.182})$$

Una vez concluido el análisis de las contribuciones debidas a las trayectorias *directas* y de *orbiting* a la amplitud de dispersión, expresamos la parte oscilatoria de dicha magnitud para colisiones en tres dimensiones de la forma:

$$f_{osc}^{3d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) = f_{3d}^{dir}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) + f_{3d}^I(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) + f_{3d}^D(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1), \quad (\text{E.183})$$

mientras que la componente oscilatoria de la sección eficaz total de colisión se obtiene de manera inmediata aplicando el *Teorema Óptico* para tres dimensiones:

$$\sigma_{osc}^{3d} = \left(\frac{4\pi}{k}\right) \text{Im} \left[f_{osc}^{3d}(\hat{\mathbf{k}}_1, \hat{\mathbf{k}}_1) \right]. \quad (\text{E.184})$$

En las Figuras (E.20) y (E.21) representamos la componente oscilatoria de la sección eficaz total obtenida en las colisiones entre distintos pares de átomos de gases nobles (los mismos que ya hemos empleado en el estudio de las colisiones en dos dimensiones) que interactúan a través de un potencial esférico tipo Lennard-Jones. Mostramos tanto el resultado semiclásico, obtenido a partir de la relación (E.184), como el obtenido al aplicar un tratamiento puramente cuántico como es el *método de Numerov* [149] (Apéndice C).

Si comparamos los resultados obtenidos en dos [Figuras (E.15) y (E.16)] y tres [Figuras (E.20) y (E.21)] dimensiones, comprobamos como la forma de la oscilación que presenta la sección eficaz total

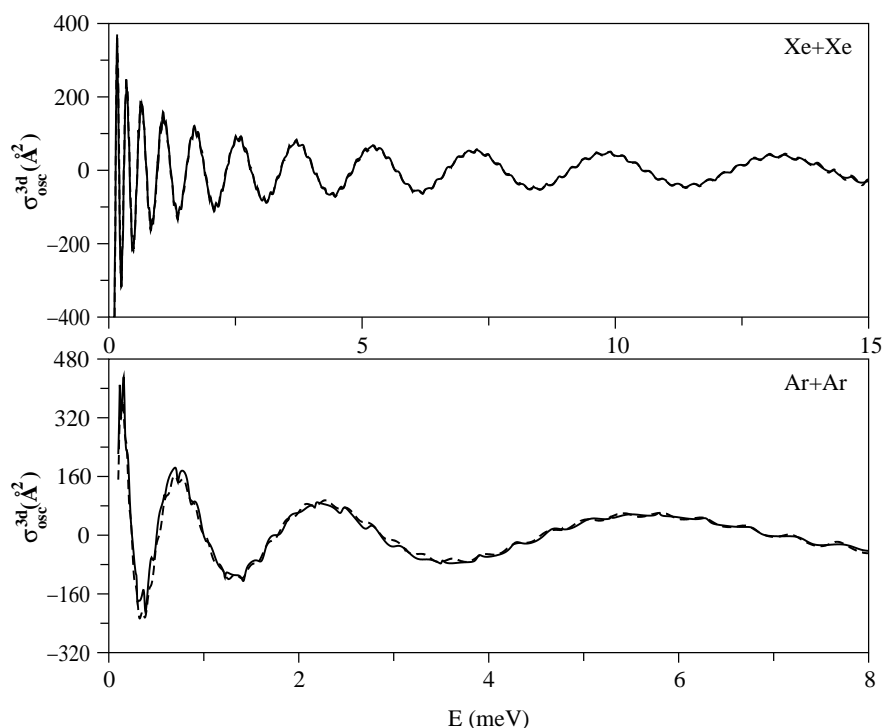


Figura E.20: Componente oscilatoria de la sección eficaz total para las colisiones en 3 dimensiones entre varios pares de átomos de gases nobles que interactúan a través de un potencial esférico tipo Lennard-Jones. En trazo continuo se representa el resultado cuántico obtenido al aplicar el *método de Numerov*, mientras que en trazo discontinuo se indica el resultado semiclásico obtenido a partir de la relación (E.184).

en ambos casos prácticamente coincide. La diferencia más importante encontrada entre las componentes oscilatorias de la sección eficaz total en las dos clases de colisiones es su orden de magnitud, el cual se incrementa cuando se pasa de dos a tres dimensiones.

Al igual que ocurría en el caso de dos dimensiones, las trayectorias *directas* son las que reproducen la oscilación principal de la sección eficaz total de colisión, mientras que las trayectorias de *orbiting* dan lugar a pequeñas resonancias *angulares*, responsables de la pequeña ondulación que presenta dicha oscilación.

E.5. Colisiones con el fullereno C_{60} .

Según mostramos en el Capítulo 4, un modelo de potencial de interacción esférico permite obtener una buena estimación teórica del orden de magnitud global y del comportamiento de las secciones eficaces totales en las colisiones de baja energía entre el fullereno C_{60} y distintas especies atómicas de capa cerrada, así como en las colisiones entre dos fullerenos C_{60} neutros.

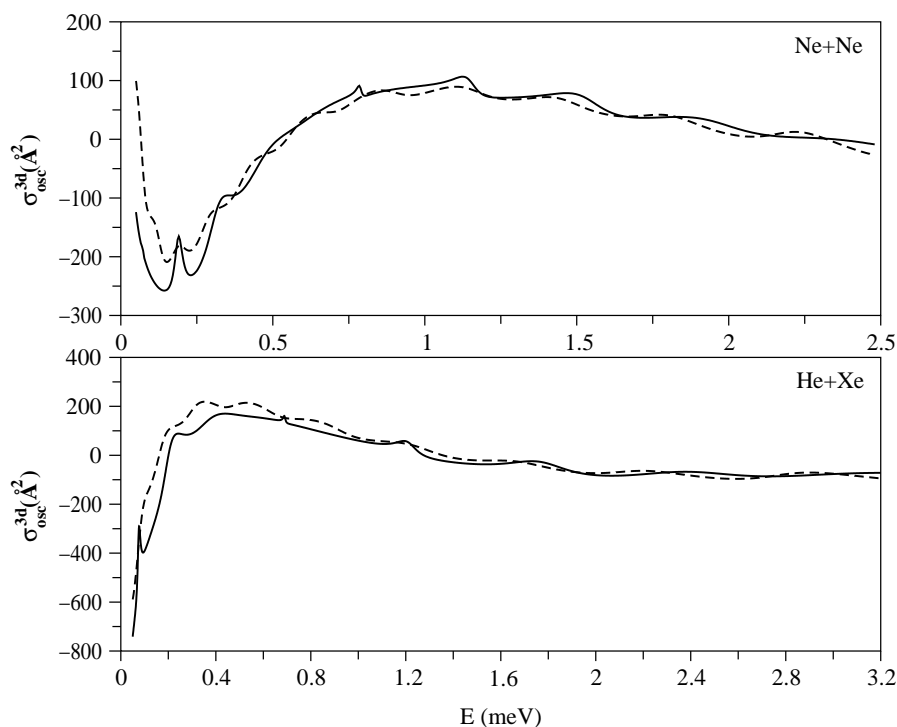


Figura E.21: Idem Figura (E.20).

Si asumimos entonces que las colisiones de baja energía C_{60} +átomo y $C_{60} + C_{60}$ están gobernadas por un potencial de interacción esférico, podremos aplicar también a estos sistemas el formalismo semiclásico que acabamos de presentar para obtener la componente oscilatoria de las secciones eficaces totales en estos procesos [Figuras (4.3) y (4.4)]. De este modo, los resultados que acabamos de presentar en apartados anteriores para las colisiones entre dos átomos de gases nobles que interaccionan a través de un potencial esférico tipo Lennard-Jones, son igualmente válidos para las colisiones que tratamos en el apartado 4.6 de esta Memoria.

Tomemos, por ejemplo, la colisión entre un fullereno C_{60} y un ion alcalino Na^+ con el potencial de interacción esférico $V(r) = V_t(r)$ (3.46). Si aplicamos a este sistema el tratamiento semiclásico que acabamos de introducir, obtenemos como, efectivamente, tal y como se muestra en la Figura (E.22), la expresión semiclásica de la sección eficaz total oscilatoria σ_{osc}^{3d} (E.184) prácticamente coincide con la componente σ_g (4.52) de la sección eficaz total obtenida en el Capítulo 4.

Al igual que ocurría en las colisiones entre los distintos pares de gases nobles, el mayor desacuerdo entre los resultados cuántico y semiclásico se produce en la pequeña ondulación (resonancias *angulares* debidas a las trayectorias de *orbiting* + resonancias de *tunneling*) que presenta la oscilación gloria principal de la sección eficaz total. También en este caso dicho desajuste se hará más evidente a medida que la

contribución de las resonancias debidas a la penetración por efecto túnel a través de la barrera centrífuga del potencial de interacción efectivo, que como ya hemos dicho no es incluida en nuestro tratamiento semiclásico, se haga más importante. Como sabemos, esto ocurre a medida que disminuye la velocidad relativa y/o la masa reducida del par colisionante, y con ello el número de ondas parciales que aportan una contribución significativa a la sección eficaz de colisión.

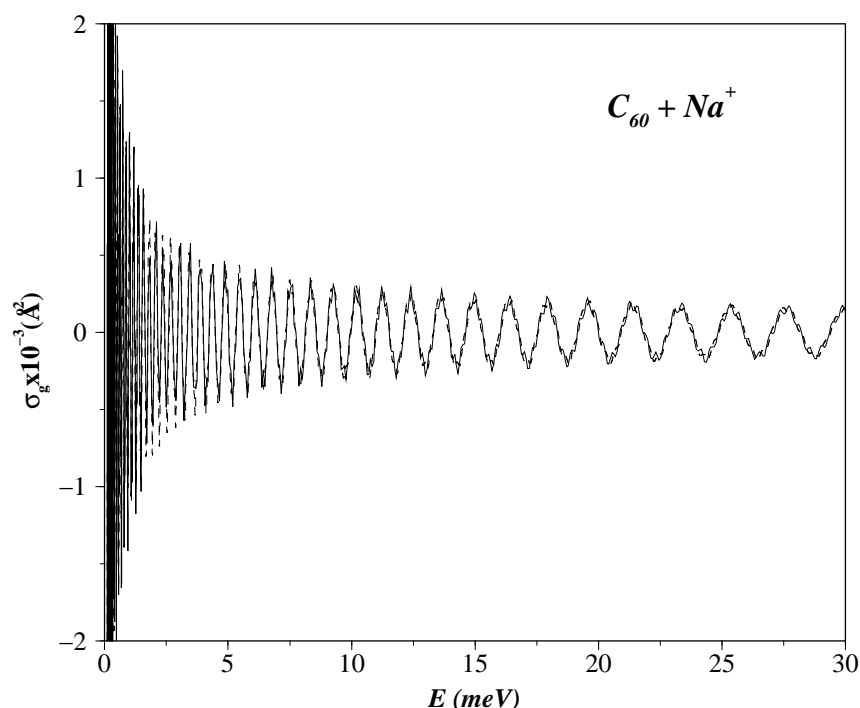


Figura E.22: Componente oscilatoria de la sección eficaz total para la colisión $C_{60} + Na^+$ con el potencial de interacción esférico $V(r) = V_l(r)$ (3.46). En trazo continuo se representa el resultado cuántico σ_g (4.52), obtenido al aplicar el *método de Numerov*, mientras que en trazo discontinuo se indica el resultado semiclásico σ_{osc}^{3d} obtenido a partir de la relación (E.184).

Antes de concluir nos gustaría comentar que el estudio realizado en este apéndice de la componente oscilatoria de la sección eficaz total en procesos de colisión con un potencial de interacción esférico constituye básicamente un problema académico. Según vimos en el Capítulo 4, esta componente de la sección eficaz total es altamente sensible a la anisotropía de la interacción, por lo que, en principio, no tendría sentido el análisis de su comportamiento mediante un modelo que no considerase los términos anisótropos de la interacción. El interés del formalismo semiclásico que acabamos de desarrollar radica, por tanto, en su posible aplicación a procesos de colisión gobernados por un potencial de interacción no esférico. Al fin y al cabo éste había sido nuestro objetivo inicial: encontrar un tratamiento semiclásico que nos permitiera obtener la componente oscilatoria de la sección eficaz total en las colisiones C_{60} +átomo

y $C_{60} + C_{60}$ (la componente suave dominante coincidiría, según hemos visto en el Capítulo 4, con la obtenida con la aproximación de potencial de interacción esférico). De este modo evitaríamos tener que recurrir a un tratamiento cuántico que, tal y como comentamos también en el Capítulo 4, se encuentra extremadamente limitado por el enorme tamaño de las bases angulares implícitas en este tipo de sistemas.

En colisiones gobernadas por un potencial de interacción anisótropo ocurre, sin embargo, que la dinámica del sistema cambia radicalmente con respecto a la que hemos venido describiendo hasta el momento para un potencial de interacción de simetría esférica. Si representamos, por ejemplo, el ángulo de dispersión de las trayectorias después de la colisión frente a su parámetro de impacto, encontramos que la región de *orbiting*, caracterizada en el caso esférico por una asíntota vertical muy estrecha [Figura (E.9)], define ahora una región sensiblemente más ancha que muestra un comportamiento totalmente errático a primera vista. Se trata de la denominada región de *dispersión caótica* o 'chattering', en la que una incertidumbre relativamente pequeña en una variable de entrada de la trayectoria puede hacer a menudo imposible la determinación de las variables de salida [Figura (E.23)].

En lugar de las dos familias de trayectorias de *orbiting*, que constituían una jerarquía perfectamente definida con el potencial esférico, tenemos ahora una sucesión infinita de trayectorias, extremadamente complicadas de localizar, que completan distintas vueltas en torno al centro de colisión y presentan un número variable de puntos de inflexión en la región próxima a la barrera de repulsión interna del potencial de interacción [Figura (E.23)]. Se trata además de trayectorias que dan lugar a divergencias en la expresión (E.75) que hemos estado empleando hasta ahora para la forma semiclassical de la función de Green energética. Debido a todas estas dificultades, que complican bastante la generalización del tratamiento semiclassical presentado a procesos en los que interviene un potencial de interacción no esférico, éste es un problema que aún mantenemos abierto.

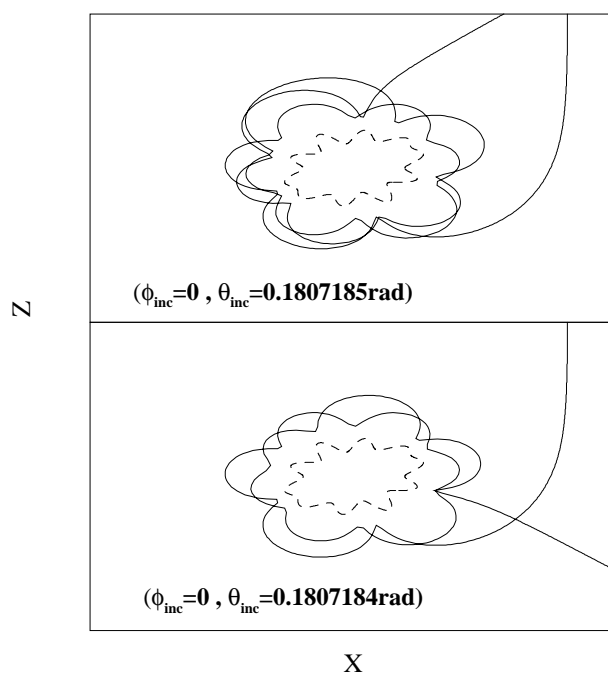


Figura E.23: Representación gráfica de dos trayectorias clásicas correspondientes a la colisión $C_{60} + Ar (E = 1 meV)$ con el potencial de interacción anisótropo $V(\mathbf{r})$ (3.21). En el margen inferior izquierdo indicamos las condiciones iniciales de cada una ellas, mientras que en trazo discontinuo representamos un contorno aproximado de la superficie de energía potencial.

Apéndice F

Estabilidad lineal de las trayectorias clásicas.

Sea un sistema de n grados de libertad, descrito en cualquier instante de tiempo t por el vector de posición $\mathbf{q} \equiv \mathbf{q}(t) = (q_1(t), \dots, q_n(t))$ y de momentos $\mathbf{p} \equiv \mathbf{p}(t) = (p_1(t), \dots, p_n(t))$. El hamiltoniano asociado es:

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{q}) \quad (\text{F.1})$$

y las $2n$ ecuaciones de movimiento de Hamilton, no lineales en general, son:

$$\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \quad ; \quad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}. \quad (\text{F.2})$$

Supongamos ahora que hemos encontrado una de las trayectorias clásicas que traslada a dicho sistema desde la posición inicial $\mathbf{q}_0 = \mathbf{q}(t_0)$, con momento $\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}(t_0)$, hasta la posición final $\mathbf{q} = \mathbf{q}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$, con momento $\mathbf{p} = \mathbf{p}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$, y que estamos interesados en analizar su estabilidad respecto a pequeñas perturbaciones, $\delta\mathbf{q}_0$ y $\delta\mathbf{p}_0$, en las posiciones y momentos iniciales ($\mathbf{q}_0 \rightarrow \mathbf{q}_0 + \delta\mathbf{q}_0$, $\mathbf{p}_0 \rightarrow \mathbf{p}_0 + \delta\mathbf{p}_0$). Introduciendo para las posiciones y momentos perturbados en el instante t , desarrollos de hasta primer orden en $\delta\mathbf{q}_0$ y $\delta\mathbf{p}_0$, dados por:

$$\begin{aligned} \mathbf{q} + \delta\mathbf{q}(t) &= \mathbf{q}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) + \delta\mathbf{q}_0 \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{q}_0}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) + \delta\mathbf{p}_0 \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{p}_0}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) \\ \mathbf{p} + \delta\mathbf{p}(t) &= \mathbf{p}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) + \delta\mathbf{q}_0 \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{q}_0}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0) + \delta\mathbf{p}_0 \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{p}_0}(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0), \end{aligned} \quad (\text{F.3})$$

se obtiene que la evolución temporal de una pequeña perturbación $(\delta\mathbf{q}_0, \delta\mathbf{p}_0)$, producida en el instante inicial $t = t_0$, puede expresarse en forma de la siguiente ecuación matricial:

$$\begin{pmatrix} \delta\mathbf{q}(t) \\ \delta\mathbf{p}(t) \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{A}}(t, t_0) \cdot \begin{pmatrix} \delta\mathbf{q}_0 \\ \delta\mathbf{p}_0 \end{pmatrix}, \quad (\text{F.4})$$

donde $\bar{\mathbf{A}}(t, t_0)$ es una matriz de dimensión $(2n \times 2n)$, definida por:

$$\bar{\mathbf{A}}(t, t_0) = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{q}_0} & \vdots & \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{p}_0} \\ \cdots & & \cdots \\ \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{q}_0} & \vdots & \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial \mathbf{p}_0} \end{pmatrix}. \quad (\text{F.5})$$

Por otro lado, sustituyendo las nuevas coordenadas iniciales, $\mathbf{q}_0 + \delta \mathbf{q}_0$ y $\mathbf{p}_0 + \delta \mathbf{p}_0$, en las ecuaciones de movimiento de Hamilton (F.2) y desarrollando hasta segundo orden con respecto a las perturbaciones, se obtiene un sistema de $2n$ ecuaciones diferenciales linealizadas para $\delta \mathbf{q}$ y $\delta \mathbf{p}$, que en forma matricial vienen dadas por:

$$\begin{pmatrix} \delta \dot{\mathbf{q}}(t) \\ \delta \dot{\mathbf{p}}(t) \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{\Omega}}(t) \cdot \begin{pmatrix} \delta \mathbf{q}(t) \\ \delta \mathbf{p}(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{F.6})$$

siendo $\bar{\mathbf{\Omega}}(t)$ la matriz $(2n \times 2n)$ definida por:

$$\bar{\mathbf{\Omega}}(t) = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{0}}_{(n \times n)} & \vdots & \frac{1}{m} \bar{\mathbf{I}}_{(n \times n)} \\ \cdots & & \cdots \\ -\bar{\mathbf{V}}_0''(t) & \vdots & \bar{\mathbf{0}}_{(n \times n)} \end{pmatrix} \quad (\text{F.7})$$

y $\bar{\mathbf{V}}_0''(t)$ la matriz de dimensión $(n \times n)$ que contiene las segundas derivadas del potencial de interacción $V(\mathbf{q})$, esto es:

$$[\bar{V}_0'']_{ij}(t) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{q}=\mathbf{q}_0} \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (\text{F.8})$$

Sustituyendo la relación (F.4) en el último término de la ecuación (F.6) y teniendo en cuenta además que, según (F.4), se debe cumplir:

$$\begin{pmatrix} \delta \dot{\mathbf{q}}(t) \\ \delta \dot{\mathbf{p}}(t) \end{pmatrix} = \frac{d}{dt} \bar{\mathbf{A}}(t, t_0) \cdot \begin{pmatrix} \delta \mathbf{q}_0 \\ \delta \mathbf{p}_0 \end{pmatrix}, \quad (\text{F.9})$$

obtenemos que la matriz $\bar{\mathbf{A}}(t, t_0)$ satisface la ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{d}{dt} \bar{\mathbf{A}}(t, t_0) = \bar{\mathbf{\Omega}}(t) \cdot \bar{\mathbf{A}}(t, t_0), \quad (\text{F.10})$$

con las condiciones iniciales:

$$[\bar{\mathbf{A}}(t_0, t_0)]_{ij} = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, n). \quad (\text{F.11})$$

En términos de posiciones y momentos, la ecuación (F.10) puede expresarse como:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial \mathbf{q}_j} & \vdots & \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial \mathbf{p}_j} \\ \cdots & & \cdots \\ \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial \mathbf{q}_j} & \vdots & \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial \mathbf{p}_j} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{0}}_{(n \times n)} & \vdots & \frac{1}{m} \bar{\mathbf{I}}_{(n \times n)} \\ \cdots & & \cdots \\ -\bar{\mathbf{V}}_0''(t) & \vdots & \bar{\mathbf{0}}_{(n \times n)} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial \mathbf{q}_j} & \vdots & \frac{\partial \mathbf{q}_i}{\partial \mathbf{p}_j} \\ \cdots & & \cdots \\ \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial \mathbf{q}_j} & \vdots & \frac{\partial \mathbf{p}_i}{\partial \mathbf{p}_j} \end{pmatrix} \quad (i, j = 1, \dots, n). \quad (\text{F.12})$$

Se han obtenido así un total de $(2n)^2$ ecuaciones diferenciales de primer orden, las cuales, junto con las $(2n)$ ecuaciones de movimiento de Hamilton (F.2), permiten conocer toda la información acerca de la evolución temporal y la estabilidad lineal del movimiento clásico que describe el sistema cuando se traslada desde la posición inicial \mathbf{q}_0 en $t = t_0$, hasta la posición final \mathbf{q} en un instante posterior $t > t_0$.

Apéndice G

Trayectorias de *orbiting*: ángulo recorrido.

Consideremos la expresión correspondiente al ángulo recorrido por una partícula de masa m que incide sobre un centro de fuerzas central $V(r)$ con energía E y momento angular L (E.149):

$$\theta = 2L \int_{r_t}^{\infty} \frac{1}{r^2 \sqrt{2m[E - V_{ef}(r, L)]}} dr, \quad (\text{G.1})$$

siendo $r = r_t$ la distancia de mayor acercamiento al centro del potencial de la trayectoria que sigue la partícula y $V_{ef}(r, L)$ el potencial de interacción efectivo:

$$V_{ef}(r, L) = V(r) + \frac{L^2}{2mr^2}. \quad (\text{G.2})$$

Nuestro objetivo en este apéndice va a ser obtener, a partir de la expresión (G.1), la derivada del ángulo recorrido por una trayectoria de *orbiting* con respecto a su momento angular, expresada en términos del número de vueltas n que ésta realiza.

Tal y como veíamos en el Apéndice E, las trayectorias de *orbiting* se caracterizan por tener momentos angulares muy próximos al momento angular $L=L_0$, para el cual se cumple que la energía E coincide con el valor del potencial de interacción efectivo en la posición $r=r_0$ del máximo de la barrera centrífuga, verificándose con ello que:

$$V_{ef}(r_0, L_0) = E \quad ; \quad \left(\frac{\partial V_{ef}(r, L)}{\partial r} \right)_{(r_0, L_0)} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 V_{ef}(r, L)}{\partial r^2} \right)_{(r_0, L_0)} < 0. \quad (\text{G.3})$$

Considerando entonces que el mayor incremento en el ángulo recorrido se produce en estos casos durante el intervalo de tiempo en el cual la partícula permanece atrapada dando vueltas en torno al centro del potencial, desde una distancia $r \approx r_0$ y que, por tanto, la contribución de las trayectorias de *orbiting* a la sección eficaz total de colisión está determinada principalmente por la forma del potencial de interacción en el entorno más inmediato de la posición del máximo de la barrera centrífuga, vamos a aproximar el potencial de interacción efectivo en el límite $L=L_0$ por un desarrollo de segundo orden en la variable radial r en torno a la posición $r=r_0$, dado por:

$$V_{ef}(r, L_0) = V_{ef}(r_0, L_0) - \frac{\kappa_0}{2}(r - r_0)^2 + \vartheta[(r - r_0)^3], \quad (\text{G.4})$$

donde

$$\kappa_0 = \left| \left(\frac{\partial^2 V_{ef}}{\partial r^2} \right)_{(r_0, L_0)} \right|. \quad (G.5)$$

En el caso de momentos angulares $L \rightarrow L_0$ se pueden introducir desarrollos análogos, aunque se hace necesario analizar por separado las dos situaciones posibles; momentos angulares L superiores (trayectorias de *orbiting* pertenecientes a la *rama D*) e inferiores (trayectorias de *orbiting* pertenecientes a la *rama I*) al momento angular L_0 .

■ RAMA D.

Las trayectorias que pertenecen a esta familia tienen momentos angulares $L \equiv L_D = L_0 + \delta L$ ($\delta L \rightarrow 0$), tales que en la posición del máximo de la barrera centrífuga, $r_D = r_D(L_D) < r_0$, se cumple que $V_{ef}(r_D, L_D) > E$ [Figura (G.1)].

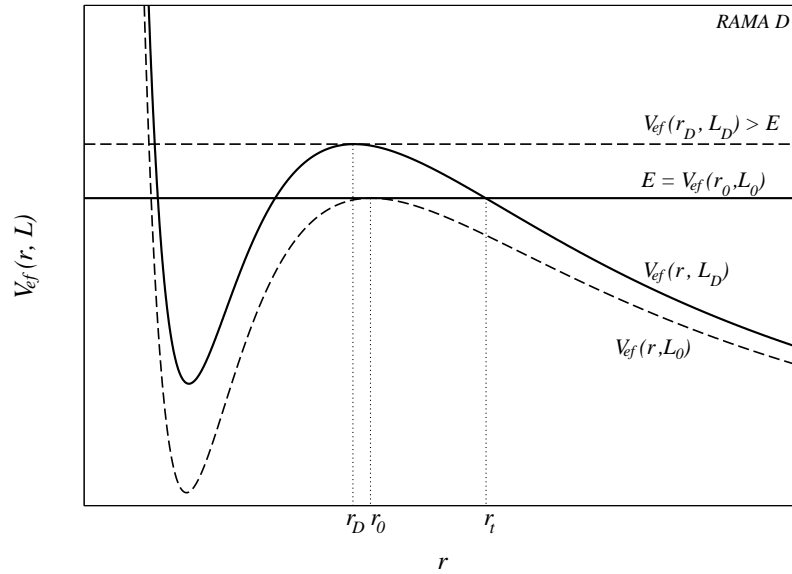


Figura G.1: Potencial efectivo $V_{ef}(r, L)$ para trayectorias de *orbiting* pertenecientes a la rama D.

Si tal y como acabamos de comentar, sustituimos el potencial de interacción efectivo $V_{ef}(r, L)$ que aparece en la expresión (G.1) por un desarrollo cuadrático en r en torno a la posición r_D del máximo de la barrera centrífuga, dado por:

$$V_{ef}(r, L_D) = V_{ef}(r_D, L_D) - \frac{\kappa_D}{2}(r - r_D)^2 + \vartheta[(r - r_D)^3], \quad (G.6)$$

donde

$$\kappa_D = \left| \left(\frac{\partial^2 V_{ef}}{\partial r^2} \right)_{(r_D, L_D)} \right|, \quad (\text{G.7})$$

obtenemos que el ángulo recorrido por las trayectorias pertenecientes a la rama D puede expresarse de forma aproximada como:

$$\theta_{orb}^D = \frac{2L_D}{\sqrt{m\kappa_D}} \int_{r_t}^{\infty} \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sqrt{r^2 - 2r_D r + r_D^2 - \delta_D^2}} dr, \quad (\text{G.8})$$

siendo

$$\delta_D^2 = \frac{2}{\kappa_D} [V_{ef}(r_D, L_D) - E]. \quad (\text{G.9})$$

Para resolver la integral radial utilizamos la relación [165]:

$$\int \frac{dx}{x^2 \sqrt{ax^2 + bx + c}} = -\frac{\sqrt{ax^2 + bx + c}}{cx} + \frac{b}{2c^{3/2}} \ln \left(\frac{2\sqrt{c}\sqrt{ax^2 + bx + c} + bx + 2c}{x} \right), \quad (\text{G.10})$$

a partir de la cual, teniendo en cuenta que para estas trayectorias $r_t = r_0 + \delta_D$, obtenemos la expresión:

$$\theta_{orb}^D = -\frac{2L_D}{\sqrt{m\kappa_D}} \left[\frac{1}{(r_D^2 - \delta_D^2)} + \frac{r_D}{(r_D^2 - \delta_D^2)^{3/2}} \ln \left(\frac{r_D - \sqrt{r_D^2 - \delta_D^2}}{\delta_D} \right) \right]. \quad (\text{G.11})$$

Dado que el momento angular L_D se encuentra muy próximo al valor $L = L_0$, que satisface las condiciones (G.3), hemos considerado además el siguiente desarrollo en serie del potencial efectivo en potencias del momento angular:

$$V_{ef}(r, L_D) = V_{ef}(r, L_0 + \delta L) = V_{ef}(r, L_0) + \frac{L_0}{mr^2} (L_D - L_0) + \vartheta[(\delta L)^2]. \quad (\text{G.12})$$

Sustituyendo el desarrollo radial (G.4) en el primer término de (G.12) y utilizando la primera de las condiciones (G.3), obtenemos:

$$V_{ef}(r, L_D) \approx E - \frac{\kappa_0}{2} (r - r_0)^2 + \frac{L_0}{mr^2} (L_D - L_0). \quad (\text{G.13})$$

Y a partir de ello las relaciones:

$$\kappa_D = \left| -\kappa_0 + \frac{6L_0}{mr_D^4} (L_D - L_0) \right|, \quad (\text{G.14})$$

$$\delta_D^2 = \frac{2}{\kappa_D} \left[-\frac{\kappa_0}{2} (r_D - r_0)^2 + \frac{L_0}{mr_D^2} (L_D - L_0) \right]. \quad (\text{G.15})$$

Volvamos de nuevo a la expresión (G.11) para el ángulo recorrido. Considerando que la mayor contribución a θ_{orb}^D resulta al tomar el límite $L_D \rightarrow L_0$ ($r_D \rightarrow r_0$) y dado que en este caso tenemos que:

$$\kappa_D \approx \kappa_0 \quad (\text{G.16})$$

y

$$\delta_D^2 \approx \frac{2L_0}{m\kappa_0 r_0^2} (L_D - L_0) \rightarrow 0, \quad (\text{G.17})$$

aplicando el límite $\delta_D \rightarrow 0$ en la ecuación (G.11) obtenemos la relación:

$$\theta_{orb}^D(\delta_D \rightarrow 0) = -\frac{2L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \left[1 + \ln \left(\frac{\delta_D}{2r_0} \right) \right] \approx -\frac{2L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \ln \left(\frac{\delta_D}{2r_0} \right). \quad (\text{G.18})$$

La cual, utilizando la expresión (G.17) para δ_D , podemos reescribir como:

$$\theta_{orb}^D = -\frac{L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \ln \left(\frac{L_0}{2m\kappa_0 r_0^4} (L_D - L_0) \right), \quad (\text{G.19})$$

siendo su derivada respecto del momento angular $L = L_D$:

$$\frac{d\theta_{orb}^D}{dL_D} = -\frac{L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \frac{1}{(L_D - L_0)}. \quad (\text{G.20})$$

Aún debemos expresar dicha derivada en función del número de vueltas n que realiza la trayectoria en torno al centro de colisión. Para ello introducimos tres nuevas variables:

$$\Omega_0 = \frac{L_0}{mr_0^2} \quad ; \quad \Omega_D = \frac{L_D}{mr_0^2} \quad ; \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{\kappa_0}{m}}, \quad (\text{G.21})$$

en términos de las cuales las ecuaciones (G.19) y (G.20) toman la forma:

$$\theta_{orb}^D = -\frac{\Omega_0}{\omega_0} \ln \left(\frac{\Omega_0}{2\omega_0^2} (\Omega_D - \Omega_0) \right) \quad (\text{G.22})$$

y

$$\frac{d\theta_{orb}^D}{dL_D} = -\frac{1}{mr_0^2} \frac{\Omega_0}{\omega_0} \frac{1}{(\Omega_D - \Omega_0)}. \quad (\text{G.23})$$

A partir de la ecuación (G.22), teniendo en cuenta que el ángulo recorrido por una trayectoria de *orbiting* que realiza n vueltas es $(2n+1)\pi$, se obtiene la siguiente relación entre las variables Ω_D y Ω_0 :

$$\Omega_D = \Omega_0 + \frac{2\omega_0^2}{\Omega_0} e^{-\frac{\omega_0}{\Omega_0} (2n+1)\pi} \quad (\text{G.24})$$

y con ello la expresión que buscábamos para la derivada del ángulo recorrido respecto del momento angular asociado a la trayectoria, en función del número de vueltas n que ésta realiza. Esto es:

$$\frac{d\theta_{orb}^D}{dL_D} = -\frac{1}{2mr_0^2} \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^3} e^{\frac{\omega_0}{\Omega_0} (2n+1)\pi}. \quad (\text{G.25})$$

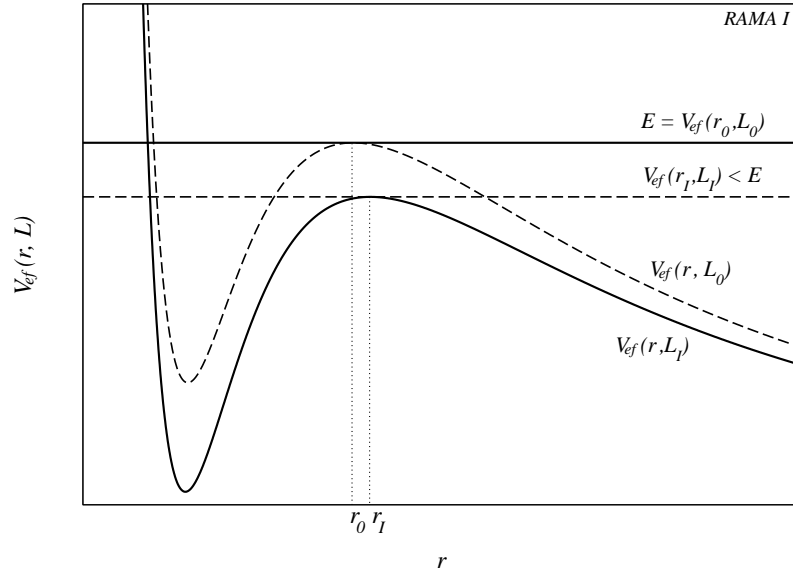


Figura G.2: Potencial efectivo $V_{ef}(r, L)$ para las trayectorias de *orbiting* pertenecientes a la Rama I.

■ **RAMA I.**

Las trayectorias incluidas en esta familia tienen momentos angulares $L \equiv L_I = L_0 - \delta L$ ($\delta L \rightarrow 0$), tales que el potencial efectivo en la posición del máximo de la barrera centrífuga, $r_I = r_I(L_I) > r_0$, no supera la energía E de la partícula, $V_{ef}(r_I, L_I) < E$ [Figura (G.2)].

Sustituyendo en este caso el potencial efectivo $V_{ef}(r, L)$ que aparece en la expresión (G.1) por el desarrollo:

$$V_{ef}(r, L_I) = V_{ef}(r_I, L_I) - \frac{\kappa_I}{2}(r - r_I)^2 + \vartheta[(r - r_I)^3], \quad (\text{G.26})$$

siendo

$$\kappa_I = \left| \left(\frac{\partial^2 V_{ef}}{\partial r^2} \right)_{(r_I, L_I)} \right|, \quad (\text{G.27})$$

obtenemos que el ángulo recorrido por las trayectorias de la *rama I* puede expresarse de forma aproximada como:

$$\theta_{orb}^I = 2 \frac{2L_I}{\sqrt{m\kappa_I}} \int_{r_I}^{\infty} \frac{1}{r^2 \sqrt{r^2 - 2r_I r + r_I^2 + \delta_I^2}} dr, \quad (\text{G.28})$$

donde

$$\delta_I^2 = \frac{2}{\kappa_I} [E - V_{ef}(r_I, L_I)]. \quad (\text{G.29})$$

El factor 2 adicional que aparece en (G.28), si la comparamos con la relación (G.8) correspondiente a las trayectorias de la *rama D*, es debido a que el intervalo de integración incluye ahora ambos

lados del máximo de la barrera centrífuga.

Utilizando de nuevo la relación (G.10) para resolver la integral radial se obtiene la expresión:

$$\theta_{orb}^I = \frac{4L_I}{\sqrt{m\kappa_I}} \left[\frac{(\delta_I - r_I)}{r_I(r_I^2 + \delta_I^2)} + \frac{r_I}{(r_I^2 + \delta_I^2)^{3/2}} \ln \left(\frac{\delta_I \sqrt{r_I^2 + \delta_I^2 + \delta_I^2}}{r_I \sqrt{r_I^2 + \delta_I^2 - r_I^2}} \right) \right]. \quad (G.30)$$

Al igual que en el caso anterior, consideramos el desarrollo del potencial efectivo en torno al valor $L=L_0$ del momento angular:

$$V_{ef}(r, L_I) = V_{ef}(r, L_0 - \delta L) = V_{ef}(r, L_0) + \frac{L_0}{mr^2}(L_I - L_0) + \mathcal{O}[(\delta L)^2]. \quad (G.31)$$

Reemplazando el primer término de (G.31) por el desarrollo (G.4), y tras hacer uso de la primera condición (G.3), obtenemos:

$$V_{ef}(r, L_I) \approx E - \frac{\kappa_0}{2}(r - r_0)^2 - \frac{L_0}{mr^2}(L_0 - L_I). \quad (G.32)$$

Tras lo cual:

$$\kappa_I = \left| -\kappa_0 - \frac{6L_0}{mr_I^4}(L_0 - L_I) \right|, \quad (G.33)$$

$$\delta_I^2 = \frac{2}{\kappa_I} \left[\frac{\kappa_0}{2}(r_I - r_0)^2 + \frac{L_0}{mr_I^2}(L_0 - L_I) \right]. \quad (G.34)$$

Aquí de nuevo, la contribución más importante al ángulo recorrido por las trayectorias se obtiene al considerar el límite $L_I \rightarrow L_0$ ($r_I \rightarrow r_0$), en el cual se cumple:

$$\kappa_I \approx \kappa_0, \quad (G.35)$$

$$\delta_I^2 \approx \frac{2L_0}{m\kappa_0 r_0^2}(L_0 - L_I) \rightarrow 0 \quad (G.36)$$

y en consecuencia:

$$\theta_{orb}^I(\delta_I \rightarrow 0) = -\frac{4L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \left[1 + \ln \left(\frac{\delta_I}{2r_0} \right) \right] \approx -\frac{4L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \ln \left(\frac{\delta_I}{2r_0} \right), \quad (G.37)$$

expresión que, haciendo uso de la ecuación (G.36), reescribimos de la forma:

$$\theta_{orb}^I = -\frac{2L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \ln \left(\frac{L_0}{2m\kappa_0 r_0^4}(L_0 - L_I) \right), \quad (G.38)$$

siendo su derivada respecto del momento angular $L=L_I$:

$$\frac{d\theta_{orb}^I}{dL_I} = \frac{2L_0}{r_0^2 \sqrt{m\kappa_0}} \frac{1}{(L_0 - L_I)}. \quad (G.39)$$

Introduciendo la nueva variable

$$\Omega_I = \frac{L_I}{mr_0^2} \quad (G.40)$$

y empleando las ya conocidas Ω_0 y ω_0 , definidas por las relaciones (G.21), reescribimos las ecuaciones (G.38) y (G.39) de la forma:

$$\theta_{orb}^I = -2 \frac{\Omega_0}{\omega_0} \ln \left(\frac{\Omega_0}{2\omega_0^2} (\Omega_0 - \Omega_I) \right) \quad (\text{G.41})$$

y

$$\frac{d\theta_{orb}^I}{dL_I} = \frac{2}{mr_0^2} \frac{\Omega_0}{\omega_0} \frac{1}{(\Omega_0 - \Omega_I)}. \quad (\text{G.42})$$

Considerando de nuevo el hecho de que el ángulo recorrido por una trayectoria de *orbiting* que realiza n vueltas alrededor del centro del potencial es $(2n + 1)\pi$ obtenemos, a partir de (G.41), la siguiente relación entre las variables Ω_I y Ω_0 :

$$\Omega_I = \Omega_0 - \frac{2\omega_0^2}{\Omega_0} e^{-\frac{\omega_0}{2\Omega_0}(2n+1)\pi} \quad (\text{G.43})$$

y con ello finalmente:

$$\frac{d\theta_{orb}^I}{dL_I} = \frac{1}{mr_0^2} \frac{\Omega_0^2}{\omega_0^3} e^{\frac{\omega_0}{2\Omega_0}(2n+1)\pi}. \quad (\text{G.44})$$

Apéndice H

Cálculo de las energías E_{iv} y las autofunciones χ_{iv} del hamiltoniano H_{vib} de vibración pura.

Según vimos en el apartado 5.3.1, la obtención de las energías E_{iv} y las funciones de onda $\chi_{iv}(r)$ asociadas a cada uno de los estados ligados del hamiltoniano H_{vib} de vibración pura requiere resolver la ecuación radial,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \chi_{iv}(r)}{dr^2} + V_{vib}(r) \chi_{iv}(r) = E_{iv} \chi_{iv}(r), \quad (\text{H.1})$$

o lo que es lo mismo, la ecuación,

$$\frac{d^2 \chi_{iv}(r)}{dr^2} = W_{E_{iv}}(r) \chi_{iv}(r), \quad (\text{H.2})$$

donde

$$W_{E_{iv}}(r) = \left(\frac{2\mu}{\hbar^2} \right) [V_{vib}(r) - E_{iv}]. \quad (\text{H.3})$$

Dado nuestro potencial de vibración de referencia, definido a partir de la expresión (5.6) de la forma:

$$V_{vib}(r) = \sum_{L,M} C_{L,M}(r) Y_{L,M}(\hat{\mathbf{C}}_3), \quad (\text{H.4})$$

no es posible encontrar la solución analítica de la ecuación (H.2), siendo necesario recurrir a una técnica de resolución numérica. En nuestro caso hemos empleado un *método shooting* basado en el algoritmo de integración *Numerov-Cooley* [149], el cual describimos a continuación.

Para comenzar se considera, sobre un intervalo radial $r \in [r_{min}, r_{max}]$, una distribución discreta de N puntos caracterizada por una separación constante entre posiciones vecinas, $h = (r_{min} - r_{max}) / (N - 1)$. El valor de la función de onda $\chi_{iv}(r_i)$ en cualquiera de los puntos de dicho intervalo, $r_i = r_{min} + h(i - 1)$ ($i = 1, \dots, N$), se obtiene al reemplazar la ecuación diferencial (H.2) por un sistema de ecuaciones en

diferencias¹,

$$Y(r_{i+1}) + Y(r_{i-1}) - 2Y(r_i) = h^2 W_{\bar{E}_{iv}}(r_i) \chi_{iv}(r_i) \quad (H.5)$$

con

$$Y(r_i) = \left[1 - \frac{h^2}{12} W_{\bar{E}_{iv}}(r_i) \right] \chi_{iv}(r_i), \quad (H.6)$$

donde \bar{E}_{iv} es un valor de prueba para el autovalor.

Los extremos r_{min} y r_{max} del intervalo de integración se fijan de tal modo que queden incluidos en las regiones clásicamente inaccesibles ($V_{vib}(r) > E_{iv}$) (Figura H.1) y suficientemente lejos de los puntos de retroceso clásico ($V_{vib}(r) = E_{iv}$) como para garantizar que las funciones de onda han decaído varios órdenes de magnitud respecto de su amplitud en la región permitida clásicamente ($V_{vib}(r) < E_{iv}$).

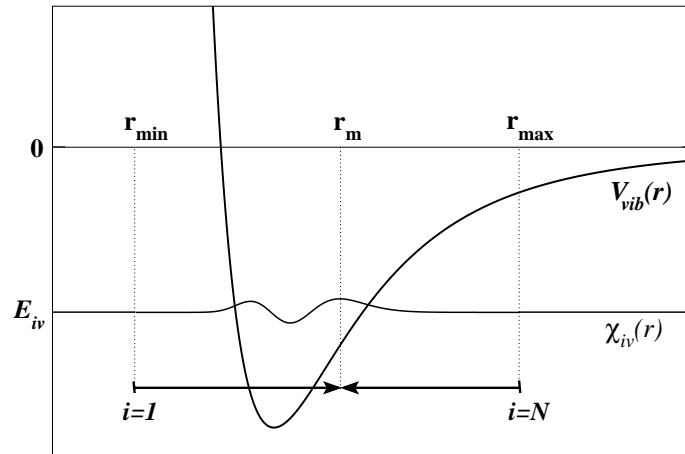


Figura H.1: Esquema del dominio de integración radial empleado en el método de Numerov-Cooley.

Una vez definido el dominio de integración se inicia la propagación, desde el extremo $r_N = r_{max}$, hacia el interior del intervalo. Para ello se asigna un valor arbitrariamente pequeño a la función de onda en dicha posición, por ejemplo $\chi_{iv}(r_N) = 1 \cdot 10^{-30}$, y para el siguiente punto del intervalo se toma:

$$\chi_{iv}(r_{N-1}) \simeq \chi_{iv}(r_N) \exp \left(r_N \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (V_{vib}(r_N) - \bar{E}_{iv})} - r_{N-1} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} (V_{vib}(r_{N-1}) - \bar{E}_{iv})} \right), \quad (H.7)$$

de acuerdo con la aproximación WKB ²

¹Con esta discretización el error local relativo a $(2\mu E_{iv}/\hbar^2) \chi_{iv}(r_i)$ en cualquier punto r_i del intervalo de integración viene dado por:

$$\frac{h^4}{12} \chi_{iv}^{(6)}(r_i),$$

donde $\chi_{iv}^{(6)}(r_i)$ representa la derivada sexta de la función de onda.

²Dado un punto de retroceso clásico $r_c \equiv r_c(E_{iv})$, tal que para todo $r > r_c$ se define una región clásicamente inaccesible. La función de onda en dicha región viene dada, según la aproximación semiclásica WKB [163], por:

La integración finaliza cuando se alcanza el primer punto situado dentro de la región accesible clásicamente, $r = r_m$, en el cual la función de onda alcanza el primer máximo relativo (Figura H.1). Es decir:

$$|\chi_{iv}(r_m)| \geq |\chi_{iv}(r_{m\pm 1})|. \quad (\text{H.8})$$

A continuación se inicia una nueva propagación desde el extremo inferior del intervalo, $r_1 = r_{min}$, hasta la posición $r = r_m$. En esta ocasión se parte de la condición $\chi_{iv}(r_1) = 0$ y se asigna un valor arbitrariamente pequeño al siguiente punto del intervalo, por ejemplo $\chi_{iv}(r_2) = 1 \cdot 10^{-20}$. Una vez alcanzada la posición r_m se normalizan las curvas obtenidas con las dos propagaciones a la condición $\chi_{iv}(r_m) = 1$. Si denotamos por $\chi_{iv}^{in}(r_m)$ y $\chi_{iv}^{out}(r_m)$ a los valores obtenidos para la función de onda en la posición $r = r_m$ a partir de las propagaciones realizadas desde los extremos r_{max} y r_{min} respectivamente, se define entonces una nueva función renormalizada $\chi'_{iv}(r)$ tal que:

$$\chi'_{iv}(r_i) = \begin{cases} \frac{\chi_{iv}(r_i)}{\chi_{iv}^{in}(r_m)} & (i=N, N-1, \dots, m) \\ \frac{\chi_{iv}(r_i)}{\chi_{iv}^{out}(r_m)} & (i=1, 2, \dots, m). \end{cases} \quad (\text{H.9})$$

De esta manera se asegura la continuidad de la función de onda en todos los puntos del intervalo de integración y el cumplimiento de la ecuación de Schrödinger en diferencias (H.5) en todas las posiciones r_i del intervalo de integración, excepto en la posición $r = r_m$. Esto es,

$$0 = \frac{1}{h^2} [2Y(r_i) - Y(r_{i+1}) - Y(r_{i-1})] + W_{\bar{E}_{iv}}(r_i) \chi'_{iv}(r_i) \quad i \in [0, m) \cup (m, N]. \quad (\text{H.10})$$

A fin de eliminar la discontinuidad que presenta la pendiente de la curva $\chi'_{iv}(r)$ en la posición de cruce r_m , y conseguir así que la ecuación de Schrödinger se satisfaga también en dicho punto, se ha de ajustar el valor de la energía \bar{E}_{iv} . De este modo se logra fijar un criterio a partir del cual se va a poder estimar la corrección en energía necesaria para converger el valor de prueba \bar{E}_{iv} a su autovalor más próximo. A partir de la ecuación (H.10) se puede definir una función de la energía E_{iv} ,

$$F(E_{iv}) = \frac{1}{h^2} [2Y^{E_{iv}}(r_m) - Y^{E_{iv}}(r_{m+1}) - Y^{E_{iv}}(r_{m-1})] + W_{E_{iv}}(r_m) \chi'_{iv}(r_m), \quad (\text{H.11})$$

tal que sus ceros son precisamente los autovalores que buscamos. Aplicando el método de *Newton-Raphson* [174] para resolver ecuaciones no lineales, la nueva estimación para el autovalor más próximo al valor de prueba \bar{E}_{iv} viene dada entonces por:

$$\bar{E}'_{iv} = \bar{E}_{iv} + \Delta E_{iv} = \bar{E}_{iv} - \frac{F(\bar{E}_{iv})}{\left. \frac{dF}{dE_{iv}} \right|_{\bar{E}_{iv}}}, \quad (\text{H.12})$$

donde A es una constante de normalización y $p(r) = \sqrt{2\mu[V_{vib}(r) - E_{iv}]}$. De este modo,

$$\frac{\chi_{iv}(r_{N-1})}{\chi_{iv}(r_N)} = \sqrt{\frac{|p(r_N)|}{|p(r_{N-1})|}} \exp\left(\frac{1}{h} \left| \int_{r_c}^{r_N} p(r) dr \right| - \frac{1}{h} \left| \int_{r_c}^{r_{N-1}} p(r) dr \right| \right).$$

siendo la corrección en energía ΔE_{iv} al valor de prueba \bar{E}_{iv} ,

$$\Delta E_{iv} = \frac{1}{\sum_{i=1}^N [\chi'_{iv}(r_i)]^2} \left[\frac{1}{h^2} \left[2Y^{\bar{E}_{iv}}(r_m) - Y^{\bar{E}_{iv}}(r_{m+1}) - Y^{\bar{E}_{iv}}(r_{m-1}) \right] + W_{\bar{E}_{iv}}(r_m) \chi'_{iv}(r_m) \right]. \quad (\text{H.13})$$

Con el nuevo valor de prueba \bar{E}'_{iv} se repite todo el proceso de forma iterativa hasta conseguir que la corrección en energía al valor aproximado del autovalor se encuentre por debajo de la cota de error que se haya establecido.

Una vez obtenido el autovalor E_{iv} , la función de onda correspondiente se normaliza sobre todos los puntos del dominio de integración, obteniéndose:

$$\chi_{iv}(r_i) = \frac{\chi'_{iv}(r_i)}{\sqrt{\int_0^\infty [\chi'_{iv}(r)]^2 dr}} \simeq \frac{\chi'_{iv}(r_i)}{\sqrt{h \sum_{j=1}^N [\chi'_{iv}(r_j)]^2}}. \quad (\text{H.14})$$

El método será más eficiente cuanto más próximos estén los valores de prueba \bar{E}_{iv} que se emplean para activar el proceso iterativo a los autovalores exactos E_{iv} . En nuestro caso dichos valores se han calculado aplicando el método matricial desarrollado por *Truhlar* [157], el cual nos permite hacer una primera estimación de las energías E_{iv} . Para ello se considera de nuevo la ecuación de Schrödinger (H.1). La forma más sencilla de transformarla en una ecuación en diferencias es reemplazar la segunda derivada por la expresión estándar de segundo orden,

$$\frac{d^2}{dr^2} \chi_{iv}(r_i) = \frac{\chi_{iv}(r_{i+1}) + \chi_{iv}(r_{i-1}) - 2\chi_{iv}(r_i)}{h^2}, \quad (\text{H.15})$$

obteniéndose a partir de ello el conjunto de ecuaciones lineales³,

$$\chi_{iv}(r_{i+1}) + \chi_{iv}(r_{i-1}) - \left[2 - \frac{h^2}{C} V_{vib}(r_i) \right] \chi_{iv}(r_i) = \frac{h^2}{C} E_{iv} \chi_{iv}(r_i), \quad (\text{H.16})$$

siendo $C = -(\hbar^2/2\mu)$.

Con esta discretización la resolución de la ecuación (H.1) queda reducida a un problema de autovalores generalizado,

$$\bar{\mathbf{A}} \bar{\chi}_{iv} = \bar{E}_{iv} \cdot \bar{\mathbf{B}} \bar{\chi}_{iv}, \quad (\text{H.17})$$

donde $\bar{\chi}_{iv}$ es el vector columna formado por la función de onda y \bar{E}_{iv} la matriz diagonal que contiene las energías de los estados ligados del sistema. $\bar{\mathbf{A}}$ es una matriz tridiagonal simétrica de dimensión $(N \times N)$, con elementos no nulos dados por:

$$\begin{aligned} A_{i,i} &= - \left[2 - \frac{h^2}{C} V_{vib}(r_i) \right] \\ A_{i,i+1} &= A_{i,i-1} = 1, \end{aligned} \quad (\text{H.18})$$

³Esta representación discreta de la ecuación de Schrödinger es bastante menos precisa que la obtenida con el algoritmo de *Numerov-Cooley*. En esta ocasión el error local en los puntos r_i es de segundo orden en h y viene dado por $\frac{h^2}{12} \chi_{iv}^{(4)}(r_i)$.

mientras que $\bar{\mathbf{B}}$ es una matriz diagonal ($N \times N$), definida por:

$$B_{i,i} = \frac{\hbar^2}{C}. \quad (\text{H.19})$$

Se cumple pues que las energías E_{iv} están directamente relacionadas con los autovectores λ_i más bajos de la matriz tridiagonal $\bar{\mathbf{A}}$, siendo posible su obtención a partir de ellos a través de la relación,

$$\lambda_i = \frac{\hbar^2}{C} E_{iv} \quad (i, iv = 1, \dots, n_v), \quad (\text{H.20})$$

es decir,

$$E_{iv} = - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \frac{\lambda_i}{\hbar^2} \quad (i, iv = 1, \dots, n_v), \quad (\text{H.21})$$

donde n_v es el número total de estados ligados del hamiltoniano H_{vib} .

Apéndice I

Elementos de matriz de $\hat{\mathbf{r}}$ en la base de armónicos esféricos Y_{lm} .

Comenzamos expresando el vector de posición unitario $\hat{\mathbf{r}}$ en coordenadas esféricas angulares,

$$\hat{\mathbf{r}} = r_x \hat{\mathbf{i}} + r_y \hat{\mathbf{j}} + r_z \hat{\mathbf{k}} = \sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta \hat{\mathbf{k}}. \quad (\text{I.1})$$

A partir de esta expresión, los elementos de matriz de $\hat{\mathbf{r}}$ en la base de armónicos esféricos vienen definidos por la relación:

$$\langle Y_{l_1 m_1} | \hat{\mathbf{r}} | Y_{l_2 m_2} \rangle = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi [Y_{l_1 m_1}(\theta, \varphi)]^* [\sin \theta \cos \varphi \hat{\mathbf{i}} + \sin \theta \sin \varphi \hat{\mathbf{j}} + \cos \theta \hat{\mathbf{k}}] [Y_{l_2 m_2}(\theta, \varphi)]. \quad (\text{I.2})$$

Teniendo en cuenta que los armónicos esféricos verifican las relaciones [175],

$$\cos \theta Y_{l,m} = \left[\frac{(l-m+1)(l+m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l+1,m} + \left[\frac{(l-m)(l+m)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l-1,m} \quad (\text{I.3})$$

$$e^{i\varphi} \sin \theta Y_{l,m} = - \left[\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l+1,m+1} + \left[\frac{(l-m)(l-m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l-1,m+1} \quad (\text{I.4})$$

$$e^{-i\varphi} \sin \theta Y_{l,m} = \left[\frac{(l-m+1)(l-m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l+1,m-1} - \left[\frac{(l+m)(l+m-1)}{(2l-1)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} Y_{l-1,m-1} \quad (\text{I.5})$$

las integrales correspondientes a cada una de las componentes del vector $\hat{\mathbf{r}}$ vienen dadas por:

$$\begin{aligned} \langle Y_{l_1 m_1} | r_x | Y_{l_2 m_2} \rangle &= \frac{1}{2} \langle Y_{l_1 m_1} | (e^{i\varphi} \sin \theta + e^{-i\varphi} \sin \theta) | Y_{l_2 m_2} \rangle = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ - \left[\frac{(l_2 + m_2 + 1)(l_2 + m_2 + 2)}{(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 + 1} \delta_{m_1, m_2 + 1} + \left[\frac{(l_2 - m_2)(l_2 - m_2 - 1)}{(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 - 1} \delta_{m_1, m_2 + 1} \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{(l_2 - m_2 + 1)(l_2 - m_2 + 2)}{(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 + 1} \delta_{m_1, m_2 - 1} - \left[\frac{(l_2 + m_2)(l_2 + m_2 - 1)}{(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 - 1} \delta_{m_1, m_2 - 1} \right\} \end{aligned} \quad (\text{I.6})$$

$$\begin{aligned}
\langle Y_{l_1 m_1} | r_y | Y_{l_2 m_2} \rangle &= -\frac{i}{2} \langle Y_{l_1 m_1} | (e^{i\varphi} \sin \theta - e^{-i\varphi} \sin \theta) | Y_{l_2 m_2} \rangle = \\
&\frac{i}{2} \left\{ \left[\frac{(l_2 + m_2 + 1)(l_2 + m_2 + 2)}{(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 + 1} \delta_{m_1, m_2 + 1} - \left[\frac{(l_2 - m_2)(l_2 - m_2 - 1)}{(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 - 1} \delta_{m_1, m_2 + 1} \right. \\
&\left. + \left[\frac{(l_2 - m_2 + 1)(l_2 - m_2 + 2)}{(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 + 1} \delta_{m_1, m_2 - 1} - \left[\frac{(l_2 + m_2)(l_2 + m_2 - 1)}{(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l_1, l_2 - 1} \delta_{m_1, m_2 - 1} \right\}
\end{aligned} \tag{I.7}$$

$$\langle Y_{l_1 m_1} | r_z | Y_{l_2 m_2} \rangle = \left[\frac{(l_2 - m_2 + 1)(l_2 + m_2 + 1)}{(2l_2 + 1)(2l_2 + 3)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m_2, m_1} \delta_{l_1, l_2 + 1} + \left[\frac{(l_2 - m_2)(l_2 + m_2)}{(2l_2 - 1)(2l_2 + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{m_1, m_2} \delta_{l_1, l_2 - 1}
\end{aligned} \tag{I.8}$$

Apéndice J

Convolución del espectro.

En este apéndice nos ocuparemos de incluir los efectos inducidos sobre los espectros obtenidos con el hamiltoniano

$$H_{im} = \frac{p_r^2}{2\mu} + \frac{\mathbf{L}^2}{2\mu r^2} + V(r, \theta, \varphi), \quad (\text{J.1})$$

cuando se relaja la aproximación de masa infinita.

De los dos términos despreciados en dicha aproximación, el término de Coriolis, $\mathbf{J} \cdot \mathbf{L}/I_c$, y el término de rotación del fullereno, $\mathbf{J}^2/2I_c$, los efectos debidos a éste último pueden ser evaluados de forma más sencilla, pues no rompen la separabilidad del hamiltoniano total, el cual se convierte ahora en un hamiltoniano de la forma:

$$H' = \frac{\mathbf{J}^2}{2I_c} + H_{im} \quad (\text{J.2})$$

Teniendo en cuenta que la ecuación de valores propios del hamiltoniano H_{im} es:

$$H_{im}|\Psi_{\kappa}^{\nu}\rangle = E_{\kappa}^{\nu}|\Psi_{\kappa}^{\nu}\rangle \quad (\nu = Ag, \dots, Hu (\kappa = 1, \dots, N^{\nu})) \quad (\text{J.3})$$

y la del hamiltoniano de rotación $\mathbf{J}^2/2I_c$:

$$\frac{\mathbf{J}^2}{2I_c}|JKM\rangle = E_J|JKM\rangle \quad (K, M = -J, \dots, +J), \quad (\text{J.4})$$

donde $E_J = \frac{\hbar^2}{2I_c}J(J+1) = B_e J(J+1)$, la ecuación de valores propios del hamiltoniano H' viene dada por:

$$H'|JKM\nu_{\kappa}\rangle = E_{J\nu_{\kappa}}^{\nu}|JKM\nu_{\kappa}\rangle, \quad (\text{J.5})$$

donde $E_{J\nu_{\kappa}}^{\nu} = (E_J + E_{\kappa}^{\nu})$ y $|JKM\nu_{\kappa}\rangle = |JKM\rangle \otimes |\Psi_{\kappa}^{\nu}\rangle$.

La densidad espectral (5.30) asociada a las transiciones de dipolo eléctrico entre los autoestados $\{|JKM\nu_{\kappa}\rangle\}$ del hamiltoniano H' se expresa entonces como:

$$I'(w) = \frac{1}{Z'} \sum_{J,K,M} \sum_{\nu,\kappa} \sum_{J',K',M'} \sum_{\nu',\kappa'} e^{-\beta E_{J\nu_{\kappa}}^{\nu}} |\langle J'K'M'\nu'_{\kappa'} | \mathbf{d} | JK M \nu_{\kappa} \rangle|^2 \delta \left(w - \left(\frac{E_{J'K'}^{\nu'} - E_{J\nu_{\kappa}}^{\nu}}{\hbar} \right) \right), \quad (\text{J.6})$$

siendo la función de partición:

$$Z' = \sum_J (2J+1)^2 e^{-\beta E_J} \sum_{\nu, \kappa} e^{-\beta E_{\nu}^{\kappa}}. \quad (\text{J.7})$$

El cálculo de los elementos de matriz $\langle J'K'M'\nu'_{\kappa'} | \mathbf{d} | JKM\nu_{\kappa} \rangle$ conviene realizarlo empleando las componentes irreducibles (o esféricas) del operador momento dipolar, $d(1, \tau)$ ($\tau = -1, 0, 1$), en lugar de sus componentes cartesianas, d_{μ} ($\mu = x, y, z$). Para este operador tensorial de orden 1 ambos tipos de coordenadas están relacionadas por las expresiones [101]:

$$\begin{aligned} d(1, 0) &= d_z = |\mathbf{d}| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,0}(\hat{\mathbf{d}}) \\ d(1, \pm 1) &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (d_x \pm id_y) = |\mathbf{d}| \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_{1,\pm 1}(\hat{\mathbf{d}}). \end{aligned} \quad (\text{J.8})$$

De este modo:

$$\left| \langle J'K'M'\nu'_{\kappa'} | \mathbf{d} | JKM\nu_{\kappa} \rangle \right|^2 = \sum_{\tau=-1,0,1} \left| \langle J'K'M'\nu'_{\kappa'} | d(1, \tau) | JKM\nu_{\kappa} \rangle \right|^2. \quad (\text{J.9})$$

Las componentes $d(1, \tau)$, definidas en un sistema de referencia fijo en laboratorio, se relacionan con las componentes $\bar{d}(1, \tau')$, referidas a un sistema de coordenadas fijo en la molécula, a través de las expresiones,

$$d(1, \tau) = \sum_{\tau'=-1,0,1} D_{\tau\tau'}^{(1)} \bar{d}(1, \tau'), \quad (\text{J.10})$$

donde $D_{\tau\tau'}^{(1)}$ son los elementos de la matriz de rotación de Wigner para $J=1$ [146]. A partir de ello, dado que no existe interacción entre los estados vibro-rotacionales del adátomo y los estados de rotación de la molécula, las componentes $\bar{d}(1, \tau')$ dependen únicamente de los estados $|\Psi_{\kappa}^{\nu}\rangle \equiv |\nu_{\kappa}\rangle$, pudiendo así separarse los elementos de matriz de $d(1, \tau)$ de la forma:

$$\langle J'K'M'\nu'_{\kappa'} | d(1, \tau) | JKM\nu_{\kappa} \rangle = \sum_{\tau'=-1,0,1} \langle J'K'M' | D_{\tau\tau'}^{(1)} | JKM \rangle \langle \nu'_{\kappa'} | \bar{d}(1, \tau') | \nu_{\kappa} \rangle. \quad (\text{J.11})$$

A continuación, dada la relación existente entre las funciones de onda de rotación y los elementos de matriz $D_{\tau\tau'}^{(1)}$ [176],

$$|JKM\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{\frac{1}{2}} D_{MK}^{J*} = (-1)^{M-K} \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{\frac{1}{2}} D_{-M-K}^J, \quad (\text{J.12})$$

y teniendo en cuenta además que [146]

$$\int D_{M'_3 M_3}^{J_3} D_{M'_2 M_2}^{J_2} D_{M'_1 M_1}^{J_1} d\Omega = 8\pi^2 \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M'_1 & M'_2 & M'_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J_1 & J_2 & J_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix}, \quad (\text{J.13})$$

se obtiene que los elementos de matriz del operador tensorial irreducible $d(1, \tau)$ pueden ser expresados en términos de los símbolos 3-j de la forma:

$$\begin{aligned} \langle J'K'M'\nu'_{\kappa'} | d(1, \tau) | JKM\nu_{\kappa} \rangle &= (-1)^{M-K} [(2J'+1)(2J+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ M' & \tau & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & 1 & J \\ K' & \tau & -K \end{pmatrix} \\ &\quad \langle \nu'_{\kappa'} | \bar{d}(1, \tau') | \nu_{\kappa} \rangle. \end{aligned} \quad (\text{J.14})$$

Volvamos de nuevo a la expresión (J.6) para la densidad espectral. Dado que nuestro objetivo es extraer la estructura rotacional que adquiere cada una de las líneas del espectro de masa infinita cuando se incluye el término de rotación del fullereno en el hamiltoniano (J.1), vamos a considerar $v' = v$ y $\kappa' = \kappa$. De este modo, teniendo en cuenta que la función de partición Z' se puede factorizar como:

$$Z' = Z_{v,\kappa} Z_J, \quad (\text{J.15})$$

donde

$$Z_{v,\kappa} = \sum_{v,\kappa} e^{-\beta E_{v,\kappa}^v} \quad (\text{J.16})$$

y

$$Z_J = \sum_J (2J+1)^2 e^{-\beta E_J}, \quad (\text{J.17})$$

podemos expresar también la densidad espectral como un producto, de la forma:

$$I'(w) = F_{v,\kappa} I_J(w), \quad (\text{J.18})$$

en la que,

$$F_{v,\kappa} = \frac{1}{Z_{v,\kappa}} \sum_{v,\kappa} e^{-\beta E_{v,\kappa}^v} |\langle v_{\kappa} | \bar{d} | v_{\kappa} \rangle|^2 \quad (\text{J.19})$$

es una función que afecta únicamente a los estados $|\Psi_{v,\kappa}^v\rangle$, mientras que:

$$I_J(w) = \frac{1}{3Z_J} \sum_{J,J'} e^{-\beta E_J} (2J'+1)(2J+1) \delta \left(w - \left(\frac{E_{J'} - E_J}{\hbar} \right) \right) \quad (\text{J.20})$$

es la *densidad espectral* que da cuenta de la estructura que adquieren las líneas del espectro de masa infinita cuando se considera la rotación de la cavidad y que, como vemos, es igual para todas ellas. Tal como se muestra en la Figura (J.1), la densidad espectral $I_J(w)$ presenta la típica estructura de *ramas PQR* [122] debida a la regla de selección $\Delta J = 0, \pm 1$.

La densidad espectral $I'(w)$ asociada al hamiltoniano H' se obtendría entonces convolucionando la densidad espectral $I(w)$, correspondiente al hamiltoniano H_{im} de la aproximación de masa infinita, con la densidad espectral $I_J(w)$ asociada a la rotación del fullereno. De este modo se conseguiría, como vemos, un aumento en la densidad de líneas espectrales y con ello un suavizado de la estructura que presenta el espectro a baja resolución.

¹Se ha utilizado la relación [101]: $\sum_{M_1, M_2} \begin{pmatrix} J_1 & J & J_2 \\ M_1 & M & -M_2 \end{pmatrix}^2 = \frac{1}{(2J+1)}$

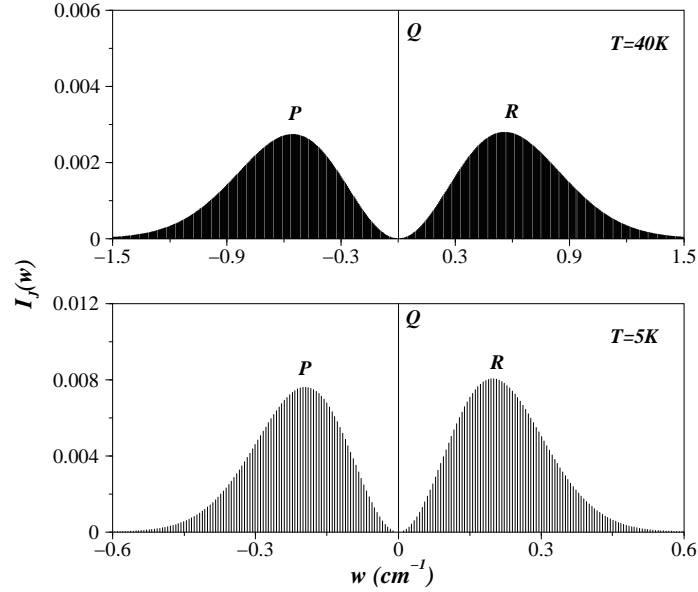


Figura J.1: Estructura rotacional PQR de la cavidad asociada a cada transición vibro-rotacional del adátomo, de acuerdo al hamiltoniano H' dado por la ecuación (J.2).

Hay que tener en cuenta, sin embargo, que los efectos debidos a la rotación molecular no pueden ser tratados de forma independiente de los producidos por el término de Coriolis, responsable del acoplamiento de la rotación del adátomo con la rotación molecular, ya que ambos son en general del mismo orden de magnitud. Considerando que dicho acoplamiento produce una ruptura de la degeneración en las especies de simetría del grupo I_h , el suavizado adicional producido en el espectro por este nuevo aumento en la densidad de niveles lo hemos simulado convolucionando cada una de las líneas de $I_J(w)$ con una lorentziana de anchura Γ_T dependiente de la temperatura.

Dado que la densidad espectral $I_J(w)$ puede expresarse de la forma,

$$I_J(w) = \sum_{i=1}^{N_J} I_J(w_i) \delta(w - w_i), \quad (\text{J.21})$$

donde N_J es el número de líneas del espectro de rotación, hemos definido a partir de ella una nueva función, $\hat{I}_J(w)$, construida como suma normalizada de las N_J lorentzianas resultantes tras las convoluciones. Esto es,

$$\hat{I}_J(w) = \frac{\Gamma_T}{2\pi \left[\sum_{i=1}^{N_J} I_J(w_i) \right]} \sum_{p=1}^{N_J} \frac{I_J(w_p)}{(w - w_p)^2 + \left(\frac{\Gamma_T}{2}\right)^2}. \quad (\text{J.22})$$

El valor de la anchura Γ_T se ha fijado de modo que la función $\hat{I}_J(w)$ presente una estructura tal como la mostrada en la Figura (J.2) para $T = 5$ y 10K . Es decir, un pico central (rama Q), que presenta un ensanchamiento considerable, y ramas P y R a aproximadamente mitad de altura.

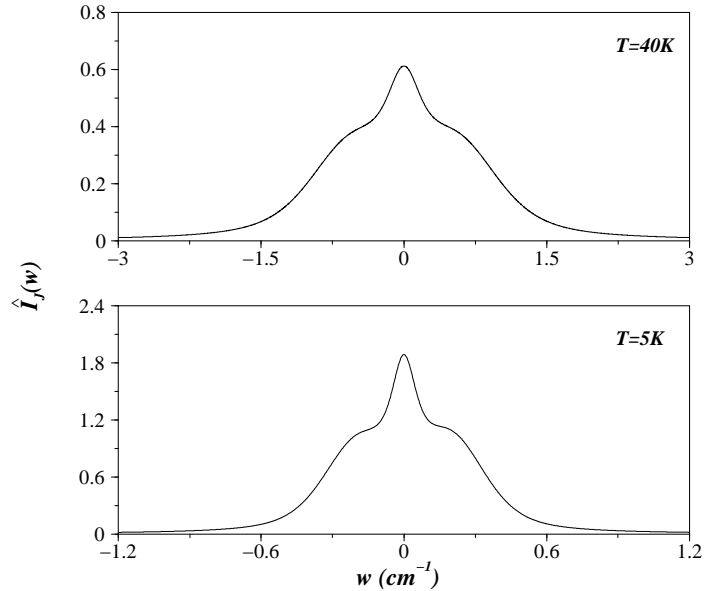


Figura J.2: Estructura rotación+Coriolis de cada una de las líneas del espectro asociado al hamiltoniano H_{im} . La anchura de las lorentzianas empleadas para la convolución del espectro en las temperaturas representadas ha sido $\Gamma_T=0,15$ ($T=5K$) y $\Gamma_T=0,52$ ($T=40K$).

Una vez hemos construido una 'densidad espectral' en la que se incluye tanto el ensanchamiento rotacional debido al fullereno como la mezcla de estados debido al acoplamiento entre las rotaciones de las dos especies del sistema, la densidad espectral $I_{vr}(w)$ asociada al hamiltoniano H_{vr} (5.1) se obtiene finalmente convolucionando cada una de las líneas de la densidad espectral $I(w)$ del hamiltoniano H_{im} con la función $\hat{I}_J(w)$.

Expresando entonces $I(w)$ de la forma,

$$I(w) = \sum_{i=1}^N I(w_i) \delta(w - w_i), \quad (J.23)$$

donde N representa en esta ocasión el número de líneas del espectro vibro-rotacional del adátomo en el complejo exoédrico XC_{60} , obtenemos finalmente,

$$I_{vr}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{I}_J(x) I(w-x) dx = \frac{\Gamma_T}{2\pi \left[\sum_{i=1}^{N_J} I_J(w_i) \right]} \sum_{p=1}^{N_J} \sum_{k=1}^{N_J} \frac{I_J(w_p) I(w_k)}{(w - w_p - w_k)^2 + \left(\frac{\Gamma_T}{2} \right)^2}. \quad (J.24)$$

Apéndice K

Transformación de estados responsables del pico de excitación angular en el espectro del HeC_{60} .

Tal como discutimos en el apartado 5.5.4, el pico más intenso de excitación angular (*bending*) en los espectros del sistema HeC_{60} [Figura (5.9)], situado a una frecuencia aproximada $f \sim 16 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a un grupo de transiciones que parten desde 10 estados muy próximos en energía (simetría $2Tu + Gu$) y finalizan en un único cuádruplete de estados degenerados con simetría Gg . Con el fin de establecer el origen dinámico de este pico, construiremos a continuación nuevos estados, 4 iniciales y 4 finales, tales que las transiciones entre ellos contengan toda la intensidad de las transiciones entre los estados originales. El análisis de estos nuevos estados nos permitirá elucidar el origen dinámico asociado a la transición espectral.

Sean pues $\{|\phi_i\rangle (i=1, 10)\}$ y $\{|\chi_j\rangle (j=1, \dots, 4)\}$ los estados de partida y de llegada que intervienen originalmente en el pico. Para cada componente $d_\alpha (\alpha = x, y, z)$ del operador momento dipolar eléctrico definimos cuatro autovectores aproximados de partida, $|\varphi_k\rangle$, dados por las combinaciones lineales,

$$|\varphi_k\rangle = \frac{1}{N_k} \sum_{i=1}^{10} c_{ik} |\phi_i\rangle \quad (k = 1, \dots, 4), \quad (\text{K.1})$$

siendo

$$c_{ik} = \langle \phi_i | d_\alpha | \chi_k \rangle \quad (\text{K.2})$$

y $1/N_k$ la constante de normalización, dada por:

$$N_k = \left[\sum_{i=1}^{10} |c_{ik}|^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (\text{K.3})$$

Los elementos de matriz de la componente d_α entre estos nuevos estados iniciales y los estados

finales $|\chi_j\rangle$ pueden expresarse de la forma,

$$\langle \phi_k | d_\alpha | \chi_j \rangle = \frac{1}{N_k} \langle \chi_k | \hat{D}_\alpha | \chi_j \rangle \quad (k, j = 1, \dots, 4), \quad (K.4)$$

donde \hat{D}_α es un operador definido por:

$$\hat{D}_\alpha = \sum_{i=1}^{10} d_\alpha | \phi_i \rangle \langle \phi_i | d_\alpha. \quad (K.5)$$

Dado que los cuatro estados finales $|\chi_j\rangle$ son degenerados, se podrán fijar siempre de forma que \hat{D}_α sea un operador diagonal en este conjunto de estados. Si tomamos entonces como estados de llegada los autoestados, $|\Psi_j\rangle$, de dicho operador,

$$\hat{D}_\alpha | \Psi_j \rangle = \lambda_j | \Psi_j \rangle \quad (j = 1, \dots, 4), \quad (K.6)$$

siendo

$$| \Psi_j \rangle = \sum_{m=1}^4 v_{mj} | \chi_m \rangle \quad (K.7)$$

y

$$v_{mj} = \langle \chi_m | \Psi_j \rangle, \quad (K.8)$$

podemos construir unos nuevos estados iniciales, $|\psi_j\rangle$ ($j = 1, \dots, 4$), definidos por:

$$| \psi_j \rangle = \frac{1}{M_j} \sum_{i=1}^{10} | \phi_i \rangle \langle \phi_i | d_\alpha | \Psi_j \rangle = \frac{1}{M_j} \sum_{i=1}^{10} \sum_{m=1}^4 v_{mj} c_{im} | \phi_i \rangle \quad (j = 1, \dots, 4), \quad (K.9)$$

con

$$M_j = \left[\sum_{k=1}^4 \sum_{n=1}^4 v_{kj} v_{nj} \sum_{l=1}^{10} c_{lk} c_{ln} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (K.10)$$

tales que cada uno de ellos está conectado a un único estado final $|\Psi_j\rangle$ a través del operador momento dipolar.

Hemos pasado de esta manera de una situación inicial en la que intervenían 10 estados iniciales y 4 finales, con transiciones cruzadas entre ellos [Figura K.1(a)], a otra bastante más sencilla donde sólo ocurren 4 transiciones entre tantos estados de partida y de llegada [Figura K.1(b)], cumpliéndose que la intensidad de la línea espectral de estas 4 transiciones coincide con la debida a las transiciones originales. Esto es,

$$\sum_{i=1}^{10} \sum_{j=1}^4 | \langle \phi_i | d_\alpha | \chi_j \rangle |^2 = \sum_{j=1}^4 | \langle \psi_j | d_\alpha | \Psi_j \rangle |^2. \quad (K.11)$$

Las tres componentes del operador momento dipolar pertenecen a la representación irreducible T_u del grupo I_h . Además, es posible pasar de una componente a otra usando los operadores de rotación R_x ,

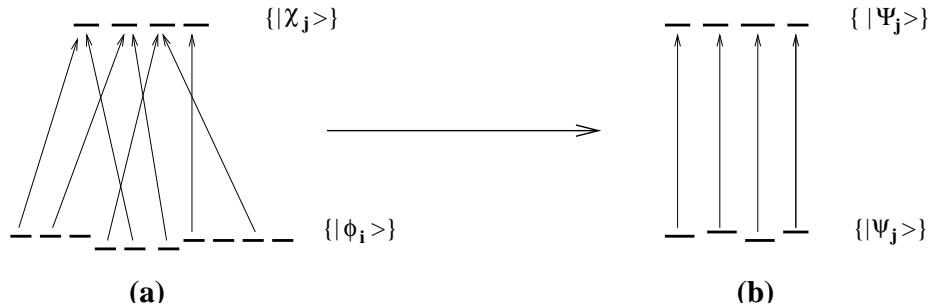


Figura K.1: Transformación de estados del pico *bending* más importante del espectro HeC_{60} . En (a) se representa la situación inicial, en la que hay 10 estados de partida y 4 de llegada, siendo posible cualquier transición desde los estados de partida hasta los de llegada. En (b) tenemos 4 estados de partida y otros tanto de llegada, conectados entre sí únicamente por 4 transiciones uno a uno.

R_y y R_z , los cuales, dado que pertenecen a la representación irreducible T_g , no van a mezclar los estados iniciales con los finales (por ser estados de distinta simetría). De este modo, el análisis que acabamos de realizar para una de las componentes d_α se puede generalizar para el caso de las otras dos, obteniéndose que todas ellas dan exactamente la misma contribución al espectro.

Referencias y bibliografía.

1. A. A. Scheidemann, V. V. Kresin, and W. D. Knight, *Phys. Rev A* **49**, R4293 (1994).
2. V. V. Kresin, A. A. Scheidemann, and W. D. Knight, *Phys. Rev A* **49**, 2696 (1994).
3. V. V. Kresin, V. Kasperovich, G. Tikhonov, and K. Wong, *Phys. Rev. A* **57**, 383 (1998).
4. U. Buck and R. Krohne, *J. Chem. Phys.* **105**, 5408 (1996).
5. D. Rayane, R. Antoine, Ph. Dugourd, E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frécon, and M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1962 (2000).
6. Ph. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, *Phys. Rev. A* **62**, 011201(R) (2000).
7. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
8. L. Tisza, *Zeitschrift für Physik* **82**, 48 (1933).
9. E. Osawa, *Kagaku (Kyoto)*, **25**, 854 (1970).
10. D. A. Bochvar and E. G. Gal'pern, *Proc. Acad. Sci. USSR* **209**, 239 (1973).
11. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, 1996)
12. R. C. Haddon, *Accounts of Chemical Research*, **25**, 127 (1992).
13. J. P. Hare, H. W. Kroto, and R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 394 (1991).
14. D. S. Bethune, G. Meijer, W. C. Tang, H. J. Rosen, W. G. Golden, H. Seki, C. A. Brown, and M. S. de Vries, *Chem. Phys. Lett.* **179**, 181 (1991).
15. L. S. Sunderlin, J. A. Paulino, J. Chow, B. Kahr, D. Ben-Amotz, and R. R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5489 (1991).

16. W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 162 (1990).
17. N. S. Sariciftci and A. J. Heeger, *Int. J. Mod. Phys. B*, **8**, 237 (1994); K. Lee, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **49**, 5781 (1994).
18. D. Koruga, S. Hameroff, J. Withers, R. Loutfy, and M. Sundaresham, *Fullerene C₆₀: History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology* (North-Holland, Amsterdam, 1993).
19. R. Taylor, J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada, and H. W. Kroto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **20** 1423 (1990); R. D. Johnson, D. S. Bethune, and C. S. Yannoni, *Accounts of Chem. Res.* **25**, 169 (1992).
20. Javier Hernández Rojas, *Tesis Doctoral*, Universidad de La Laguna (1999).
21. C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991); R. D. Johnson, C. S. Yannoni, H. C. Dorn, J. R. Salem, and D. S. Bethune, *Science*, **255**, 1235 (1992).
22. W. E. Pickett, In H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), *Solid State Physics*, vol. 48, p. 225 (Academic Press, 1994).
23. J. H. Weaver and D. M. Poirier, In H. Ehrenreich and F. Spaepen (eds.), *Solid State Physics*, vol. 48, p. 1 (Academic Press, 1994).
24. J. Cioslowski, *Electronic Structure Calculations on Fullerenes and their Derivatives* (Oxford University Press, New York, 1995).
25. R. C. Haddon, L. E. Bruce, and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **125**, 459 (1986).
26. E. Manousakis, *Phys. Rev. B* **44**, 10991 (1991).
27. Y. L. Lin and F. Nori, *Phys. Rev. B* **49**, 5020 (1994).
28. Y. L. Lin and F. Nori, *Phys. Rev. B* **53**, 1641 (1996).
29. K. D. Bonin and V. V. Kresin, *Electric Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters* (World Scientific, Singapore, 1997).
30. A. Ruiz, J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **109**, 3573 (1998).
31. M. Fanti, G. Orlandi, and F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6101 (1995).
32. G. F. Bertsch, A. Bulgac, D. Tománek, and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2690 (1991).

33. F. Willaime and L. M. Falicov, *J. Chem. Phys.* **98**, 6369 (1993).
34. S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637 (1991); S. Saito, A. Oshiyama, Y. Miyamoto, N. Hamada, and S. Sawada, *Nanotechnology*, **3**, 167 (1992).
35. J. H. Weaver, J. L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, R. E. Haufler, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
36. S. Saito and A. Oshiyama, *Physica C*, **185**, 421 (1991).
37. E. E. Campbell and I. V. Hertel, *The Fullerenes*, eds. H. W. Kroto, J. E. Fischer and D. E. Cox (Pergamon, Oxford, 1993).
38. H. Schwarz, T. Weiske, D. K. Böhme and J. Hrušák, *Buckminsterfullerenes*, eds. W. E. Billups and M. A. Ciufolini (VCH Publishers, New York, 1993), Capítulo 10.
39. Z. Wan, J. F. Christian, and S. L. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1352 (1992).
40. J. F. Christian, Z. Wan, and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **99**, 3468 (1993).
41. R. Ehlich, M. Westerburg, and E. E. Campbell, *J. Chem. Phys.* **104**, 1900 (1996).
42. J. Schulte, O. Knospe, G. Seifert, and R. Schmidt, *Phys. Lett. A* **198**, 51 (1995).
43. M. M. Ross and J. H. Callahan, *J. Phys. Chem.* **95**, 5720 (1991).
44. T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Kratschmer, and H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 884 (1991).
45. K. A. Caldwell, D. E. Giblin, C. S. Hsu, D. Cox, and M. L. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8519 (1991).
46. R. Ehlich, H. Sprang, M. Westerburg, and E. E. B. Campbell, *J. Chem. Phys.* **108**, 9390 (1998).
47. Z. Wan, J. F. Christian, Y. Basir, and S. Anderson, *J. Chem. Phys.* **99**, 5858 (1993).
48. E. E. B. Campbell, V. Schyja, R. Ehlich, and I. V. Hertel, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 263 (1993).
49. R. Schmidt, J. Schulte, O. Knospe, and G. Seifert, *Phys. Lett. A* **194**, 101 (1994).
50. R. Kalish, A. Samoiloff, A. Hoffman, C. Uzan-Saguy, D. McCulloch, and S. Praver, *Phys. Rev. B*, **48**, 18235 (1993).
51. Z. Wan, J. F. Christian, and S. Anderson, *J. Chem. Phys.* **96**, 3344 (1992).

52. K. Ohno, Y. Maruyama, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, N. Sato, R. Hatakeyama, T. Hirata, M. Niwano, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3590 (1996).
53. J. F. Christian, Z. Wan, and S. L. Anderson, *J. Chem. Phys.* **96**, 10597 (1992).
54. Y. Basir, Z. Wan, J. F. Christian, S. L. Anderson, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **138**, 173 (1994).
55. T. Kimura, T. Sugai, and H. Shinohara, *J. Chem. Phys.* **110**, 9681 (1999).
56. R. Beck, P. St. John, M. M. Alvarez, F. Diederich, and R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **95**, 8402 (1991).
57. H. G. Busmann, Th. Lill, B. Reif, and I. V. Hertel, *Surf. Sci.* **272**, 146 (1992).
58. G. Galli and F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3471 (1994).
59. H. G. Busmann, Th. Lill, B. Reif, and I. V. Hertel, *Chem. Phys. Lett.* **187**, 459 (1991); C. Yerezian and R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **24**, 199 (1992); P. Blaudeck, T. Frauenheim, H. G. Busman, and T. Lill, *Phys. Rev. B* **49**, 11409 (1994); Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. B* **45**, 13837 (1992).
60. P. W. Atkins, and R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1997)
61. A. F. Hebard, R. C. Haddon, R. M. Fleming, and A. R. Korton, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2109 (1991).
62. P. H. Lambin, A. A. Lucas, and J. P. Vigneron, *Phys. Rev. B* **46**, 1794 (1992).
63. J. S. Meth, H. Vanherzeele, and Y. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 26 (1992).
64. Z. H. Kafafi, F. J. Bartoli, J. R. Lindle, and R. G. S. Pong, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2705 (1992).
65. V. A. Maltsev, O. A. Nerushev, S. A. Novopashin, and B. A. Selivanov, *Chem. Phys. Lett.* **212**, 480 (1993).
66. R. Antoine, Ph. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon, and C. Guet, *J. Chem. Phys.* **110**, 9771 (1999).
67. A. Ballard, K. Bonin and J. Louderback, *J. Chem. Phys.* **113**, 5732 (2000).
68. B. Shanker and J. Applequist, *J. Phys. Chem.* **98**, 6486 (1994).
69. P. A. Gravi, Ph. Lambin, G. Gensterblum, L. Henrard, P. Senet and A. A. Lucas, *Surf. Sci.* **329**, 199 (1995).

70. R. J. Knize, *Optics Commun.* **106**, 95 (1994).
71. Y. Wang, G. F. Bertsch, and D. Tománek, *Z. Phys. D* **25**, 181 (1993).
72. A. Bulgac and N. Ju, *Phys. Rev. B* **46**, 4297 (1992).
73. P. W. Fowler, P. Lazzeretti, and R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 79 (1990).
74. M. Matsuzawa, and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **96**, 6872 (1992).
75. E. Westin, A. Rosén, G. T. Velde, and E. J. Baerends, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 5087 (1996).
76. H. Weiss, R. Ahlrichs, and N. Häser, *J. Chem. Phys.* **99**, 1262 (1993).
77. R. L. Hettich, R. N. Compton, and R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1242 (1990).
78. G. B. Talapatra *et al.*, *J. Phys. Chem.* **96**, 5206 (1992).
79. N. Van Giai and E. Lipparini, *Z. Phys. D* **27**, 193 (1993).
80. M. R. Pederson and A. A. Quong, *Phys. Rev. B* **46**, 13584 (1992).
81. P. Norman, Y. Luo, D. Jonsson, and H. Ågren, *J. Chem. Phys.* **106**, 8788 (1997).
82. F. Alasia, R. A. Broglia, H. E. Roman, L. L. Serra, G. Colo and J. Pacheco, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, L643 (1994).
83. M. J. Puska and R. M. Nieminen, *Phys. Rev. A* **47**, 1181 (1993).
84. B. Vasvári, *Z. Phys. B* **100**, 223 (1996).
85. G. Wendin and B. Wästberg, *Phys. Rev. B* **48**, 14764 (1993).
86. Z. Shuai and J. L. Bredas, *Phys. Rev. B* **46**, 16135 (1992).
87. I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd, J. Lermé and D. Rayane, *Phys. Rev. A*, **64**, 025201 (2001).
88. D. Jonsson, P. Norman, K. Ruud, H. Ågren and T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **109**, 572 (1998); K. Ruud, D. Jonsson and P.R. Taylor, *ibid.* **114**, 4331 (2001).
89. J. Baker, P. W. Fowler, P. Lazzeretti, M. Malagoli, and R. Zanasi, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 182 (1991).

90. M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. a. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, *GAUSSIAN92*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992.
91. R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, and C. Kölmel, *Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: The Program System TURBOMOLE*, Chem. Phys. Lett. **162**, 165 (1989).
92. M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **84**, 457 (1927).
93. E. Hückel, *Z. Physik*, **70**, 204 (1931); *ibid.* **72**, 310 (1931); *ibid.* **76**, 628 (1932).
94. R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 466 (1953); R. Pariser and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **21**, 767 (1953); J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1375 (1953).
95. C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 (1951).
96. A. Ruiz, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **114**, 1272 (2001).
97. L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **52**, 8541 (1995).
98. A. S. Hira and A. K. Ray, *Phys. Rev. A.* **52**, 141 (1995).
99. M. Yoshida and E. Osawa, *Full. Sci. Tech.* **1**, 55 (1993).
100. M. Yoshida, en <http://shachi.cochem2.tutkie.tut.ac.jp/Fuller/fsl/goldberg.html>
101. D. Papoušek and M. R. Aliev, *Molecular Vibrational-Rotational Spectra* (Elsevier Scientific Publishing Company, 1982).
102. C. H. J. Schutte, *The Theory of Molecular Spectroscopy*, (North-Holland Publishing Company, 1976)
103. G. Brocks and D. van Koeven, *Mol. Phys.* **63**, 999 (1988).
104. C. Eckart, *Phys. Rev.* **47**, 552 (1935).
105. J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **15**, 479 (1968); *ibid.* **19**, 465 (1970).
106. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **104**, 1179 (1996).
107. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **104**, 5754 (1996).
108. J. Cioslowski and E. Fleischmann, *J. Chem. Phys.* **94**, 3730 (1991).

109. S. Patchkovskii and W. Thiel, *J. Chem. Phys.* **106**, 1796 (1996).
110. M. Rühl, S. Patchkovskii, and W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **375**, 14 (1997).
111. A. H. H. Chang, W. C. Ermler, and R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **94**, 5004 (1991).
112. T. Guo, R. E. Smalley, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **99**, 352 (1993).
113. J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4139 (1991).
114. A. Rubio, J. A. Alonso, J. M. López, and M. J. Stott, *Physica B* **183**, 247 (1993).
115. Y. S. Li and D. Tománek, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 453 (1994); D. Tománek and Y.S. Li, *ibid.* **243**, 42 (1995); Y. Wang, D. Tománek, and R. S. Ruoff, *Chem. Phys. Lett.* **208**, 79 (1993).
116. P. P. Schmidt, B. I. Dunlap, and C. T. White, *J. Phys. Chem.* **95**, 10537 (1991); J. L. Ballester and B. I. Dunlap, *Phys. Rev. A* **45**, 7985 (1992).
117. J. Bretón, J. González-Platas, and C. Girardet, *J. Chem. Phys.* **99**, 4036 (1993).
118. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 88 (1994).
119. G. Cardini, P. Procacci, P. R. Salvi, and V. Schettino, *Chem. Phys. Lett.* **200**, 39 (1992).
120. L. Pang and F. Brisse, *J. Phys. Chem.* **97**, 8562 (1993).
121. C. J. Williams, M. A. Whitehead, and L. Pang, *J. Phys. Chem.* **97**, 11652 (1993).
122. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez-Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **237**, 115 (1995).
123. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **105**, 4482 (1996).
124. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez-Llorente, *J. Phys. Chem. Solids* **58**, 1689 (1997).
125. J. Hernández-Rojas, A. Ruiz, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp.* **65**, 655 (1997).
126. S. Iglesias-Groth, J. Bretón, and C. Girardet, *Chem. Phys.* **237**, 285 (1998).
127. *J. Low, Temp. Phys.* **19**, 562 (1993).
128. A. L. R. Bug, A. Wilson, and G. A. Voth, *J. Phys. Chem.* **96**, 7864 (1992).
129. M. S. Son and Y. K. Sung, *Chem. Phys. Lett.* **245**, 113 (1995).
130. L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.* **96**, 858 (1992).

131. J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 160 (1995); **243**, 587 (1995).
132. J. P. Read and A. D. Buckingham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 2519 (1996).
133. W. K. H. Panofsky and M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism* (Addison Wesley, Reading, MA, 1962).
134. B. I. Dunlap, J. L. Ballester, and P. P. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **96**, 9781 (1992).
135. A. Ruiz, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *Chem. Phys. Lett.* **270**, 121 (1997).
136. A. Ruiz, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **110**, 10359 (1999).
137. W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
138. P. McGuire, D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.* **60**, 2488 (1973); T. G. Heil and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **69**, 219 (1978); L. N. Smith and D. Secrest, *J. Chem. Phys.* **74**, 3889 (1981).
139. M. S. Child, *Semiclassical Mechanics with Molecular Applications* (Oxford University Press, 1991).
140. V. V. Kresin, V. Kasperovich, G. Tikhonov, K. Wong, and P. Brockhaus, *J. Chem. Phys.* **108**, 6660 (1998).
141. Charles J. Joachain, *Quantum Collision Theory* (North-Holland Physics Publishing, 1975).
142. N. F. Mott and H. S. W. Massey, *The Theory of Atomic Collisions* (Oxford University Press, 1965).
143. R. D. Levine, *Quantum Mechanics of Molecular Rate Processes* (Oxford University Press, 1969).
144. M. S. Child, *Molecular collision theory* (Academic Press, New York, 1974).
145. L. S. Rodberg and R. M. Thaler, *Introduction to the Quantum Theory of Scattering* (Academic Press, Inc. 1967).
146. R. N. Zare, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, Inc. 1988).
147. P. M. Morse and H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics* (McGraw-Hill Publishing Company, 1953).
148. J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, (Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1985).
149. L. Fox, *The numerical solution of two-point boundary value problems in ordinary differential equations* (Oxford University Press, Oxford, 1957).

150. R. Jaensch and W. Kamke, *Molec. Mat., Proc. Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters*, Oct. 4-8, 1999, 2000: 13:163-172.
151. J. Abrefah, D. R. Olander, M. Balooch, W. J. Siekhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1313 (1992); C. K. Mathews, M. Sai Baba, T. S. Lakshmi Narasimhan, R. Dakasubramanian, N. Sivaraman, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, *J. Phys. Chem.* **96**, 3566 (1992); C. Pan, M. S. Chandrasekharanah, D. Agan, R. H. Hauge, J. L. Margave, *J. Phys. Chem.* **96**, 6752 (1992); M. Sai Baba, T. S. Lakshmi Narasimhan, R. Balasubramanian, N. Sivaraman, C. K. Mathews, *J. Phys. Chem.* **98**, 1333 (1994); V. Piacente, G. Gigli, P. Scardala, A. Gustini, D. Ferro, *J. Phys. Chem.* **99**, 14052 (1995); H. Yasumatsu, T. Kondow, H. Kitagawa, K. Tabayashi, K. Shobatake, *J. Chem. Phys.* **104**, 899 (1996).
152. R. Jaensch and W. Kamke, *Molec. Mat., Proc. Int. Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters*, Oct. 4-8, 1999, 2000: 13:143-150.
153. S. Leutwyler and Jortner, *J. Phys. Chem.* **91**, 5558 (1987); H. J. Neusser and H. Krause, *Chem. Rev.* **94**, 1892 (1994); Th. Brupbacher, J. Makarewicz, and A. Bauder, *J. Chem. Phys.* **101**, 9736 (1994); P. M. Maxton, M. W. Schaeffer, S. M. Ohline, W. King, V. A. Ventura, and P. M. Felker, *ibid.* **101**, 8391 (1994); R. Sussmann, R. Neuhausser, and H. J. Neusser, *ibid.* **103**, 3315 (1995); W. Kim and P. M. Felker, *ibid.* **107**, 2193 (1997); R. Neuhausser, J. Braun, H. J. Neusser, and A. van der Avoird, *ibid.* **108**, 8408 (1998).
154. P. Procacci, G. Cardini, P. R. Salvi, and G. Marconi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **229**, 75 (1993); X. Q. Wang, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **48**, 1884 (1993); Z. C. Wu, D. Z. Jelski, and T. F. George, *Chem. Phys. Lett.* **137**, 291 (1987); J. L. Feldman, J. Q. Broughton, L. L. Boyer, D. E. Reich, and M. D. Kluge, *Phys. Rev. B* **46**, 12731 (1992); A. Ceulemans, P. W. Fowler, and I. Vos, *J. Chem. Phys.* **100**, 5491 (1994).
155. A. Ruiz, J. Hernández-Rojas, J. Bretón, and J. M. Gomez Llorente, *J. Chem. Phys.* **114**, 5156 (2001).
156. Código Fortran 77 cedido por Octavio Roncero, Instituto de Matemáticas y Física Fundamental, C.S.I.C., Madrid.
157. G. Truhlar, *J. Comp. Phys.* **10**, 123 (1972).
158. M. Tinkham, *Group Theory an Quantum Mechanics*, (McGraw-Hill, New York, 1964)
159. Walter S. Struve, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy* (Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 1989).

160. H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra* (Dover Publications, Inc. 1992)
161. D. N. Zubarev, *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Consultants Bureau, New York, 1974).
162. D. A. McQuarrie *Statistical Mechanics* (Harper Collins Publishers, 1976).
163. L. D. Landau y E. M. Lifshitz, *Mecánica Cuántica (Teoría no Relativista)*, (Editorial Reverté, 1983).
164. M. L. Goldberger and K. M. Watson, *Collision Theory*, (Addison-Wiley, 1964).
165. I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik *Table of Integrals, Series, and Products* (Academic Press, Inc. 1980).
166. J. R. Taylor, *Scattering Theory* (John Wiley & Sons, Inc. 1972).
167. N. Bleistein and R. A. Handelsman, *Asymptotic Expansions of Integrals* (Dover Publications, 1986).
168. M. V. Berry and K. E. Mount, *Rep. Prog. Phys.* **35**, 315 (1972).
169. L. E. Reichl, *The Transition to Chaos in Conservative Classical Systems: Quantum Manifestations* (Springer-Verlag, New York, 1992).
170. M. C. Gutzwiller, *J. Math. Phys.* **8**, 1979 (1967); *ibid* **10**, 1004 (1969); *ibid* **11** 1791 (1970); *ibid* **12** 343 (1971).
171. M. C. Gutzwiller, *Chaos in Classical and Quantum Mechanics* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
172. L. S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration*, (Wiley-Interscience, New York, 1981).
173. M. Sieber, Thesis: The Hyperbola Billiard: A Model for the Semiclassical Quantization of Chaotic Systems (Universität Hamburg, 1991).
174. D. M. Young and R. T. Gregory, *A Survey of Numerical Mathematics, Volume I* (Dover Publications, Inc., New York, 1988).
175. George Arfken, *Mathematical Methods for Physicists* (Academic Press, Inc. 1985)
176. W. J. Thompson, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, Inc. 1994).