

Departamento de Química.
Facultad de Ciencias.



Estudio *ab initio* de los procesos
de simple y doble intercambio de carga
en el sistema de colisión
 $N^{5+} + H_2$.

Trabajo tutelado por
Prof. Luis Méndez Ambrosio,
que para optar al
*Diploma de Estudios Avanzados en
Física de Plasmas y Fusión Nuclear*
presenta:

Luis Fernández Menchero.
Madrid, 10 de Julio de 2002.

Agradecimientos.

Dedicado a todos ellos:

Al profesor Luis Méndez, por dirigirme el trabajo, por su paciencia, su interés y su disposición a cualquier duda o consulta.

A Ismanuel Rabadán, por enseñarme a usar MELD, linux, \LaTeX y más, y por siempre estar ahí cuando le necesitaba.

Al profesor Armando Riera, por firmarme la beca FPI que me hizo posible un sueldo digno por mi trabajo.

Al profesor Luis Errea, por ayudarme con su experiencia en el campo de la química cuántica.

A Carmen, por ser tan buena compañera, por preguntarme sus dudas y escuchar las mías, por confiar en mí y en general por compartir su trabajo conmigo.

A Pablo, por su tesina, que allanó el terreno para este trabajo.

A Inés, Jorge, Sergio, Alicia, porque compartir despacho con ellos fue muy divertido.

A Cristina, Luisfe, Javi, Ángel, David, Mamen, Paula, Alberto, por esas conversaciones a la hora de comer.

A Zaki, a quien manifiesto mi solidaridad por el genocidio que está sufriendo su pueblo: Palestina.

A Armando, Mariano, Anna, Javier y Xavi, compañeros de promoción del programa de tercer ciclo, porque me lo pasé muy bien con ellos.

A todos los que participaron en el CSIMED, que sirvió para ampliar mis conocimientos en otros campos.

A la asociación *precarios madrid*, por luchar con convicción por los derechos laborales de todos los investigadores.

A todo el departamento de química de la UAM, sin él, el trabajo no habría sido posible.

Al CIEMAT, por colaborar en este proyecto y este programa de doctorado.

A toda la facultad de ciencias físicas de la UCM, que me dio el título de licenciado y los cursos de doctorado.

A todos y cada uno de mis profesores, desde la guardería hasta hoy.

A mi familia.

A mi novia Raquel, que es lo que más quiero del mundo.

A todos mis amigos.

Y por supuesto... a usted, por leer esto.

Y hoy en día, ser un buen pelota es casi más importante que saber inglés o tener una carrera, porque al final todo deriva a lo mismo, a tener una cierta cultura para desenvolvernos por la vida, a ganar un dinero y tener un buen futuro.

El arca de Noé fue construida por amateurs.
El Titanic fue construido por profesionales.

LiLi.

Índice general

1. Aspectos teóricos.	15
1.1. Método cuántico.	15
1.1.1. Secciones eficaces.	16
1.2. Aproximaciones básicas en dinámica.	17
1.2.1. Aproximación súbita.	17
1.2.2. Aproximación adiabática.	18
1.3. Aproximación semiclásica o iconal.	18
1.4. Método del cálculo molecular (Close Coupling).	22
1.5. Colisiones ión–molécula.	23
1.5.1. Aproximación súbita vibro-rotacional.	24
1.5.2. Aproximación de Franck–Condon.	27
2. Metodología 1.	
Cálculos moleculares.	29
2.1. Factor de translación.	30
2.2. Función de onda molecular.	31
2.3. Base GTOs.	32
2.4. Método del campo autoconsistente: SCF o de Hartree–Fock.	34
2.5. Método de la interacción de configuraciones: CI.	35
2.6. Cálculo bloque–diagonalización.	36
2.7. Acoplamientos dinámicos.	38
2.8. Corrección por el factor de translación.	42
2.9. Estados diabáticos.	44
3. Metodología 2.	
Cálculos dinámicos.	49
3.1. Probabilidades de transición.	50
3.2. Secciones eficaces.	50

4. Resultados moleculares para el sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$.	53
4.1. Diagrama de orbitales.	53
4.2. Curvas de energía potencial. Cálculo C. I.	57
4.3. Acoplamientos.	65
4.4. Acoplamientos corregidos por factor de translación.	70
5. Resultados dinámicos para la colisión $\text{N}^{5+}(1s^2) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$.	77
5.0.1. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 3$ y doble captura: cálculo 1.	77
5.0.2. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 4$: cálculo 2.	78
5.1. Secciones eficaces.	78
5.2. Probabilidades de transición.	84
5.2.1. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 3$ y doble captura.	84
5.2.2. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 4$	84
5.3. Historias de colisión.	90
6. Conclusiones.	93
A. Programa MELD.	95
B. Diabatización de estados electrónicos y suavizado de acopla- mientos.	97
B.1. Suavizado de acoplamientos a dos estados.	97
B.2. Programa CSNAEC.	101

Introducción.

Prácticamente desde el comienzo del desarrollo de la mecánica cuántica, a principios del siglo XX, el estudio teórico de las colisiones entre partículas cuánticas ha cobrado interés. Entre ellas, las colisiones entre sistemas pesados: átomos, moléculas e iones son un campo abierto.

Dichos sistemas llevan mucho tiempo bajo estudio, pero debido a su complejidad no existe una teoría cerrada que los explique del todo, y de ahí que prácticamente todo el estudio teórico que se puede hacer sobre ellos es por vía de métodos numéricos y computacionales, y el avance en él está supeditado a los avances en nuevos sistemas de computación.

El interés en este tipo de procesos de colisión es diverso: astrofísica en nubes interestelares o atmósferas planetarias, física de la atmósfera, etc. Pero sobre todo es en el campo de los plasmas de fusión donde en los últimos años ha cobrado más interés, ya que el agotamiento de las fuentes de energía tradicionales está provocando la rápida proliferación de las alternativas.

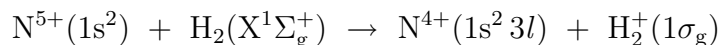
En el desarrollo de la fusión nuclear es básico conocer los procesos atómicos que ocurren en el plasma: ionización, intercambio de carga, excitación, ya que éstos pueden ser fuentes de pérdidas de energía (desexcitaciones radiativas tras una excitación colisional), también son los causantes de la introducción de impurezas, al ser éstas arrancadas de las paredes del reactor tras una colisión. Las colisiones entre átomos, moléculas e iones son procesos muy frecuentes en las zonas más frías del plasma, que es donde pueden llegar a formarse moléculas estables, como en los divertores, que son los elementos encargados de liberar al reactor de impurezas y residuos de reacciones a la vez que introducen nuevo combustible [1].

Otro campo donde ha cobrado interés el estudio de las colisiones ión-átomo e ión-molécula es en el estudio del sistema solar. Se ha descubierto la existencia de una emisión de rayos X que se debe a la interacción de los iones procedentes del viento solar con las moléculas que forman los cometas, evidencias de dichos fenómenos se han observado en [2], [3] y [4].

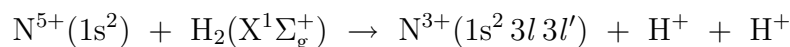
El trabajo que se expone a continuación pretende clarificar un poco más el tema de las colisiones ión-molécula. Vamos a realizar un estudio teórico

del sistema $N^{5+} + H_2$ en un rango de energías entre 50 y 10000 eV/amu , en el que analizaremos los procesos que pueden producirse, que son los de simple y doble intercambio de carga, en concreto nos centraremos en tres procesos importantes:

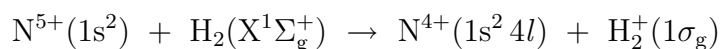
- Intercambio de carga sencillo a $n = 3$:



- Doble intercambio de carga autoionizante:



- Intercambio de carga sencillo a $n = 4$:



Haremos un tratamiento *ab initio* del sistema, que es el primero que se realiza de este tipo para este sistema, lo cual tiene un gran interés. Nuestro método es similar al empleado en [5] y [6], donde se ha llevado a cabo un cálculo *ab initio* del sistema $C^{4+} + H_2$. El sistema es similar al nuestro, ya que tiene el mismo número de electrones, pero en este caso la doble captura resulta ser irrelevante.

Cálculos anteriores para la colisión $N^{5+} + H_2$ [7] y [8] hacen tratamientos monoeléctricos (IPM) del sistema, se tomó un electrón en el campo que crean el resto, que se describen mediante un potencial modelo que ajusta al sistema $N^{5+} + H_2^+$. No se hace ninguna interpretación sobre los efectos del resto de los electrones.

El trabajo teórico más reciente es [9], en el que se trata el mismo sistema en aproximación de partículas independientes, en el que se supone un único electrón activo y se utiliza un potencial modelo para describir al resto. Lo que diferencia a este método de los anteriores es que hace una interpretación bielectrónica de la probabilidad, en [10] y [11] se comenta la necesidad de esta interpretación. Mejora los resultados para menores energías, pero sigue siendo incapaz de describir la doble captura.

El presente trabajo abordará el problema de la doble captura, considerando las interacciones entre todas las partículas que componen al sistema.

A lo largo del trabajo comentaremos las dificultades que surgen en el tratamiento de este sistema de colisión y cómo pueden solucionarse, nos moveremos en el rango de energías donde la *aproximación semiclásica* es aplicable, entre 0.01 y 10 keV/amu . También compararemos los resultados obtenidos

con los datos experimentales publicados y con anteriores cálculos teóricos para comparar la validez de las aproximaciones que ellos utilizan frente al método *ab initio*.

En el capítulo 1 resumiremos los fundamentos teóricos del método empleado que describen el proceso, las aproximaciones utilizadas y la justificación de éstas.

En el capítulo 2 describiremos la metodología seguida para realizar los cálculos moleculares, en él calcularemos las propiedades de la cuasi-molécula $(\text{NH}_2)^{5+}$ necesarias antes de tratar de resolver las ecuaciones diferenciales que gobiernan el proceso dinámico, las cuales son las superficies de energía potencial, los acoplamientos no adiabáticos entre los distintos estados electrónicos de la cuasi-molécula y las correcciones a estos acoplamientos debidas al factor de translación.

En el capítulo 3 analizaremos el método mediante el cual se resuelven las ecuaciones de la dinámica y se obtienen las secciones eficaces.

En el capítulo 4 mostraremos los resultados moleculares obtenidos tras el proceso descrito en el capítulo 2.

En el capítulo 5 mostraremos los resultados dinámicos, que ya son comparables con los experimentos, los compararemos y comentaremos la validez del método *ab initio*.

Además en el trabajo se han incluido dos apéndices. En el primero se describe el funcionamiento del programa MELD (descripción multielectrónica) usado para los cálculos moleculares, detallando las funciones de cada módulo.

En el apéndice B se describe el método utilizado para pasar de la descripción de los acoplamientos dinámicos en la base adiabática producida por MELD a la diabática. También se describe el programa CSNAEC (suavizador de acoplamientos en cruces de energía no adiabáticos), construido por nuestro grupo para realizar el proceso automáticamente.

A lo largo del trabajo utilizaremos unidades atómicas, salvo que se especifique lo contrario, excepto para los resultados finales, en los que daremos las secciones eficaces en cm^2 y las energías de colisión en eV/amu .

Capítulo 1

Aspectos teóricos.

1.1. Método cuántico.

Vamos a tratar el problema de la colisión no relativista de dos sistemas de partículas que interactúan mediante un potencial $V(\vec{r}_i, \vec{R})$ que depende de la posición relativa entre los mismos \vec{R} y de las coordenadas de cada electrón \vec{r}_i .

Para ello debemos resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo que describe el comportamiento del sistema:

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}) \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}, t) = -i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}, t) \quad (1.1)$$

donde $H(\vec{r}_i, \vec{R})$ es el operador hamiltoniano que describe la dinámica del sistema y que contiene los términos de energía cinética y potencial tanto de los electrones como de los núcleos.

Las condiciones de contorno para resolver 1.1 son para la onda incidente:

$$t \rightarrow -\infty \quad \Psi_{inc} = e^{i(\vec{K}_i \vec{R} - Et)} \phi_i(\xi) \quad (1.2)$$

y para la onda dispersada:

$$t \rightarrow +\infty \quad \Psi_{dif} = e^{i(\vec{K}_i \vec{R} - Et)} \phi_i(\xi) + \sum_n f_{in}(\theta) \frac{e^{i(K_n R - Et)}}{R} \phi_n(\xi) \quad (1.3)$$

donde $\phi_n(\xi)$ representan las funciones atómicas de cada sistema por separado, siendo ξ los grados de libertad internos de cada subsistema y n sus números cuánticos internos que representan el estado en el que se encuentra, el canal etiquetado con i representa al de entrada.

La onda saliente será entonces una superposición de la onda plana incidente con una esférica saliente que viene modulada por $f_{in}(\theta)$, que es llamada *amplitud de difusión*.

El objetivo de nuestro problema es calcular las $f_{in}(\theta)$, para ello es para lo que debemos resolver la ecuación 1.1. El primer paso para resolverla es separar el tiempo del resto de las variables de la forma:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}, t) = \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) e^{iEt} \quad (1.4)$$

que si sustituimos en 1.1 queda la ecuación estacionaria:

$$H(\vec{r}_i, \vec{R}) \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = E \Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) \quad (1.5)$$

El hamiltoniano lo podemos separar en términos electrónico y nuclear, a partir de ahora trabajaremos ya siempre en unidades atómicas: $\hbar = 1$, $m = 1$.

$$H = H_{elec}(\vec{r}_i, \vec{R}) - \frac{1}{2\mu} \nabla_{\vec{R}}^2 + \frac{Z_A Z_B}{R} \quad (1.6)$$

donde H_{elec} es el hamiltoniano del que se han excluido los términos de energía cinética asociados al desplazamiento de ambos subsistemas, μ su masa reducida:

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

con M_A , M_B la masa de cada subsistema por separado. El término $\frac{Z_A Z_B}{R}$ es el de repulsión coulombiana entre los núcleos y H_{elec} es:

$$H_{elec} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + V(\vec{r}_i, \vec{R}) \quad (1.7)$$

donde la suma está extendida a todos los electrones de nuestro sistema.

1.1.1. Secciones eficaces.

No es difícil ver que la amplitud de difusión antes definida no se puede escribir como un operador autoadjunto, es decir, no es una magnitud medible en experimentos.

La magnitud que se puede medir en los experimentos es la sección eficaz, que se define como el número de partículas que se dispersan en una determinada dirección, en un determinado estado f por unidad de tiempo, por unidad de flujo incidente y por unidad de ángulo sólido.

$$\frac{d\sigma_{if}(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{\text{número de partículas difundidas en el estado } f / d\Omega \text{ tiempo}}{\text{número de partículas incidentes / superficie tiempo}} \quad (1.8)$$

Así pues, y considerando que el sistema tiene simetría acimutal se obtiene (ver por ejemplo [12]):

$$\frac{d\sigma_{if}(\theta)}{d\Omega} = |f_{if}(\theta)|^2 \quad (1.9)$$

A esta sección eficaz, que depende de la dirección de difusión, se le llama *sección eficaz diferencial*. Si la integramos a todo el ángulo sólido nos da el número de partículas difundidas por unidad de flujo incidente y unidad de tiempo:

$$\sigma_{if} = \frac{\text{número de partículas difundidas en el estado } f / \text{ tiempo}}{\text{número de partículas incidentes / superficie tiempo}} \quad (1.10)$$

Luego:

$$\sigma_{if} = \int d\Omega \frac{d\sigma_{if}(\theta, \phi)}{d\Omega} \quad (1.11)$$

σ depende únicamente de la energía de colisión y de parámetros internos al sistema.

El objetivo fundamental del presente trabajo es calcular teóricamente estas secciones eficaces para poder después comparar con los experimentos.

1.2. Aproximaciones básicas en dinámica.

Hay dos situaciones límite en las que se emplean aproximaciones particularmente sencillas para resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

1.2.1. Aproximación súbita.

La aproximación súbita es aplicable cuando el cambio en el potencial dependiente del tiempo es muy rápido, y se puede considerar instantáneo.

$$V(\vec{r}, t) = \begin{cases} V_1(\vec{r}) & \text{si } t < 0 \\ V_2(\vec{r}) & \text{si } t > 0 \end{cases} \quad (1.12)$$

Exactamente, cuando $\delta t \ll E/\hbar$ la aproximación es aplicable. Donde δt es el tiempo que dura la perturbación y E/\hbar la constante de variación de la fase de la función de onda.

La forma de resolver un problema de potencial dependiente del tiempo en el que la aproximación súbita es aplicable es desarrollar el estado antes de la perturbación como combinación lineal de los de después.

$$\Psi(\vec{r}, t < 0) = \sum_k c_k \chi_k \quad (1.13)$$

donde χ_k son los autoestados con el potencial V_2 .

La probabilidad de que el estado de salida sea el que corresponde a la función χ_k vale $|c_k|^2$.

La idea de la aproximación es que el sistema no evoluciona en tan breve lapso de tiempo, que lo único que hace es cambiar de representación.

1.2.2. Aproximación adiabática.

Es el extremo opuesto a la anterior, en la que se considera que la evolución temporal del potencial es tan lenta comparada con la de la función de onda que el sistema se ajusta a él en cada instante de tiempo.

La aproximación es aplicable cuando en el periodo de tiempo en que varía la fase de la función de onda E/\hbar la función $V(\vec{r}, t)$ se puede considerar prácticamente constante en t .

La forma de tratar un problema en el que la aproximación adiabática es aplicable es hacerlo como si el potencial no dependiera del tiempo y dejando a éste como parámetro, es decir, resolviendo una ecuación de Schrödinger estacionaria en cada instante:

$$(T + V(t)) \Psi(\vec{r}, t) = E(t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

1.3. Aproximación semiclásica o iconal.

En nuestro problema colisional se producen tres tipos de movimientos a comparar con sus distintas escalas de tiempo:

Movimiento colisional: El movimiento de translación global del proyectil respecto del blanco.

Movimiento nuclear del blanco molecular: El de los núcleos en una molécula ligada. Incluye las dos componentes de rotación y vibración.

Movimiento electrónico: Mucho más rápido que los dos anteriores al tener éstos menos masa.

Analicemos las escalas temporales correspondientes a cada movimiento. El rango de energías sobre la que nos moveremos será:

$$100 \text{ eV} < E_{colision} < 5 \text{ keV}$$

Considerando por ejemplo hidrógeno y tomando la velocidad clásica para estimar tenemos

$$0.05 \text{ u.a.} < v_{clasica} < 0.5 \text{ u.a.}$$

Para estimar los tiempos propios de rotación y vibración moleculares tomaremos los de la molécula de H_2 , y para el de electrón el periodo electrónico en la primera órbita de Bohr. Para estimar el de colisión supongamos que las transiciones se producen a una distancia aproximada de $R \leq 10 \text{ a.u.}$, luego el espacio recorrido por el proyectil será el doble (ida y vuelta).

$$\cdot \text{Tiempo de colisión} < \frac{20}{0.05} \approx 400 \text{ a.u.} \approx 10^{-14} \text{ s}$$

$$\cdot \text{Rotación } H_2 \quad \sqrt{\frac{I}{2E}} \approx 10^{-13} \text{ s}$$

$$\cdot \text{Vibración } H_2 \quad \frac{1}{\omega} \approx 10^{-14} \text{ s}$$

$$\cdot \text{Electrón H} \quad \frac{a_0}{v_{Bohr}} \approx 10^{-17} \text{ s}$$

Con ello queda:

$$t_{nuc} > t_{col} \gg t_{el} \quad (1.15)$$

Según las dos aproximaciones antes comentadas, el proceso de colisión nos queda en un intervalo en la que los núcleos se pueden considerar estáticos respecto del movimiento de colisión, y éste último fijo respecto del electrónico. Por lo tanto, estamos en un rango de velocidades en el que la *aproximación adiabática electrónica* se puede tomar como punto de partida del cálculo, mientras el movimiento nuclear puede seguir la *aproximación súbita vibro-rotacional*.

Describimos el movimiento nuclear separándolo de la función de onda según 1.6. Entonces nos queda una parte de la forma $e^{i\vec{K}\vec{R}}$ que oscila muy rápidamente, la cual podemos separar, y después el resto que desarrollamos en potencias de $\frac{m}{\mu}$:

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) = e^{i\vec{K}\vec{R}} \left[\Psi^{(0)} + \frac{m}{\mu} \Psi^{(1)} + \left(\frac{m}{\mu} \right)^2 \Psi^{(2)} + \dots \right] \quad (1.16)$$

Si al desarrollo 1.16 le aplicamos la ecuación 1.5 considerando 1.6 nos queda un desarrollo perturbativo de dicha ecuación en potencias de $\frac{m}{\mu}$. Si ahora consideramos para los núcleos una trayectoria clásica rectilínea, es decir:

$$\vec{K} = \mu \vec{v} \quad (1.17)$$

con \vec{v} la velocidad clásica. Esta aproximación de trayectoria rectilínea podemos hacerla, ya que los ángulos de dispersión son pequeños, y además no vamos a calcular secciones diferenciales, con lo que la trayectoria no es relevante. Se puede ver por la relación de incertidumbre [13] que dichos ángulos son del orden de

$$\theta_c \approx \frac{1}{\mu v b} = \frac{1}{L}$$

que para las velocidades y parámetros de impacto que estamos tratando vale

$$\theta_c \lesssim \frac{1}{2000 \cdot 0.05 \cdot 0.1} \approx 5^\circ$$

en el caso más desfavorable.

Para mayor sencillez trataremos primero el caso ión-átomo, en él tenemos a orden cero:

$$-i \vec{v} \vec{\nabla}_{\vec{R}} \Psi^{(0)} + \left(H_{elec} + \frac{Z_A Z_N}{R} \right) \Psi^{(0)} = \left(E - \frac{K^2}{2\mu} \right) \Psi^{(0)} \quad (1.18)$$

A orden cero podemos despreciar la energía cinética de los electrones, es decir podemos considerar $\frac{K^2}{2\mu} = E$. Por lo tanto resulta la ecuación semiclásica:

$$\left(H_{elec} + \frac{Z_A Z_B}{R} \right) \Psi^{(0)} = i \vec{v} \vec{\nabla}_{\vec{R}} \Psi^{(0)} \quad (1.19)$$

A la ecuación 1.19 se la conoce como *ecuación semiclásica*. Entonces podemos definir una trayectoria clásica del proyectil tal como se muestra en la figura 1.1:

$$\vec{R} = \vec{b} + \vec{v} t \quad (1.20)$$

donde \vec{b} es el parámetro de impacto y \vec{v} la velocidad clásicos. t es el parámetro de la trayectoria.

La función de onda electrónica la calcularemos entonces resolviendo la ecuación de semiclásica para cada valor de \vec{R} :

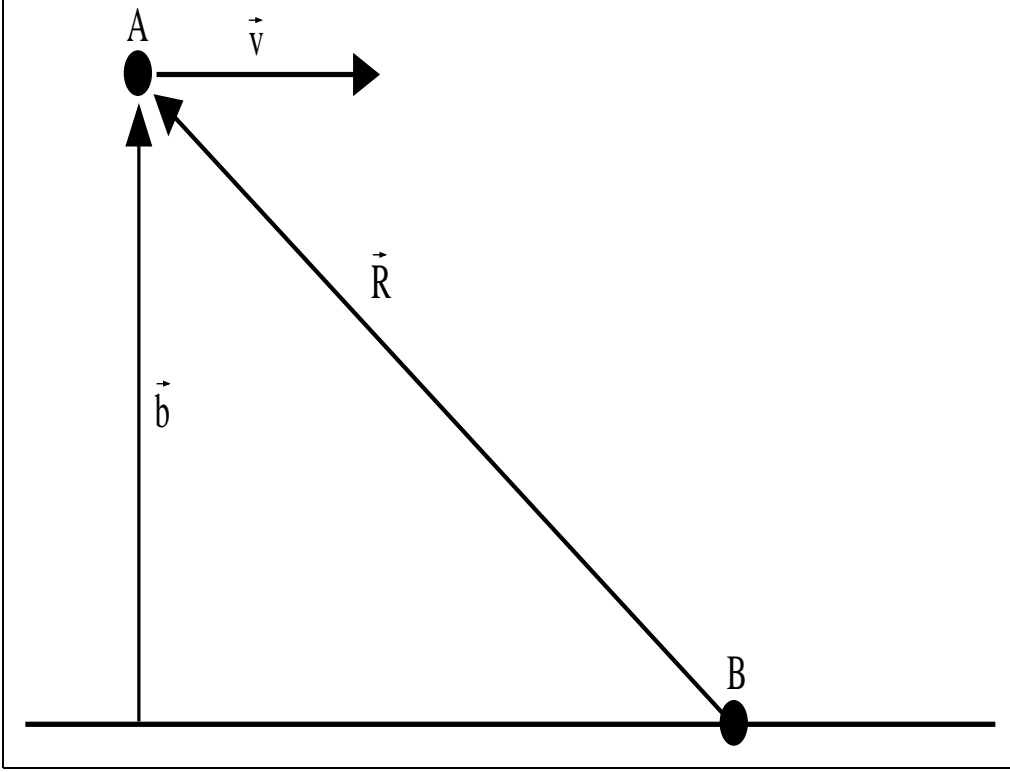


Figura 1.1: Trayectoria clásica nuclear.

$$\left(H_{elec} + \frac{Z_A Z_N}{R} - i \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}_j} \right) \Psi^{(0)}(\vec{r}_j, \vec{R}) = 0 \quad (1.21)$$

donde t no es el tiempo físico, sino el despejado de la trayectoria nuclear, es decir:

$$t = \frac{\vec{v}(\vec{R} - \vec{b})}{v^2} \quad (1.22)$$

En adelante, para simplificar notación, nos referiremos a $\Psi^{(0)}(\vec{r}_j, \vec{R})$ simplemente como $\Psi(\vec{r}_j, \vec{R})$.

La condición inicial en esta aproximación es, comparando con 1.2:

$$\Psi^{(0)}(\vec{r}_j, t = -\infty) = \phi_i(\vec{r}_j) e^{-i(\sum_j \frac{\alpha_j^2}{2} \vec{v} \vec{R} + \sum_j \alpha_j \vec{v} \vec{r}_j)} e^{-i E_i t} \quad (1.23)$$

donde estamos suponiendo el origen situado en el centro de masas nuclear. El parámetro α_j representa la posición del electrón j respecto de cada subsistema, así se representa el movimiento global de translación de cada electrón

ligado a cada subsistema. Para ello α_j debe valer $\frac{M_B}{M_A + M_B}$ si el electrón inicialmente está ligado al proyectil (sistema A) y $\frac{M_A}{M_A + M_B}$ si lo está al blanco.

A estas exponenciales en forma de onda plana que representan el movimiento de translación global es a lo que denominamos *factores de translación*, que son los encargados de hacer que las funciones que describen a un electrón ligado a un núcleo puedan pasar suavemente a las del otro. A estos factores de translación los representaremos con la letra $D(\vec{r}_j, t)$.

En esta aproximación, la probabilidad de transición viene dada por:

$$P_{if}(b) = \lim_{t \rightarrow +\infty} |\langle \phi_f(\vec{r}_j) D(\vec{r}_j, t) | \Psi^{(0)} \rangle|^2 \quad (1.24)$$

La sección eficaz total la obtenemos entonces como [13]:

$$\sigma_{if} = 2\pi \int_0^{+\infty} b P_{if}(b) db \quad (1.25)$$

1.4. Método del cálculo molecular (Close Coupling).

Se trata de resolver 1.21. Para el caso ión-átomo desarrollamos $\Psi(\vec{r}_j, \vec{R})$ en un conjunto completo de funciones moleculares adiabáticas:

$$\Psi(\vec{r}_j, t) = D(\vec{r}_j, t) \sum_n a_n(t) \Phi_n(\vec{r}_j, \vec{R}) e^{-i \int_{-\infty}^t \epsilon_n(t') dt'} \quad (1.26)$$

Las funciones $\Phi_n(\vec{r}_j, \vec{R})$ deben cumplir la ecuación adiabática:

$$H_{elec} \Phi_n(\vec{r}_j, \vec{R}) = \epsilon_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}_j, \vec{R}) \quad (1.27)$$

Si sustituimos 1.26 en la ecuación adiabática 1.21, multiplicamos por $\Phi_m^*(\vec{r}_j, \vec{R}) e^{i \int_{-\infty}^t \epsilon_m(t') dt'}$ e integramos a todas las variables electrónicas \vec{r}_j , obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$i \frac{da_m}{dt} = \sum_n \langle D \Phi_m | H_{elec} - i \frac{\partial}{\partial t} | D \Phi_n \rangle a_n \exp \left[-i \int_{-\infty}^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt' \right] \quad (1.28)$$

con la condición inicial aproximada:

$$\Psi(\vec{r}_j, t = -\infty) = \sum_n a_n(-\infty) \Phi_n(\vec{r}_j, -\infty) \quad (1.29)$$

Los factores de la forma

$$\left\langle D \Phi_m \left| H_{elec} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| D \Phi_n \right\rangle \quad (1.30)$$

son los llamados *acoplamientos dinámicos*, que debemos calcular para obtener los coeficientes del sistema de ecuaciones.

Con este método se ve que tendremos una aproximación a la función de onda total del sistema tanto mejor cuanto más funciones moleculares introduzcamos, debemos seleccionar cuales introducimos para tener una precisión razonable sin complicar demasiado el cálculo.

Si la diferencia de energías entre las funciones moleculares es grande, el término en $\exp \left[-i \int_0^t (\epsilon_n - \epsilon_m) dt' \right]$ oscilará demasiado rápido, por lo tanto el elemento de matriz en promedio será prácticamente cero. Por lo tanto debemos introducir los estados que tengan una energía próxima a nuestra condición inicial.

Sin embargo este método presenta dos dificultades:

1. Acoplamientos dinámicos que no se anulan para $R \rightarrow \infty$.
2. Dependencia de los resultados con el origen de coordenadas.

Ambas dificultades son salvables mediante la introducción de un *factor de translación*, que asintóticamente describe el movimiento de translación de los electrones siguiendo un núcleo en movimiento.

1.5. Colisiones ión–molécula.

En esta sección nos centraremos en las particularidades del caso que tratamos en el presente trabajo: la colisión de un ión y un diátomo.

En este caso tenemos un grado de libertad adicional: el vector que une los dos núcleos de la molécula, $\vec{\rho}$. Entonces la función de onda y el hamiltoniano dependen de este nuevo parámetro. Con ello la ecuación adiabática 1.21 queda:

$$\left(H_{int} + \frac{Z_A Z_B}{R} - i \frac{\partial}{\partial t} \Big|_{\vec{r}_j, \vec{\rho}} \right) \Psi(\vec{r}_j, \vec{\rho}, \vec{R}) = 0 \quad (1.31)$$

donde $H_{int}(\vec{r}_j, \vec{\rho}, \vec{R})$ es el llamado hamiltoniano interno, el cual resulta de excluir el término de energía cinética nuclear ligado al movimiento colisional, que se trata clásicamente. H_{int} se puede separar de la forma:

$$H_{int}(\vec{r}_j, \vec{\rho}, \vec{R}) = H_{elec} + T_{\vec{\rho}} \quad (1.32)$$

donde $T_{\vec{\rho}}$ tiene en cuenta la energía cinética de los núcleos del blanco molecular. Ahora los acoplamientos debemos calcularlos integrando tanto en \vec{r}_j como en $\vec{\rho}$.

Ahora en la función de onda debemos tener en cuenta la rotación y la vibración de la molécula:

$$\Psi(\vec{r}_j, \vec{\rho}, t) = D(\vec{r}_j, t) \sum_n a_n(t) \Phi_n(\vec{r}_j; \vec{\rho}, \vec{R}) e^{-i \int_{-\infty}^t \epsilon_n(t') dt'} \rho^{-1} Y_{JM}(\hat{\rho}) \chi_\nu(\rho) \quad (1.33)$$

donde las Φ_n son autofunciones del hamiltoniano electrónico:

$$H_{elec} \Phi_n(\vec{r}_j; \vec{\rho}, \vec{R}) = \epsilon_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}_j; \vec{\rho}, \vec{R}) \quad (1.34)$$

Y_{JM} es el armónico esférico correspondiente al estado rotacional de la molécula, $\hat{\rho}$ el vector unitario que va en la dirección de $\vec{\rho}$, χ_ν su función de onda vibracional correspondiente al número cuántico ν y D el factor de translación.

Consideramos las siguientes aproximaciones al movimiento vibro-rotacional de la molécula:

1.5.1. Aproximación súbita vibro-rotacional.

Esta aproximación se basa en considerar que el movimiento de translación del proyectil es mucho más rápido que los movimientos de vibración y rotación de la molécula blanco. Esta aproximación es aplicable a partir de velocidades de colisión no excesivamente bajas ($v \geq 0.05$ a.u.).

Escribimos la función de onda que describe la colisión como:

$$\Psi_\nu^{JM} = \rho^{-1} Y_{JM}(\hat{\rho}) \chi_\nu(\rho) \psi(\vec{r}_j, \vec{R}, \vec{\rho}) \quad (1.35)$$

donde Ψ_ν^{JM} es la función que resulta de propagar la función de onda inicial

$$\Psi_{i\nu}^{JM} = \lim_{t \rightarrow -\infty} \Psi_\nu^{JM} \quad (1.36)$$

a cualquier t . Consideramos que no cambia de estado vibro-rotacional durante la colisión, la parte electrónica, incluido el factor de translación, la hemos englobado en ψ .

Haciendo productos escalares como en 1.24 obtenemos la probabilidad de transición a un estado final $\{f, \nu', J', M'\}$:

$$\Psi_{f\nu'}^{J'M'} = \rho^{-1} Y_{J'M'}(\hat{\rho}) \chi_{\nu'}(\rho) \psi_f(\vec{r}_j, \vec{R}, \vec{\rho}) \quad (1.37)$$

$$P_{if\nu\nu'}^{JM J'M'}(b, v) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left| \langle \Psi_{f\nu'}^{J'M'} | \Psi_{\nu}^{JM} \rangle \right|^2 \quad (1.38)$$

Como no deseamos resolución rotacional, sumamos a todos los posibles estados rotacionales de salida:

$$P_{if\nu\nu'}^{JM}(b, v) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_{J'M'} \left| \langle \Psi_{f\nu'}^{J'M'} | \Psi_{\nu}^{JM} \rangle \right|^2 \quad (1.39)$$

Si sustituimos 1.35 en 1.39 nos queda:

$$P_{if\nu\nu'}^{JM}(b, v) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_{J'M'} \left| \langle \rho^{-1} Y_{J'M'}(\hat{\rho}) \chi_{\nu'}(\rho) \psi_f(\vec{r}_j, \vec{R}, \vec{\rho}) \right. \\ \left. | \rho^{-1} Y_{JM}(\hat{\rho}) \chi_{\nu}(\rho) \psi(\vec{r}_j, \vec{R}, \vec{\rho}) \rangle \right|^2 \quad (1.40)$$

Y si ahora en 1.40 usamos la regla de cierre de los armónicos esféricos:

$$\sum_{JM} |Y_{JM}\rangle \langle Y_{JM}| = 1 \quad (1.41)$$

nos queda la probabilidad de transición como:

$$P_{if\nu\nu'}^{JM}(b, v) = \int d\hat{\rho} |Y_{JM}(\hat{\rho})|^2 P_{if\nu\nu'}(b, v, \hat{\rho}) \quad (1.42)$$

donde

$$P_{if\nu\nu'}(b, v, \hat{\rho}) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \left| \int_0^{+\infty} \rho^2 d\rho \frac{1}{\rho^2} \chi_{\nu'}(\rho) \chi_{\nu}(\rho) \right. \\ \left. a_f(t, \vec{\rho}) e^{-i \int_{-\infty}^t (\epsilon_i - \epsilon_f) dt'} \right|^2 \quad (1.43)$$

Si ahora consideramos que las moléculas blanco se encuentran en una cámara en equilibrio termodinámico, entonces los J y M iniciales se distribuirán según una distribución térmica, luego podemos promediar a los posibles estados iniciales.

En este tipo de distribución y para un J dado, el número cuántico M se distribuye equiprobablemente entre los valores enteros que van desde $-J$ hasta J . Así tenemos:

$$P_{if\nu\nu'}^J(b, v) = \frac{1}{2J + 1} \sum_{M=-J}^J P_{if\nu\nu'}^{JM}(b, v) \quad (1.44)$$

Teniendo en cuenta la relación de suma de los armónicos esféricos:

$$\sum_{M=-J}^J \int d\hat{\rho} |Y_{JM}(\hat{\rho})|^2 = \frac{2J+1}{4\pi} P_J(1) \quad (1.45)$$

donde $P_J(x)$ es el polinomio de Legendre de grado J . Entonces ya queda la probabilidad de transición promediada sobre los estados rotacionales iniciales, resulta independiente de J (se puede ver en [14] que $P_J(1) = 1$ para todo J entero).

$$\bar{P}_{if\nu\nu'}(b, v) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} P_{if\nu\nu'}(b, v, \hat{\rho}) \quad (1.46)$$

Con lo que hemos eliminado toda la dependencia rotacional de la probabilidad de transición. Integrándola según 1.25 obtenemos las secciones eficaces vibrónicas:

$$\sigma_{f\nu'}(v) = \int d^2\vec{b} \bar{P}_{if\nu\nu'}(b, v) = \frac{1}{4\pi} \int d^2\vec{b} \int d\hat{\rho} P_{if\nu\nu'}(b, v, \hat{\rho}) \quad (1.47)$$

En este trabajo no consideraremos secciones eficaces con resolución vibracional, por ello sumando sobre tanto estados ligados (espectro discreto) como disociativos (espectro continuo).

$$P_{if}(b, v) = \sum_{\nu'}^f \bar{P}_{if\nu\nu'}(b, v) \quad (1.48)$$

donde hemos definido el símbolo $\sum_{\nu'}^f$ como la suma sobre los estados del espectro discreto y la integral sobre el continuo:

$$\sum_{\nu'}^f \bar{P}_{if\nu\nu'}(b, v) = \sum_{\nu'} \bar{P}_{if\nu\nu'}(b, v) + \int d\nu' \bar{P}_{if\nu'}(b, v; \nu') \quad (1.49)$$

Si 1.48 lo volvemos a introducir en la fórmula 1.43, tenemos empleando la relación de clausura para las funciones vibracionales:

$$\sum_{\nu}^f |\chi_{\nu}\rangle \langle \chi_{\nu}| = 1 \quad (1.50)$$

$$P_{if}(b, v) = \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_{\nu'}^f \left| \int_0^{+\infty} d\rho \chi_{\nu'}(\rho) \chi_{\nu}(\rho) a_f(t, \vec{\rho}) e^{-i \int_{-\infty}^t (\epsilon_i - \epsilon_f) dt'} \right|^2 =$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{t \rightarrow +\infty} \sum_{\nu'} \left\langle \chi_{\nu'} \left| a_f(t, \vec{\rho}) e^{-i \int_{-\infty}^t (\epsilon_i - \epsilon_f) dt'} \right| \chi_{\nu'} \right\rangle \\
&\quad \left\langle \chi_{\nu'} \left| a_f^*(t, \vec{\rho}) e^{i \int_{-\infty}^t (\epsilon_i - \epsilon_f) dt'} \right| \chi_{\nu'} \right\rangle = \\
&= \lim_{t \rightarrow +\infty} \langle \chi_{\nu'} \left| |a_f(t, \vec{\rho})|^2 \right| \chi_{\nu'} \rangle \\
&= \lim_{t \rightarrow +\infty} \int_0^{+\infty} d\rho |\chi_{\nu}(\rho)|^2 |a_f(t, \vec{\rho})|^2 \tag{1.51}
\end{aligned}$$

con lo que obtenemos la sección eficaz sumada y promediada a todos los estados rotacionales y vibracionales:

$$\begin{aligned}
\sigma_{if}(v) &= \frac{1}{4\pi} \int d^2\vec{b} \int d\vec{\rho} |\chi_{\nu}(\rho)|^2 |a_f(t, \vec{\rho})|^2 = \\
&= \frac{1}{4\pi} \int d\vec{\rho} |\chi_{\nu}(\rho)|^2 \sigma_{if}(v, \vec{\rho}) \tag{1.52}
\end{aligned}$$

1.5.2. Aproximación de Franck-Condón.

Esta aproximación puede obtenerse a partir de la ecuación 1.51. Considera que la variación de los coeficientes $a_f(t, \vec{\rho})$ y las energías ϵ_f varían con $\vec{\rho}$ mucho más lentamente que lo hacen las funciones vibracionales $\chi_{\nu}(\rho)$ y $\chi_{\nu'}(\rho)$. Entonces se puede tomar como valor constante de $a_f(t, \vec{\rho})$ el de la posición de equilibrio ρ_0 del blanco en su estado vibracional inicial.

Haciendo esas consideraciones 1.51 nos queda simplificada a:

$$P_{if\nu\nu'}^{FC}(b, v, \hat{\rho}) = \lim_{t \rightarrow +\infty} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 \left[\int_0^{+\infty} d\rho \chi_{\nu}(\rho) \chi_{\nu'}(\rho) \right]^2 \tag{1.53}$$

Al factor

$$\left[\int_0^{+\infty} d\rho \chi_{\nu}(\rho) \chi_{\nu'}(\rho) \right]^2$$

se le conoce como *factor de Franck-Condón* $S_{\nu\nu'}$.

Si ahora sumamos a todos los posibles estados vibracionales finales obtendremos la probabilidad de transición sin resolución vibracional:

$$P_{if}^{FC}(b, v, \hat{\rho}) = \sum_{\nu'} P_{if\nu\nu'}^{FC}(b, v, \hat{\rho}) = \lim_{t \rightarrow +\infty} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 \tag{1.54}$$

Si promediamos la probabilidad de transición sobre orientaciones e integramos a todos los parámetros de impacto posibles nos dará la sección eficaz en aproximación Franck–Condon:

$$\begin{aligned}\sigma_f^{FC}(v) &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{1}{4\pi} \int d^2\vec{b} \int d\hat{\rho} |a_f(t, \vec{\rho}_0)|^2 = \\ &= \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} \sigma_f(v, \rho_0)\end{aligned}\tag{1.55}$$

Esta aproximación es válida a velocidades altas. En el presente trabajo usamos esta aproximación para tratar los mecanismos de simple y doble intercambio de carga.

También es útil esta aproximación cuando no pretendemos obtener secciones a estados vibracionales determinados, en cuyo caso es preciso emplear una aproximación mejor (ecuación 1.52).

La aproximación de Franck–Condon es equivalente a usar un formalismo tipo ión–átomo, escribiendo ψ con $\vec{\rho} = \vec{\rho}_0$.

Capítulo 2

Metodología 1. Cálculos moleculares.

El problema se trata de resolver la ecuación 1.21 con la condición inicial:

$$\Psi \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \phi_i D_i \quad (2.1)$$

donde $\phi_i(\vec{r}_j)$ es la función de onda electrónica cuando los subsistemas se encuentran infinitamente separados, de forma que no interactúan entre sí, y $D_i(\vec{r}_j, t)$ es el denominado factor de translación, que describe el movimiento de los electrones siguiendo a los núcleos a los que estén ligados en un movimiento uniforme de éste.

Denotamos A y B los dos subsistemas que van a colisionar. Si en nuestro sistema tenemos N electrones, de los cuales N_A pertenecen inicialmente al subsistema A , y $N_B = N - N_A$ al subsistema B , entonces podemos detallar más la condición inicial separando las funciones de onda electrónicas de A y de B :

$$\begin{aligned} \Psi \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} & \phi_{Ai}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_A}) D_A(\vec{r}_1) \dots D_A(\vec{r}_{N_A}) \\ & \phi_{Bi}(\vec{r}_{N_A+1}, \dots, \vec{r}_N) D_B(\vec{r}_{N_A+1}) \dots D_B(\vec{r}_N) \end{aligned} \quad (2.2)$$

donde $D_X(\vec{r}_j)$ es el factor de translación que describe asintóticamente el movimiento de translación del electrón j ligado al subsistema X , también aseguran que Ψ es solución de la ecuación semiclásica en el límite $t \rightarrow -\infty$.

A partir de ahora y salvo que se mencione expresamente lo contrario, para simplificar notación y evitar confusiones, al referirnos al conjunto de todas las variables electrónicas lo haremos simplemente como \vec{r} :

$$\vec{r} := \{\vec{r}_j\}_{j=1}^N$$

Con la notación \vec{r}_j nos referiremos al vector de posición del electrón j .

2.1. Factor de translación.

Se pueden elegir muchos tipos de factor de translación, pero tendrán forma de onda plana:

$$D_A(\vec{r}_j, t) \approx e^{ip\vec{v}\vec{r}_j} e^{-\frac{i}{2}p^2 v^2 t} \quad (2.3)$$

En nuestro caso hemos elegido un factor de translación común [15], que lleva una dependencia en \vec{R} y \vec{r} para que D se acerque a una onda plana centrada en un subsistema según \vec{R} va tendiendo a la posición de éste, según se muestra en la figura 2.1.

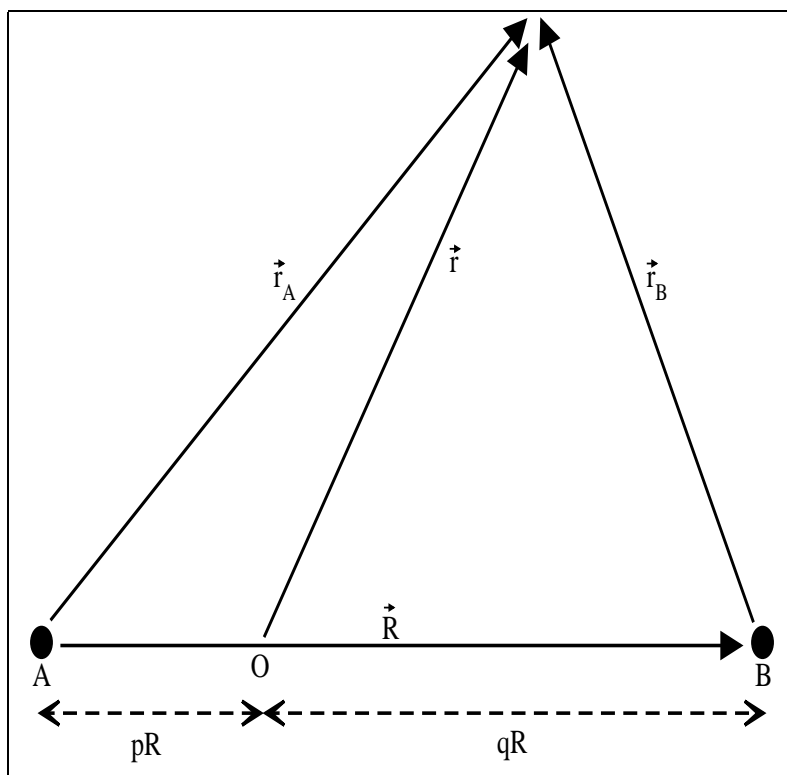


Figura 2.1: Dependencia del factor de translación con la posición del electrón.

Para cada electrón tomamos

$$D(\vec{r}_j, \vec{R}) = e^{iU(\vec{r}_j, \vec{R})} \quad (2.4)$$

con esta definición debemos hacer

$U \rightarrow -p \vec{v} \cdot \vec{r}_A$ en el límite $R \rightarrow \infty$, r_A fijo y

$U \rightarrow q \vec{v} \cdot \vec{r}_B$ en el límite $R \rightarrow \infty$, r_B fijo.

Definimos entonces U a través de una función f de la forma:

$$U(\vec{r}_j, \vec{R}) = f \vec{v} \cdot \vec{r}_j - \frac{1}{2} f^2 v^2 t \quad (2.5)$$

a la cual debemos hacer comportarse

$f \rightarrow -p$ en el límite $R \rightarrow \infty$, r_A fijo y

$f \rightarrow q$ en el límite $R \rightarrow \infty$, r_B fijo.

Se han propuesto varias funciones $f(\vec{r}, \vec{R})$, en [15] se muestran las condiciones generales que deben cumplir. La utilizada en el presente trabajo ha sido [16]:

$$f(\vec{r}_j, \vec{R}) = \frac{R}{R^2 + \beta^2} \frac{\vec{r}_j \cdot \vec{R}}{R} \quad (2.6)$$

en la que queda β como parámetro libre.

Para simplificar notación llamaremos

$$D(\vec{r}, \vec{R}) = D(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}) = \prod_{j=1}^N D(\vec{r}_j, \vec{R}) \quad (2.7)$$

$$U(\vec{r}, \vec{R}) = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}) = \sum_{j=1}^N U(\vec{r}_j, \vec{R}) \quad (2.8)$$

$$D(\vec{r}, \vec{R}) = e^{iU(\vec{r}, \vec{R})} \quad (2.9)$$

2.2. Función de onda molecular.

La función de onda propuesta para nuestro sistema molecular es en aproximación Franck–Condon de la forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}) = D(\vec{r}, t) \sum_k a_k(t) \chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}_0) \exp \left[-i \int_0^t E_k(t') dt' \right] \quad (2.10)$$

donde t es el parámetro ya definido en 1.22, $\{\chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho})\}$ son una base de funciones moleculares que cumplen

$$H_{el} \chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}) = E_k(\vec{R}, \vec{\rho}) \chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho}) \quad (2.11)$$

$a_k(t)$ son los coeficientes dependientes de t del desarrollo, y $D(\vec{r}, t)$ es el factor de translación común definido en 2.7.

Para tener bien determinada la función de onda se deben conocer los coeficientes $a_k(t)$, para ello lo que hacemos es aplicar a 2.11 la ecuación de Schrödinger adiabática 1.21, multiplicar por

$$\chi_j^* e^{i \int_0^t E_j(t') dt'}$$

e integrar sobre todas las variables electrónicas \vec{r} . Entonces obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$i \dot{a}_k = \sum_j \langle \chi_k D | H_{el} - i \frac{\partial}{\partial t} | \chi_j D \rangle a_j \exp \left[-i \int_0^t (E_j - E_k) dt' \right] \quad (2.12)$$

Una vez elegida la base molecular, debemos determinar en 2.12 los coeficientes $a_k(t)$, entonces ya conoceremos la función de onda, y por lo tanto podremos calcular cualquier propiedad a través de ella. En concreto, podremos calcular las amplitudes de transición y con ellas la sección eficaz, que es nuestro principal objetivo.

Sin embargo no podemos tratar de resolver 2.12 mientras no conozcamos la base molecular $\chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho})$ que cumpla 2.11. La determinación de dicha base es una labor complicada, en el presente capítulo explicaremos cómo se llega a ello.

2.3. Base GTOs.

Las funciones $\chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho})$ las determinaremos por un cálculo variacional. Dicho cálculo consistirá en desarrollarlas según una base predeterminada y calcular los parámetros del desarrollo aplicando el teorema variacional.

El desarrollo no será lineal, ya que las posibles bases entre las que podemos elegir están formadas por funciones monoeléctricas, y nuestro sistema tiene cuatro electrones.

Se pueden elegir muchos tipos de funciones de base, entre ellas pueden citarse:

STOs	Funciones de Slater	$\varphi_{jlm}^{STO}(\vec{r}) = N r^l e^{-\alpha_j r} Y_{lm}(\Omega).$
Bessels	Funciones de Bessel esféricas	$\varphi_{klm}^B(\vec{r}) = J_l(kr) Y_{lm}(\Omega).$
GTOs	Gaussianas	$\varphi_{lmn\alpha}^{GTO}(\vec{r}) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2}.$
CGTOs	Gaussianas contraídas	$\varphi^{CGTO}(\vec{r}) = \sum_k a_k \varphi_k^{GTO}.$

En nuestro caso utilizamos una base GTOs, compuesta por funciones gaussianas en tres dimensiones, con diferentes simetrías espaciales y centradas en los distintos núcleos del sistema.

La base utilizada para los cálculos estaba compuesta por un total de noventa y una gaussianas, de la forma en que se muestran en el cuadro 2.1.

	Representación A'		Representación A''	
	Nitrógeno	Hidrógeno	Nitrógeno	Hidrógeno
S	6	2 * 4	-	-
P	10	2 * 4	5	2 * 2
D	20	-	10	-
F	12	-	8	-
Total	48	16	23	4
	64		27	

Cuadro 2.1: Funciones GTO utilizadas en la base

Cada función de base tiene la forma:

$$\varphi_{lmn\alpha}(x, y, z) = N_{lmn\alpha} x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.13)$$

con

$$N_{lmn\alpha} = \left[\frac{2^{2(l+m+n)+3/2} \alpha^{l+m+n+3/2}}{(2l-1)!! (2m-1)!! (2n-1)!! \pi^{3/2}} \right]^{1/2}$$

constante de normalización. x, y, z son las coordenadas espaciales relativas al punto donde se ha centrado la gaussiana, que puede ser el núcleo del nitrógeno o alguno del hidrógeno.

En los índices l, m, n es donde va la información relativa a la simetría de la gaussiana, así por ejemplo tenemos:

$$\begin{aligned} l = m = n = 0 & \quad s \\ l = 1; m = n = 0 & \quad p_x \\ m = 1; l = n = 0 & \quad p_y \\ n = 1; l = m = 0 & \quad p_z \\ l = 1; m = 1; n = 0 & \quad d_{xy} \\ n = 2; l = 0; m = 0 & \quad d_{z^2} \\ \text{etc.} \dots & \end{aligned}$$

2.4. Método del campo autoconsistente: SCF o de Hartree–Fock.

El método de Hartree–Fock restringido (RHF) es el que nos va a permitir representar funciones de onda polielectrónicas a partir de bases monoeléctricas.

Para una configuración con los electrones apareados representamos la función de onda molecular como un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas:

$$\Psi = \|\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \dots \psi_N(2N-1) \bar{\psi}_N(2N)\| \quad (2.14)$$

donde

$$\psi_k = \sum_{j=1}^n c_{kj} \varphi_j \quad (2.15)$$

$\psi_k(\vec{r}_j)$ es la función de onda de un electrón en un estado k en función de la coordenada espacial del electrón j . $2N$ es el número de electrones y n el número de funciones de base.

Los delimitadores $\|\dots\|$ indican determinante de Slater [13].

Si ahora aplicamos el principio variacional

$$\delta [\langle \Psi | H | \Psi \rangle] = 0 \quad (2.16)$$

imponiendo la restricción

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (2.17)$$

y usamos el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange obtenemos la ecuación secular:

$$(\mathbf{F} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0 \quad (2.18)$$

donde \mathbf{F} es la matriz correspondiente al operador de Fock definida por

$$\mathbf{F} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{G} \quad (2.19)$$

con \mathbf{H}_{el} la matriz correspondiente al hamiltoniano electrónico del electrón i , y \mathbf{G} la parte de interacción entre electrones, que se divide en la parte directa y la de intercambio:

$$G_{lm} = \sum_{k=1}^n \sum_{p,q=1}^n c_{pk} c_{qk} \left[2 \langle \varphi_l \varphi_p | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_m \varphi_q \rangle - \langle \varphi_l \varphi_p | \frac{1}{r_{12}} | \varphi_q \varphi_m \rangle \right] \quad (2.20)$$

\mathbf{E} es la matriz diagonal que contiene los valores de las energías de cada orbital molecular, \mathbf{S} la matriz de los solapamientos:

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle$$

y \mathbf{C} la incógnita, los coeficientes del desarrollo 2.15.

Se observa que las incógnitas c_{ij} aparecen en los términos de \mathbf{G} a través de 2.20, es decir la ecuación secular 2.18 no es una solución cerrada. Lo que se hace es resolverla iterativamente hasta obtener convergencia.

De esta manera determinamos tantas funciones de un electrón como funciones de base tengamos, las cuales podemos combinar según 2.14 para dar una combinación mucho más rica de funciones moleculares $\chi(\vec{r})$. A las funciones de un electrón se les llama *orbitales moleculares*, y a los productos antisimetrizados de ellas (es decir las funciones de varios electrones) es lo que se conoce como una *configuración electrónica*.

De esta manera podemos determinar las funciones de onda moleculares polieletrónicas. Se puede encontrar más información sobre el método RHF en [13].

2.5. Método de la interacción de configuraciones: CI.

Se toma como función de onda molecular a una combinación lineal de diferentes configuraciones electrónicas.

$$\Psi = \sum_i c_i \Phi_i \quad (2.21)$$

donde las Φ_i son configuraciones electrónicas obtenidas como se describió en el apartado anterior, para el cálculo deben elegirse las que serán más relevantes.

Los coeficientes se determinan empleando el método variacional que conduce a la ecuación secular. El proceso consta de varias etapas:

1. Cálculo de los orbitales moleculares (SCF).
2. Construcción de las configuraciones como productos de orbitales moleculares. Se hace generalmente a partir de excitaciones sencillas y dobles de unas de referencia.
3. Resolver la ecuación secular $(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{C} = 0$ para obtener E_i y Ψ_i .

En nuestro caso, impusimos que las configuraciones electrónicas debían ser ortonormales, luego se puede sustituir la matriz \mathbf{S} por la identidad.

MELD [17] utiliza este método, es el llamado *interacción de configuraciones multirreferencial* (MRCI).

Mediante el cálculo SCF, MELD obtiene los orbitales moleculares ordenados en energía. Entonces se le dan unas reglas sobre ellos para ocuparlos, las que pueden ser:

- Hay N electrones que distribuir.
- Orbitales con un número fijo de electrones, siempre tendrán esa ocupación.
- Orbitales prohibidos, siempre estarán desocupados.
- Orbitales con ocupación variable, tienen una ocupación mínima posible y otra máxima, normalmente admiten 0, 1 ó 2 electrones.

MELD hará todas las posibles combinaciones que cumplan las reglas para crear configuraciones, entonces tratará de resolver la ecuación secular para obtener la función de onda electrónica total del sistema. Normalmente el número de configuraciones para un sistema de cuatro electrones es de varios miles, mediante el método de Givens [18] MELD calcula todas las raíces de la ecuación característica, que de menor a mayor son las mejores aproximaciones para los estados desde el fundamental hasta los más excitados.

2.6. Cálculo bloque–diagonalización.

Ya hemos visto que para calcular las energías de los estados electrónicos y las funciones de onda lo que debemos hacer es resolver las distintas ecuaciones seculares. La resolución debemos hacerla para valores fijos de las coordenadas nucleares $(\vec{R}, \vec{\rho})$, tal como dice la aproximación semiclásica.

Sin embargo, en el problema considerado tenemos una dificultad muy seria, que consiste en que los estados de interés en el cálculo close–coupling se encuentran por encima del límite de ionización, inmersos en el continuo electrónico y acoplados con él, es decir son estados autoionizantes. En la figura 2.2 se muestra un diagrama cualitativo de energías para $R \rightarrow \infty$ en el que se ve este efecto para el sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$.

Este tipo de estados tiene una vida media muy corta, tras la cual tienden a desexcitarse no radiativamente. Este tiempo de vida crece con la distancia R entre el ión y la molécula, llegándose a hacer estables en el límite cuando

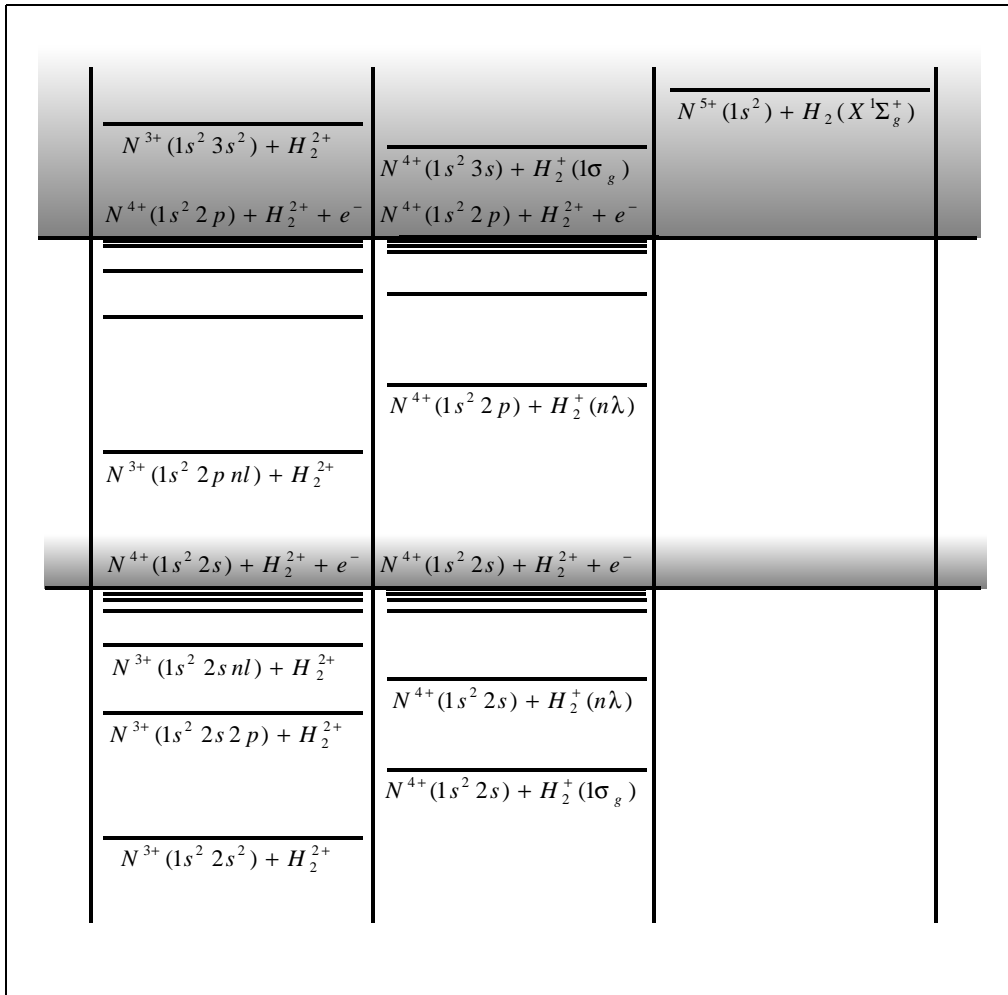


Figura 2.2: Diagrama cualitativo de energías asintóticas para el sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$.

se hace infinita. Por lo tanto podemos suponer que el tiempo de la colisión será menor que el de vida media de los estados y éstos serán estables durante el proceso.

Al estar estos estados en el continuo electrónico, serán estados no ligados, que oscilarán indefinidamente. Con nuestra base no podemos representar estados no ligados, lo que hacemos es eliminar la parte oscilante de la función de onda y nos quedamos con una que es de cuadrado integrable. Para ello hemos eliminado la parte de interacción continuo–discreto de la matriz hamiltoniana, debemos suponer que dicha interacción es pequeña para que la aproximación tenga validez.

Otro problema que se observa en la figura 2.2 es que los estados en estudio están por encima de cuatro series de Rydberg infinitas:

- $N^{3+}(1s^2 2s nl) + H_2^{2+}$
- $N^{3+}(1s^2 2p nl) + H_2^{2+}$
- $N^{4+}(1s^2 2s) + H_2^+(n\lambda)$
- $N^{4+}(1s^2 2p) + H_2^+(n\lambda)$

Entonces los estados relevantes para la dinámica se encuentran infinitamente excitados, para calcularlos necesitaríamos una base de funciones infinitas y calcular infinitas raíces de la ecuación secular. Como esto no es posible lo que debemos hacer es eliminar todos esos estados del cálculo CI, eso se hace utilizando las reglas para la selección de configuraciones descritas en el apartado anterior. Si en esas reglas imponemos que los orbitales de $n = 2$ del nitrógeno deban estar desocupados entonces habremos eliminado todas las configuraciones del tipo $N^{3+}(1s^2 2l n'l') + H_2^{2+0}$ y $N^{4+}(1s^2 2l) + H_2^+(n\lambda)$. Lo que hacemos entonces es trabajar en un subespacio de configuraciones en el que los estados de interés ya no son infinitamente excitados en vez de hacerlo en el espacio total.

Lo que hemos hecho entonces es en vez de diagonalizar la matriz hamiltoniana al completo, diagonalizamos sólo un bloque, ignorando el resto de ella. Con esto hemos conseguido salvar dos dificultades:

1. Eliminar el acoplamiento de los estados relevantes en la dinámica con los estados del continuo electrónico.
2. Restringir el cálculo CI a un subespacio en el que dichos estados no se encuentran infinitamente excitados.

A este método es al que se le conoce como *bloque-diagonalización*.

2.7. Acoplamientos dinámicos.

Mediante el método bloque diagonalización ya hemos calculado las energías (autovalores), y funciones de onda (autovectores); es decir, hemos determinado las funciones $\chi_k(\vec{r}, \vec{R}, \vec{\rho})$ y los valores de $E_k(\vec{R})$ que aparecen en la ecuación 2.10. Nos quedaría la función de onda molecular completamente determinada si obtuviésemos los coeficientes $a_k(t)$.

Para determinar dichos coeficientes es necesario resolver las ecuaciones de la dinámica 2.12. En dichas ecuaciones los elementos de matriz

$$\left\langle \chi_k \left| -i \frac{\partial}{\partial t} \right| \chi_j \right\rangle \quad (2.22)$$

inducirán transiciones entre los distintos estados del sistema. Éstos son los llamados *acoplamientos dinámicos*.

También podemos observar en 2.12 que si las diferencias de energías son grandes, la exponencial nos va a hacer que la fase del acoplamiento oscile muy rápido, con lo que la integral tendrá un valor próximo a cero. Por lo tanto, para que una transición entre dos estados sea efectiva deben cumplirse dos cosas:

1. Acoplamiento dinámico considerable.
2. Diferencia de energías pequeña.

Considerando la expresión 1.22 y el sistema de ejes moleculares representado en la figura 2.3, podemos expresar el operador de acoplamientos como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} &= \vec{v} \nabla_{\vec{R}} = v \frac{\partial}{\partial Z} = \\ &= v \left[\frac{\partial Z'}{\partial Z} \frac{\partial}{\partial Z'} + \frac{\partial X'}{\partial Z} \frac{\partial}{\partial X'} \right] = \frac{vZ}{R} \frac{\partial}{\partial Z'} - \frac{bv}{R} \frac{\partial}{\partial X'} \end{aligned} \quad (2.23)$$

donde hemos hecho un cambio a coordenadas esféricas y hemos tenido en cuenta que los vectores unitarios propios del sistema molecular \vec{X}' , \vec{Y}' , \vec{Z}' coinciden con los definidos en el nuevo sistema en coordenadas esféricas $\vec{\theta}$, $\vec{\phi}$, \vec{R} respectivamente.

Los operadores de derivación en las nuevas coordenadas quedan de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial X'} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \theta} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial Y'} = \frac{1}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z'} = \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.26)$$

El elemento de matriz del operador $\frac{\partial}{\partial Z'}$ es un acoplamiento radial, mientras que el $\frac{\partial}{\partial X'}$ es rotacional. Dicho operador está relacionado con el operador momento angular electrónico total L y con el operador N , que representa rotaciones infinitesimales del vector \vec{r} respecto de \vec{R} [19].

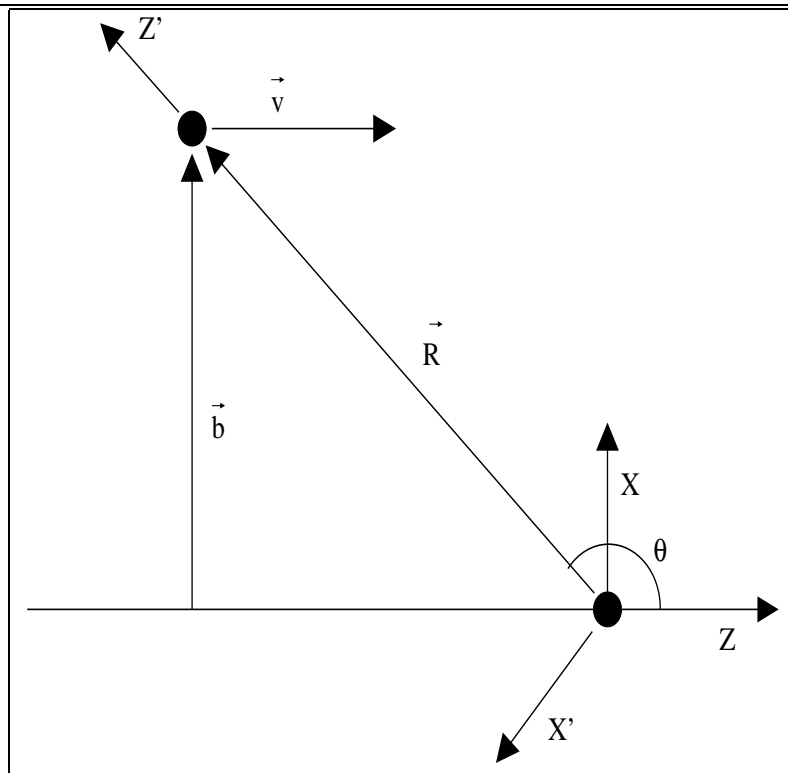


Figura 2.3: Relación entre el sistema de referencia fijo de laboratorio (X, Y, Z) y el sistema de referencia de la molécula (X', Y', Z')

$$\begin{aligned}
 L_x &= -i \sum_j \left[y'_j \frac{\partial}{\partial z'_j} - z'_j \frac{\partial}{\partial y'_j} \right] \\
 L_y &= -i \sum_j \left[z'_j \frac{\partial}{\partial x'_j} - x'_j \frac{\partial}{\partial z'_j} \right] \\
 L_z &= -i \sum_j \left[x'_j \frac{\partial}{\partial y'_j} - y'_j \frac{\partial}{\partial z'_j} \right]
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

$$N = -i \left[\rho'_z \frac{\partial}{\partial \rho'_x} - \rho'_x \frac{\partial}{\partial \rho'_z} \right] \tag{2.28}$$

Desarrollando los operadores de derivación del sistema de laboratorio respecto a las coordenadas del sistema molecular, en las que están definidas los operadores de momento angular N y \vec{L} tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \theta} \Big|_{R,\phi,\vec{\rho},\vec{r}} &= \frac{\partial}{\partial \theta} \Big|_{R,\phi,\vec{\rho}',\vec{r}''} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \rho'_i}{\partial \theta} \Big|_{R,\phi,\vec{\rho},\vec{r}} \frac{\partial}{\partial \rho'_i} \Big|_{R,\phi,\rho'_{j \neq i},\vec{r}''} \\ &+ \sum_{i=1}^3 \frac{\partial r'_i}{\partial \theta} \Big|_{R,\phi,\vec{\rho},\vec{r}} \frac{\partial}{\partial r'_i} \Big|_{R,\phi,\vec{\rho}',r'_{j \neq i}} \end{aligned} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \Big|_{R,\theta,\vec{\rho},\vec{r}} = \frac{\partial}{\partial \phi} \Big|_{R,\theta,\vec{\rho}',\vec{r}''} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial r'_i}{\partial \phi} \Big|_{R,\theta,\vec{\rho},\vec{r}} \frac{\partial}{\partial r'_i} \Big|_{R,\theta,\vec{\rho}',r'_{j \neq i}} \quad (2.30)$$

El primer término de las ecuaciones 2.29 y 2.30 es cero, ya que la función de onda en el sistema molecular no depende de θ ni de ϕ .

Para calcular el resto de las derivadas parciales de las componentes de \vec{r} y $\vec{\rho}$ en el sistema molecular en función de θ y ϕ debemos escribir dichas componentes en el sistema de laboratorio. Para cada electrón queda:

$$\begin{aligned} x'_i &= x_i \cos \theta \cos \phi + y_i \cos \theta \sin \phi - z_i \sin \theta \\ y'_i &= -x_i \sin \phi + y_i \cos \phi \\ z'_i &= x_i \sin \theta \cos \phi + y_i \sin \theta \sin \phi + z_i \cos \theta \end{aligned} \quad (2.31)$$

Y análogamente para $\vec{\rho}$:

$$\begin{aligned} \rho_{x'} &= -\rho \sin \theta \\ \rho_{y'} &= 0 \\ \rho_{z'} &= \rho \cos \theta \end{aligned} \quad (2.32)$$

Sustituyendo queda:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \Big|_{R,\phi,\vec{\rho},\vec{r}} = \sum_i \left[z'_i \frac{\partial}{\partial x'_i} - x'_i \frac{\partial}{\partial z'_i} \right] + \left[\rho'_{x'} \frac{\partial}{\partial \rho'_{z'}} - \rho'_{z'} \frac{\partial}{\partial \rho'_{x'}} \right] \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \Big|_{R,\theta,\vec{\rho},\vec{r}} = \sin \theta \sum_i \left[y'_i \frac{\partial}{\partial z'_i} - z'_i \frac{\partial}{\partial y'_i} \right] + \cos \theta \sum_i \left[y'_i \frac{\partial}{\partial x'_i} - x'_i \frac{\partial}{\partial y'_i} \right] \quad (2.34)$$

Si ahora sustituimos aquí las expresiones 2.27 y 2.28 queda:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} = i(N - L_{y'}) \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial}{\partial \phi} = i(\sin \theta L_{x'} - \cos \theta L_{z'}) \quad (2.36)$$

Poniendo entonces la ecuación 2.23 en función de los operadores N y \vec{L} queda ya el acoplamiento diferenciado en sus dos partes:

- Parte radial.

$$\frac{v Z}{R} \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.37)$$

- Parte rotacional.

$$i \frac{b v}{R^2} (L_{y'} - N) \quad (2.38)$$

2.23 queda entonces definitivamente:

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{v Z}{R} \frac{\partial}{\partial R} + i \frac{b v}{R^2} (L_{y'} - N) \quad (2.39)$$

Nuestra implementación de MELDR [20] calcula los elementos de matriz de $\frac{\partial}{\partial Z'}$ y $\frac{\partial}{\partial X'}$ por diferencias finitas, es decir:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_k(\vec{R}) \left| \frac{\partial}{\partial Z'} \right| \chi_j(\vec{R}) \right\rangle &= \left\langle \chi_k(\vec{R}) \left| \frac{\partial \chi_j(\vec{R})}{\partial Z'} \right. \right\rangle = \\ &= \lim_{\delta Z' \rightarrow 0} \frac{1}{\delta Z'} \left\langle \chi_k(\vec{R}) \left| \chi_j(\vec{R} + \delta Z' \vec{Z}') \right. \right\rangle \end{aligned} \quad (2.40)$$

y análogamente en X' .

$$\left\langle \chi_k(\vec{R}) \left| \frac{\partial}{\partial X'} \right| \chi_j(\vec{R}) \right\rangle = \lim_{\delta X' \rightarrow 0} \frac{1}{\delta X'} \left\langle \chi_k(\vec{R}) \left| \chi_j(\vec{R} + \delta X' \vec{X}') \right. \right\rangle \quad (2.41)$$

2.8. Corrección por el factor de translación.

Ya en 2.1 hemos explicado la necesidad de introducir un factor de translación para garantizar el cumplimiento de la condición inicial y para tener en cuenta el efecto de que los subsistemas de colisión están en movimiento.

Sin embargo en el punto anterior hemos calculado los acoplamientos dinámicos como los elementos de matriz 2.22, en los que no hemos tenido en cuenta el factor de translación.

Si incluimos dicho factor de translación en el cálculo de los acoplamientos, los elementos de matriz a calcular son:

$$\left\langle D \chi_k \left| H_{el} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| D \chi_j \right\rangle \quad (2.42)$$

Si desarrollamos la expresión 2.42 [15] para que en las integrales sólo aparezcan términos en las funciones electrónicas χ_j y aceptamos la expresión 2.9 para el factor de translación común tenemos:

$$\begin{aligned} \left\langle D \chi_k \left| H_{el} - i \frac{\partial}{\partial t} \right| D \chi_j \right\rangle &= E_k \delta_{kj} + \left\langle \chi_k \left| -i \frac{\partial}{\partial t} \right| \chi_j \right\rangle + \\ &+ \left\langle \chi_k \left| \frac{\partial U}{\partial t} - i \sum_i \vec{\nabla}_i U \vec{\nabla}_i \right| \chi_j \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \chi_k \left| \sum_i (\vec{\nabla}_i U)^2 - i \sum_i \nabla_i^2 U \right| \chi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (2.43)$$

donde el primer término es el acoplamiento descrito en la sección anterior y los dos siguientes son las correcciones a orden v y v^2 respectivamente debidas al factor de translación.

Si particularizamos U y f a las ecuaciones 2.5 y 2.6 respectivamente, teniendo en cuenta el sistema de ejes moleculares seleccionados:

$$f(\vec{r}_j, \vec{R}) = z'_j g(R) \quad (2.44)$$

con

$$g(R) = \frac{R}{R^2 + \beta^2} \quad (2.45)$$

y aplicamos las relaciones de conmutación

$$[H_{el}, z_j'^2] = - \left(1 + 2z'_j \frac{\partial}{\partial z'_j} \right) \quad (2.46)$$

y

$$[H_{el}, x'_j z'_j] = - \left(z'_j \frac{\partial}{\partial x'_j} + x'_j \frac{\partial}{\partial z'_j} \right) \quad (2.47)$$

podemos reescribir en 2.43 el término en $\sum_i \vec{\nabla}_i U \vec{\nabla}_i \chi_j$. Desarrollando y suponiendo las χ_j autofunciones exactas del hamiltoniano electrónico llegamos a las nuevas expresiones para los acoplamientos corregidos por factor de translación:

- Acoplamiento radial corregido:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_k \left| \frac{\partial}{\partial Z'} \right| \chi_j \right\rangle' &\approx \left\langle \chi_k \left| \frac{\partial}{\partial Z'} \right| \chi_j \right\rangle + \\ &+ (2g(R) - [g(R)]^2 R) \frac{E_j - E_k}{2} \left\langle \chi_k \left| \sum_i z_i'^2 \right| \chi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

- Acoplamiento rotacional corregido:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_k \left| \frac{\partial}{\partial X'} \right| \chi_j \right\rangle' &\approx \left\langle \chi_k \left| \frac{\partial}{\partial X'} \right| \chi_j \right\rangle - \\ &- g(R) (E_j - E_k) \left\langle \chi_k \left| \sum_i x_i' z_i' \right| \chi_j \right\rangle \end{aligned} \quad (2.49)$$

Los elementos de matriz de los cuadrupolos $x_i' z_i'$ y $z_i'^2$ se pueden calcular con MELD.

2.9. Estados diabáticos.

Mediante el cálculo C.I. obtenemos las superficies de potencial adiabáticas y las correspondientes autofunciones del hamiltoniano electrónico. Estas superficies no pueden cruzarse debido al modelo adiabático.

Los acoplamientos dinámicos presentan picos altos y estrechos en las zonas de cruces evitados. Estas irregularidades son difíciles de integrar en las ecuaciones de la dinámica, en estos casos es más conveniente emplear un conjunto de estados, los cuales se denominan *estados diabáticos* que no son autofunciones del hamiltoniano electrónico, pero que presentan unos acoplamientos dinámicos suaves y permiten el cruce entre las curvas de energía potencial.

Después de cambiar de base, el resultado en la dinámica debe ser el mismo. Utilizaremos un modelo a dos estados para simplificar el problema. Llamaremos ψ_1 , ψ_2 a los estados electrónicos en la base adiabática y ϕ_1 , ϕ_2 en la diabática.

En las zonas alejadas del cruce evitado las representaciones en ambas bases deben ser equivalentes. Sea R_0 el punto donde se da el cruce de estados, R_1 un punto antes de él lo suficientemente alejado como para que el cambio de base sea la identidad, y R_2 un punto después del cruce también lo suficientemente alejado. El cruce queda entonces como se representa en la figura 2.4:

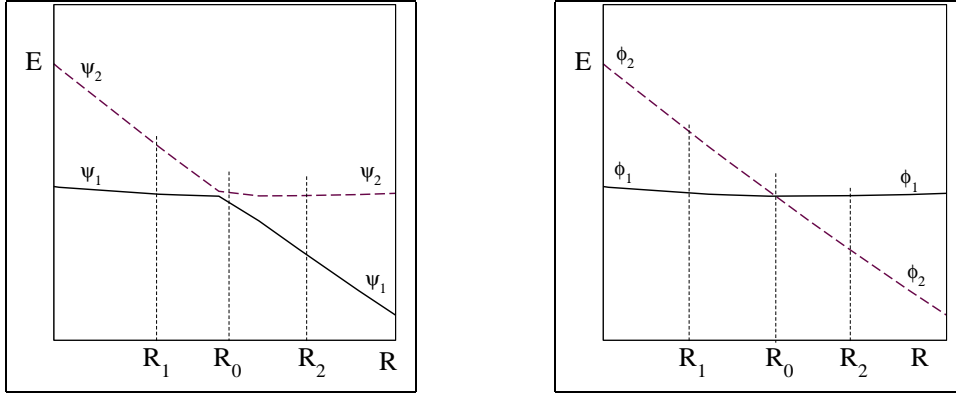


Figura 2.4: Representación de los estados en la base adiabática (izquierda) y diabática (derecha).

Para que se dé la equivalencia de las representaciones debe cumplirse entonces en R_1 y R_2 :

$$\begin{aligned}
 R_1 \quad \langle \phi_1 | H_{el} | \phi_1 \rangle &= \langle \psi_1 | H_{el} | \psi_1 \rangle \\
 \langle \phi_2 | H_{el} | \phi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | H_{el} | \psi_2 \rangle \\
 \langle \phi_1 | -i \frac{\partial}{\partial t} | \phi_2 \rangle &= \langle \psi_1 | -i \frac{\partial}{\partial t} | \psi_2 \rangle
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

$$\begin{aligned}
 R_2 \quad \langle \phi_1 | H_{el} | \phi_1 \rangle &= \langle \psi_2 | H_{el} | \psi_2 \rangle \\
 \langle \phi_2 | H_{el} | \phi_2 \rangle &= \langle \psi_1 | H_{el} | \psi_1 \rangle \\
 \langle \phi_1 | -i \frac{\partial}{\partial t} | \phi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | -i \frac{\partial}{\partial t} | \psi_1 \rangle = -\langle \psi_1 | -i \frac{\partial}{\partial t} | \psi_2 \rangle
 \end{aligned}$$

Planteamos como cambio de base una rotación de ángulo θ dependiente de la distancia R que haga cumplir las relaciones 2.50 para $R \rightarrow R_1$ y $R \rightarrow R_2$. Proponemos:

$$\begin{aligned}
 \phi_1 &= \cos \theta \psi_1 + \text{sen } \theta \psi_2 \\
 \phi_2 &= -\text{sen } \theta \psi_1 + \cos \theta \psi_2
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

Si hacemos a θ variar entre 0 y $\pi/2$ tenemos para las zonas alejadas del cruce:

$$\begin{aligned} R \gg R_0, & \quad \theta \rightarrow 0, & \quad \phi_1 \rightarrow \psi_1, & \quad \phi_2 \rightarrow \psi_2 \\ R \ll R_0, & \quad \theta \rightarrow \pi/2, & \quad \phi_1 \rightarrow \psi_2, & \quad \phi_2 \rightarrow -\psi_1 \end{aligned}$$

con lo que se cumplen las condiciones 2.50.

En la zona del cruce se puede demostrar (véase[21] y apéndice B) que la diferencia entre ambos acoplamientos es un pico de forma lorentziana y área $\pi/2$. Si quitamos este pico entonces podremos considerar que hemos diabatizado los estados.

En el apéndice B se da un modelo para el ángulo de rotación θ y se describe el procedimiento para quitar los picos lorentzianos de los acoplamientos, también se comenta el programa CSNAEC, producido por nuestro grupo para realizar el proceso automáticamente.

Para decidir qué cruces son lo suficientemente estrechos como para considerarse diabáticos en la práctica lo que hacemos es calcular los solapamientos entre los estados electrónicos en un punto R y el siguiente calculado en la curva de energías $R + \delta$, donde δ es el paso entre dos puntos próximos calculados.

Los estados electrónicos cumplen la condición de ortonormalización:

$$\langle \chi_k(R) | \chi_j(R) \rangle = \delta_{kj} \quad (2.52)$$

Si esos productos escalares los hacemos entre puntos próximos:

$$\begin{aligned} \langle \chi_k(R_0) | \chi_j(R_0 + \delta) \rangle & \approx \left\langle \chi_k(R_0) \left| \chi_j(R_0) + \delta \frac{\partial \chi_j(R)}{\partial R} \right|_{R_0} \right\rangle = \\ & = \delta_{kj} + \delta \left\langle \chi_k(R_0) \left| \frac{\partial \chi_j(R)}{\partial R} \right|_{R_0} \right\rangle \quad (2.53) \end{aligned}$$

Es decir, si realizamos los productos escalares entre las funciones de onda asociadas a un punto del diagrama de correlación y al siguiente, con ambos lo suficientemente próximos deberíamos obtener como resultado para los que sean entre funciones correspondientes al mismo estado electrónico la unidad salvo una corrección de orden δ , mientras que para los que correspondan a funciones de diferentes estados, obtendremos un resultado nulo.

Si hacemos δ tender a cero todos los cruces tenderán a ser diabáticos, pero si toma un valor mayor a la anchura del cruce entonces el solapamiento tenderá a conectar diabáticamente los estados. Por este criterio podemos decidir qué cruces se deben diabatizar.

Trabajar con estados diabáticos contruidos de esta forma es mucho más práctico que con adiabáticos al intentar resolver las ecuaciones dinámicas de la colisión, ya que al extraer estos picos la forma del acoplamiento queda mucho más suave. No obstante no todos los cruces pueden diabatizarse, en nuestro problema tan solo lo hicimos con los que la zona de mezcla era más estrecha.

Capítulo 3

Metodología 2. Cálculos dinámicos.

Una vez obtenidos los resultados moleculares debemos resolver el sistema de ecuaciones diferenciales 2.12, que tras obtener esos resultados queda reducido a:

$$i \frac{\partial a_i(t, \vec{\rho})}{\partial t} = \sum_j M_{ij}(t, \vec{\rho}) a_j(t, \vec{\rho}) \quad (3.1)$$

o en notación matricial:

$$i \dot{\mathbf{a}}(t, \vec{\rho}) = \mathbf{M}(t, \vec{\rho}) \mathbf{a}(t, \vec{\rho}) \quad (3.2)$$

Como se puede ver, 3.2 depende de $\vec{\rho}$ paramétricamente, las variables moleculares del blanco no entran en juego en los operadores diferenciales, así que la ecuación ya depende de una única variable: la distancia blanco–proyectil R , implícitamente a través de t .

Esto es un logro importante, ya que a través de la aproximación semiclásica y de un cálculo molecular complejo hemos conseguido reducir un sistema muy complicado de $3N$ variables electrónicas más 9 nucleares a resolver un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas en una única variable.

Resolviendo 3.2 obtendremos los coeficientes $a_k(t)$ para cada valor de $\vec{\rho}$, luego determinaremos totalmente la función de onda del sistema y con ella podremos calcular entonces cualquier propiedad. En particular, si aplicamos las fórmulas deducidas en el primer capítulo obtendremos las secciones eficaces.

Las secciones promediadas se obtienen empleando las ecuaciones descritas en la sección 1.5 para orientaciones y la aproximación de Franck–Condon para estados vibracionales.

En este trabajo hemos empleado una modificación del programa PAMPA [22] para resolver el sistema de ecuaciones 3.2. Toma de entrada los resultados del cálculo molecular anterior: energías y acoplamientos dinámicos entre todos los pares de estados involucrados en función de la distancia R , los cuales se interpolan mediante polinomios cúbicos y después se resuelve el sistema mediante el método de integración de Burlirsch–Stoer [18] [22].

3.1. Probabilidades de transición.

El primer paso para obtener las secciones eficaces es calcular primero las probabilidades de transición en función del parámetro de impacto.

Para resolver 3.2 PAMPA simula una trayectoria rectilínea con parámetro de impacto b constante y variando Z desde un Z_{max} , en el que ya consideramos el proyectil y el blanco lo suficientemente alejados como para que su interacción sea despreciable, por tanto que la variación de las $a_k(t)$ sea mínima, hasta 0, y posteriormente hace que Z vuelva a crecer hasta llegar nuevamente a Z_{max} . Los valores que toma para las energías y los acoplamientos radial y rotacional son a distancia R , siendo:

$$R^2 = b^2 + Z^2 \tag{3.3}$$

Para evitar multivaluación, PAMPA considera que las distancias son negativas cuando blanco y proyectil se están acercando y positivas cuando se están alejando, luego en realidad varía Z desde $-Z_{max}$ a Z_{max} . Los valores que después de todo el procedimiento obtiene para $a_k(Z_{max})$ serán las amplitudes de transición a cada estado k para un parámetro de impacto b dado.

Así podremos obtener los valores de $a_k(Z)$, y con ellos los de $|a_k(Z)|^2$ para una velocidad y un parámetro de impacto fijos. Estos $|a_k(Z)|^2$ representan la población relativa del canal k cuando el sistema se encuentra en la coordenada de colisión Z . Al conjunto de estos valores se le llama *historia de colisión*, ya que dan la información de cómo la colisión transcurre en el espacio.

3.2. Secciones eficaces.

Una se han calculado las probabilidades de transición para una velocidad dada y varios parámetros de impacto, entonces se tiene que aplicar directamente la fórmula 1.25, y así obtiene la sección eficaz para los valores de v y $\vec{\rho}$.

La integración se hace mediante el método de Simpson compuesto, para los valores de b calculados.

A distancias pequeñas los resultados moleculares son difíciles de obtener, un problema muy serio que presenta el sistema cuando $R \rightarrow 0$ es que la base tricéntrica se vuelve linealmente dependiente, con lo que no es válida para hacer el tratamiento. Entonces como los cálculos a parámetros de impacto pequeños no son fiables sólo se calcula hasta un b_{min} , la integral se completa hasta cero interpolando la función $b P(b)$ entre el mínimo valor de b calculado b_{min} y 0 como 1/2 de la que resulta de una línea recta hasta el origen. Es decir se calcula la integral como:

$$\sigma = \frac{\pi}{2} b_{min}^2 P(b_{min}) + 2\pi \left(\int_{b_{min}}^{b_{max}} db b P(b) \right)_{Simpson} \quad (3.4)$$

Haciendo el cálculo para varias velocidades, obtenemos curvas $\sigma(v)$ para cada $\vec{\rho}$ constante que son las que compararemos con los experimentos tras considerar las aproximaciones mencionadas en 1.5.

Capítulo 4

Resultados moleculares para el sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$.

En este capítulo se comentarán los resultados del cálculo molecular para la cuasimolécula $(\text{NH}_2)^{5+}$. Se comentarán todas las propiedades calculadas: superficies de energía potencial, acoplamientos y correcciones debidas al factor de translación.

En el caso que nos afecta, tenemos un único canal de entrada posible:



Este canal correlaciona con un estado molecular singlete que pertenece a la representación A' del grupo de simetría de la cuasimolécula: $C_s, ^1A'$.

Como se ve en las ecuaciones de la dinámica 1.28, puede haber transición entre dos estados electrónicos sólo si éstos tienen la misma multiplicidad y pertenecen a la misma representación del grupo de simetría, por lo tanto podemos restringir el cálculo molecular a sólo los estados de dichas representación y multiplicidad. De ahora en adelante supondremos que estamos trabajando en representación $^1A'$.

4.1. Diagrama de orbitales.

Mediante el cálculo Hartree–Fock 2.4 obtenemos las energías de los orbitales moleculares a cada distancia.

El resultado obtenido se muestra en la figura 4.1. En ella se puede ver una comparación para dos ángulos θ , de 30 y 60 grados que nos permite comprobar que el sistema tiene un alto grado de isotropía, sobre todo a largas distancias.

Se calcularon 64 orbitales de la representación A' del grupo puntual de simetría y 27 de la A'', aunque para el posterior cálculo CI no se incluyeron todos, sino que tan solo los 60 primeros de la representación A' y 26 de la A'', los restantes se excluyeron debido a que el cálculo HF daba para ellos una energía demasiado elevada. En la figura 4.2 se muestran con un mayor detalle los más relevantes para un único ángulo de 60 grados, donde se han indicado sus formas asintóticas.

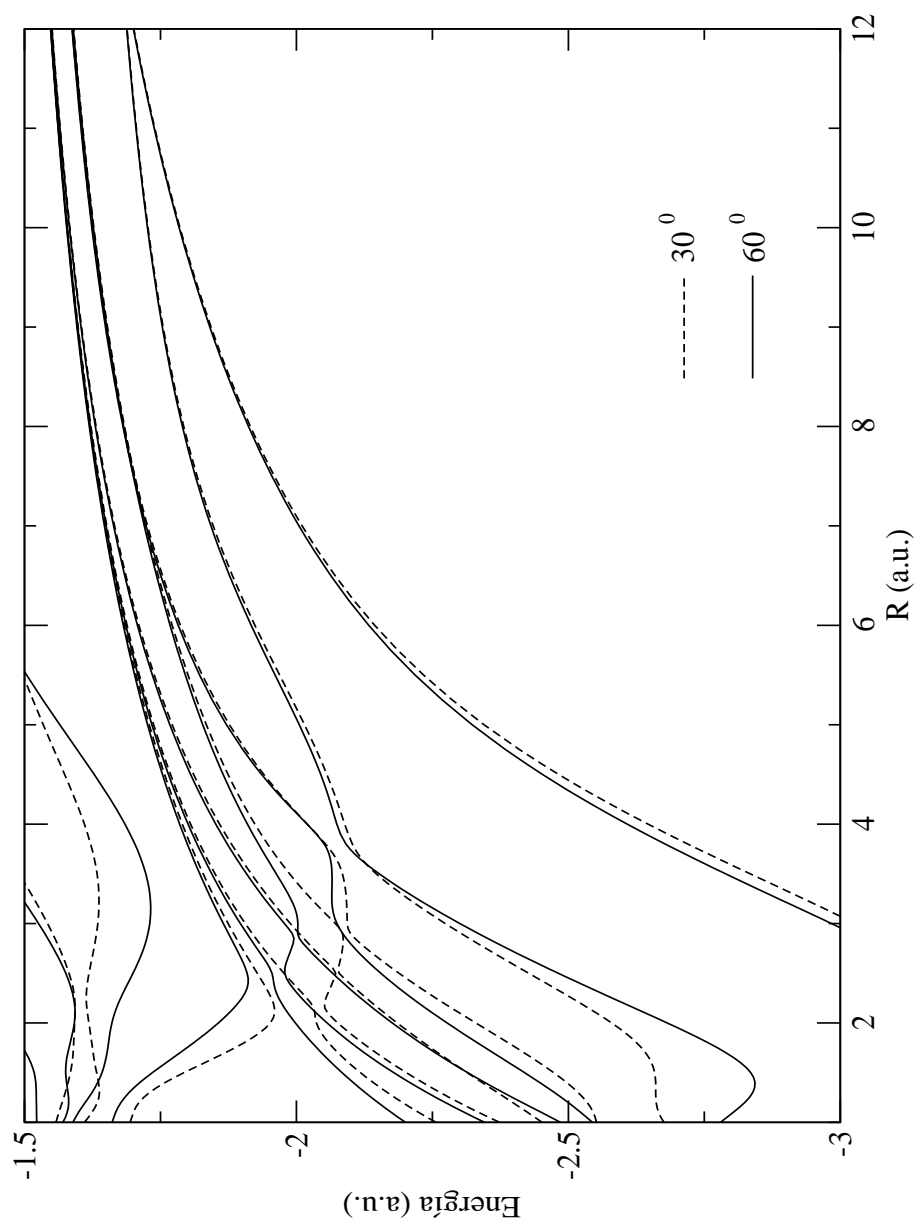


Figura 4.1: Comparación entre diagramas de orbitales del sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$ obtenidos mediante cálculo SCF a $\theta = 30$ y 60 grados y $\rho = 1.4$ a.u.

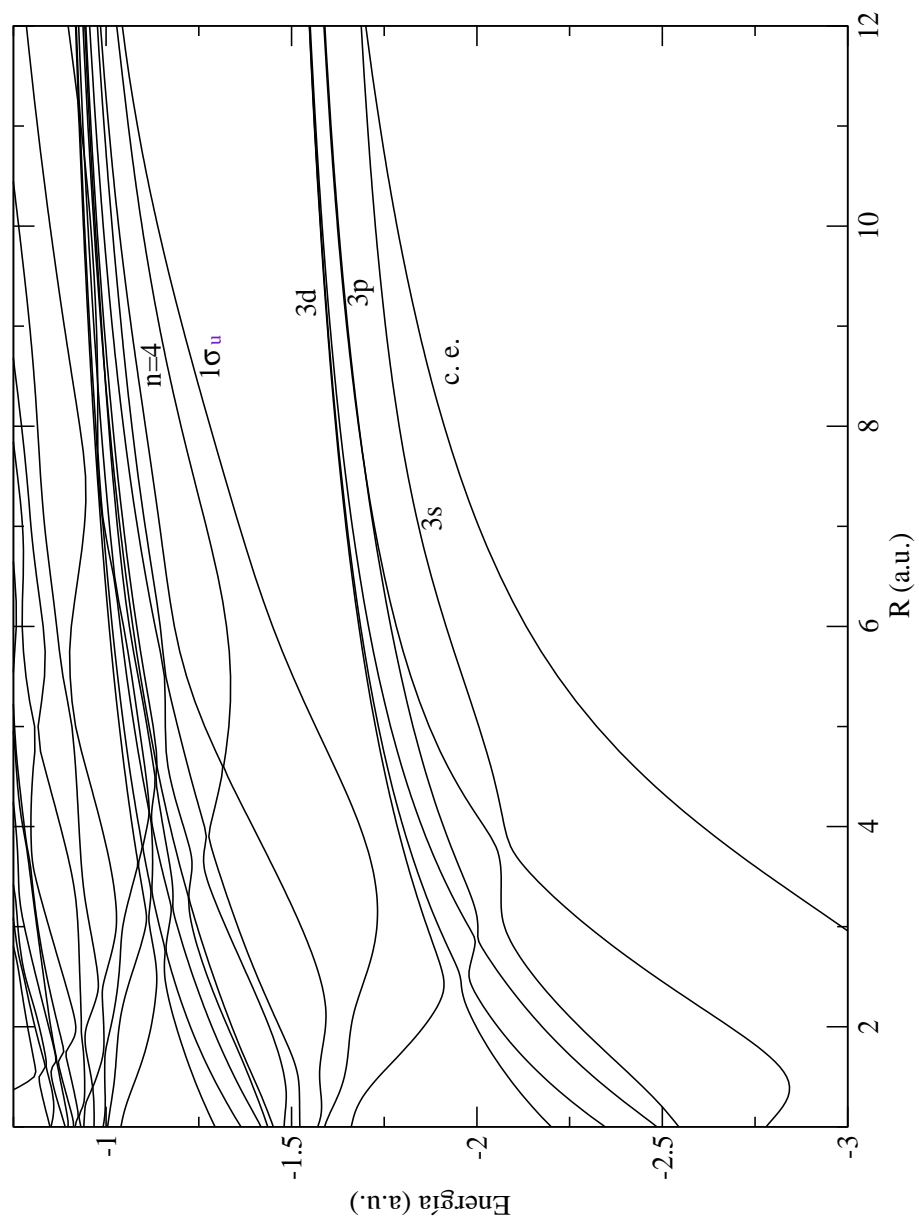


Figura 4.2: Diagrama de orbitales del sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$ obtenidos mediante cálculo SCF a $\theta = 60$ grados y $\rho = 1.4$ a.u.

4.2. Curvas de energía potencial. Cálculo C. I.

El cálculo C. I. se efectúa con las configuraciones electrónicas construidas a partir de productos de los orbitales moleculares obtenidos en el apartado anterior. Haciendo este cálculo con MELD podremos obtener las energías y funciones de onda de los distintos estados electrónicos.

En la figura 4.3 se muestra un corte de las superficies de energía potencial. En ella se muestran las energías totales de cada estado en función de la distancia R , manteniendo constante el ángulo entre \vec{R} y $\vec{\rho}$ en 60 grados y la distancia internuclear H – H en 1.4 *a.u.*

A largas distancias, cuando el solapamiento entre las funciones de onda del blanco y del proyectil sea ya baja, la energía deberá tender a la que tendrían dos cargas puntuales:

$$E(R) = \frac{q_N q_{H_2}}{R} + E(\infty)$$

Por ello, observando la tendencia de las curvas de energía a distancias largas podemos reconocer diferentes tipos de canales:

Canal de entrada: es el que asintóticamente tiende a una energía constante, ya que la molécula de hidrógeno tiene carga nula.

Canales de simple captura: a su salida, el sistema está en la forma $N^{4+} + H_2^+$, decaen como $4/R$.

Canales de doble captura: correlacionan como $N^{3+} + H_2^{2+}$, luego las energías decaen como $6/R$.

Con ello el canal de entrada se reconoce fácilmente en el diagrama, es el que está marcado con una línea más gruesa.

Los seis estados de energía más baja, cuyas energías no cruzan la del canal de entrada son los de simple captura a $n = 3$. Asintóticamente todos ellos tienen una configuración dominante del tipo $N^{4+}(1s^2 3l) + H_2^+(1\sigma_g)$.

Por encima de los de simple captura se encuentran los de doble, se reconocen porque sus energías decaen más rápido, el primero que aparece, que corta al canal de entrada a un poco menos de 7 unidades atómicas es el $N^{4+}(1s^2 3s^2) + H_2^{2+}$. Encima de éste aparece un conjunto de otros cinco canales más, son del tipo $N^{4+}(1s^2 3s 3l) + H_2^{2+}$.

Ya los que hay por encima son otros canales de doble captura, de la forma $N^{4+}(1s^2 3l 3l') + H_2^{2+}$ o $N^{4+}(1s^2 3l 4l) + H_2^{2+}$, pero ya son menos importantes para la dinámica, ya que la diferencia de energía con el canal de entrada es muy grande en las distancias en que cobra importancia la doble captura.

También se pueden reconocer vagamente algunos de simple captura a $n = 4$, que se ve que se mezclan con los de doble captura, pero decaen más despacio. Sin embargo pronto sufren cruces evitados y desaparecen del diagrama. Estos estados sí los consideraremos en la dinámica, ya que a ellos sí se producen transiciones a larga distancia, y como se ve en la ecuación 1.25, una transición pequeña a parámetro de impacto grande puede producir una sección eficaz grande.

En la figura 4.4 se muestran ampliados las energías de los canales más importantes de simple y doble captura. Por simplicidad al mostrar las etiquetas de las configuraciones electrónicas se omiten los electrones $1s^2$ del core del nitrógeno y en los de simple captura el que queda en el $1\sigma_g$ del hidrógeno.

Podemos observar en las gráficas 4.3 y 4.4 que los canales de simple captura a $n = 4$ no se encuentran visibles debido al gran número de cruces evitados con los de doble captura, esto hace que sea casi imposible visualizarlos en el gráfico. Además, al decaer éstos más lentamente, muchos más canales de doble captura los cruzarán antes de que éstos crucen al de entrada (zona en la que hay una mayor probabilidad de transición), con lo que si quisiéramos hacer un cálculo dinámico completo con los canales de simple captura a $n = 4$ y de doble tendríamos que utilizar en el cálculo dinámico un gran número de estados, cosa totalmente inviable para nuestro programa.

Lo que hemos llevado a cabo para estudiar las transiciones a estos estados de simple captura a $n = 4$ es un segundo cálculo molecular en el que podamos quitar algunos de los de doble captura mediante el método de bloque–diagonalización, para ello imponemos una selección de configuraciones que para el cálculo CI excluya las posibles configuraciones de la forma $3l\ 3l'$ del nitrógeno, con ello el diagrama queda mucho más claro. En el próximo capítulo, donde se comentarán los resultados dinámicos, se volverá a hablar de este tema, y de las consideraciones que se deben hacer al tener dos cálculos moleculares diferentes en lugar de uno único.

En la figura 4.5 se muestran las curvas de energía de este nuevo cálculo CI con el nuevo criterio de selección de configuraciones, en las que se pueden identificar con claridad los estados de simple captura a $n = 4$.

En esta figura también ampliamos la zona donde están los canales en estudio para verlos bien e identificarlos, se ve en la figura 4.6.

Podemos identificar todos los canales de simple captura a $n = 4$, también observamos que están presentes canales que son de simple captura al $n = 3$, pero con el hidrógeno en el estado excitado disociativo $1\sigma_u$.

También aparecen estados de doble captura, que por las condiciones del bloque–diagonalización disocian en estados de la forma $\text{N}^{3+}(1s^2\ 3l\ 4l)$, pero a una distancia tan larga no van a tener ninguna relevancia.

Si extrapolamos las gráficas correspondientes a todos los canales según la

tendencia coulombiana esperada hasta infinito deberíamos obtener la suma de las energías totales de cada subsistema por separado, luego podríamos comparar los resultados obtenidos en el cálculo teórico *ab initio* con el resultado experimental tabulado en [23] para los estados de captura sencilla y el cálculo teórico en [24] para los estados autoionizantes. En el cuadro 4.1 se muestra dicha comparación.

Canal de entrada	E presente trabajo (a.u.)	E experimental [23] (a.u.)
$N^{5+}(1s^2)$	-44.7310	-44.7808
Canal SC	E presente trabajo (a.u.)	E experimental [23] (a.u.)
$N^{4+}(1s^2 2s)$	-48.3213	-48.3872
$N^{4+}(1s^2 3s)$	-46.2482	-46.2988
$N^{4+}(1s^2 3p)$	-46.1488	-46.1999
$N^{4+}(1s^2 3d)$	-46.1162	-46.1699
$N^{4+}(1s^2 4s)$	-45.5648	-46.6146
$N^{4+}(1s^2 4p)$	-45.5241	-45.5744
$N^{4+}(1s^2 4d)$	-45.5098	-45.5619
$N^{4+}(1s^2 4f)$	-45.5072	—
Canal DC	E presente trabajo (a.u.)	E cálculo [24] (a.u.)
$N^{3+}(1s^2 3s^2)$	-47.4827	-47.5316
$N^{3+}(1s^2 3s 3p)$	-47.3468	-47.3822
$N^{3+}(1s^2 3s 3d)$	-47.3451	-47.3896

Cuadro 4.1: Comparación de las energías asintóticas del nitrógeno con los valores experimentales.

Las energías mostradas son las energías electrónicas totales, es decir la diferencia entre el nivel mostrado y la ionización total hasta N^{7+} . Los valores para el ión N^{4+} se han tomado de [23], y los del N^{3+} de [24], ya que éstos son autoionizantes¹ y no hay valores experimentales para ellos.

Se observa un acuerdo con lo tabulado del orden de media décima de Hartree. Pero si nos fijamos en las diferencias, y no en los valores absolutos, que es lo que nos interesa en el problema a tratar, el acuerdo es hasta la centésima de unidad atómica, tal como se muestra en los cuadros 4.2 y 4.3.

¹Como se aprecia en el cuadro 4.1, $E(N^{3+}(1s^2 3s 3l)) > E(N^{4+}(1s^2 2s))$, lo que implica que son estados autoionizantes.

Diferencia E .	ΔE presente trabajo (a.u.)	ΔE experimental [23] (a.u.)
$\text{N}^{4+}(1s^2 3s)$	0	0
$\text{N}^{4+}(1s^2 3p)$	0.0994	0.0989
$\text{N}^{4+}(1s^2 3d)$	0.1320	0.1289
$\text{N}^{4+}(1s^2 4s)$	0.6834	0.6842
$\text{N}^{4+}(1s^2 4p)$	0.7241	0.7244
$\text{N}^{4+}(1s^2 4d)$	0.7384	0.7369
$\text{N}^{4+}(1s^2 4f)$	0.7410	—
$\text{N}^{5+}(1s^2)$	1.5172	1.5180

Cuadro 4.2: Comparación de las diferencias de energías asintóticas del nitrógeno con los valores experimentales no autoionizantes.

Diferencia E .	ΔE presente trabajo (a.u.)	ΔE teórica [24] (a.u.)
$\text{N}^{3+}(1s^2 3s^2)$	-1.2345	-1.2328
$\text{N}^{3+}(1s^2 3s 3p)$	-1.0986	-1.0834
$\text{N}^{3+}(1s^2 3s 3d)$	-1.0969	-1.0908

Cuadro 4.3: Comparación de las diferencias de energías asintóticas del nitrógeno con los valores calculados autoionizantes referidas al estado $\text{N}^{4+}(1s^2 3s)$.

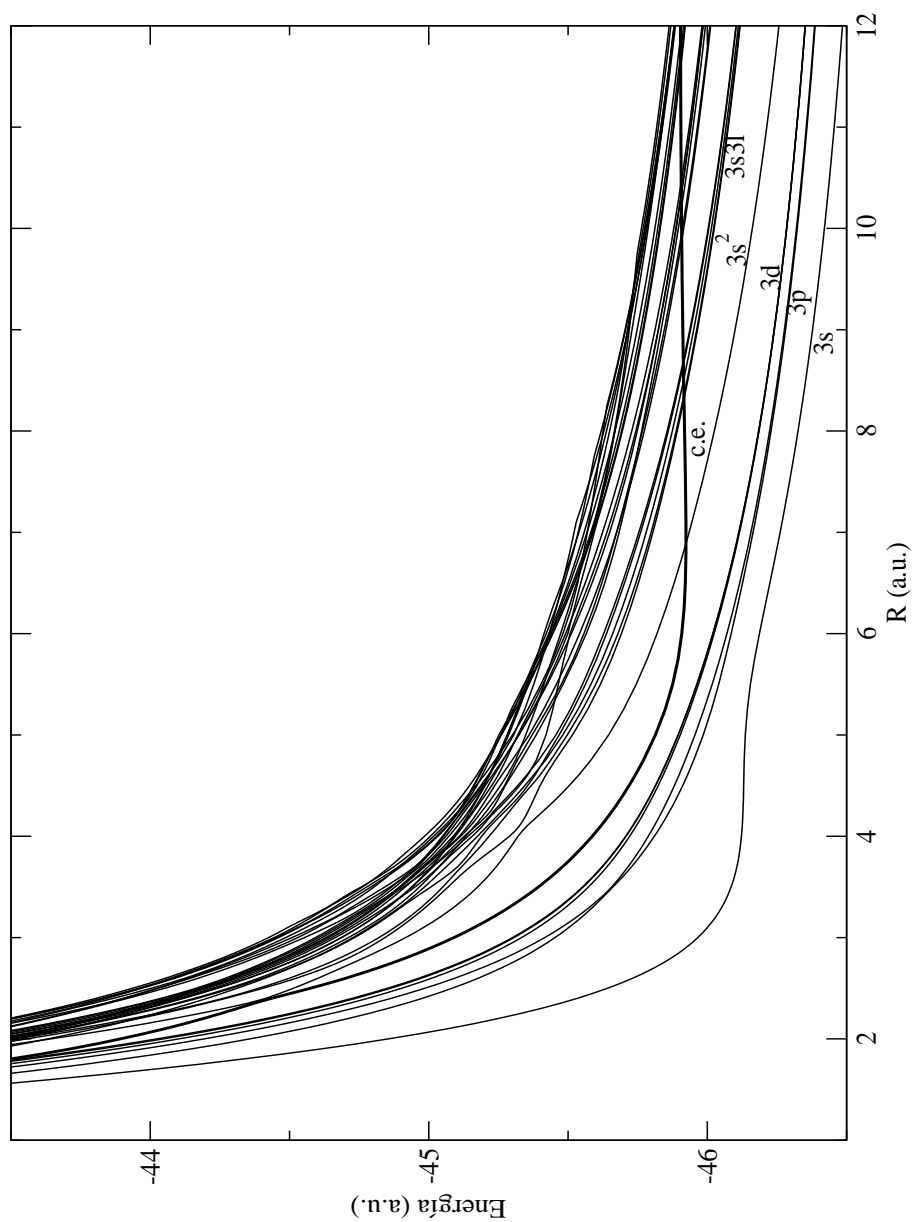


Figura 4.3: Diagrama de energías del sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$ obtenidos mediante cálculo CI a $\theta = 60^\circ$ y $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$

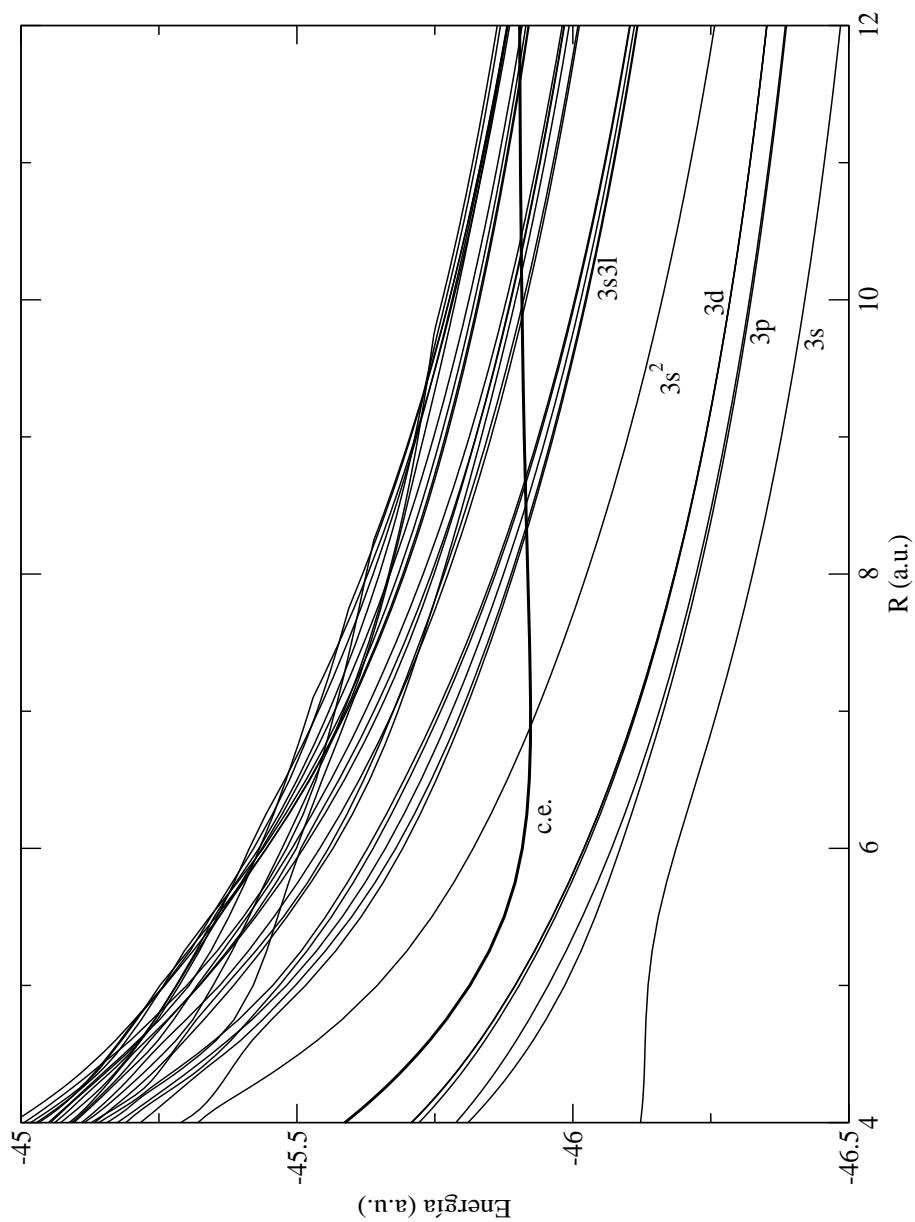


Figura 4.4: Diagrama de energías ampliado del sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$ con los mismos parámetros que el anterior.

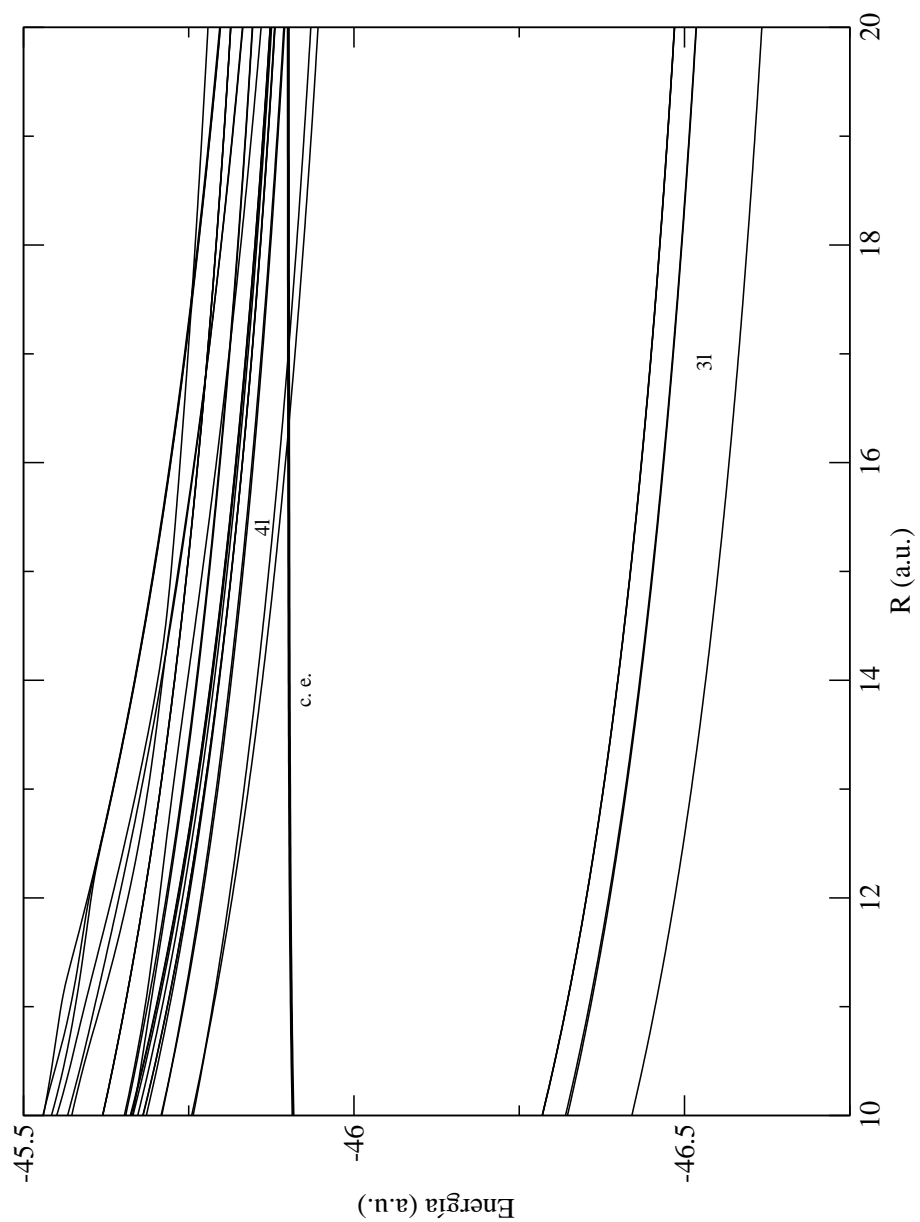


Figura 4.5: Diagrama de energías para el sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$ con $\theta = 60^\circ$ y $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ en el que se han excluido canales de doble captura.

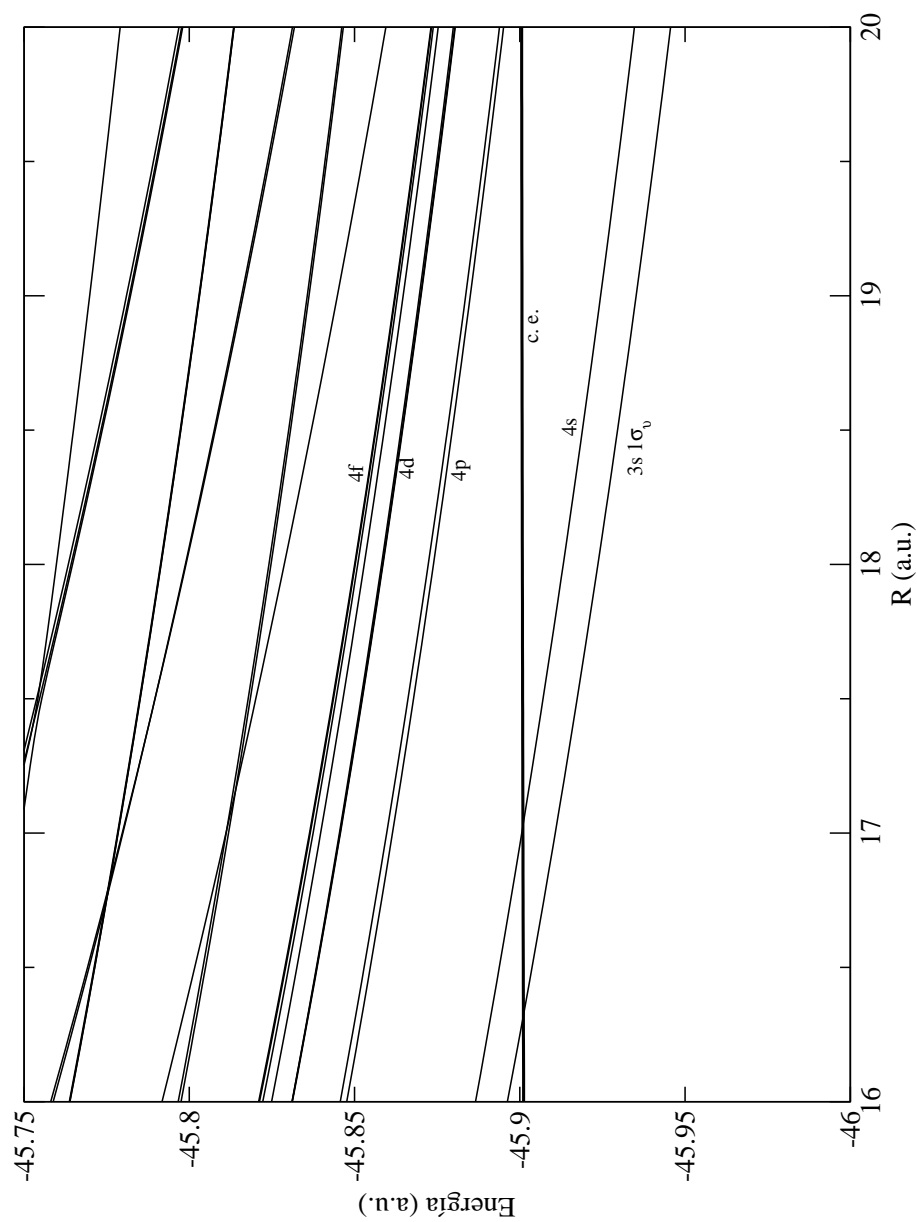


Figura 4.6: Diagrama de energías ampliado para el sistema $(\text{NH}_2)^{5+}$ con $\theta = 60^\circ$ y $\rho = 1.4\ a.u.$ en el que se han excluido canales de doble captura.

4.3. Acoplamiento.

Introdujimos quince estados en el cálculo dinámico para los estados de simple captura a $3l$ y doble captura a $3s3l$, que conducen a un total de 105 acoplamientos entre todos los pares posibles.

En la figura 4.7 se muestran los acoplamientos dinámicos calculados entre el canal de entrada y cada uno de los de simple captura que asintóticamente tienden a configuraciones electrónicas tipo $3l$, tanto radiales como rotacionales.

Las figuras representan los valores de los elementos de matriz de $\frac{\partial}{\partial Z}$ (línea continua) y $\frac{\partial}{\partial X}$ (línea discontinua) frente a la distancia R , entre el nitrógeno y el centro de masas de la molécula de hidrógeno. Dichos valores se encuentran expresados ya en la base diabática, cuya definición y explicación se dio en 2.9.

En la figura 4.8 se muestran los acoplamientos dinámicos calculados entre el canal de entrada y los de doble captura que tienden a configuraciones tipo $3s3l$, también radiales y rotacionales.

Para el segundo cálculo dinámico, el que realizamos para calcular la sección eficaz de simple captura electrónica a los estados del tipo $N^{4+}(1s^2 4l) + H_2^+(1\sigma_g)$, utilizamos dieciocho estados, es decir calculamos un total de 153 acoplamientos dinámicos.

En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran los valores de los acoplamientos dinámicos calculados entre el canal de entrada y los de simple captura que tienden asintóticamente a $N^{4+}(1s^2 4l) + H_2^+(1\sigma_g)$ y también con el estado que tiende a $N^{4+}(1s^2 3s) + H_2^+(1\sigma_u)$, a quien para simplificar notación, en la tabla se etiqueta simplemente como $3s 1\sigma_u$.

Si comparamos estas gráficas de acoplamientos con los diagramas de energías veremos que las zonas de máximo en los acoplamientos coinciden con las de cruce evitado, lo que significa que esas regiones son en las que la probabilidad de transición va a ser más importante.

Se ve en algunos casos que las curvas presentan irregularidades, si volvemos a comparar con el diagrama de energías vemos que en las zonas de cambio de tendencia también hay cruces evitados, pero son de uno de los estados implicados en el acoplamiento con otro que no lo está, esto significa que en esa zona uno de los estados cambia de carácter, de ahí que el acoplamiento sea irregular.

Sin embargo, éstos no son los acoplamientos empleados en el cálculo dinámico, ya que aún queda aplicarles la corrección por factor de translación explicada en 2.8.

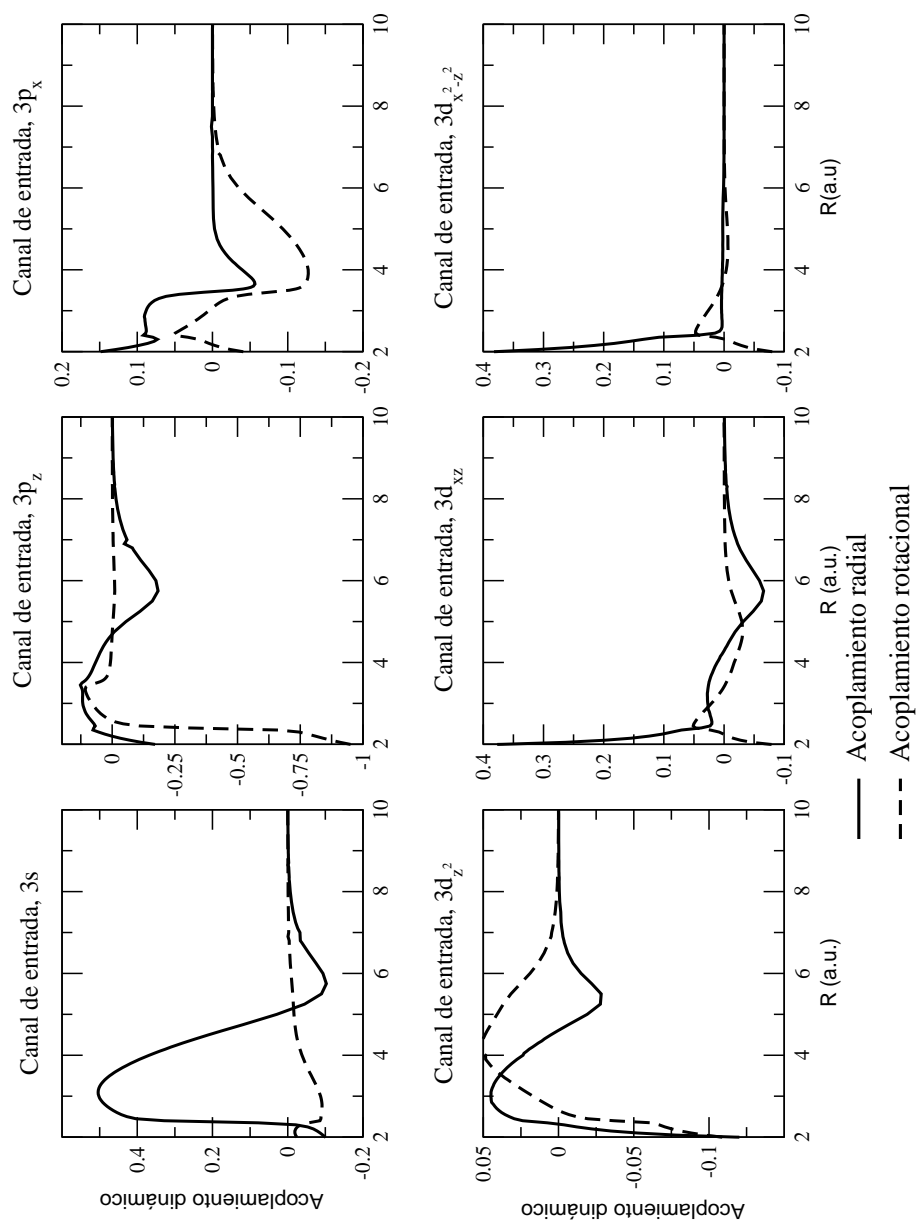


Figura 4.7: Acoplamientos dinámicos entre el canal de entrada y los de simple captura a $3l$ para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ (—): radial, (---): rotacional.

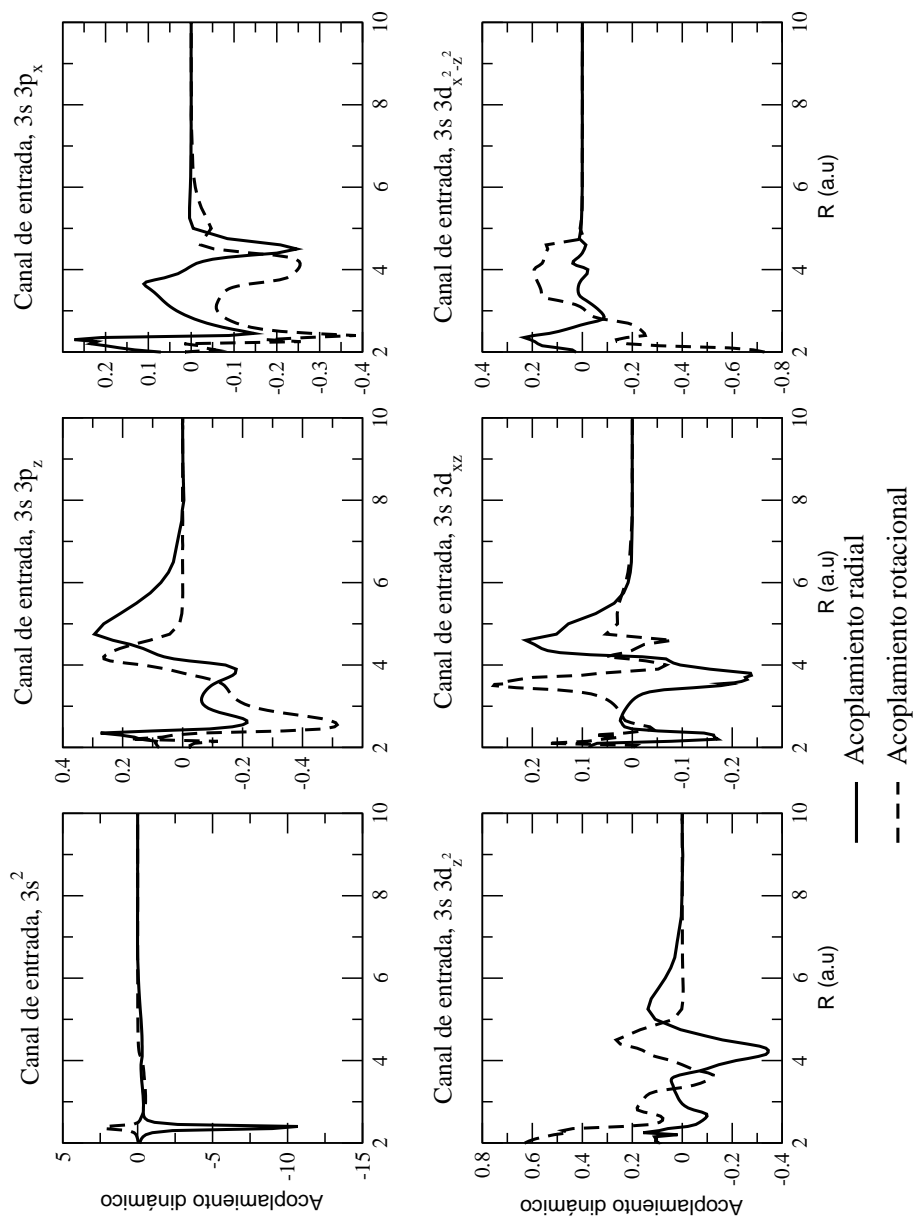


Figura 4.8: Acoplamientos dinámicos entre el canal de entrada y los de doble captura a $3s\ 3l$ para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4\ a.u.$ (—): radial, (---): rotacional.

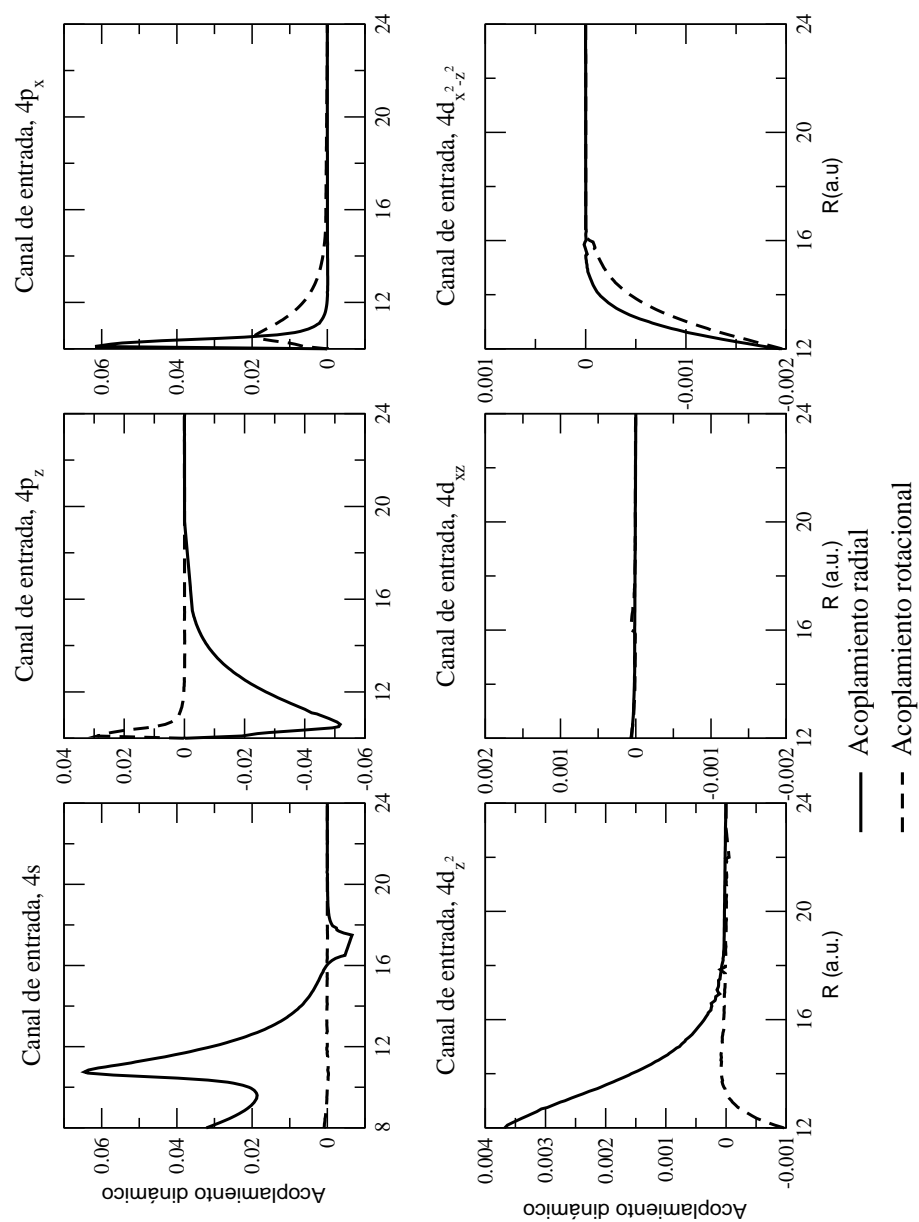


Figura 4.9: Acoplamientos dinámicos entre el canal de entrada y los de simple captura a $4l$ para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ (—): radial, (---): rotacional.

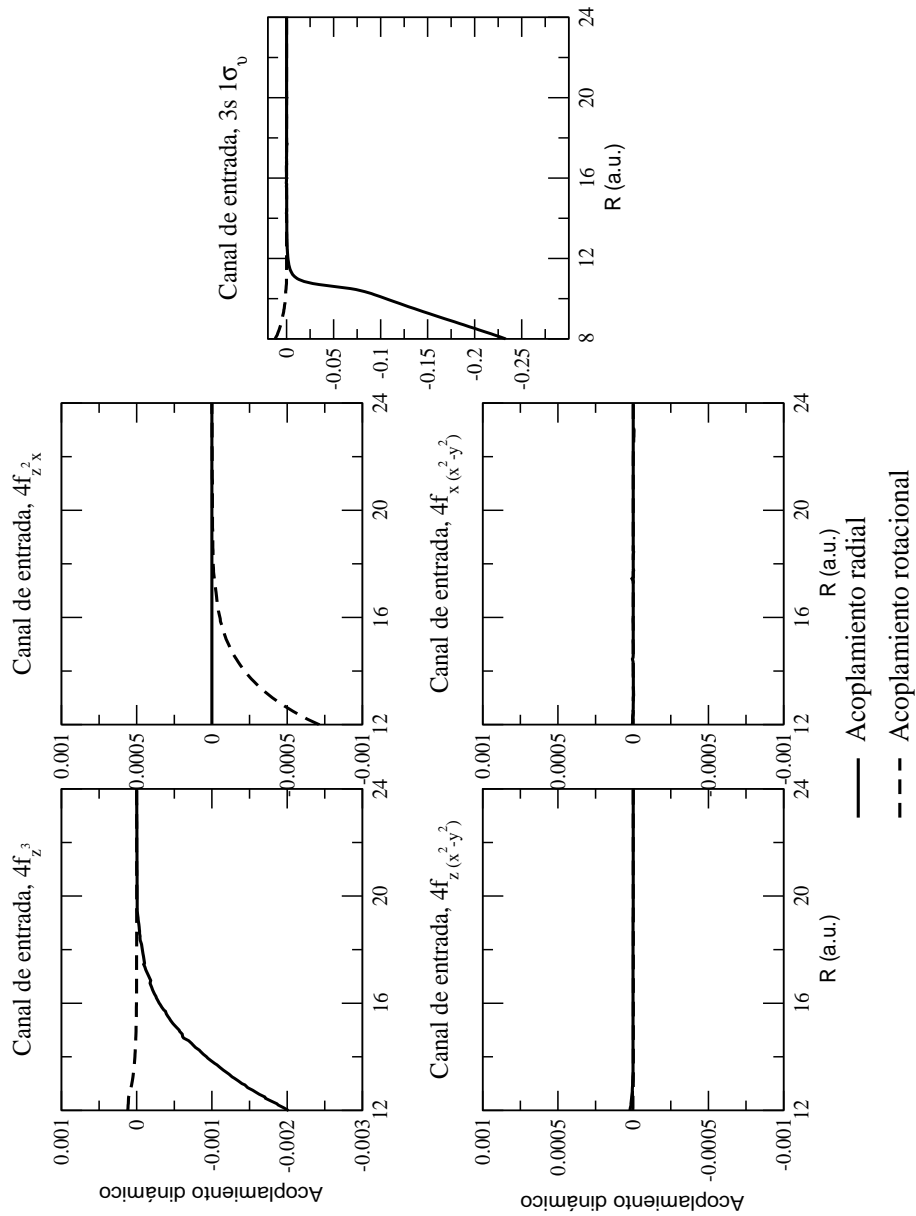


Figura 4.10: Acoplamientos dinámicos entre el canal de entrada y los de simple captura a $4l$ y a $3s 1\sigma_u$, para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 a.u.$ (—): radial, (- - -): rotacional.

4.4. Acoplamientos corregidos por factor de translación.

En la figura 4.11 se muestran los valores de los elementos de matriz antes mencionados con los canales de simple captura a $3l$.

En las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15 se muestran los acoplamientos entre todos los estados que intervienen en la dinámica con el canal de entrada aplicada ya la corrección por factor de translación y en base diabática, es decir, tal y como van a ser introducidos en el programa de dinámica PAMPA para calcular las secciones eficaces.

Los cruces se diabatizaron según el procedimiento explicado en 2.9. Se ve que los acoplamientos quedan suaves en los puntos donde se producen cruces no evitados entre las curvas de energía en el diagrama de correlación 4.3.

Estos acoplamientos corregidos por factor de translación fueron los que dimos de entrada en el programa de dinámica PAMPA para obtener los resultados dinámicos que podemos comparar con los experimentos: las secciones eficaces.

Las ecuaciones de la dinámica deben resolverse con t variando entre $-\infty$ y $+\infty$. Los cálculos moleculares sólo los realizamos para R variando entre 1.5 y 13 a.u., que es demasiado poco rango para que los resultados dinámicos sean fiables. Lo que hicimos fue considerar que a esa distancia el comportamiento era ya el asintótico, con lo que extrapolamos las energías y los acoplamientos hasta 25 unidades atómicas, una distancia a la que ya sí se puede considerar que el cálculo dinámico ha convergido. La forma de extrapolar las propiedades fue:

Energías: Empleando la forma asintótica coulombiana comentada en 4.2.

Acoplamientos radiales: Éstos tienden a cero de forma muy rápida, al menos como $\frac{k}{R^2}$, así que consideramos que ya eran despreciables a $R \geq 13$ a.u., con lo que los extrapolamos como cero a distancias mayores.

Acoplamientos rotacionales: Decaen como $\frac{k}{R}$, los extrapolamos con curvas de esa forma.

La conexión de las curvas calculadas con las extrapoladas fue suave, esa fue la entrada que se dio a PAMPA.

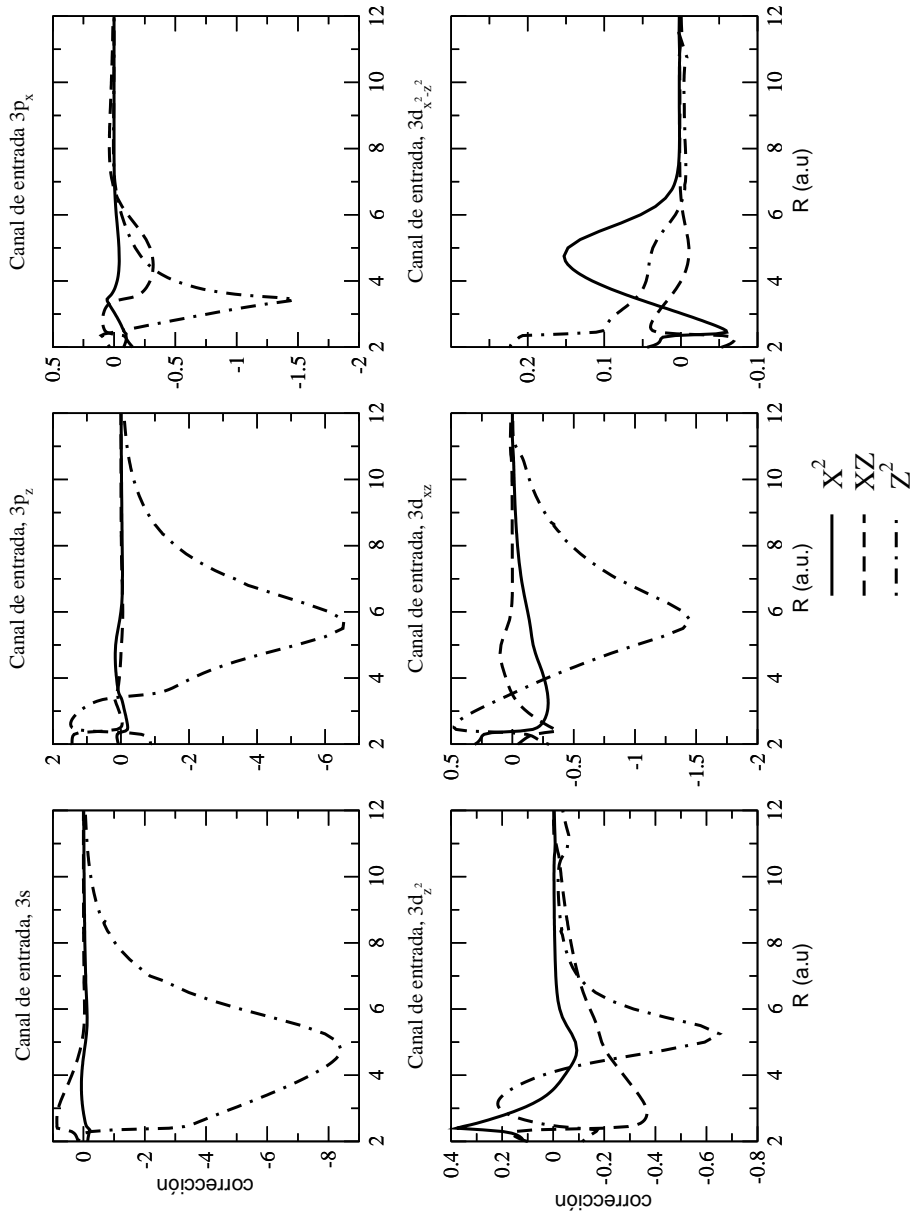


Figura 4.11: Elementos de matriz de los operadores cuadrupolares entre el canal de entrada y los de simple captura a $3l$, para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ (---): z^2 , (---): xz , (—): x^2 .

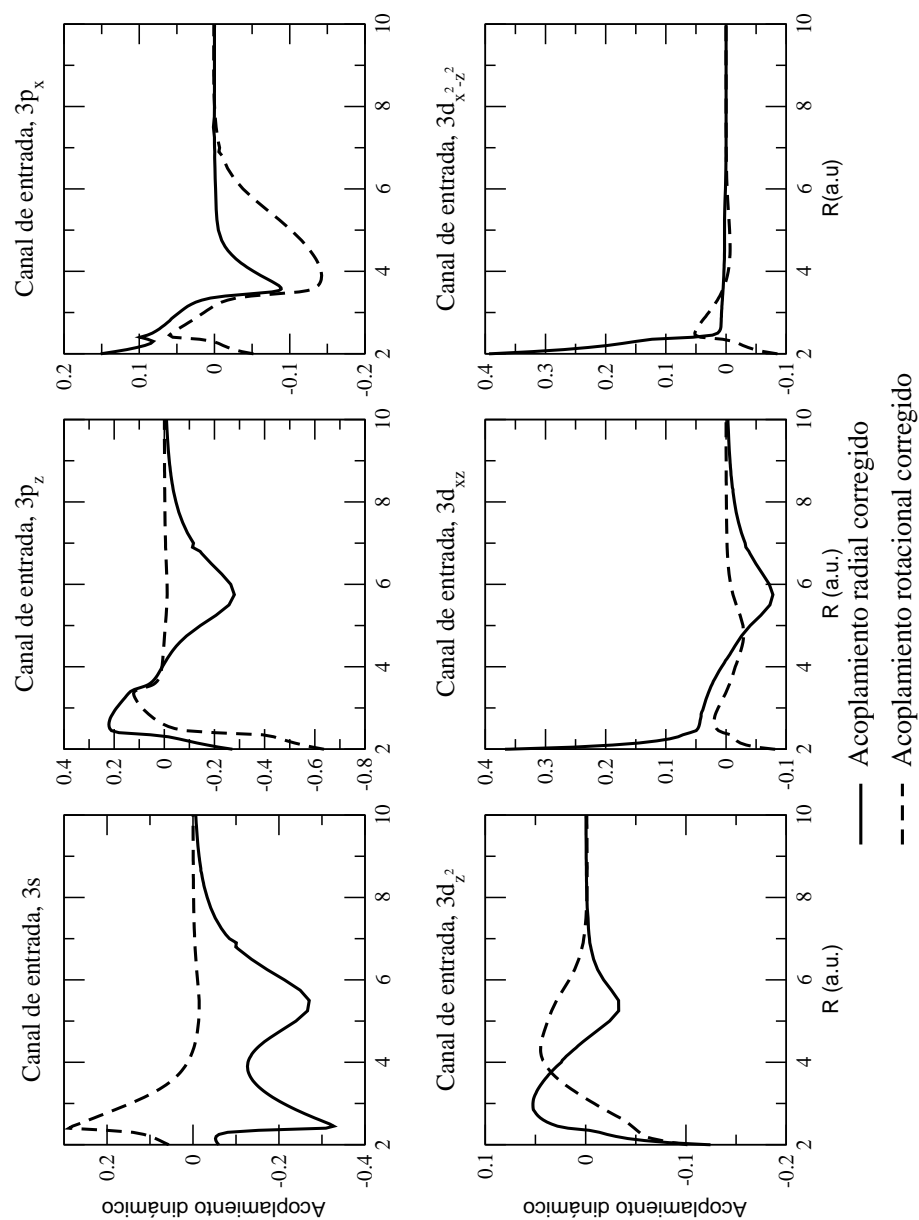


Figura 4.12: Acoplamientos dinámicos diabáticos y corregidos con factor de translación entre el canal de entrada y los de simple captura a $3l$ para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ (—): radial, (- - -): rotacional.

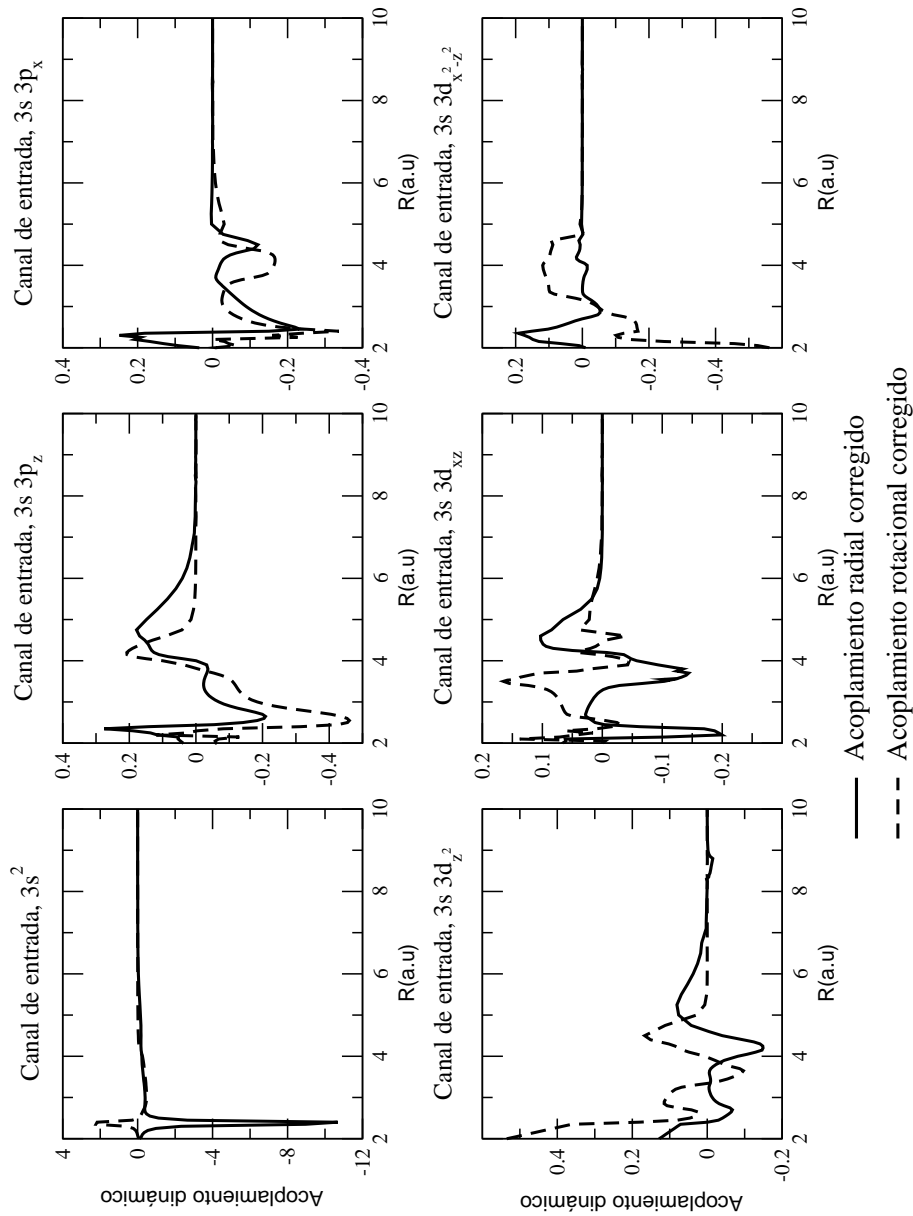


Figura 4.13: Acoplamientos dinámicos corregidos con factor de translación en el canal de entrada y los de doble captura a $3s3l$ para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4$ a.u. (—): radial, (---): rotacional.

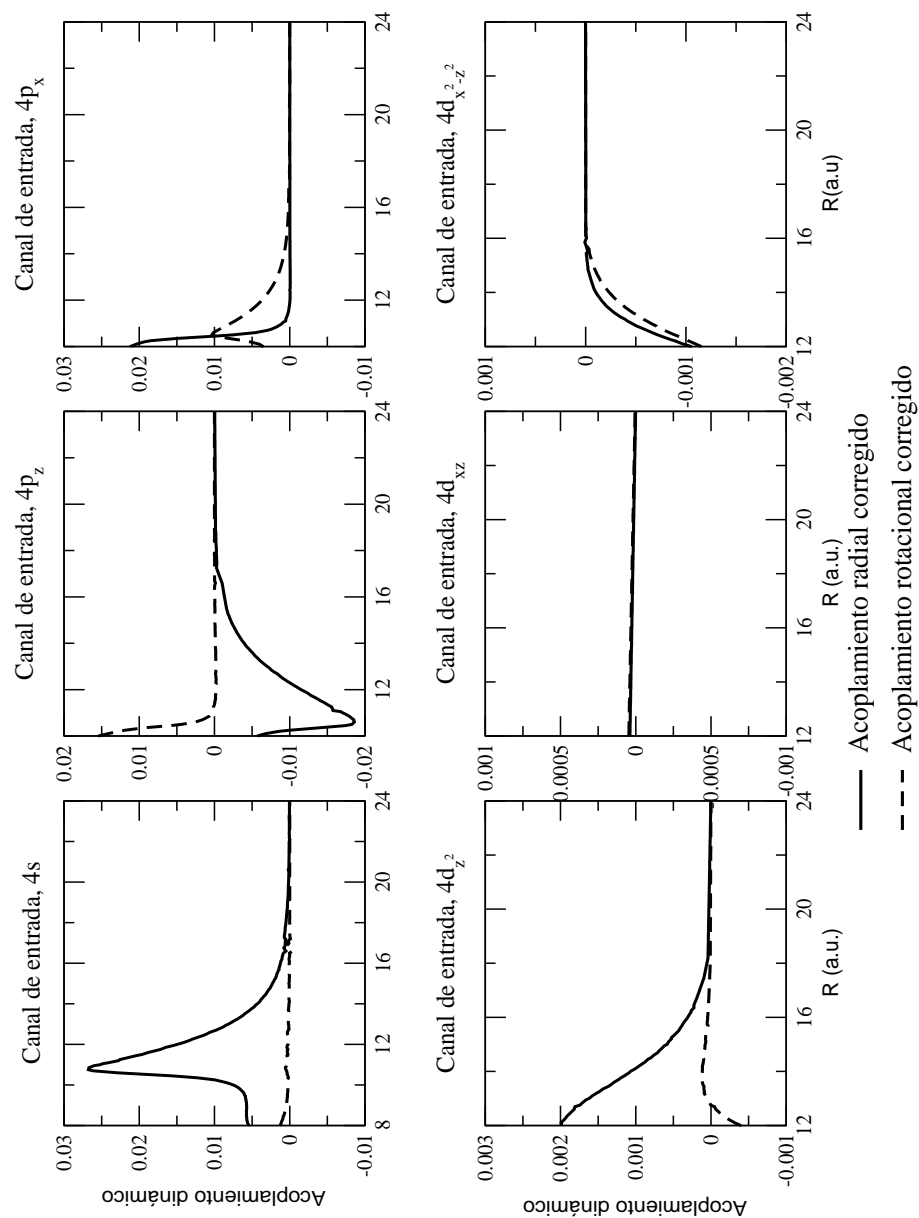


Figura 4.14: Acoplamientos dinámicos corregidos con factor de translación entre el canal de entrada y los de simple captura a $4l$ para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ (—): radial, (---): rotacional.

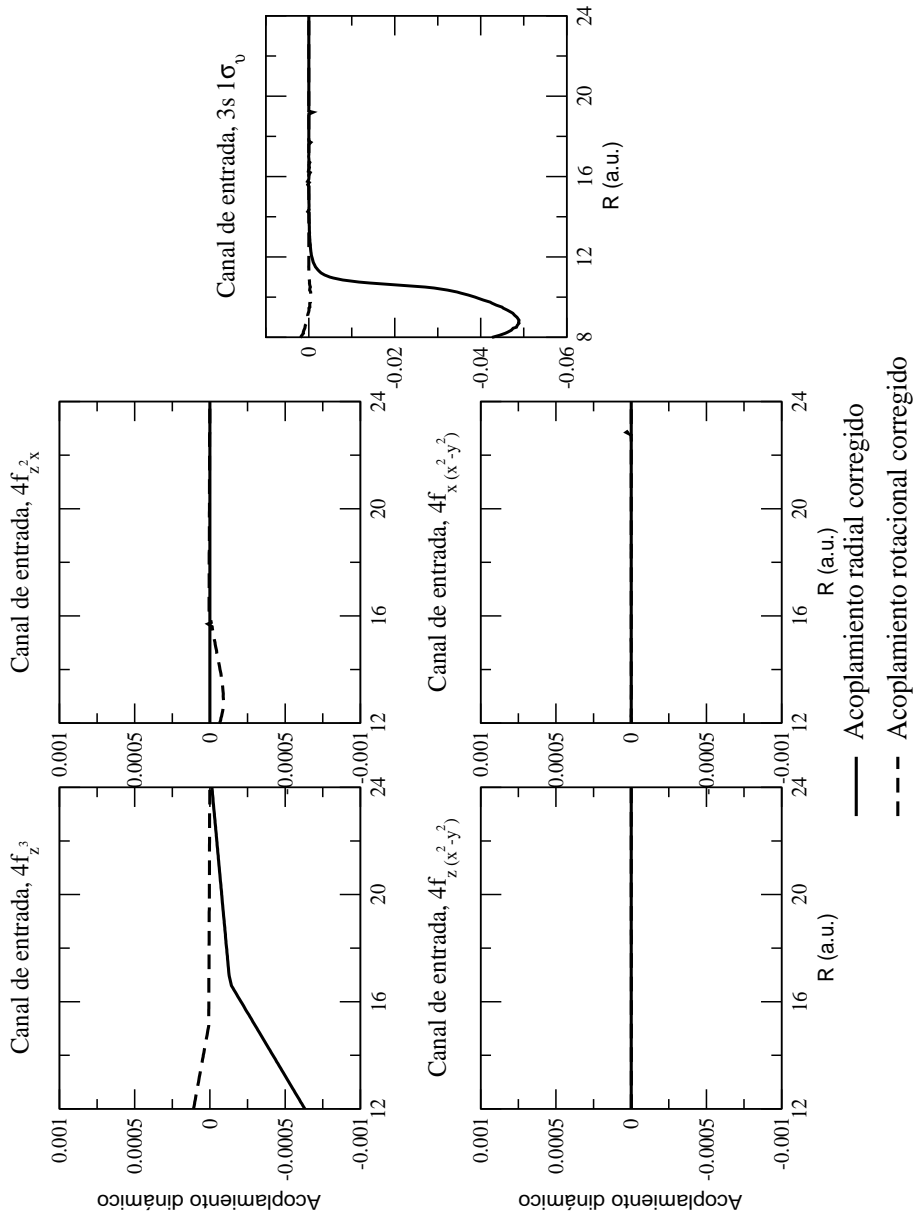


Figura 4.15: Acoplamientos dinámicos corregidos con factor de translación entre el canal de entrada y los de simple captura a $4l$ y a $3s 1\sigma_u$, para $\theta = 60^\circ$, $\rho = 1.4 a.u.$ (—): radial, (---): rotacional.

Capítulo 5

Resultados dinámicos para la colisión $\text{N}^{5+}(1s^2) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$.

Una vez obtenida toda la información necesaria de los cálculos moleculares podemos pasar a resolver las ecuaciones de la dinámica 2.12.

En el presente capítulo analizaremos los resultados de la resolución de dicho sistema de ecuaciones diferenciales acopladas y obtendremos las secciones eficaces buscadas.

Como dijimos anteriormente, hicimos dos cálculos dinámicos diferentes: uno para la captura sencilla a $n = 3$ y doble captura, y otro para la captura sencilla a $n = 4$. Detallaremos los dos cálculos de forma separada, y luego comentaremos la conexión entre ambos.

5.0.1. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 3$ y doble captura: cálculo 1.

En este primer cálculo se utilizaron quince estados electrónicos: el canal de entrada, los seis de simple captura, los seis de doble captura y dos estados adicionales de simple captura a $n = 4$. Las curvas de energía potencial de estos dos estados adicionales se puede ver en la gráfica 4.4 como los que a distancia de entre 4 y 5 u.a. se encuentran entre el canal $3s^2$ y los $3s3l$, se reconocen que correlacionan como de simple captura debido a que decaen más lentamente que los de doble. Se ve en 4.4 que estos canales sufren diversos cruces evitados con otros muchos de doble captura a la salida, suponemos que en el rango de energías estudiado estos cruces se atraviesan diabáticamente, con lo que toda la población de estos estados se interpreta asintóticamente como captura sencilla a $n = 4$.

5.0.2. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 4$: cálculo 2.

Este segundo cálculo dinámico se realizó a partir del segundo cálculo molecular como explicamos en la sección 4.2, en él cálculo se usaron 18 estados: el de entrada, los seis de simple captura a $n = 3$, los 10 de simple captura a $n = 4$, y el estado de captura disociativa a $N^{5+}(1s^2 3s) + H_2^+(1\sigma_u)$.

5.1. Secciones eficaces.

Mediante el programa PAMPA [22] modificado obtuvimos las secciones eficaces tal como se detalla en el capítulo 3. Estos resultados los podemos comparar con los experimentales.

Las secciones se han calculado suponiendo que el ángulo entre los vectores \vec{R} y \vec{p} se mantenía constante a lo largo de la trayectoria y se ha fijado en un valor de 60 grados, ya que como se puede ver en [25], los resultados de esta aproximación isotrópica a ese ángulo presentan un acuerdo excelente con el promedio angular. Además se ha empleado la aproximación de Franck–Condon, y por tanto se ha fijado la distancia H – H en 1.4 unidades atómicas.

En la figura 5.1 se muestra la suma de todas las secciones eficaces correspondientes a canales de simple captura a $n = 3$ comparados con los datos experimentales de [26] y [27] y con los anteriores cálculos teóricos de [7], [8] y [9].

Los cálculos de [9], además de las aproximaciones empleadas en el presente cálculo, se realizaron utilizando un método de partículas independientes (IPM), con un potencial modelo para la capa $1s^2$ del nitrógeno y aproximación de un electrón, aunque haciendo una interpretación bielectrónica de la probabilidad.

Los de [7] y [8] se hicieron también en aproximación de un electrón, en estos cálculos se ajustó el potencial efectivo para que reprodujera el potencial de ionización experimental de la molécula H_2 , que implica la diferencia de las energías de los estados fundamentales de las moléculas H_2 y H_2^+ , y por tanto no es consistente con la aproximación de Franck–Condon, que supone una distancia H – H constante.

Por otra parte, en los cálculos de las referencias [7] y [8] se han evaluado las secciones eficaces de captura sencilla integrando las probabilidades monoeléctricas sin interpretación bielectrónica, lo que resulta inapropiado para una colisión ión– H_2 [10].

Nuestros resultados muestran un acuerdo satisfactorio con los datos experimentales para $E \gtrsim 200 \text{ eV}/amu$. Puede observarse que la forma de la sec-

ción eficaz en este rango es similar a la experimental, siendo el acuerdo mucho mejor que el obtenido en los cálculos monoeléctricos. A $E < 200 \text{ eV}/amu$ la discrepancia con los resultados experimentales se debe probablemente a una limitación de la aproximación de Franck–Condon para estas energías, que precisamente se ha encontrado en otras colisiones ión–H₂ [5].

En la figura 5.2 se muestran las secciones parciales de captura sencilla a los estados $N^{4+}(1s^2 3s)$, $N^{4+}(1s^2 3p)$ y $N^{4+}(1s^2 3d)$, donde se observa qué canales son los más relevantes en la dinámica.

En 5.3 se muestran las secciones individuales para los canales de doble captura autoionizante $N^{3+}(1s^2 3s^2)$, $N^{3+}(1s^2 3s 3p)$ y $N^{3+}(1s^2 3s 3d)$ y la suma de éstas, que es la sección total de salida por los canales de la forma $3s 3l$. Sin embargo estas secciones no pueden compararse con experimentos, ya que por el momento no hay datos para estos procesos, sí hay grupos que están en su búsqueda. Experimentalmente estos procesos no pueden observarse directamente, ya que el N^{3+} se autoionizaría en un tiempo muy pequeño y tan sólo podríamos observar el producto de esta autoionización, lo más probable es que se formase $N^{4+}(1s^2 2s)$ ó $N^{4+}(1s^2 2p)$.

En 5.4 se muestran los resultados para los canales de simple captura a $n = 4$ obtenidos mediante el segundo cálculo dinámico y comparados con los datos experimentales de [27]. Nuestros resultados presentan un desacuerdo muy notable con los resultados experimentales que se debe a la limitación de la aproximación empleada, que se discute en la sección 5.2 al analizar las correspondientes probabilidades de transición.

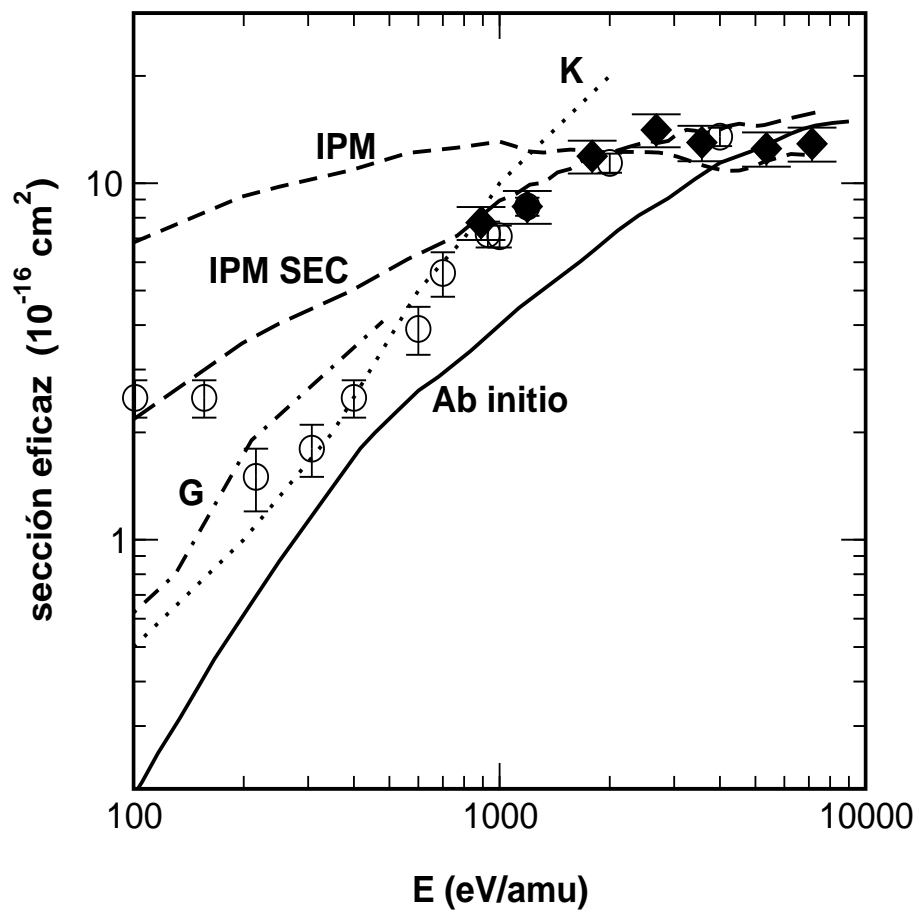


Figura 5.1: Secciones eficaces totales de simple captura a $n = 3$ para el sistema de colisión $N^{5+}(1s^2) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$. (—) Presente trabajo, (---) IPM [9], (- - -) IPM SEC [9], (· · ·) [8], (- · - · -) [7], (○) [26], (◇) [27].

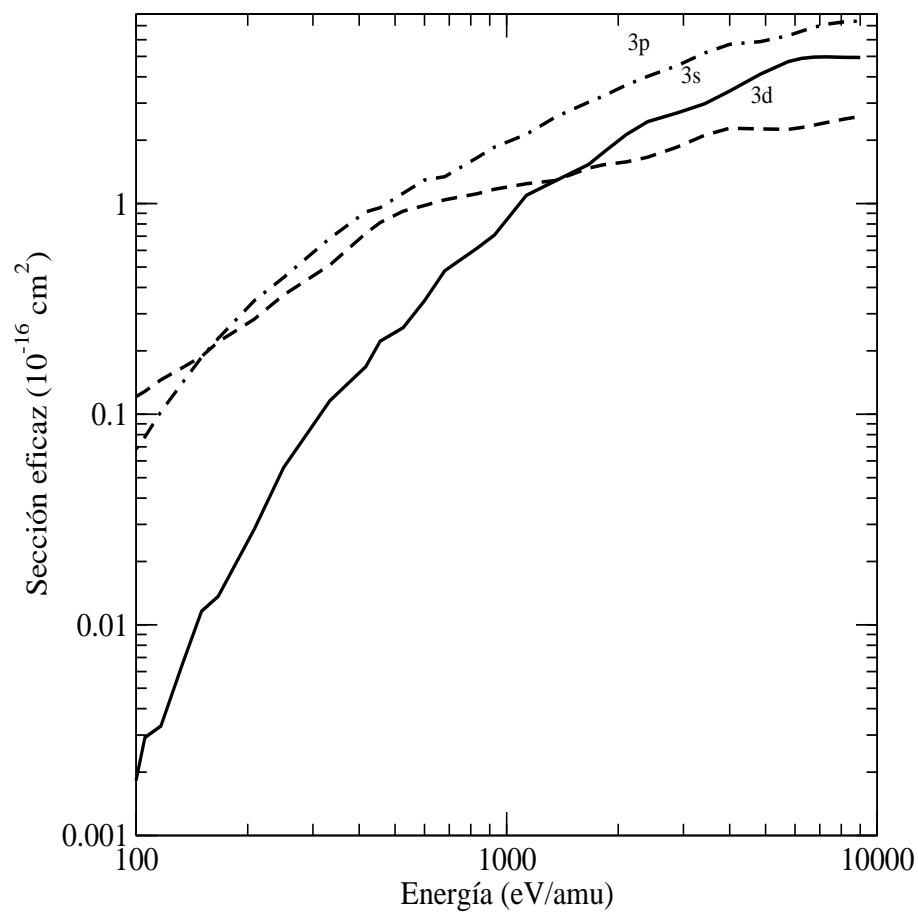


Figura 5.2: Secciones eficaces individuales de simple captura a $n = 3$ para el sistema de colisión $\text{N}^{5+}(1s^2) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$.

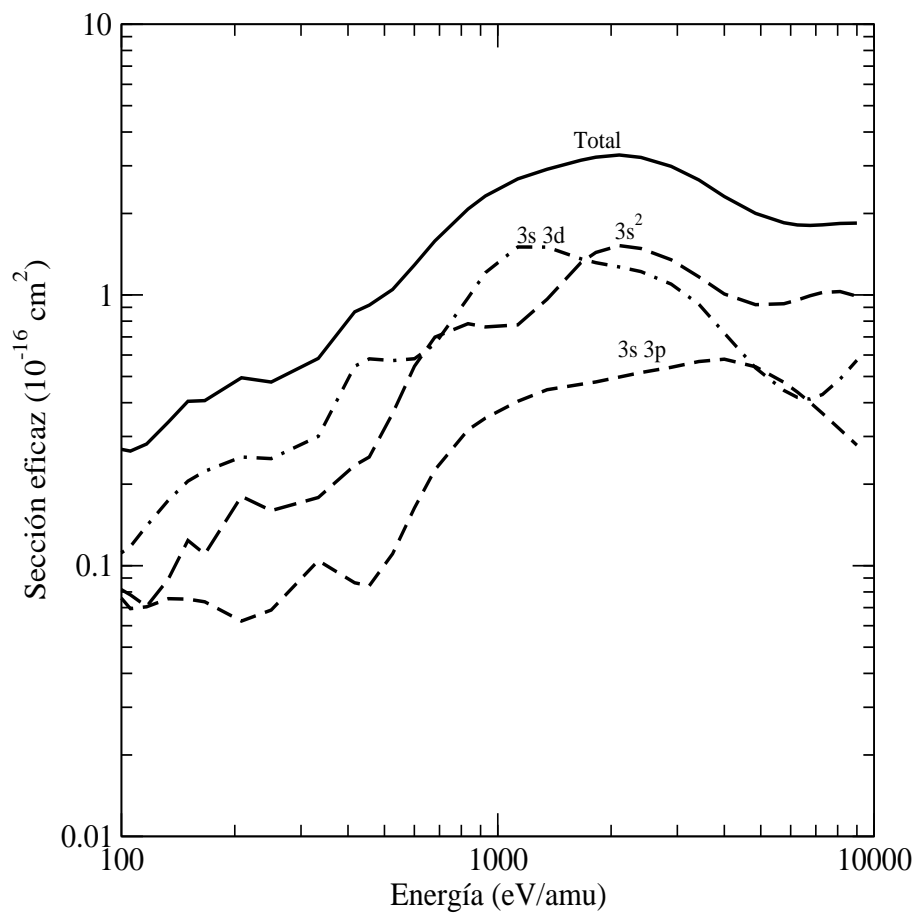


Figura 5.3: Secciones eficaces individuales de doble captura autoionizante $3s\ 3l$ para el sistema de colisión $N^{5+}(1s^2) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$.

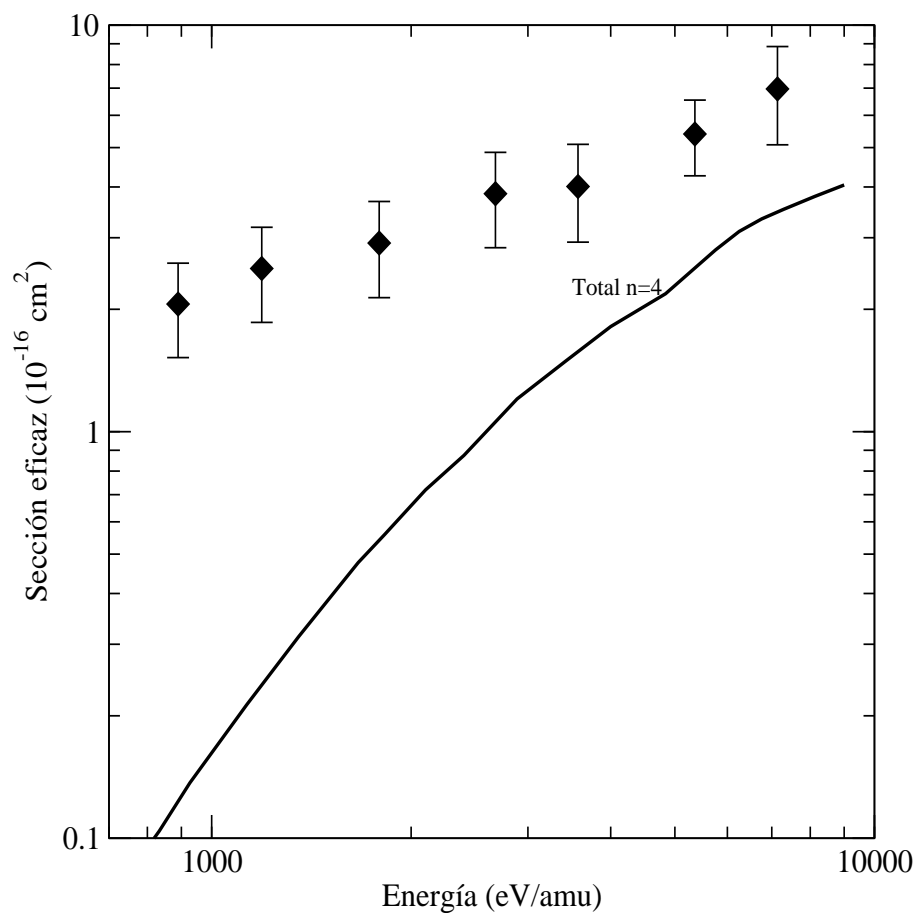


Figura 5.4: Secciones eficaces totales de simple captura a $n = 4$ para el sistema de colisión $\text{N}^{5+}(1s^2) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$. (—) Presente trabajo, (\diamond) [27].

5.2. Probabilidades de transición.

El primer paso para calcular las secciones eficaces es obtener las probabilidades de transición en función del parámetro de impacto para cada canal. La sección eficaz entonces se calculará según la fórmula 1.25, cuyo integrando incluye estas probabilidades de transición.

5.2.1. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 3$ y doble captura.

En la figura 5.5 se muestran en función del parámetro de impacto los integrandos de 1.25 para los canales de simple captura, en 5.6 los de los de doble captura y de simple captura a $n = 4$, que son los que vienen etiquetados como s.c.

Se calcularon $bP(b)$ a un total de 112 parámetros de impacto, desde 1.5 hasta 25 unidades atómicas, utilizando la extrapolación de las curvas de energía y acoplamientos dinámicos mencionada en 4.4.

5.2.2. Cálculo dinámico para simple captura a $n = 4$.

Las probabilidades de transición obtenidas con este segundo cálculo dinámico se muestran en la figura 5.7.

Para este segundo cálculo se usaron 120 parámetros de impacto, desde 5 hasta 30 unidades atómicas, también con las energías y acoplamientos extrapolados convenientemente.

Se observa que las probabilidades de transición son máximas cuando la distancia de máximo acercamiento se corresponde con la que se encuentra un cruce evitado.

En la figura 5.6 podemos observar que los canales de captura sencilla a $n = 4$ del cálculo 1 (s.c.) tienen su importancia a todas las velocidades en estudio a parámetros de impacto relativamente bajos. Por tanto, observando las curvas de energía potencial 4.4, podemos suponer que las transiciones que pueblan estos estados de simple captura a $n = 4$ son indirectas procedentes de los canales de doble captura a $3s3l$. Estas transiciones no se han tenido en cuenta en el cálculo 2, ya que en éste no incluimos ningún estado de doble captura.

Las secciones eficaces de simple captura a $n = 4$ obtenidos con el primer cálculo se acercan más a los resultados experimentales en todo el rango de

energías, y a diferencia del segundo cálculo reproducen su dependencia con E . Podemos deducir por consiguiente que la mayor parte de las transiciones que pueblan los canales de simple captura a $n = 4$ son indirectas a través de los de doble captura autoionizante $3s\ 3l$, y no directas desde el de entrada como habíamos supuesto al realizar el segundo cálculo. Se ha incluido en la figura 5.8 la suma de las secciones eficaces obtenida en los dos cálculos, que muestra un acuerdo razonable con los datos experimentales.

Con esto se concluye que el método planteado para calcular las secciones eficaces de simple captura a $n = 4$ consistente en realizar un cálculo dinámico del que se excluyan los canales de doble captura no es adecuado. El método a seguir sería realizar un cálculo close-coupling completo en el que se incluyan todos los estados, pero esto es inviable debido a que desde el punto de vista computacional habría que incluir demasiados, y conllevaría un tiempo muy grande.

Una alternativa que se podría plantear es un paso intermedio entre el cálculo close-coupling completo, excesivamente complejo, y la eliminación total de los canales de doble captura, sería emplear bloque-diagonalización para construir un conjunto de estados que incluyera los canales de simple captura a $n = 3$, de doble captura sólo los que son de la forma $3s\ 3l$ y los de simple captura a $n = 4$, lo que haría un total de 24 estados electrónicos. El inconveniente de esta alternativa es que las configuraciones de doble captura interaccionan fuertemente entre sí, y si eliminamos algunas del cálculo C.I. se pierde precisión en los restantes.

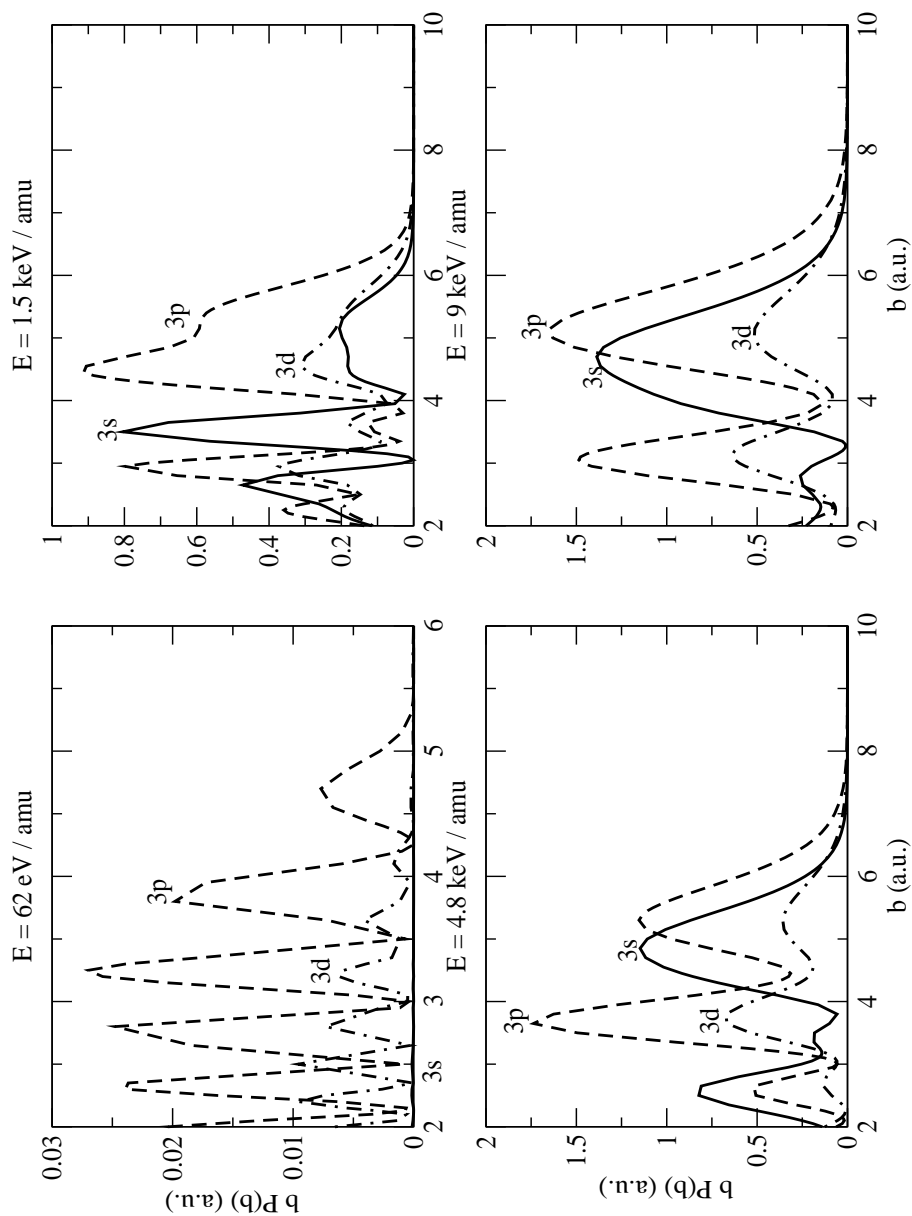


Figura 5.5: Probabilidades de transición por parámetro de impacto para los canales de simple captura de la forma $N^{5+}(1s^2) + H_2(X^1\Sigma_{\sigma_g}^+) \rightarrow N^{4+}(1s^2 3l) + H_2^+(1\sigma_g)$ para $\theta = 60$ grados y $\rho = 1.4 \text{ a.u.}$ y diferentes energías de colisión.

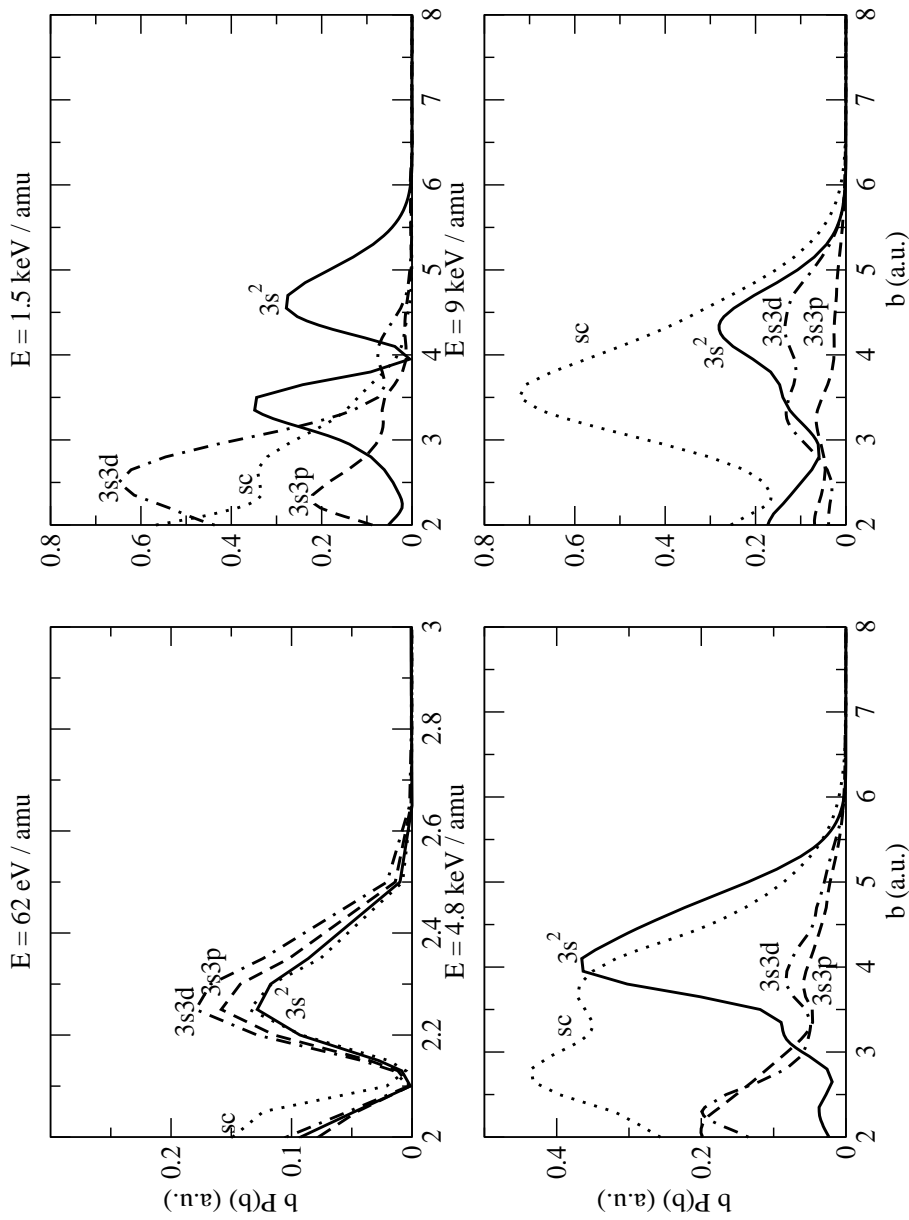


Figura 5.6: Probabilidades de transición por parámetro de impacto para los canales de doble captura de la forma $N^{5+}(1s^2) + H_2(X^1\Sigma_{og}^+) \rightarrow N^{3+}(1s^2 3s 3l) + H^+ + H^+$ y los canales de reparto asintótico para $\theta = 60$ grados y $\rho = 1.4$ a.u. y diferentes energías de colisión.

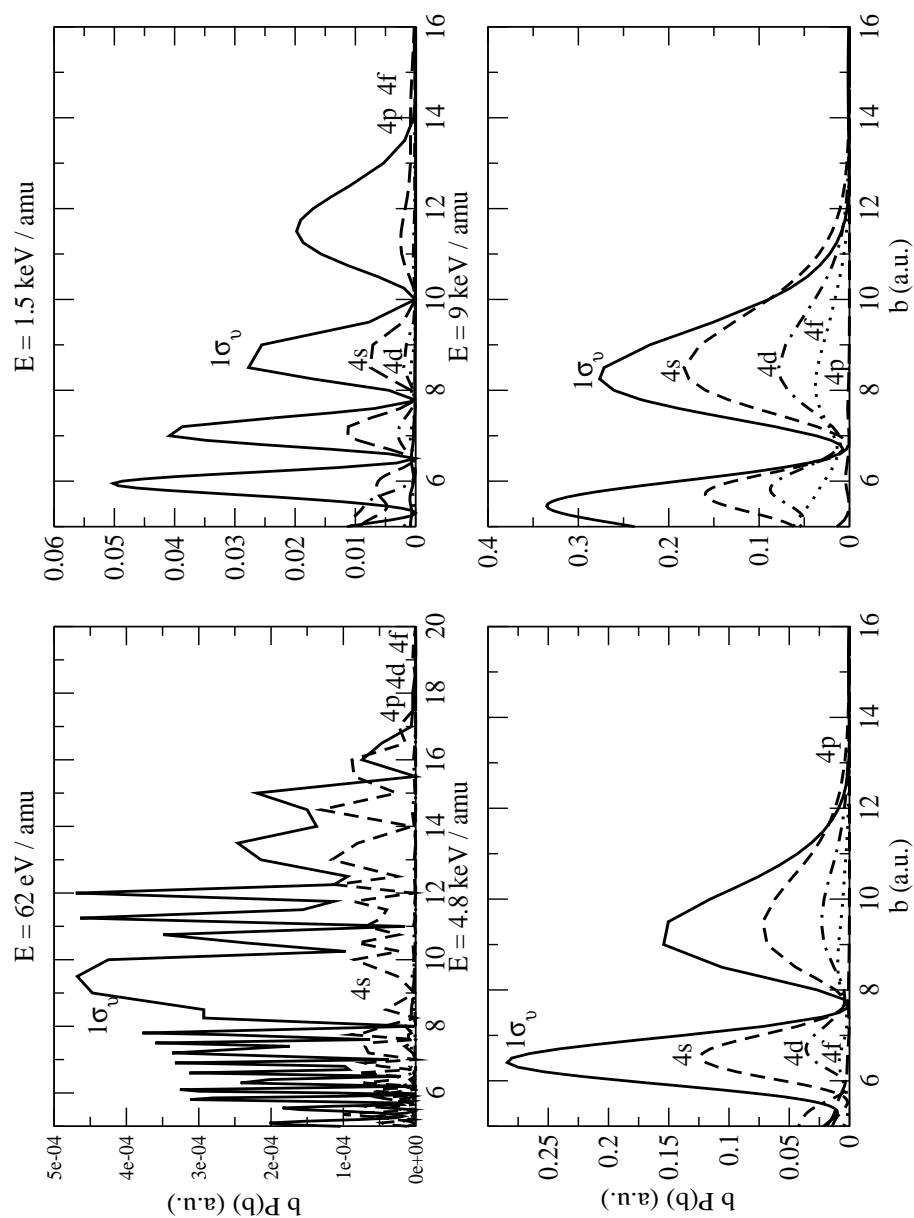


Figura 5.7: Probabilidades de transición por parámetro de impacto para los canales de simple captura de la forma $N^{5+}(1s^2) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N^{4+}(1s^2 4l) + H_2^+(1\sigma_g)$ para $\theta = 60$ grados y $\rho = 1.4$ a.u. y diferentes energías de colisión.

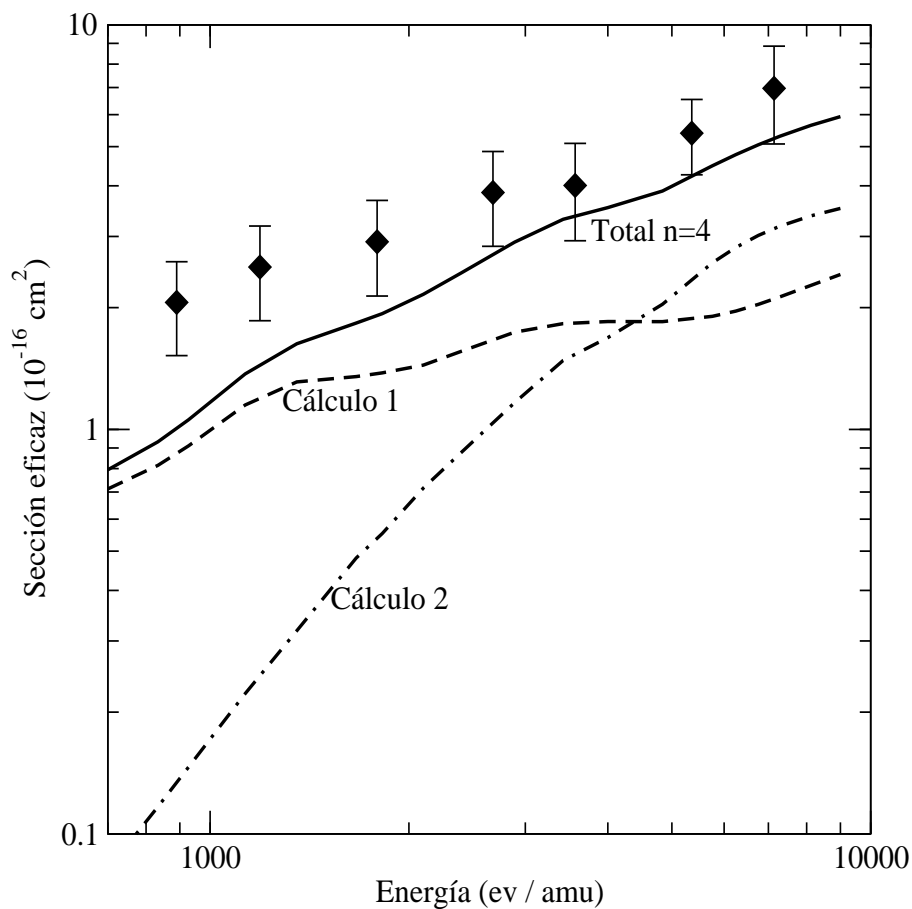


Figura 5.8: Secciones eficaces totales de simple captura a $n = 4$ sumadas las dos componentes de cada cálculo para el sistema de colisión $N^{5+}(1s^2) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$. (---) Primer cálculo, (- · - · -) segundo cálculo, (—) total presente trabajo, (\diamond) experimental [27].

5.3. Historias de colisión.

Una información adicional sobre el proceso de colisión se obtiene de la denominada *historia de la colisión*. Lo que se muestra en ella es la población de cada canal para cada valor de $Z = vt$ a velocidad y parámetro de impacto fijos. Es una información valiosa porque nos permite estudiar el mecanismo del proceso de colisión.

En la figura 5.9 se muestra esta historia de colisión para el cálculo 1, con los canales de simple captura a $n = 3$ y doble captura, para un ángulo $\vec{R}, \vec{\rho}$ de 60° y una distancia H – H de 1.4 a.u. La energía de colisión es de 4.5 KeV/amu y el parámetro de impacto de 4.25 a.u. Los valores negativos de Z indican cuando proyectil y blanco se acercan, y los positivos cuando se alejan. Las curvas representan la población que se encuentra en determinado estado electrónico, el valor de éstas a $Z \rightarrow +\infty$ da las correspondientes probabilidades de transición para las correspondientes velocidades y parámetros de impacto.

En la figura 5.10 se muestra la historia de colisión para el cálculo 2, con los estados de captura sencilla a $n = 4$ con las mismas condiciones que el anterior. En este segundo diagrama podemos observar que las transiciones producidas son muy pequeñas, y por tanto la distancia donde se empiezan a producir las transiciones de simple captura a $n = 3$ o de doble la población del canal de entrada apenas ha variado. Lo que significa parcialmente la validez del cálculo de captura a $N^{4+}(n = 3)$ en el que los estados que disocian a $N^{4+}(n = 4)$ no se han incluido.

El mecanismo del proceso de captura sencilla implica transición directa desde el canal de entrada a estados que disocian en $N^{4+}(1s^2 3l)$ en las proximidades de los cruces evitados a $R \approx 4 - 6 \text{ a.u.}$

En la región de Z entre -5 y 5 a.u. en la figura 5.9 se observa que la población de los canales de doble captura tiene dos contribuciones: el desdoblamiento del nivel $3s$, y del canal de entrada. Esto significa que probablemente parte de la población que disocia en doble captura autoionizante es debida a transferencias simultáneas de los dos electrones, y otra parte a una transferencia doble, primero de un electrón al canal de salida en $N^{4+}(1s^2 3s)$, y después un segundo electrón a un canal $N^{3+}(1s^2 3s 3l)$. Ambos mecanismos de colisión parecen darse en proporción parecida.

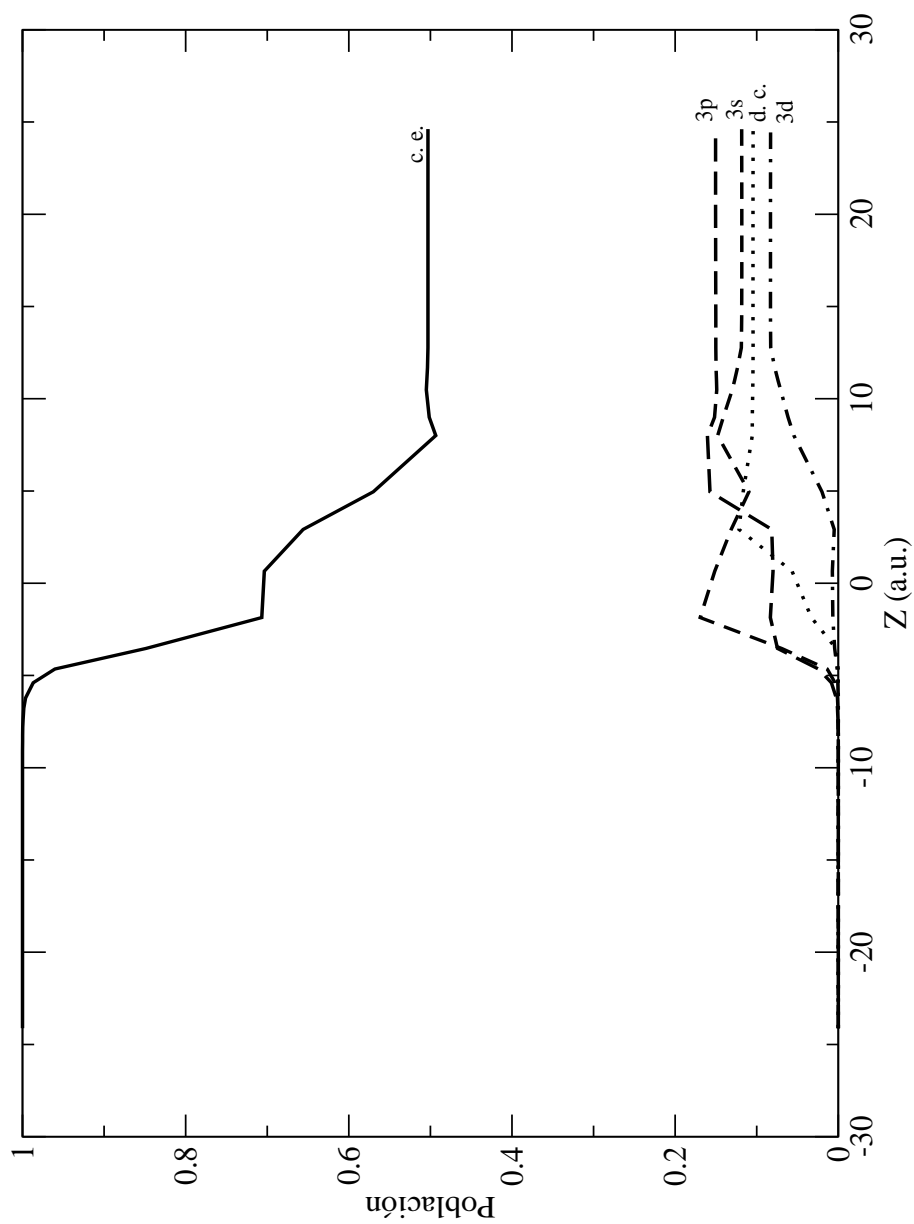


Figura 5.9: Historia de colisión para el cálculo dinámico con los canales de simple captura a $3l$ y doble a $3s3l$ para $E = 4.5 \text{ KeV}/amu$ y $b = 4.5 \text{ a.u.}$

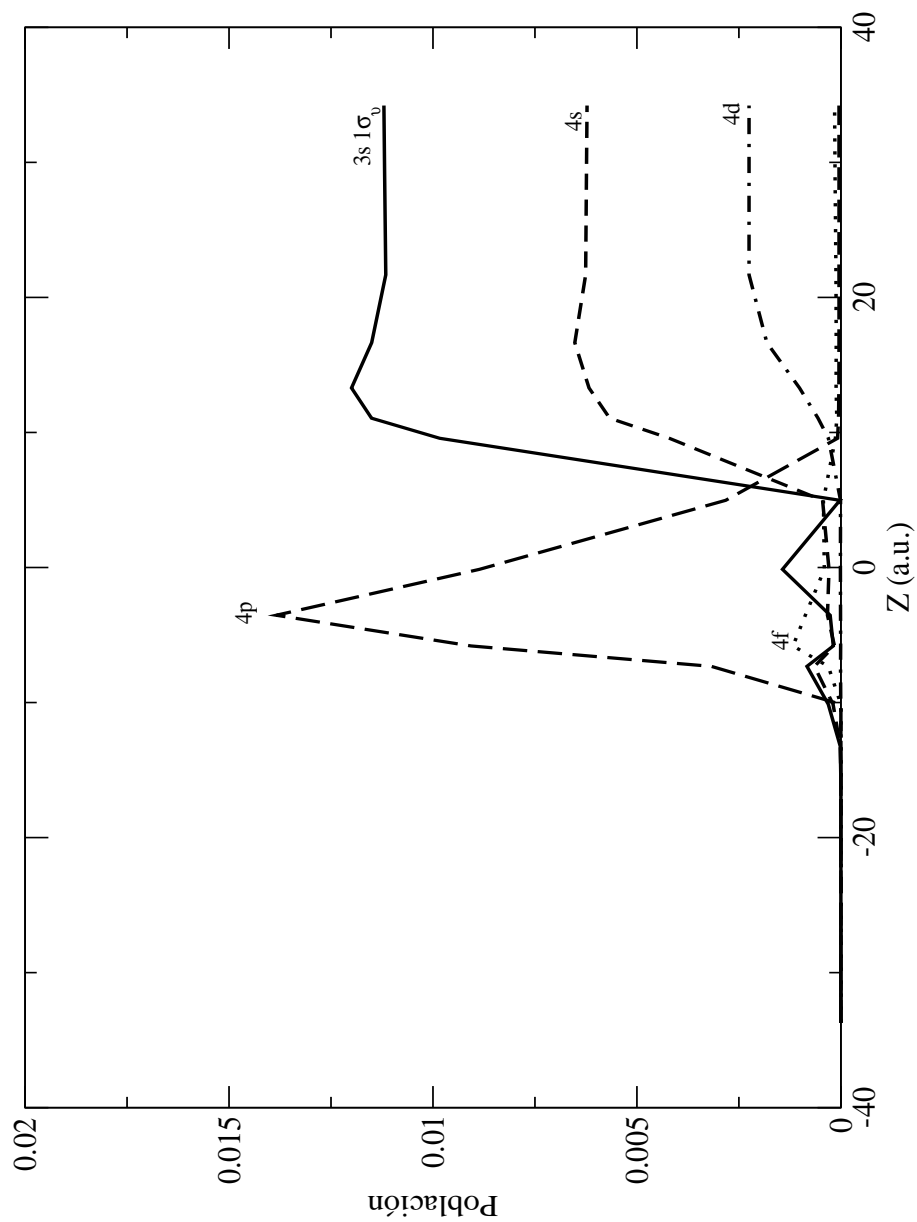


Figura 5.10: Historia de colisión para el cálculo dinámico con los canales de simple captura a $4l$ para $E = 4.5 \text{ KeV}/amu$ y $b = 4.5 \text{ a.u.}$

Capítulo 6

Conclusiones.

Con el presente trabajo hemos pretendido ampliar el conocimiento teórico sobre las colisiones de sistemas pesados, y en concreto en el caso ión–molécula, campo de gran interés científico, pero aún por desarrollar debido a la complejidad de los cálculos requeridos para estos sistemas. Este es el primer estudio *ab initio* del sistema de colisión $\text{N}^{5+} + \text{H}_2$, incluyendo tanto canales de simple captura como de doble captura autoionizante. El rango de energías estudiado va de 50 a 10000 eV/amu , en aproximación semiclásica y de Franck–Condon.

El cálculo de energías y funciones de onda se realizó mediante la técnica de interacción de configuraciones (CI), en dicho cálculo no se introdujeron todas las configuraciones electrónicas posibles (full CI), sino que se optó por un cálculo bloque–diagonalización, ya que los estados moleculares se encuentran asintóticamente por encima de las cuatro series de Rydberg $\text{N}^{4+}(1s^2 2l) + \text{H}_2^+(n\lambda)$ y $\text{N}^{3+}(1s^2 2l nl') + \text{H}_2^{2+}$.

La mayor dificultad que tiene este cálculo cuando se compara con otras colisiones ión–diátomo consiste en el gran número de estados, y por tanto de acoplamientos implicados. Además, las curvas de energía presentan multitud de cruces, lo que hizo imprescindible la creación de una herramienta para cambiar a una base diabática en todos estos cruces automáticamente, la cual es el programa CSNAEC. Otra dificultad asociada al cálculo CI es que hay estados cuya población es despreciable asintóticamente, pero que cruzan a los más relevantes a una distancia media, lo que nos obligó a incluirlos en el cálculo dinámico.

Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, por el momento son los que mejor aproximan a la sección experimental en el rango de energías considerado. A velocidades bajas ($< 300 eV/amu$) nuestro cálculo no reproduce la tendencia experimental de σ frente a E , esto se puede atribuir a la aproximación de Franck–Condon, que es inapropiada a velocidades bajas.

Desafortunadamente no existen datos experimentales para comparar nuestros resultados en doble captura autoionizante. No obstante, es conocido que hay grupos que están en su búsqueda, en concreto procesos similares se han estudiado recientemente en experimentos sobre $O^{5+} + H_2$ [28] y otros están en marcha en el laboratorio de Belfast [29] en los que se han medido secciones eficaces por la formación de $N^{4+}(1s^2 2s)$ y $N^{4+}(1s^2 2p)$ por la colisión de N^{4+} con H_2 , que probablemente procedan del proceso de doble captura autoionizante. Este trabajo puede tomarse como un primer punto de partida para el estudio de dichos efectos.

Uno de los próximos pasos a llevar a cabo sería ver la distribución vibracional, es decir ir más allá de la aproximación de Franck–Condon, este nuevo cálculo debería mejorar lo existente ya en velocidades bajas.

Otro próximo objetivo es realizar cálculos a diferentes ángulos $\vec{R}, \vec{\rho}$ para comprobar la isotropía del sistema y tener unos resultados promediados en orientaciones.

Por último, como ya se comentó en el capítulo 5, queda por calcular las secciones eficaces de captura sencilla a $n = 4$ haciendo una nueva selección de las configuraciones a introducir en el cálculo C.I. mediante bloque–diagonalización.

Apéndice A

Programa MELD.

El programa MELD (descripción multielectrónica) está dividido en varios módulos que pueden funcionar independientes, pero que deben recurrirse los unos a los otros para llegar a obtener los resultados finales buscados.

Los módulos son:

SINT: toma de entrada los datos de las funciones de base que se van a utilizar en el cálculo y las propiedades que se desean calcular. Realiza las integrales mono, bi y polielectrónicas entre las funciones de base para cada propiedad.

SYMTRN: transforma las integrales calculadas con el módulo anterior en orbitales adaptados al grupo puntual de simetría de la cuasimolécula. En nuestro caso era el grupo C_s .

USORT: ordena las integrales en bloques ordenados según las representaciones irreducibles del grupo de simetría.

RHFSCF: calcula las funciones moleculares del modelo del campo auto-consistente Hartree–Fock restringido (RHF–SCF) dentro de cada representación irreducible para sistemas de capa cerrada y capa abierta para una configuración electrónica dada.

MOSIG: compara los orbitales moleculares obtenidos mediante SCF con los del punto anterior y adapta el signo para mantenerlo consistente durante todo el cálculo.

TRNX: transforma las propiedades calculadas mediante integrales en la base original por SINT en la nueva de orbitales moleculares.

- TRNXB:** calcula la matriz de solapamientos entre orbitales moleculares calculados en puntos distintos. Es necesario utilizar este módulo si se va a utilizar el método de diferencias finitas para calcular los acoplamientos dinámicos.
- SORTIN:** reordena las integrales obtenidas en el módulo anterior como vectores para ser utilizadas en el cálculo CI.
- CISTAR:** genera las configuraciones que se utilizarán en el cálculo CI, el mecanismo es tomar una o varias configuraciones de referencia y hacer excitaciones sencillas y dobles a partir de ellas, imponiendo una simetría espacial y de espín determinadas. También construye la matriz del hamiltoniano simétrica.
- PAGI:** diagonaliza la matriz generada en el módulo anterior. Calcula los autovalores (energías) y autovalores (funciones de onda). El método de diagonalización que utiliza es el de Givens [18], [30].
- TMOM:** calcula los elementos de matriz tipo $\langle \Psi_i | A | \Psi_j \rangle$, donde A puede ser cualquier operador. En nuestro caso lo usamos para los cuadrupolos que intervienen en la corrección por el factor de translación: x^2 , xz y z^2 .
- TMOMB:** calcula los solapamientos entre funciones de onda calculadas en puntos diferentes, con lo que es capaz de calcular los acoplamientos mediante diferencias finitas y los solapamientos.

Para calcular las propiedades en función de la distancia debíamos hacer tres diagonalizaciones en cada punto, una en R , y otras dos desplazadas en $R + dx$ y $R + dz$ para con ellas calcular los acoplamientos por diferencias finitas.

En la primera calculábamos las energías y las funciones de onda, y mediante TMOM los cuadrupolos. En las otras dos debíamos usar TRNXB para calcular los solapamientos entre los puntos desplazados, después de la segunda y la tercera diagonalización calculábamos los elementos de matriz de los operadores $\frac{d}{dx}$ y $\frac{d}{dz}$ mediante diferencias finitas, tal como se ha explicado en 2.7 para obtener así los acoplamientos dinámicos.

Por último se volvía a usar TMOMB para calcular los solapamientos entre las funciones de onda calculadas y las del punto anterior, para así comprobar si se habían producido cruces de energía y si éstos debían diabatizarse tal como se explicó en 2.9.

Repetiendo este proceso en varios puntos R obtenemos los cálculos moleculares completos necesarios para introducir en el programa de dinámica.

Apéndice B

Diabatización de estados electrónicos y suavizado de acoplamientos.

Aquí estudiaremos el proceso por el que se han construido los diagramas de correlación diabáticos a partir de los adiabáticos, y se han corregido los acoplamientos para representarlos en la nueva base.

En la sección 2.9 hemos comentado la importancia de este proceso de diabatización, en el presente apéndice comentaremos el programa CSNAEC para realizar el proceso automáticamente.

B.1. Suavizado de acoplamientos a dos estados.

Construimos el cambio de base expuesto en las ecuaciones 2.51:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \cos \theta \psi_1 + \operatorname{sen} \theta \psi_2 \\ \phi_2 &= -\operatorname{sen} \theta \psi_1 + \cos \theta \psi_2\end{aligned}\tag{B.1}$$

Donde ψ son los estados representados en la base adiabática, que son los que da MELD, y ϕ los representados en la diabática, que son los que queremos calcular.

Construimos un modelo de θ que cumpla las siguientes condiciones:

- $\theta \rightarrow 0$ para $R \gg R_0$ $\theta \rightarrow \pi/2$ para $R \ll R_0$.
- Elimina los picos de los acoplamientos radiales para $R \approx R_0$.

Nuestro objetivo es determinar los valores de los acoplamientos en la base diabática $\{\phi_1, \phi_2\}$ a partir de la adiabática $\{\psi_1, \psi_2\}$.

Utilizando la notación matricial:

$$\Psi = \mathbf{C} \Phi \quad (\text{B.2})$$

Donde:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} \quad \Phi = \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\text{sen } \theta \\ \text{sen } \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Donde \mathbf{C} es ortogonal:

$$\mathbf{C} \mathbf{C}^+ = \mathbf{I}$$

MELD calcula el valor de los acoplamientos:

$$\begin{aligned} A_{Rij} &= \langle \psi_i | \frac{\partial}{\partial R} | \psi_j \rangle \\ A_{Xij} &= \langle \psi_i | \frac{\partial}{\partial X} | \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Es decir, las matrices:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_R &= \Psi \Psi^{\mathbf{R}+} \\ \mathbf{A}_X &= \Psi \Psi^{\mathbf{X}+} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Donde se han definido los vectores:

$$\Psi^{\mathbf{R}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial R} \psi_1 \\ \frac{\partial}{\partial R} \psi_2 \end{pmatrix} \quad \Psi^{\mathbf{X}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial X} \psi_1 \\ \frac{\partial}{\partial X} \psi_2 \end{pmatrix}$$

Los acoplamientos en la nueva base valdrán:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}'_R &= \Phi \Phi^{\mathbf{R}+} \\ \mathbf{A}'_X &= \Phi \Phi^{\mathbf{X}+} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_R &= \Psi \Psi^{\mathbf{R}+} = \mathbf{C} \Phi \frac{\partial}{\partial R} (\Phi^+ \mathbf{C}^+) = \\ &= \mathbf{C} \Phi \Phi^{\mathbf{R}+} \mathbf{C}^+ + \mathbf{C} \Phi \Phi^+ \mathbf{C}^{\mathbf{R}} = \mathbf{C} \mathbf{C}^{\mathbf{R}} + \mathbf{C} \mathbf{A}'_R \mathbf{C}^+ \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

A lo que multiplicando a la izquierda por \mathbf{C}^+ y a la derecha por \mathbf{C} obtenemos:

$$\mathbf{C}^+ \mathbf{A}_R \mathbf{C} = \mathbf{C}^{+R} \mathbf{C} + \mathbf{A}'_R \quad (\text{B.7})$$

Luego aparecen dos términos, uno que procede de calcular los estados en la nueva representación, que es el que llamaremos *término regular*, y es el que nos interesa guardar, y otro que procede del cambio de base, que es el que va a producir el pico lorentziano que nos interesa eliminar.

Ahora debemos ver la forma que tendrá el término que queremos eliminar para hacer el cambio de base:

$$\mathbf{C}^{+R} \mathbf{C} = \begin{pmatrix} -\theta^R \sin \theta & -\theta^R \cos \theta \\ \theta^R \cos \theta & -\theta^R \sin \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -\theta^R \\ \theta^R & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Y haciendo exactamente el mismo razonamiento con $\frac{\partial}{\partial X}$:

$$\mathbf{C}^{+X} \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0 & -\theta^X \\ \theta^X & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

Expresión que podemos expresar en función del ángulo de colisión α teniendo en cuenta que:

$$\frac{\partial}{\partial X} = \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

$$\mathbf{C}^{+X} \mathbf{C} = \frac{1}{R} \mathbf{C}^{+\alpha} \mathbf{C} = \frac{1}{R} \begin{pmatrix} 0 & -\theta^\alpha \\ \theta^\alpha & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

Así que los acoplamientos diagonales no deben ser corregidos, y los extradiagonales deben serlo en la derivada del ángulo de rotación.

Tomamos para el ángulo θ un modelo Landau-Zener, tal como viene propuesto en [31] y [32]. Lo modificamos un poco para tratar de representar todas las contribuciones:

$$\theta = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{R - R_0}{\delta |\alpha|} \right) \quad (\text{B.11})$$

Donde R_0 es el punto donde se da el cruce de estados y δ es la anchura del mismo, que está relacionado con la inversa de la altura de la lorentziana. Ambos son parámetros ajustables. α es el ángulo de colisión.

Si hacemos las derivadas de B.11 tenemos las partes no suaves de los acoplamientos que debemos eliminar.

$$(\mathbf{C}^{+\mathbf{R}} \mathbf{C})_{12} = \frac{\partial \theta}{\partial R} = \frac{1}{2} \frac{\delta |\alpha|}{\delta^2 \alpha^2 + (R - R_0)^2} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{C}^{+\alpha} \mathbf{C})_{12} = \frac{\partial \theta}{\partial \alpha} = & -\text{sign}(\alpha) \frac{1}{2} \frac{\delta (R - R_0)}{\delta^2 \alpha^2 + (R - R_0)^2} - \\ & - \frac{1}{2} \frac{\delta |\alpha|}{\delta^2 \alpha^2 + (R - R_0)^2} R'_0 \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

O escrito en términos de $\frac{\partial \theta}{\partial X}$:

$$\begin{aligned} (\mathbf{C}^{+\mathbf{X}} \mathbf{C})_{12} = \frac{\partial \theta}{\partial X} = & -\text{sign}(\alpha) \frac{1}{2} \frac{\delta (R - R_0)}{R \delta^2 \alpha^2 + R (R - R_0)^2} - \\ & - \frac{1}{2} \frac{\delta |\alpha|}{\delta^2 \alpha^2 + (R - R_0)^2} \left. \frac{dR_0}{dX} \right|_{X_0} \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

La parte no suave del acoplamiento radial se ve que es una lorentziana centrada en R_0 y de anchura $1/\delta$, también cumple que su integral vale $\pi/2$, ya que su función integral viene de la B.11, cuya diferencia entre sus valores en 0 y $+\infty$ es $\pi/2$.

$$\int_0^{+\infty} \frac{\partial \theta}{\partial R} dR = \frac{1}{2} \arctan \left(\frac{R - R_0}{\delta |\alpha|} \right) \Big|_0^{+\infty} = \frac{\pi}{2} \quad (\text{B.15})$$

La parte no suave del rotacional se divide a a su vez en otras dos. La primera es un doble pico impar respecto a R_0 que procede de la dependencia explícita de θ respecto de α . La integral de esta parte es nula.

La segunda es otra lorentziana también centrada en R_0 , pero de diferente área. Esta parte procede de la dependencia implícita que hay entre θ y α a través de R_0 , ya que el punto de cruce se desplaza a medida que variamos el ángulo de colisión. Para el ajuste tomamos R'_0 como un parámetro más a ajustar.

Por diferencias finitas entre cálculos a dos ángulos α próximos se puede hacer una estimación de R'_0 . En nuestros ajustes automáticos se vio que los valores estimados de R'_0 mediante regresión no lineal de curvas y por diferencias finitas eran parecidos (las diferencias eran muy grandes como para que fueran buenas aproximaciones a la derivada) y eran del mismo signo, lo que significa que el modelo reproduce el signo relativo entre los acoplamientos radial y rotacional.

B.2. Programa CSNAEC.

Siglas de *suavizador de acoplamientos en cruces de energía no adiabáticos*. Es capaz de hacer el proceso antes explicado automáticamente en cada cruce de estados que se produzca en todo el diagrama de correlación.

MELD es capaz de calcular los productos escalares que se muestran en la ecuación 2.53, esos productos le indican cuándo un par de estados es conveniente cruzarlos, entonces cambia el orden de las energías, las etiquetas de los acoplamientos y el signo según impone el cambio de base y lo mantiene coherente durante todo el cálculo.

Los cruces se producen si son lo suficientemente estrechos comparado con el paso de nuestro cálculo, ya que si en 2.53 δ tiende a cero, entonces

$$\delta \left\langle \Psi_i(R_0) \left| \frac{\partial \Psi_j(R)}{\partial R} \right|_{R_0} \right\rangle \xrightarrow{\delta \rightarrow 0} 0 \quad \forall i, j$$

y no se produce ningún cruce.

Aquí tenemos entonces un compromiso con el paso: si es demasiado ancho las propiedades calculadas no estarán bien representadas, pero si es demasiado estrecho entonces no se diabaticizarán los cruces, lo que nos complicará demasiado el problema dinámico.

Hemos seleccionado un paso un poco grande, ya que nos interesa que los cruces estrechos se diabaticen, y como los acoplamientos quedan suaves no perdemos información al muestrearlos con pocos puntos.

Los cruces que por el criterio 2.53 MELD decide hacer diabáticos quedan almacenados en ficheros de datos, entre qué estados se producen y a qué distancia.

CSNAEC lo que hace es tomar los datos de estos cruces, y realizar sobre ellos la diabaticización. Lo hace en varias etapas:

1. **Reconoce los cruces.** Los ficheros que ha producido MELD dicen entre qué estados se ha producido el cruce y a qué distancia. CSNAEC almacena esta información.
2. **Ajusta los parámetros del radial.** Va todos los cruces uno por uno y calcula los parámetros R_0 , δ del acoplamiento radial por medio de ajuste a curvas no lineales de los puntos de la zona del cruce. La subrutina de ajuste no lineal está tomada de [18] (mrqmin).
3. **Ajusta los parámetros del rotacional.** Una vez calculados R_0 y δ el programa calcula la estimación de R'_0 haciendo un ajuste lineal del valor de $y + \frac{\text{sign}(\alpha)}{2} \frac{\delta}{R\delta^2 + R(R-R_0)^2}$, donde y es el valor del acoplamiento,

frente a $-\frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta^2 + (R-R_0)^2}$. La pendiente de dicha recta de ajuste será el valor de R'_0 , y la ordenada en el origen debe ser prácticamente cero. También ajusta los puntos de la zona del cruce. Esta subrutina también está tomada de [18] (fit).

4. **Corrige los valores.** Una vez calculados los parámetros de las curvas de ajuste de los picos de los acoplamientos radial y rotacional, el programa resta estas contribuciones de los valores de los acoplamientos adiabáticos, y entonces ya obtenemos los de los diabáticos.

En la segunda parte hay una dificultad bastante considerable. Como se puede ver en [18], la sensibilidad del cálculo de ajustes no lineales a los valores iniciales en los que empezar a iterar es muy alta. Esto hace que si la primera estimación de éstos no es muy buena el cálculo convergerá en raras ocasiones.

Para estimar esta condición inicial lo que hicimos fue lo siguiente:

La ecuación B.12 tiene dos parámetros: R y δ . Luego los podemos despejar analíticamente tomando como referencia dos puntos cercanos al cruce y resolviendo el sistema 2×2 que resulta.

$$\begin{aligned} y_1 &= \frac{1}{2} \frac{\delta |\alpha|}{\delta^2 \alpha^2 + (R_1 - R_0)^2} \\ y_2 &= \frac{1}{2} \frac{\delta |\alpha|}{\delta^2 \alpha^2 + (R_2 - R_0)^2} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

De lo que obtenemos:

$$A R_0^2 + B R_0 + C = 0 \quad (\text{B.17})$$

$$\delta |\alpha| = \text{sign}(y_1) \sqrt{-R_0^2 + b R_0 - c} \quad (\text{B.18})$$

Donde:

$$\begin{aligned} b &= \frac{2(y_2 R_2 - y_1 R_1)}{y_2 - y_1} \\ c &= \frac{y_2 R_2^2 - y_1 R_1^2}{y_2 - y_1} \\ A &= (y_1 b - 2 y_1 R_1)^2 + \frac{1}{4} \\ B &= 2(y_1 b - 2 y_1 R_1)(y_1 R_1^2 - y_1 c) - \frac{1}{4} b \\ C &= y_1 R_1^2 - y_1 c + \frac{1}{4} c \end{aligned}$$

Como se ve, la resolución analítica es enrevesada y tiene dos soluciones, luego debemos decidir cuál de las dos tomar. Para ello lo que hacemos es resolverlo una segunda vez con otro par de puntos, que también nos dará dos soluciones.

Si comparamos las soluciones que nos han salido dos a dos, veremos que dos de ellas de diferentes cálculos serán prácticamente iguales, mientras que las otras diferirán algo, entonces debemos tomar las más próximas como la buena primera estimación de la condición inicial. Esta subrutina de cálculo sí es hecha por nuestro grupo de investigación.

Un parámetro que se le puede variar a la programación es el número de puntos que va a utilizar para realizar los ajustes. Este número debe ser mayor que tres para poder estimar bien la condición inicial, y no debe ser demasiado alto, ya que entonces nos saldríamos de la zona donde hay un comportamiento claramente lorentziano del acoplamiento radial. Los cruces tratados ya hemos comentado que van a ser estrechos, así que tan sólo tomamos cuatro puntos para realizar el ajuste.

Después de realizar todos los cálculos CSNAEC almacena en un fichero de salida con los valores de los parámetros de las curvas de ajuste.

Los estados en base diabática que utilizamos para el cálculo dinámico están hechos mediante este procedimiento automático.

Bibliografía

- [1] R. J. Goldston and P. H. Rutherford. *Introduction to Plasma Physics*. Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] C. M. Lisse, K. Dennerl, J. Englhauser, M. Harden, F. E. Marshall, M. J. Mumma, R. Petre, J. P. Pye, M. J. Ricketts, J. Schmitt, J. Trmper, and R. G. West. Discovery of x-ray and extreme ultraviolet emission from comet hyakutake. *Science*, 274:205, 1996.
- [3] R. M. Hberli, T. I. Gombosi, D. L. De Zeeuw, M. R. Combi, and K. G. Powell. Modeling of cometary x-rays caused by solar wind minor ions. *Science*, 276:939, 1997.
- [4] V. A. Krasnopolsky, M. J. Mumma, M. Abbott, B. C. Flynn, K. J. Meech, D. K. Yeomans, P. D. Feldman, and C. B. Cosmovici. Detection of soft x-rays and a sensitive search for noble gases in comet hale-bopp. *Science*, 277:1488, 1997.
- [5] L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, A. Macías, L. Méndez, and A. Riera. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32:1705–1721, 1999.
- [6] Jimena Daz Gorfinkiel. *Tesis doctoral*. UAM, 1999.
- [7] M. Gargaud and R. McCarroll. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 18:463, 1985.
- [8] A. Kumar and B. Saha. *Phys. Rev. A*, 59:1273, 1999.
- [9] Pablo Sanz Mercado. *Tesina de licenciatura*. UAM, 2000.
- [10] D. Elizaga, L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, L. Méndez, A. Macías, A. Riera, A. Rojas, O. J. Kroneisen, T. Kirchner, H. J. Lüdde, A. Henne, and R. M. Dreizler. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 32:857, 1999.
- [11] J. H. McGuire and L. Weaver. *Phys. Rev. A*, 16:41, 1977.
- [12] L. D. Landau and E. Lifchitz. *Physique théorique*. MIR, 1975.

- [13] B. H. Bransden and M. H. C. McDowell. *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions*. (Oxford: Clarendon), 1992.
- [14] M. Abramowitz and I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, Inc., New York, 1964.
- [15] L. F. Errea, C. Harel, H. Jouin, L. Méndez, B. Pons, and A. Riera. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27:3603, 1994.
- [16] L. F. Errea, L. Méndez, and A. Riera. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 15:101, 1982.
- [17] Davidson. In E. Clementi, editor, *MOTECC, Modern Techniques in Computational Chemistry*. ESCOM Publishers B. V., Leiden, 1990.
- [18] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. *Numerical Recipes*. Cambridge University Press, 1992.
- [19] A. Macías, L. F. Errea, J. D. Gorfinkiel, L. Méndez, and A. Riera. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 433:169–180, 1998.
- [20] J. F. Castillo, L. F. Errea, A. Macías, L. Méndez, and A. Riera. *J. Chem. Phys.*, 103:2113–2116, 1995.
- [21] L. F. Errea, I. Rabadán A. Riera A. Rojas A. Macías, L. Méndez, and P. Sanz. *Phys. Rev. A*, 63:062713, 2001.
- [22] C. Gaussourgues, R. D. Piacentini, and A. Salin. Programa pampa. *Computational Physics Commpilation*, 1975.
- [23] C. E. Moore. *Atomic Energy Levels, Nat. Stand. Ref. Data Series vol 1*. (US National Bureau of Standards), 1972.
- [24] H. Bachau, P. Galan, F. Martín, A. Riera, and M. Yá nez. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 44:305–348, 1990.
- [25] L. F. Errea, I. Rabadán A. Macías, L. Méndez, and A. Riera. *Int. J. Mol. Sci.*, 2:1–21, 2001.
- [26] G. Lubinski, Z. Juhász, R. Morgenstern, and R. Hoekstra. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 33:5275–5296, 2000.
- [27] D. Dijkkamp, D. Ciric, E. Vlieg, A. de Boer, and J. de Heer. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 18:4763, 1985.

-
- [28] P. Sobocinski, J. Rangama, G. Laurent, L. Adoui, A. Cassimi, J-Y. Chesnel, A. Dubois, D. Hennecart, X. Husson, and F. Frmont. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 35:1353, 2002.
- [29] R. W. McCullogh. Comunicacin privada.
- [30] Carl-Erik Fröberg. *Introduction to Numerical Analysis*. Addison–Wesley Publishing Company, 1970.
- [31] L. D. Landau. *Pys. Z. Sowetjetunion*, 2:46, 1932.
- [32] C. Zener. *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 137:696, 1932.