



Facultad de Ciencias
Departamento de Química

Estudio teórico de procesos no
adiabáticos en colisiones ion-molécula
diatómica.

Aplicación al sistema $C^{4+} + H_2$

Jimena Díaz Gorfinkiel

Antecedentes

Colisiones ion-átomo: ↑ muy estudiadas
↑ gran número de métodos
↑ aproximaciones bien estudiadas

Colisiones ion-molécula:

- Reactividad, excitación rotacional y vibracional
- Intercambio de carga
 - Grados de libertad internos de la molécula blanco
 - Anisotropía del sistema

Objetivos

- Desarrollo de metodología y programas para el tratamiento del intercambio de carga en los sistemas ion- H_2 a energías intermedias
- Estudio de la validez de las aproximaciones habitualmente utilizadas
- $C^{4+} + H_2$: sistema de interés en fusión termonuclear controlada para el que pueden compararse en detalle los resultados con datos experimentales y teóricos

Contenido

I) Fundamentos teóricos

II) Determinación de las magnitudes moleculares *ab initio*

III) Resultados dinámicos

IV) Aproximación Franck-Condon

V) Método del potencial modelo

VI) Conclusiones

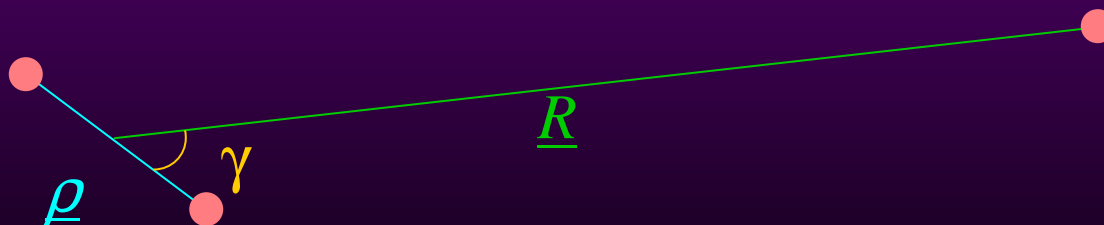
Fundamentos teóricos

La función de onda Ψ que describe un estado estacionario del sistema colisionante $X^{+q} + H_2$ cumple:

$$H\Psi = E\Psi$$

$$H(\underline{r}, \underline{R}, \underline{\rho}) = T_R + T_\rho + \underbrace{H_\ell(\underline{r}; \underline{R}, \underline{\rho})}_{H_{\text{int}}}$$

$$H_\ell = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_X}{r_X} - \frac{1}{r_{H_1}} - \frac{1}{r_{H_2}} + \sum_{j<i}^N \frac{1}{r_j} \right] + \frac{Z_X}{|\underline{R} + \underline{\rho}|} + \frac{Z_X}{|\underline{R} - \underline{\rho}|} + \frac{1}{\rho}$$

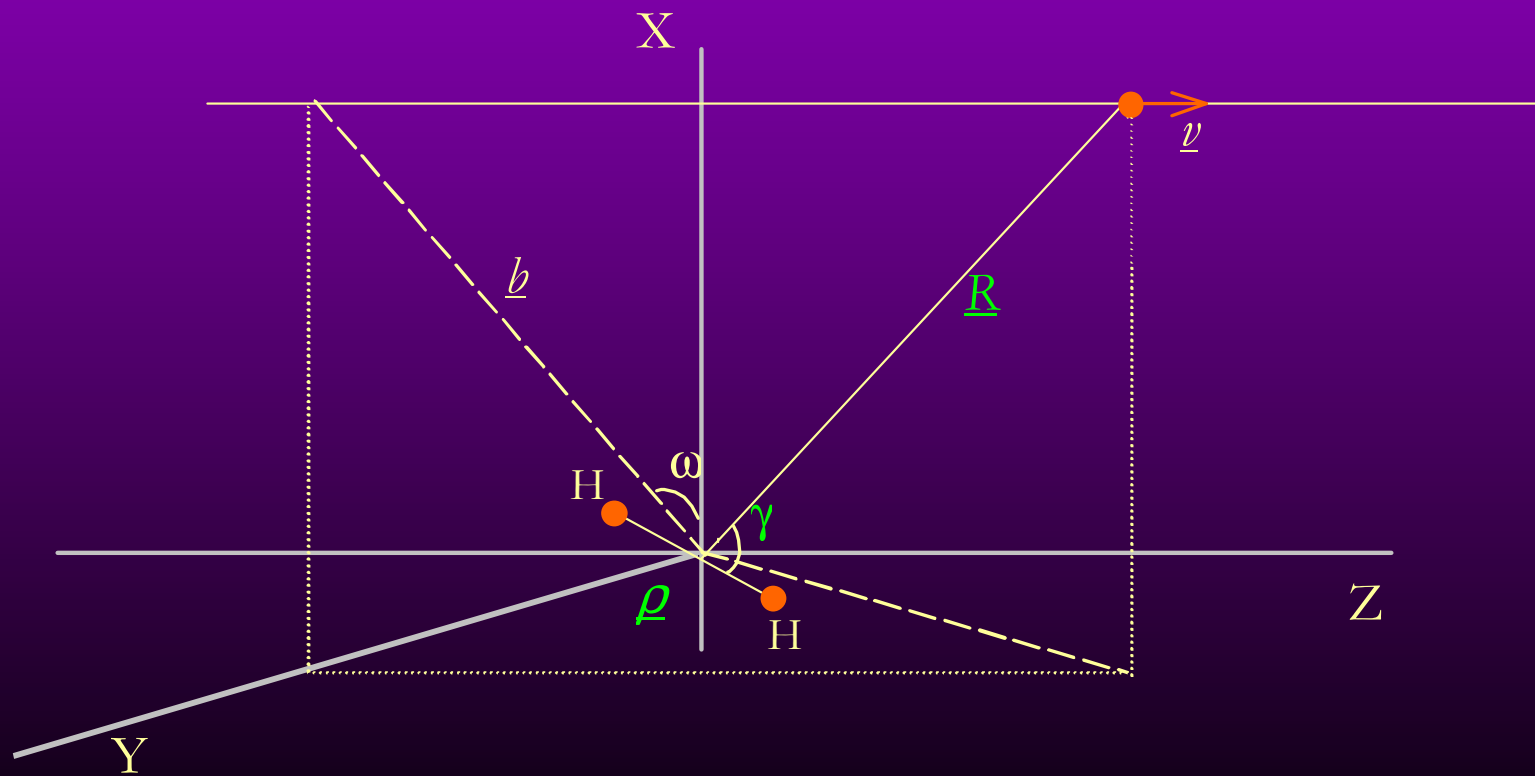


Aproximación semiclásica

Cuando la velocidad relativa blanco-proyectil es suficientemente grande:

$$i \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)_{\underline{r}} = H_{\text{in}} \Psi$$

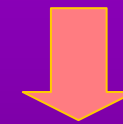
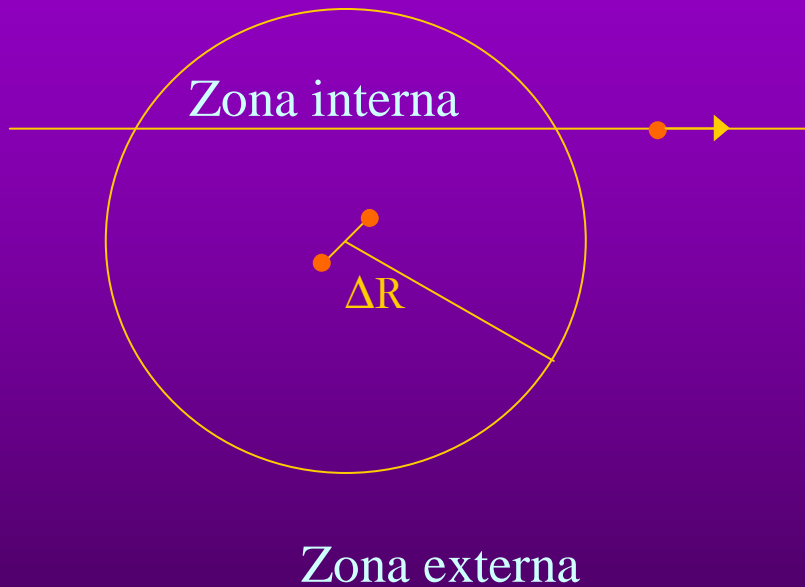
Ecuación iconal



Aproximación súbita

$$\Delta R \approx 10 \text{ u.a. y } v \geq 0.04 \text{ u.a.} \longrightarrow t_{\text{col}} = \Delta R / v \approx 10^{-15} \text{ s} < \tau_{\text{vib}} \approx 10^{-14} \text{ s}$$

$$\ll \tau_{\text{rot}} \approx 10^{-12} \text{ s}$$



Mientras el intercambio de carga tiene lugar ρ permanece constante

$$\Psi(\underline{r}, \underline{R}, \underline{\rho}) = \underbrace{\frac{1}{\rho} \chi_v(\rho)}_{\text{vibracional}} \underbrace{Y_M(\hat{\rho})}_{\text{rotacional}} \underbrace{\psi(\underline{r}; \underline{R}, \underline{\rho})}_{\text{electrónica}} \quad i \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_{\underline{r}} = H_e \psi$$

Método Molecular

Canales de salida:
$$\Psi_{\nu' f}^{J' M'} = \frac{1}{\rho} \chi_{\nu'} Y_{J' M'} D_f \varphi_f(\underline{r}; \underline{R}, \underline{\rho}) e^{-E_f(\underline{\rho})t}$$

$$H_e(\underline{r}; \underline{R}, \underline{\rho}) \varphi_n = \varepsilon_n(\underline{R}, \underline{\rho}) \varphi_n$$

La función de onda electrónica del sistema se desarrolla:

$$\psi(\underline{r}; \underline{R}, \underline{\rho}) = D \sum_n a_n(\underline{R}, \underline{\rho}) \varphi_n e^{\left(-i \int_0^t dt' \varepsilon_n \right)}$$

Los coeficientes a_n del desarrollo se determinan resolviendo:

$$i \frac{d a_n}{dt} = \sum_{m \neq n} a_m \left[\underbrace{\left\langle \varphi_n \left| -i \frac{\partial}{\partial t} \right| \varphi_m \right\rangle}_{\text{Acoplamiento dinámico}} + \langle \varphi_n | W | \varphi_m \rangle \right] e^{\left(-i \int_0^t (\varepsilon_m - \varepsilon_n) dt' \right)}$$

Acoplamiento dinámico

Probabilidades de transición y secciones eficaces

Para un estado inicial con $\{v, J, M\}$, sumando sobre los estados rotacionales finales:

$$P_{vv'f}^M(\underline{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sum_{J'M'} \left| \langle \Psi_{v'f}^{J'M'} | \Psi_v^M \rangle \right|^2 = \int d\hat{\rho} |Y_{JM}|^2 P_{vv'f}$$

$$P_{vv'f} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \int d\rho a_f \chi_v(\rho) \chi_{v'}(\rho) e^{-i \int_0^t dt' (\epsilon_f - E_f)} \right|^2$$

Cuando todos los posibles M correspondientes a un valor de J son equiprobables:

$$\overline{P_{vv'f}} = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} P_{vv'f}$$

Magnitud **promediada sobre orientaciones**

$$\overline{\sigma_{vv'f}} = \int d\underline{b} \overline{P_{vv'f}} \quad \text{Intercambio de carga a un estado vibrónico}$$

$$\begin{aligned} \overline{\sigma_{vf}^{\mathcal{V}}}(v) &= \sum_{v'} \overline{\sigma_{vv'f}}(v) = && \text{Intercambio de carga a un} \\ &= \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} \int d\rho \chi_v^2(\rho) \int d\underline{b} |a_f|^2 && \text{estado electrónico} \end{aligned}$$

Definimos la sección eficaz “electrónica”: $\overline{\sigma}_f^{\ell}(v, \rho) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} \int d\underline{b} |a_f|^2$

$$\overline{\sigma_{vf}^{\mathcal{V}}}(v) = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} \int d\rho \chi_v^2 \int d\underline{b} |a_f|^2 = \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} \int d\rho \chi_v^2 \overline{\sigma}_f^{\ell}$$

Promedio ponderado de las secciones eficaces “electrónicas” para todos los valores de ρ donde χ_v^2 es la función de peso.

Procesos estudiados

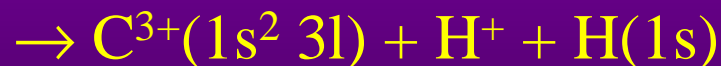
- Intercambio de carga total (ICT):



- Intercambio de carga a un estado vibrónico (ICV):



- Intercambio de carga disociativo (ID):



- Excitación vibracional (EV):



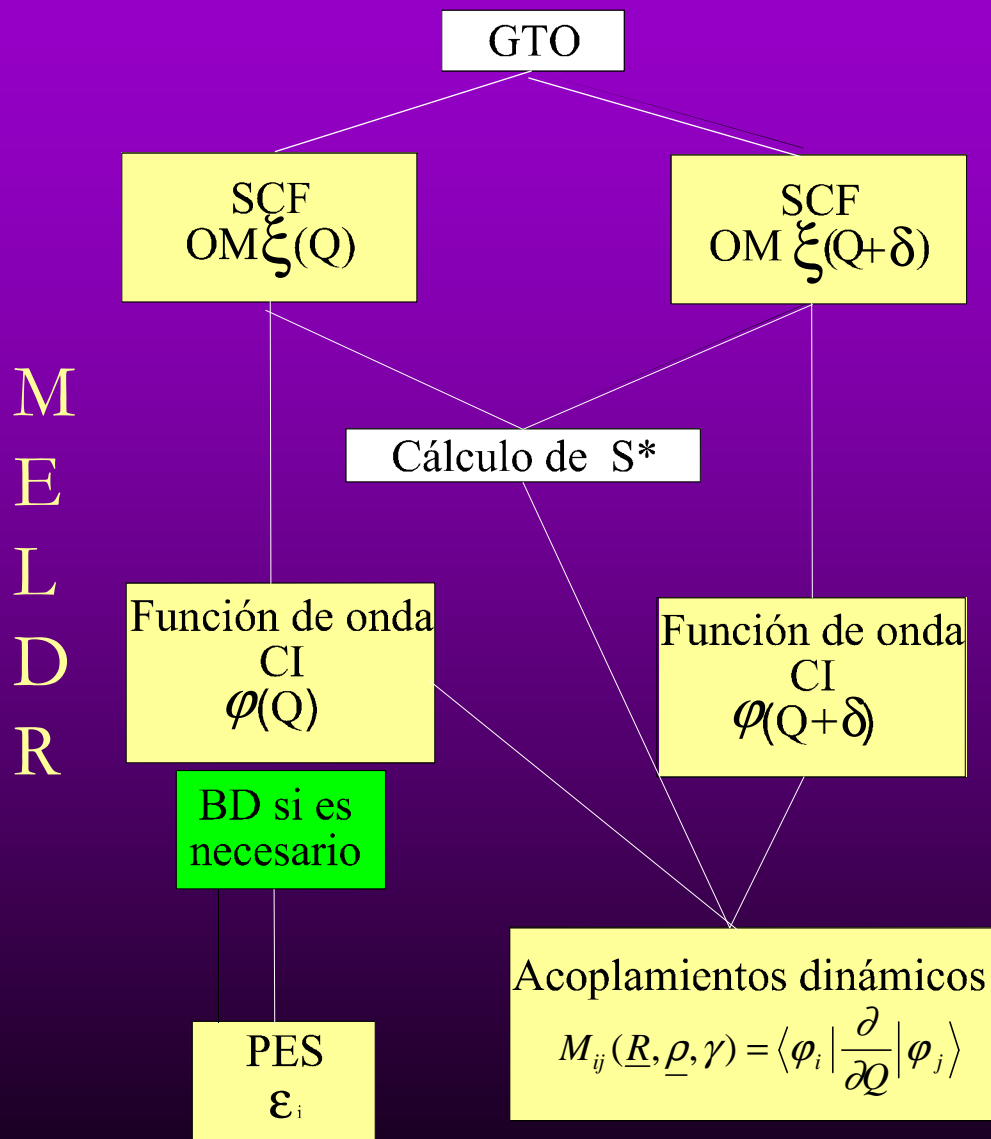
- Disociación vibracional (DV):



- Doble intercambio de carga (DI):



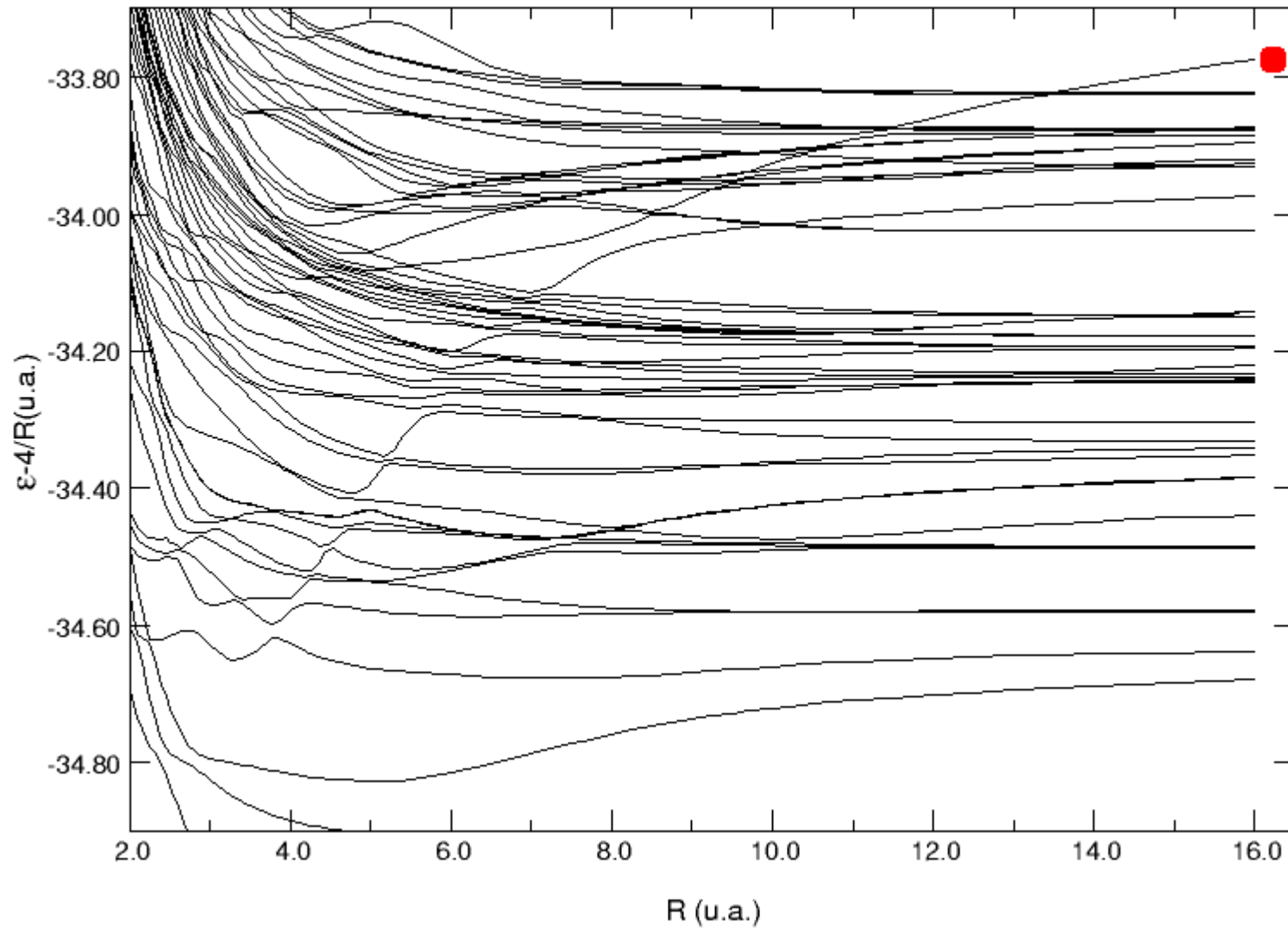
Determinación de las magnitudes moleculares *ab initio*



Cálculo de energías y autofunciones mediante técnicas estándar en química cuántica.

Acoplamientos calculados con el método de diferencias finitas

Energías electrónicas de los estados de simetría A' para $\rho=1.4\text{u.a}$ y $\gamma=45$



Bloque-diagonalización

	$C^{3+}(1s^2 2p) + H_2^{2+}$	$C^{4+}(1s^2) + H_2$
$C^{2+}(1s^2 2pn) + H_2^{2+}$	$C^{3+}(1s^2 2p) + H_2^+(n\lambda)$	
	$C^{3+}(1s^2 3l) + H_2^+(1\sigma_g)$	
	$C^{3+}(1s^2 2s) + H_2^{2+}$	
$C^{2+}(1s^2 2sn) + H_2^{2+}$	$C^{3+}(1s^2 2s) + H_2^+(n\lambda)$	
$C^{2+}(1s^2 2l3l) + H_2^{2+}$		
	$C^{3+}(1s^2 2l) + H_2^+(1\sigma_g)$	
$C^{2+}(1s^2 2s^2) + H_2^{2+}$		



Estados infinitamente excitados

Proyección de H_{el} mediante:

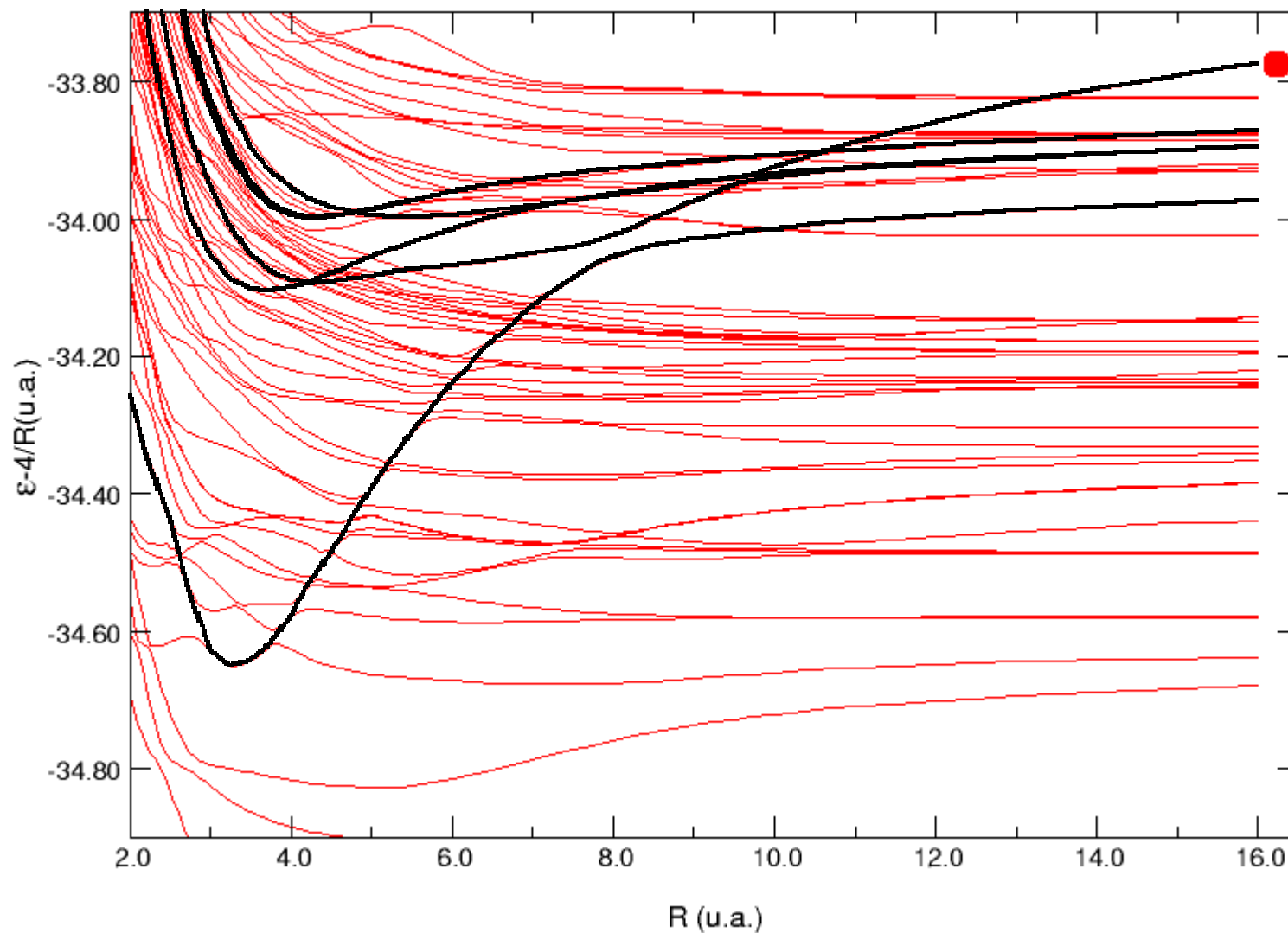
$$Q = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{k=2}^5 \sum_{l=2}^N (|\Phi_k\rangle \langle \Phi_k| + |\Phi_k\rangle \langle \Phi_k|)$$

$$\Phi_k = \left\| \xi_1 \bar{\xi}_1 \xi_k \bar{\xi}_l \right\|$$

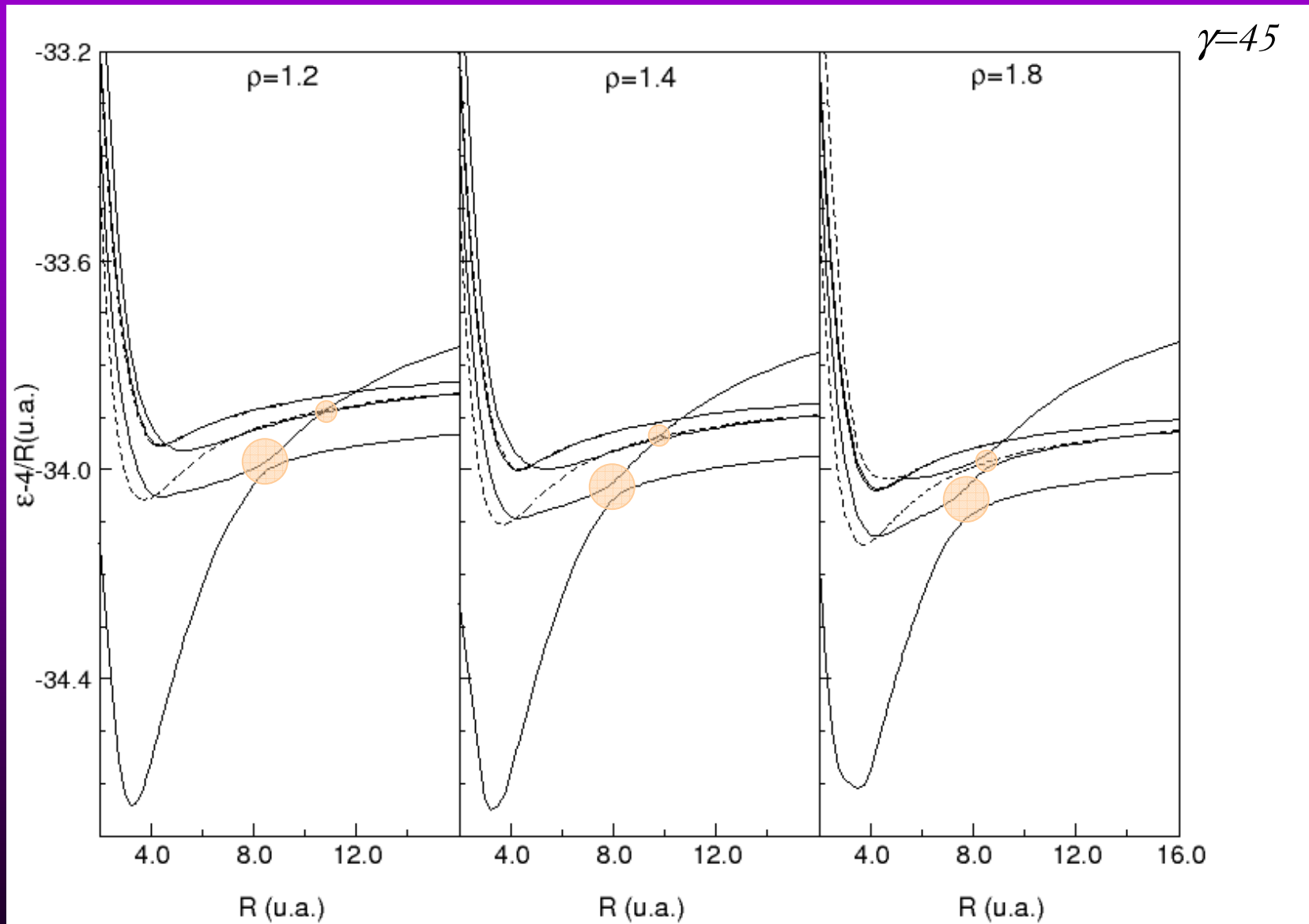


Se eliminan las series de Rydberg incluyendo canales de doble intercambio

Diagrama de energías bloque-diagonalizado

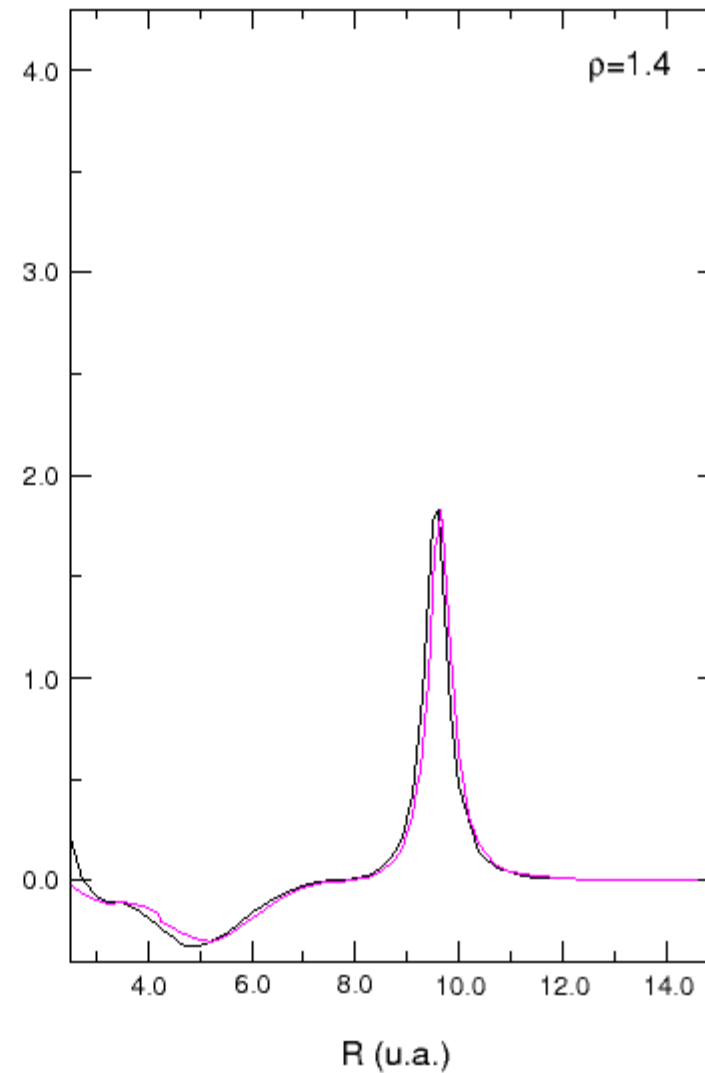
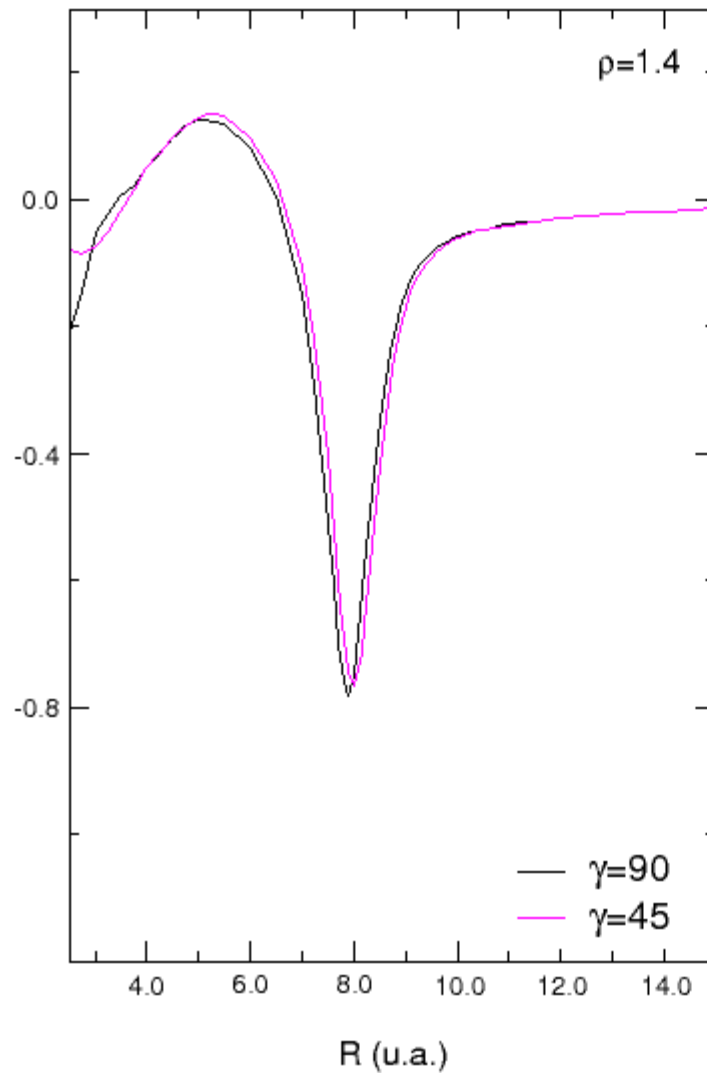


Diagramas de energía para diferentes ρ



- Magnitudes moleculares calculadas para 10 valores $\rho \in [1.05; 2.2]$

Dependencia de las magnitudes moleculares con γ y ρ

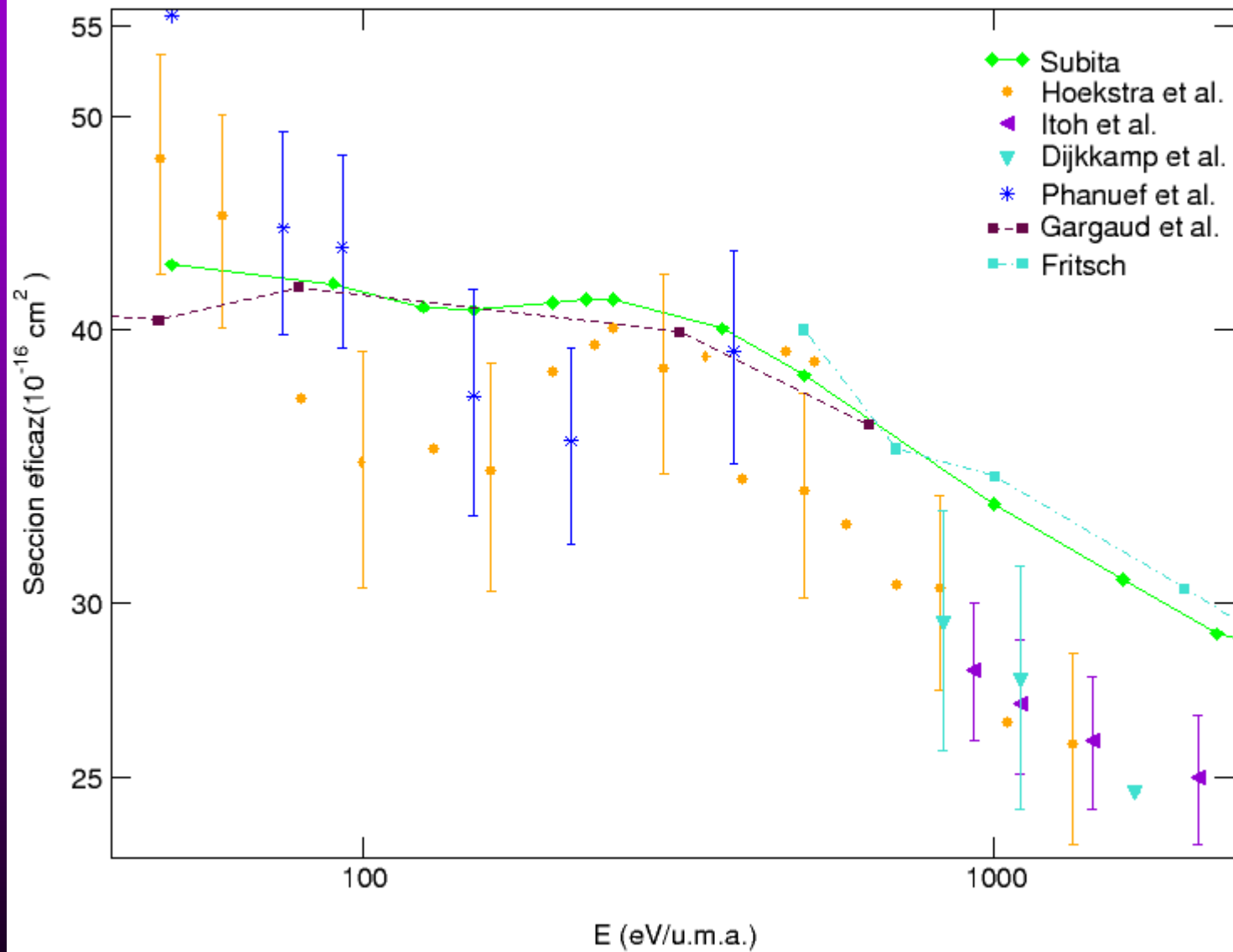


Resultados dinámicos

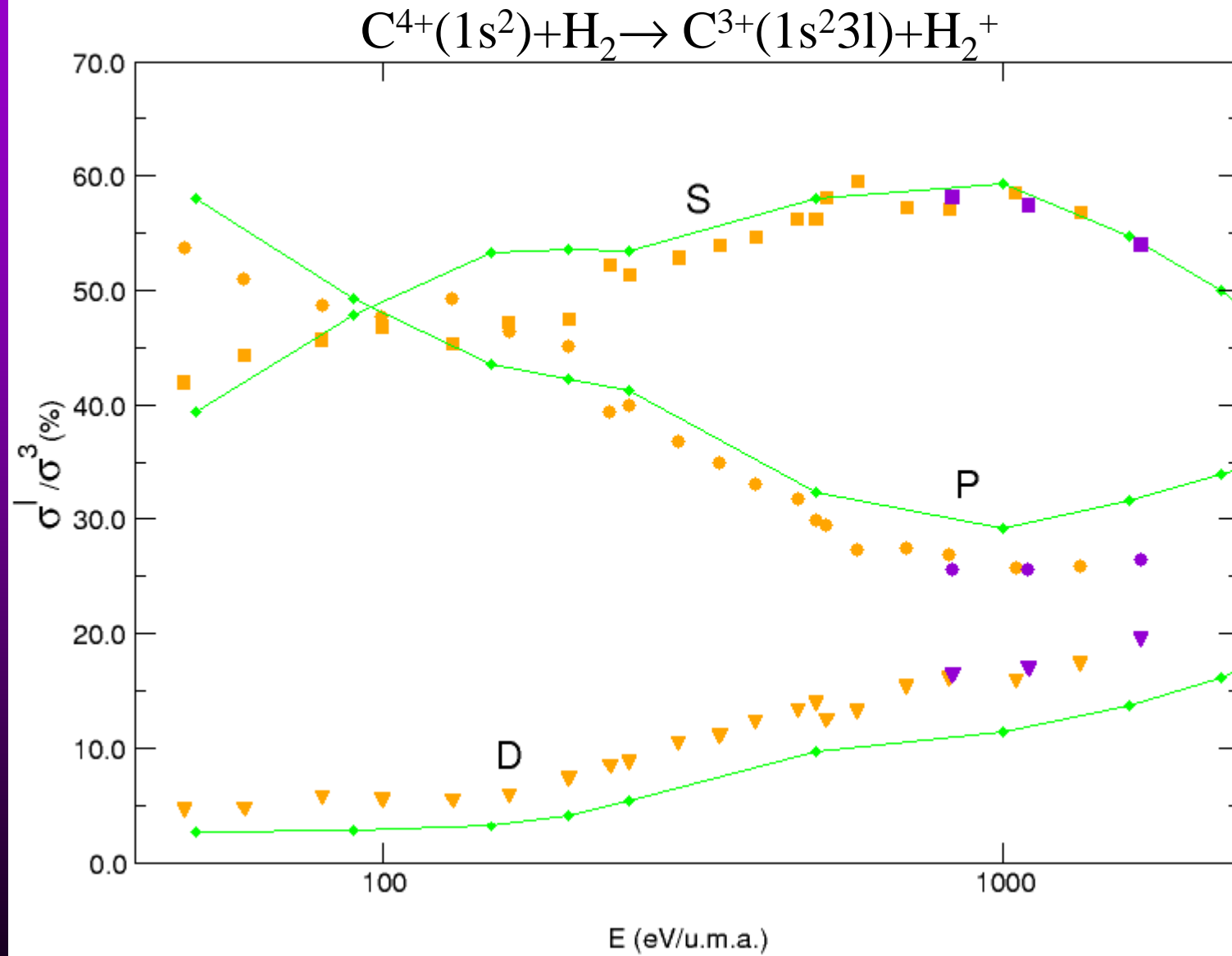
Programa SEIKON

- Base dinámica constituida por 6 estados:
 - $C^{3+}(1s^23s)+H_2^+$
 - $C^{3+}(1s^23p_\sigma)+H_2^+$
 - $C^{3+}(1s^23p_\pi)+H_2^+$
 - $C^{3+}(1s^23d_\pi)+H_2^+$
 - $C^{3+}(1s^23d_\sigma)+H_2^+$
 - $C^{4+}(1s^2)+H_2$
- Datos moleculares correspondientes a 10 valores de ρ y $\gamma=45$
- Factor de traslación común. Exclusión términos en v^2
- Estado vibracional inicial del H_2 corresponde a $v=0$

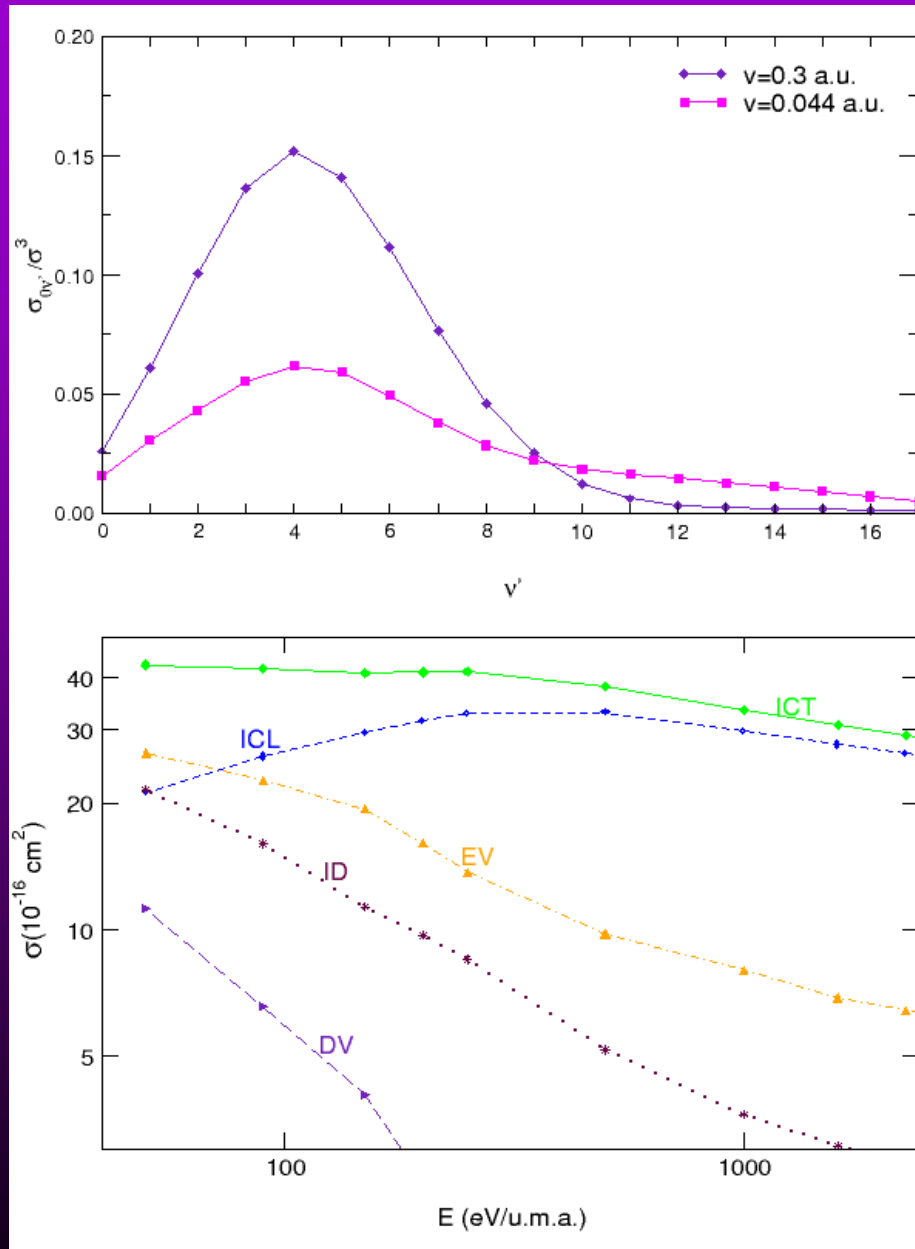
Sección eficaz a estados $C^{3+}(1s^23l)+H_2^+$



Reparto en l



Distribución vibracional y demás procesos



Secciones eficaces para las que no existen resultados previos

Aproximación Franck-Condon

$$P_{v'v} = \left| \int d\rho a_f(\underline{\rho}) e^{-i \int_0^{\infty} dt' (\epsilon_f - E_f)} \chi_v \chi_{v'} \right|^2 \approx |a_f(\underline{\rho}_0)|^2 \underbrace{\left| \int d\rho \chi_v \chi_{v'} \right|^2}_{F_{v'v}}$$

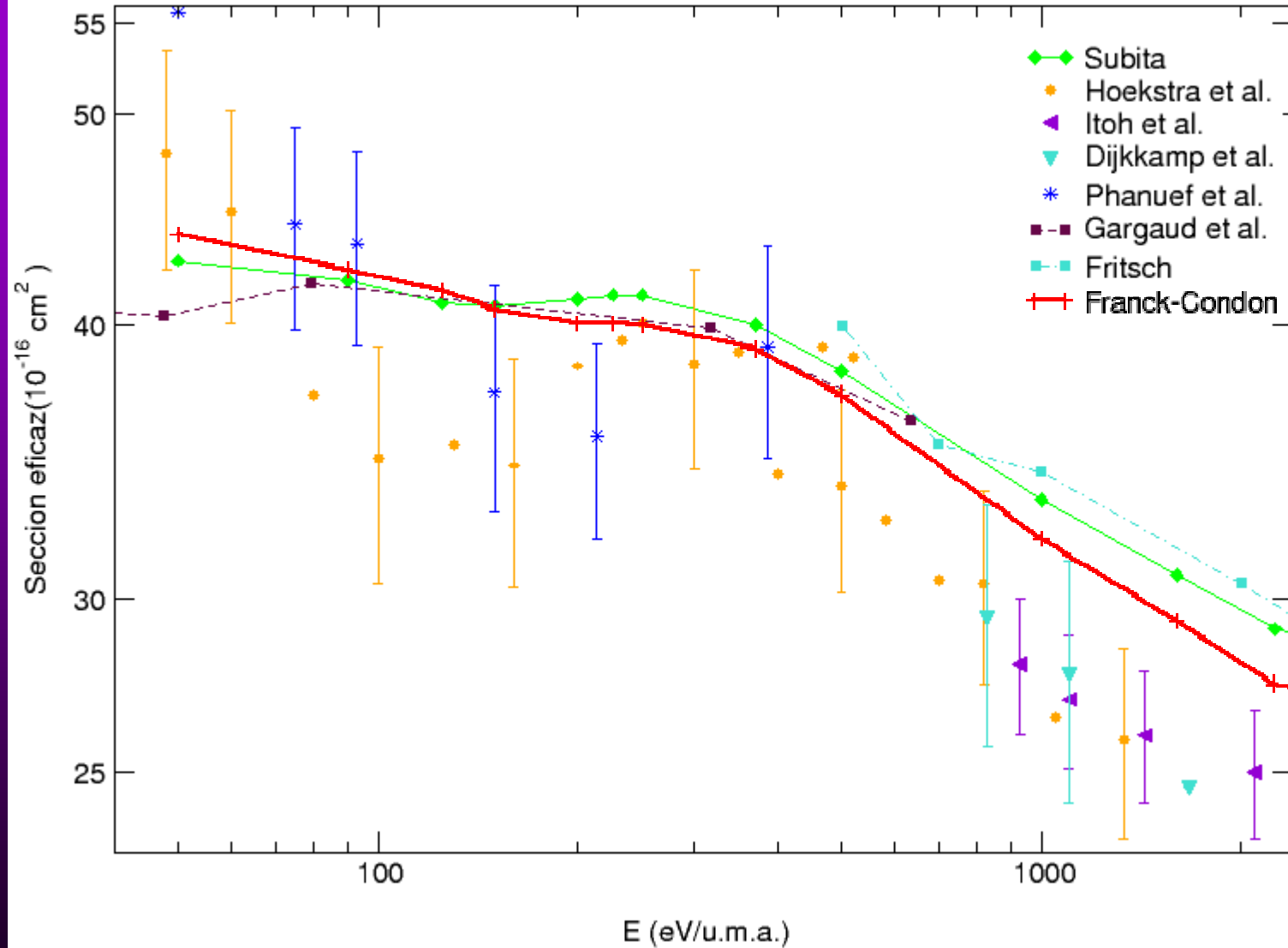
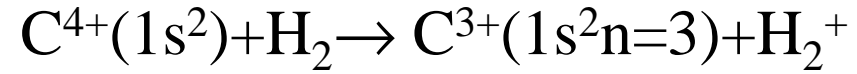
$$\overline{\sigma}_{v'v}^E = F_{v'v} \overline{\sigma}_f^l(v, \underline{\rho}_0)$$

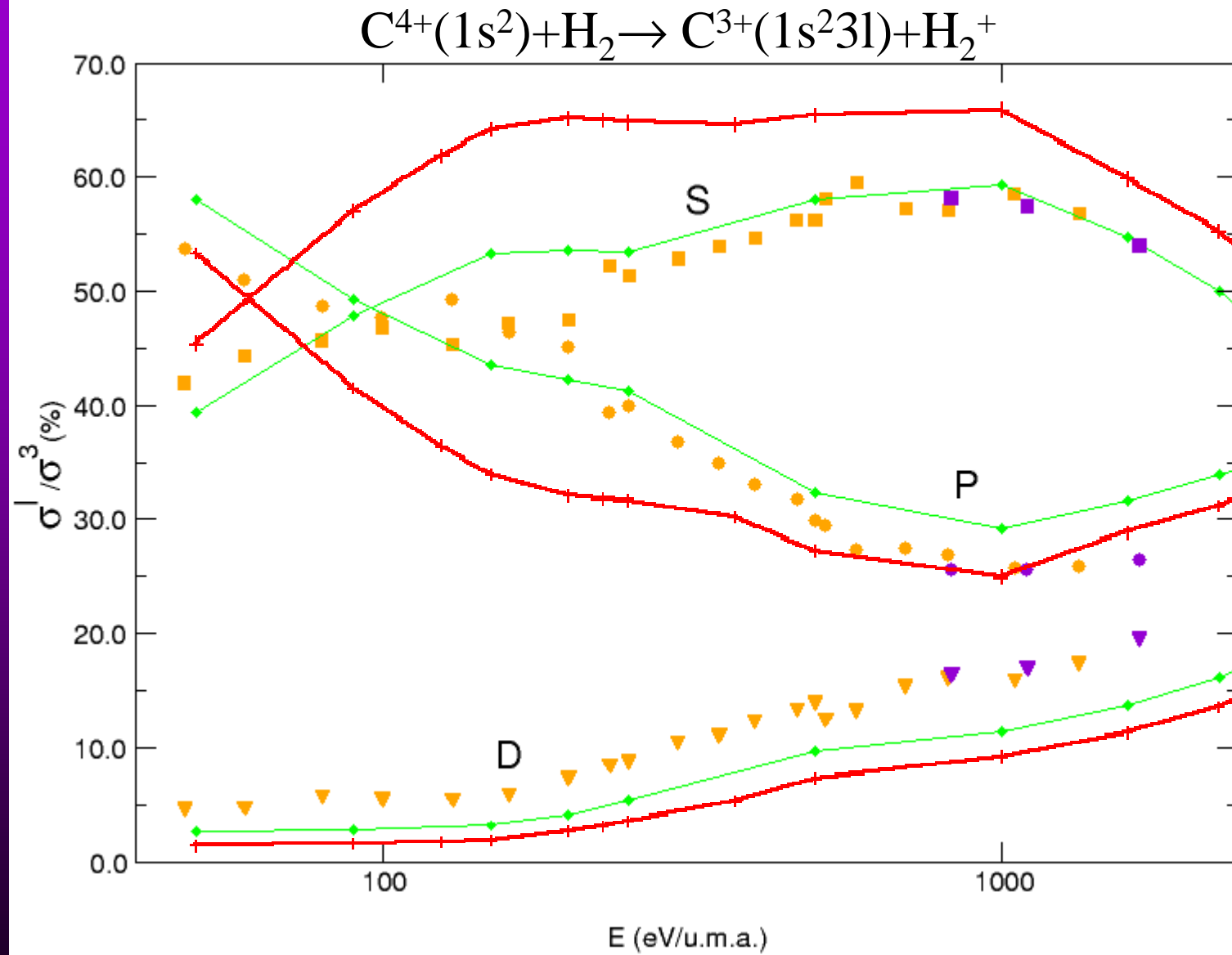
$F_{v'v}$ = Factor de Franck-Condon
 ρ_0 = distancia de equilibrio del H₂

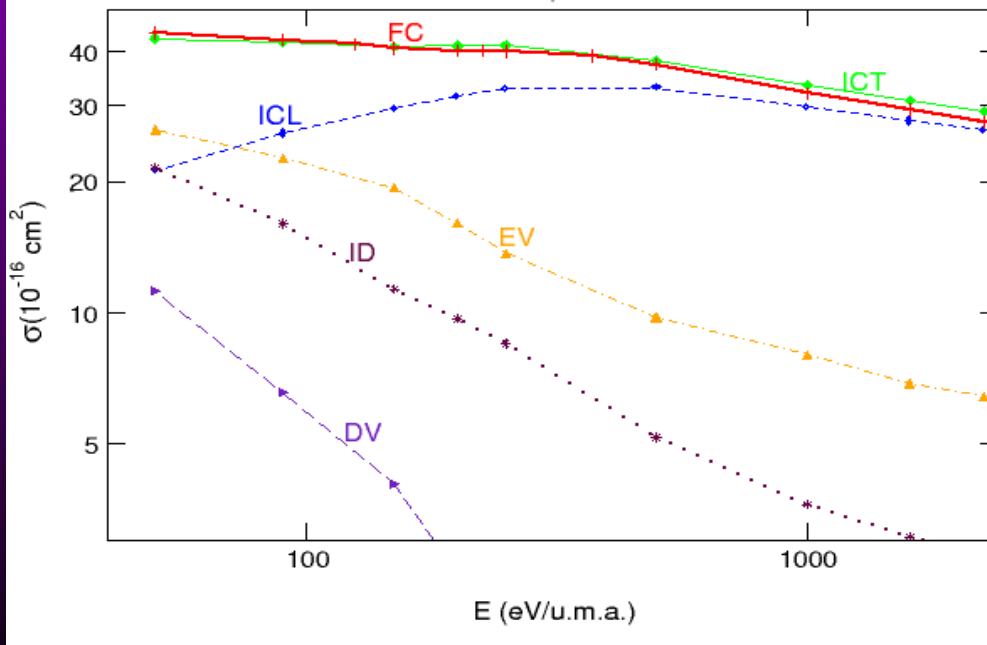
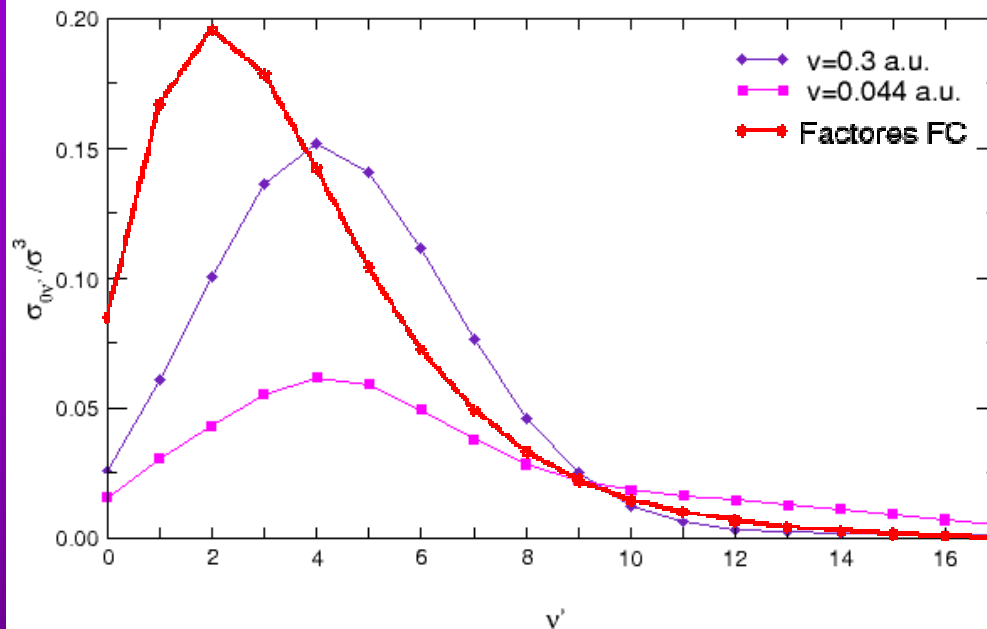
$$\overline{\sigma}_{v'v}^E \approx \frac{1}{4\pi} \int d\hat{\rho} \overline{\sigma}_f^l(v, \underline{\rho}_0) \int d\rho \chi_v^2(\rho) = \overline{\sigma}_f^l(v, \underline{\rho}_0) = \overline{\sigma}_{v'v}^E$$

Esta aproximación es válida si se cumple:

- χ_0^2 ó $\chi_v \chi_{v'} \approx \delta(\rho - \rho_0)$
- $\sigma_f^{el}(v, \rho)$ ó $a_f(\underline{\rho}) \approx \text{constante}$







σ^3 acuerdo cuantitativo

σ^l acuerdo cualitativo

$\sigma_{0v'}/\sigma^3$ incorrecto

$\sigma^{ID} \approx 0$

$\sigma^{EV} = 0$ y $\sigma^{DV} = 0$

Método del potencial modelo

Hamiltoniano monoeléctrico para este sistema:

$$h^m = \left[-\frac{1}{2} \nabla_{\underline{r}}^2 + V^{C^{4+}} + V^{H_2^+} \right]$$

Potencial modelo utilizado:

$$V(r) = \frac{N_c - Z}{r} - \frac{N_c}{r} (1 + \alpha r) e^{-\alpha r}$$



capa cerrada



capa abierta

Ecuación iconal:

$$i \left(\frac{\partial \phi(\underline{r}; \mathcal{R})}{\partial t} \right)_{\underline{r}} = \hat{h}^m \phi(\underline{r}; \mathcal{R})$$

La función de onda se desarrolla en la base:

$$\hat{h}^m \varphi_n(\underline{r}; \mathcal{R}) = \varepsilon_n(\mathcal{R}) \varphi_n(\underline{r}; \mathcal{R})$$

Probabilidades de transición:

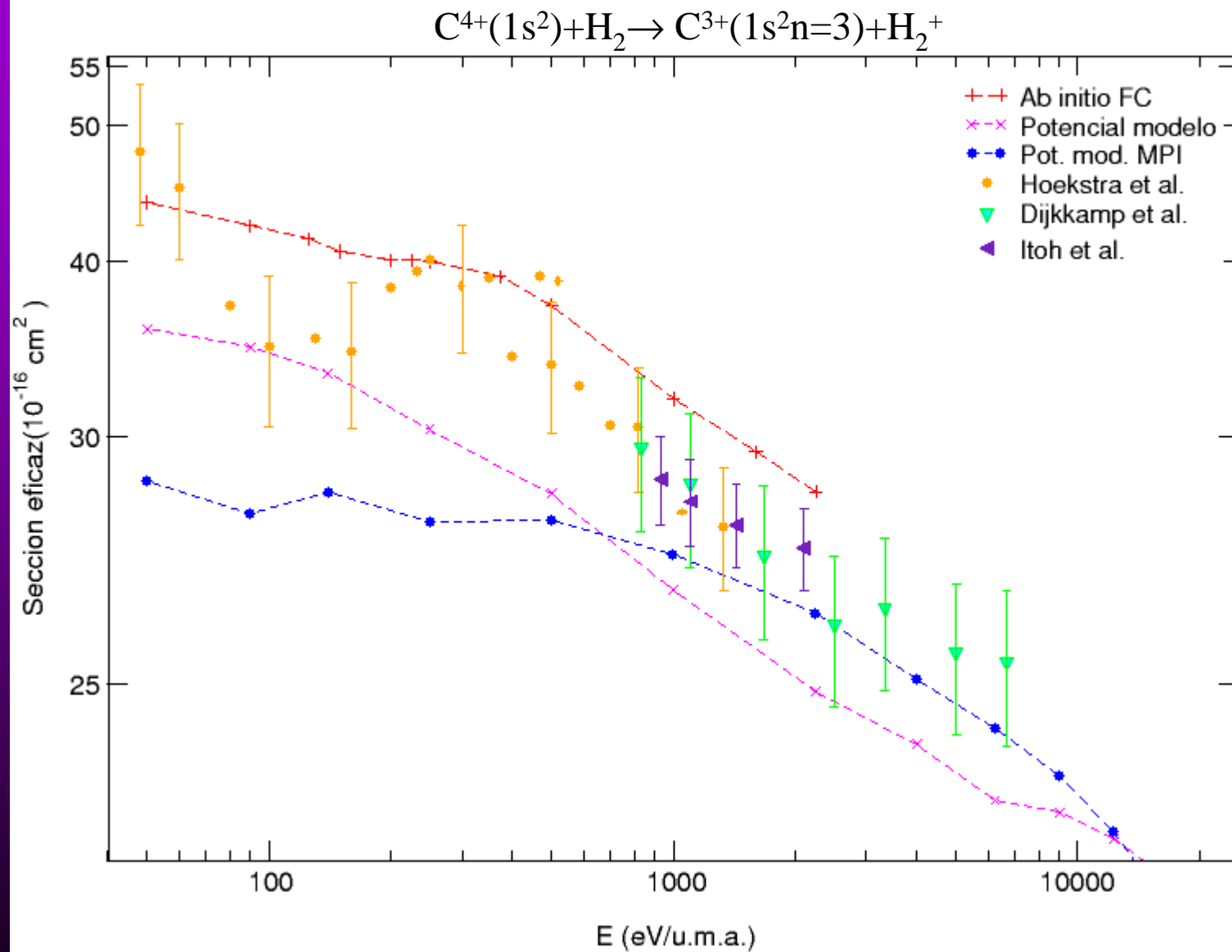
$$P_n(\underline{b}, v) = \lim_{t \rightarrow \infty} |D \langle \varphi_n | \phi \rangle|^2 = |a_n(\infty)|^2$$

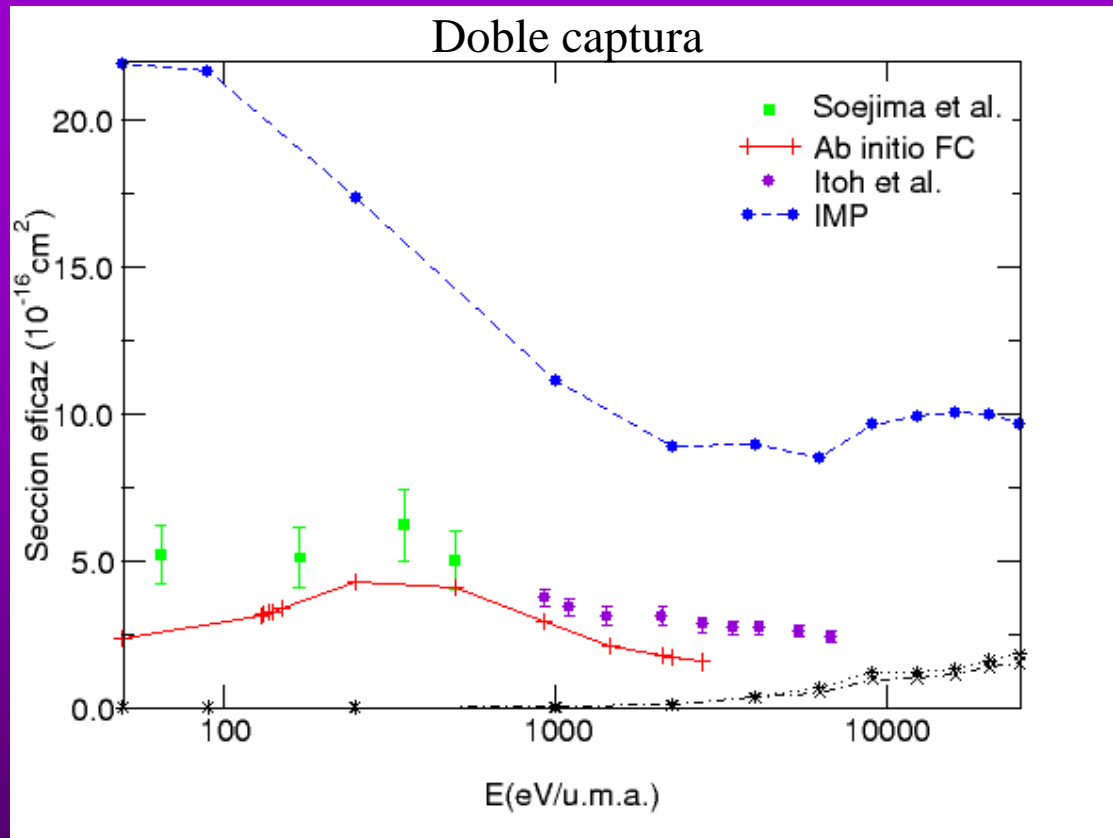
Sin sentido físico: 2 electrones que pueden ser intercambiados

Modelo de Partículas Independientes

$$\left\{ \begin{array}{l} P_C = 2p_c p_e = \\ \quad = 2p_c(1 - p_c) \\ P_D = p_c^2 \end{array} \right.$$

Modelo de partículas independientes





El potencial V^{H_2} describe un sistema en el que un electrón se encuentra sobre los núcleos de H



Muy mala descripción de los canales de doble intercambio

Modelo de partículas independientes para captura simple (MPI-CS)

$$\Psi = \sum_{i=1} c_i \Phi_i$$

$$\Phi_1 = \varphi_1(1)\varphi_1(2)$$

$$\Phi_j = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \varphi_1(1)\varphi_j(2) + \varphi_j(1)\varphi_1(2) \}$$



$$H_{11}^f = 2h_{11}^m$$

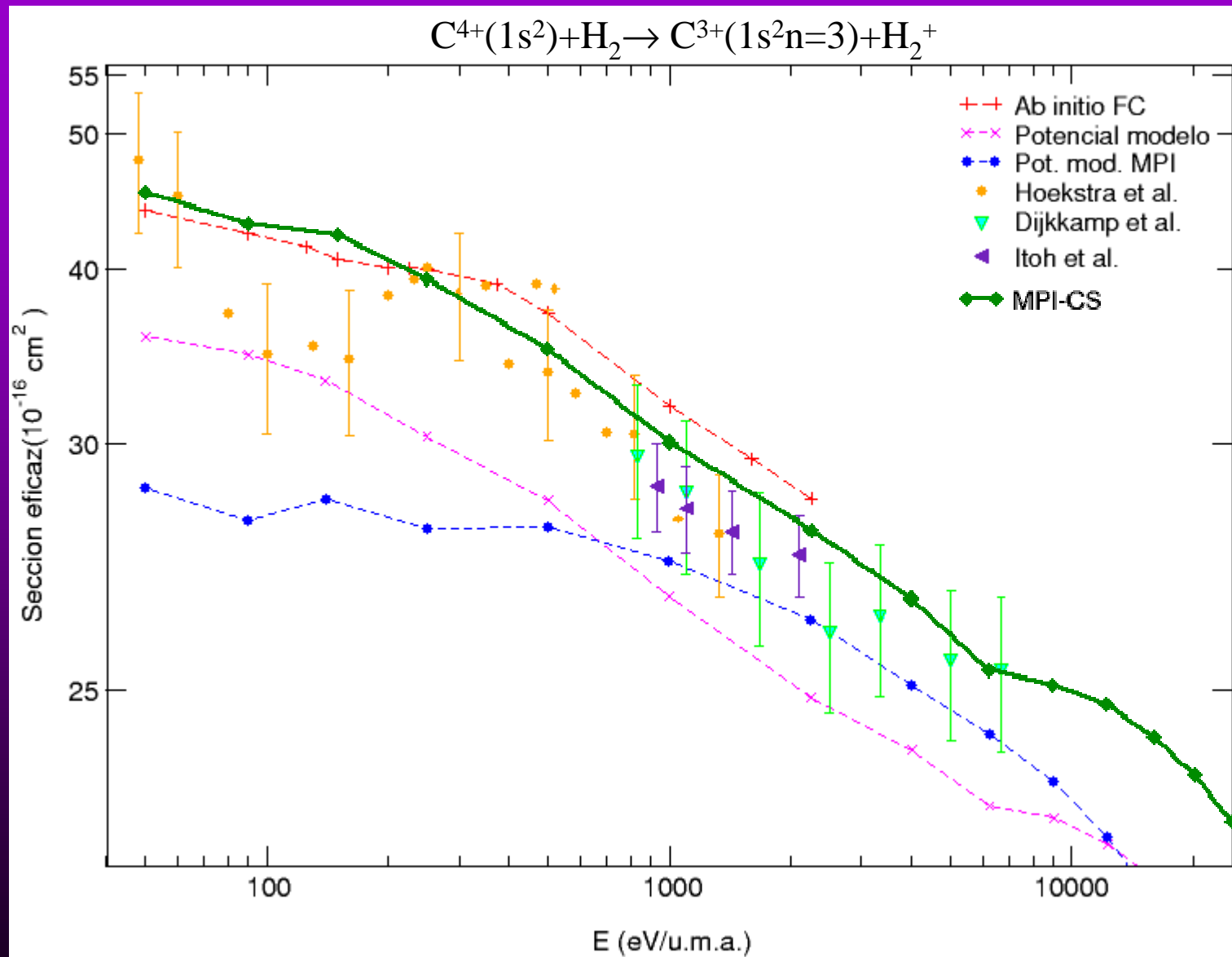
$$H_2^f = h_{11}^m + h_2^m$$

$$H_{12}^f = \sqrt{2}h_{12}^m = H_2^f$$

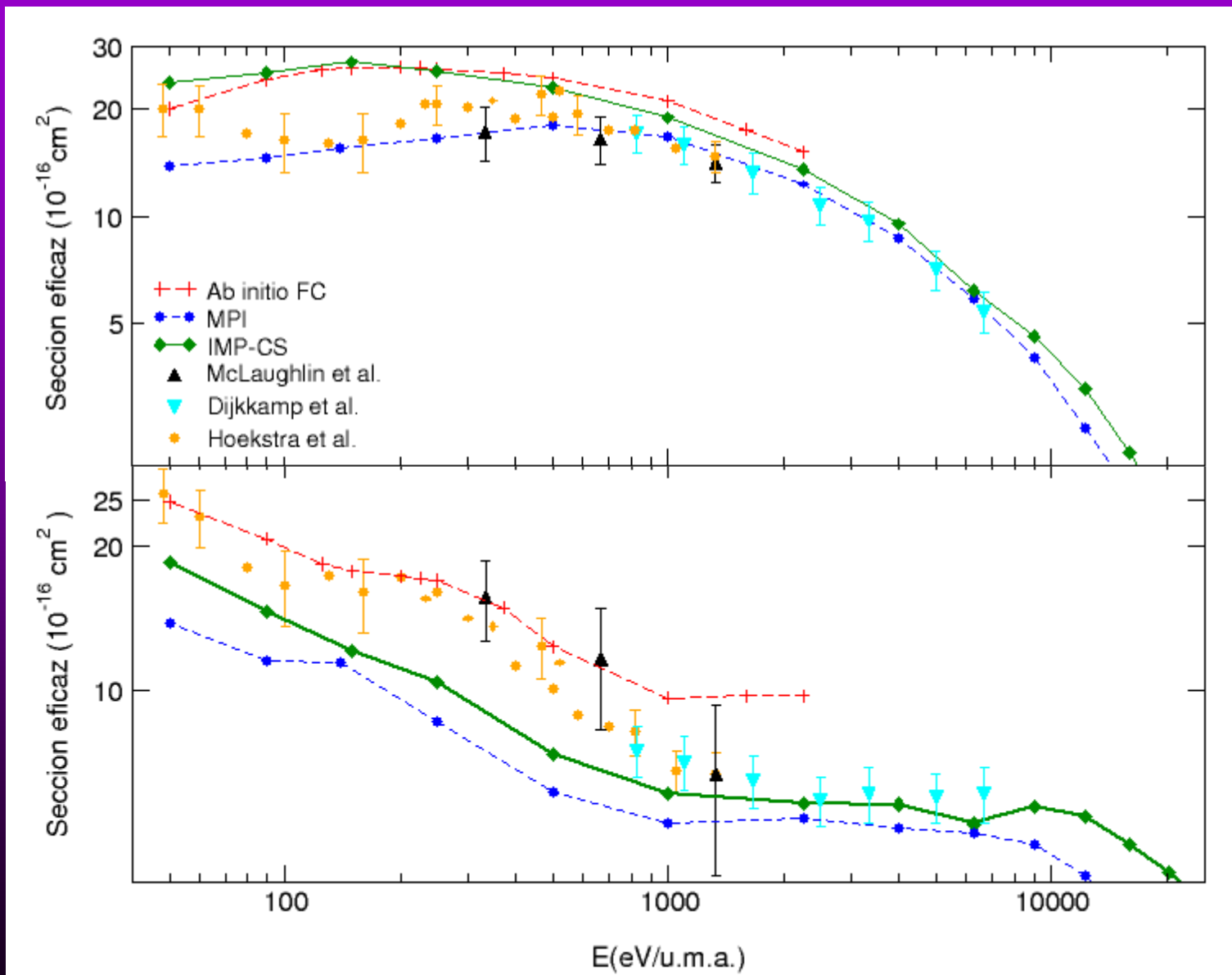
$$H^{\text{ef}} = h^m(1) + h^m(2)$$

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H^{\text{ef}} \Psi$$

Modelo de partículas independientes para captura simple (MPI-CS)



Modelo de partículas independientes para captura simple (MPI-CS)



Conclusiones

- Desarrollo de metodología y programas:
 - ◆ ab initio
 - ◆ método semiclásico
 - ◆ aproximación súbita
- $C^{4+}+H_2$:
 - Secciones eficaces total y parciales
 - Distribución vibracional, disociación y excitación
 - Aproximación Franck-Condon
 - Método del potencial modelo:
 - ◆ importancia de la interpretación bielectrónica:
 - ◆ modificación del método de partículas independientes