

DINAMICA NO MARKOVIANA EN COMPLEJOS DE COLISION ELECTRON-MOLECULA

por

HERNAN ESTRADA

ABSTRACT. It is studied the time dependent description of electron-molecule collision complexes is studied. It is shown that the equation of motion for the wave packet is non-Markovian, that is, the time development depends on the previous history of the system. The integro-differential equation of motion is explicitly solved.

§ 1. INTRODUCCION.

Esta contribución está orientada hacia la exploración, desde el punto de vista de la dependencia del tiempo de la dinámica de la colisión electrón-molécula. Los métodos dependientes del tiempo que emplean paquetes de onda son hoy en día muy comunes y de gran interés en los campos de la dinámica de las reacciones moleculares [1,2,3].

Una de las características más atractivas de las formulaciones dependientes del tiempo, que hacen uso de los paquetes de onda, es que dan una interpretación fácil, así como una idea intuitiva acerca del proceso físico [4,5].

El tratamiento exacto del problema de dispersión electrón-molécula dentro del formalismo de proyectores conduce a una ecuación dependiente del tiempo para la dinámica nuclear con un término de potencial efectivo que es complejo y no local, tanto en el espacio como en el tiempo. Por tanto, al ser no local, contiene efectos de memoria, lo cual da lugar a que la dinámica del proceso de colisión resonante de electrones con moléculas sea un proceso NO-MARKOVIANO en la descripción exacta.

El interés en este artículo es el de obtener soluciones exactas de las ecuaciones de movimiento no-markovianas para modelos sencillos de resonancias en procesos de colisión electrón-molécula. El método eficiente desarrollado para resolver las ecuaciones nos permite identificar los efectos no-markovianos del proceso.

Vale la pena anotar que aparecen con frecuencia ecuaciones no-markovianas en la descripción de problemas de la mecánica estadística como es el caso de la ecuación generalizada de Langevin para las reacciones del estado líquido, los problemas de interacción de un sistema cuántico con el medio, la relajación térmica de sistemas que interactúan con baños de calor, etc [6,7,8].

§ 2. ECUACION DE MOVIMIENTO.

La descripción dependiente del tiempo para la dinámica de la colisión electrón-molécula se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle, \quad (1)$$

siendo $|\psi(t)\rangle$ el vector de estado dependiente del tiempo y H el hamiltoniano que describe las resonancias [9]:

$$H = |\phi_d\rangle [T_n + V_d(R)] \langle \phi_d| + \int k^2 dk d\Omega_k |\phi_k\rangle [T_n + V_o(R) + k^2/2] \langle \phi_k| + \int k^2 dk d\Omega_k (|\phi_d\rangle V_{dk} \langle \phi_k| + |\phi_k\rangle V_{kd} \langle \phi_d|) \quad (2)$$

donde T_n es el operador de energía cinética del movimiento nuclear, $V_o(R)$ la curva de energía potencial de la molécula blanco, $V_d(R)$ la curva de energía potencial del estado discreto, el cual está acoplado con el continuo mediante

el elemento matricial V_{dk} . Por simplicidad, en este trabajo sólo consideraremos moléculas diatómicas. El doble ket en (1) lo utilizamos para designar los vectores en el espacio de Hilbert combinado del movimiento electrónico y nuclear.

Cuando definimos los estados electrónicos como

$$|\psi_d(t)\rangle = \langle \phi_d | \psi(t) \rangle \quad (3)$$

$$|\psi_k(t)\rangle = \langle \phi_k | \psi(t) \rangle ,$$

se obtiene el par de ecuaciones acopladas:

$$i \frac{\partial |\psi_d(t)\rangle}{\partial t} = \tilde{H}_d |\psi_d(t)\rangle + \int k dk d \Omega_k V_{dk} |\psi_k(t)\rangle \quad (4-a)$$

$$i \frac{\partial |\psi_k(t)\rangle}{\partial t} = (\tilde{H}_o + \frac{k^2}{2}) |\psi_k(t)\rangle + V_{kd} |\psi_d(t)\rangle \quad (4-b)$$

con

$$\tilde{H}_o = T_n + V_o(R) \quad (5)$$

$$\tilde{H}_d = T_n + V_d(R)$$

que corresponde a los hamiltonianos vibracionales de la molécula y del estado discreto respectivamente. La ecuación (4-b) puede ser solucionada formalmente como una ecuación diferencial de primer orden no-homogénea. Al reemplazar esta solución en (4-a) se obtiene:

$$i \frac{\partial |\psi_d(t)\rangle}{\partial t} = \tilde{H}_d |\psi_d(t)\rangle + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \tilde{F}(t-t') |\psi_d(t')\rangle + \frac{1}{2} |s(t)\rangle \quad (6)$$

donde

$$\tilde{F}(\tau) = \int k dk d \Omega_k V_{dk} e^{-i(\tilde{H}_o + k^2/2)\tau} V_{kd} \quad (7)$$

$$|S(\tau)\rangle = \int k dk d \Omega_k V_{dk} e^{-i(\tilde{H}_o + k^2/2)\tau} |\psi_k(0)\rangle .$$

Para el caso de los procesos de colisión resonante electrón-molécula, la condición inicial apropiada es:

$$|\psi_d(0)\rangle = V_{dk_i} |\nu\rangle , \quad |\psi_k(0)\rangle = 0 \quad (8)$$

siendo k_i el momentum del electrón incidente y $|v\rangle$ el estado vibracional inicial de la molécula.

Adoptando la representación de coordenadas en el espacio de Hilbert del movimiento nuclear:

$$\psi_d(\mathbf{R}, t) = \langle \mathbf{R} | \psi_d(t) \rangle \quad (9)$$

se llega a la ecuación básica de movimiento para el paquete de onda que representa el proceso de colisión:

$$i \frac{\partial \psi_d(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \tilde{H}_d \psi_d(\mathbf{R}, t) + \frac{1}{i} \int_0^t d\mathbf{R}' \int_0^t dt' \tilde{F}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t-t') \psi_d(\mathbf{R}', t') \quad (10-a)$$

$$\tilde{F}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \tau) = \int k dk d\Omega_k e^{-i(k^2/2)\tau} V_{dk}(\mathbf{R}) K_o(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; \tau) V_{kd}(\mathbf{R}') \quad (10-b)$$

donde K_o es el propagador de Feynman para el movimiento nuclear en la molécula blanco:

$$K_o(\mathbf{R}, \mathbf{R}', t) = \langle \mathbf{R} | e^{-iH_o t} | \mathbf{R}' \rangle \quad (11)$$

El núcleo $\tilde{F}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t-t')$ que da cuenta de los efectos del acoplamiento del estado discreto con el continuo y por lo tanto del decaimiento de la resonancia, es complejo y no local tanto en el espacio como en el tiempo. Por lo tanto, la evolución temporal del paquete de onda que describe el movimiento nuclear $\psi_d(\mathbf{R}, t)$ está determinada por el valor de ψ_d en todos los instantes de tiempo anteriores, a partir de la formación del complejo de colisión, esto es, el paquete de ondas posee una MEMORIA de su historia. El núcleo $\tilde{F}(\mathbf{R}, \mathbf{R}'; t-t')$ se denomina el "kernel de memoria" de la ecuación de movimiento. La existencia de la memoria en la evolución del paquete de ondas implica que el proceso es estrictamente no-markoviano.

Diversos aspectos de dinámicas no-markoviana han sido discutidos rigurosamente en problemas de fluorescencia atómica por Wigner y Weisskopf [11,12,13]. Las ecuaciones no-markovianas de movimiento juegan en general un papel esencial en la mecánica estadística del no-equilibrio [14,15].

§ 3. SOLUCION DE LA ECUACION DE MOVIMIENTO PARA SISTEMAS MODELO.

La solución de la ecuación integro-diferencial (10-a) no es un proceso sencillo, incluso para el caso más simple de una sola coordenada vibracional. Como un paso inicial hacia la solución de este problema, consideramos la dinámica en modelos con ciertas simplificaciones que nos permitan desarrollar técnicas eficientes de cálculo.

La clase de modelos que consideramos aquí ha sido introducida en trabajos anteriores dedicados al estudio de diferentes aspectos de resonancias y efectos umbrales en dispersión electrón-molécula [16, 17, 18]. Las simplificaciones básicas son aproximaciones de potenciales armónicos para \tilde{H}_d y \tilde{H}_o :

$$\begin{aligned}\tilde{H}_o &= T_n + \frac{1}{2}\omega R^2 \\ \tilde{H}_d &= T_n + \frac{1}{2}\omega R^2 + \epsilon + \kappa R\end{aligned}\quad (12)$$

(ω , ϵ , κ son constantes características de los potenciales moleculares). La variedad de aplicaciones estudiadas han mostrado que tales modelos armónicos son útiles para profundizar en la dinámica de las colisiones elásticas e inelásticas con excitación vibracional [16,17,18].

La función $\Gamma(E)$ definida como

$$\Gamma(E) = 2\pi \int d\Omega_k |V_{dk}(R)|^2 \quad (13)$$

está parametrizada de acuerdo con la ley de Wigner [19]:

$$\Gamma(E) = A(E/B)^{l+1/2} e^{-E/B}, \quad (14)$$

donde l representa la onda parcial más baja en la que la resonancia puede decaer de acuerdo con las reglas de simetría; A y B son constantes y E es la energía del electrón incidente.

Para este modelo de $\Gamma(E)$, el kernel de memoria $\tilde{F}(R,R';t-t')$ se puede obtener en forma cerrada. La representación matricial de \tilde{F} en la base de las funciones propias del hamiltoniano de la molécula blanco es diagonal, con elementos matriciales dados por

$$F_{\nu\nu} = h(\tau)e^{-(\nu+1/2)\omega\tau} \quad (15)$$

$$h(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dE \Gamma(E)e^{-iE\tau} = \frac{AB}{\sqrt{\pi}} \frac{(2l+1)!!}{2^{l+2}} (1+iB\tau)^{-(l+3/2)}$$

$F_{\nu\nu}$ contiene tres dependencias de tiempo características, una oscilatoria con frecuencia $\nu\omega$, un decaimiento de corto tiempo determinado por B^{-1} , y otro de tiempo largo gobernado por $t^{-(l+3/2)}$. Este último es bastante importante para aquellos sistemas en los que se puede tener $l < 0$.

§ 4. METODO DE SOLUCION.

Como un intento para obtener la solución de este problema desarrollamos un procedimiento eficiente y simple para obtener la ecuación (10-a), en la variable tiempo, para la clase de modelos introducidos.

Primero desarrollamos el paquete de onda en términos de las funciones base del oscilador armónico $\chi_\nu(R)$ (funciones propias de \tilde{H}_0)

$$\psi_d(R,t) = \sum_{\nu=0}^{\infty} C_\nu(t)\chi_\nu(R). \quad (16)$$

Mediante este desarrollo, la ecuación (10-a) se convierte en un sistema de ecuaciones integro-diferenciales acopladas en la variable tiempo.

$$i \frac{dC_\nu(t)}{dt} = \sum_{\nu=0}^N \tilde{H}_{\nu\nu}^{(d)} C_\nu(t) + \frac{1}{i} \int_0^t dt' \tilde{F}_{\nu\nu}(t-t') C_\nu(t') \quad (17)$$

Para el oscilador armónico desplazado \tilde{H}_d , la representación matricial es tridiagonal

$$\tilde{H}_{\nu\nu}^{(d)} = (\nu + \frac{1}{2})\omega + \epsilon, \quad \tilde{H}_{\nu\nu \pm 1}^{(d)} = (\nu/2)^{1/2} \kappa \quad (18)$$

A continuación desarrollamos los coeficientes C_ν y el kernel de memoria en términos de los polinomios de Laguerre:

$$C_{\nu}(t) = \sum_{\beta=0}^K C_{\nu}^{(\beta)} L_{\beta}(\gamma t) e^{-\gamma t/2} \tag{19}$$

$$F_{\nu\nu}(t) = \sum_{\alpha=0}^K F_{\nu\nu}^{(\alpha)} L_{\alpha}(\gamma t) e^{-\gamma t/2}$$

El parámetro de escala γ es arbitrario y se toma para optimizar la convergencia de estas expansiones. Estos desarrollos fueron motivadas por el hecho de que la convolución integral de polinomios de Laguerre es de nuevo una combinación lineal de polinomios de Laguerre [20]. Se debe recalcar que sólo mediante esta expansión es posible resolver las ecuaciones integro-diferenciales.

Los cálculos de los coeficientes de expansión $F_{\nu\nu}^{(\alpha)}$ son relativamente largos y su forma explícita se encuentra en la referencia [21]. Reemplazando (19) en el conjunto de ecuaciones acopladas y comparando coeficientes iguales, obtenemos las siguientes ecuaciones lineales:

$$\begin{aligned} i\gamma[\beta C_{\nu}^{\beta} - (\beta+1)C_{\nu}^{\beta+1}] &= [\epsilon + (\nu + \frac{1}{2})\omega + \frac{i\gamma}{2}][-\beta C_{\nu}^{\beta-1} + (2\beta+1)C_{\nu}^{\beta} - (\beta+1)C_{\nu}^{\beta+1}] \\ &+ \sum_{\nu'} H_{\nu\nu'}^{(d)}[-\beta C_{\nu'}^{\beta-1} + (2\beta+1)C_{\nu'}^{\beta} - (\beta+1)C_{\nu'}^{\beta+1}] \\ &+ \frac{1}{i\gamma} \sum_{\alpha} F_{\nu\nu}^{(\alpha)}[\beta C_{\nu}^{\beta-\alpha-2} - (3\beta+1)C_{\nu}^{\beta-\alpha-1} + (3\beta+2)C_{\nu}^{\beta-\alpha} - (\beta+1)C_{\nu}^{\beta-\alpha+1}] \end{aligned} \tag{20}$$

Este conjunto de ecuaciones se resuelve en forma unívoca al considerar las condiciones iniciales (8), que indican que la molécula blanco se encuentra en su estado base vibracional:

$$\sum_{\beta} C_{\nu}^{(\beta)} = \delta_{\nu,0} \quad \nu = 0,1,2,\dots \tag{21}$$

Teniendo en cuenta además la tridiagonalidad de $H_{\nu\nu}^{(d)}$, la expresión (20) se puede escribir en forma compacta como

$$\underline{X}_{\nu} \underline{C}_{\nu-1} + \underline{Y}_{\nu} \underline{C}_{\nu} + \underline{Z}_{\nu} \underline{C}_{\nu+1} = \underline{Q} \tag{22}$$

siendo \underline{C}_{ν} un vector cuyos elementos son $C_{\nu}^{(\beta)}$, $\beta = 0,1,2,\dots,K$. Las matrices \underline{X}_{ν} , \underline{Y}_{ν} , \underline{Z}_{ν} son rectangulares con K filas y K + 1 columnas. La condición inicial (21) se incorpora como se describe a continuación: aumentamos las

matrices \underline{X}_ν , \underline{Y}_ν , \underline{Z}_ν en una fila, adicionando ésta en la parte inferior para tener matrices cuadradas de orden $(K+1)$ \underline{X}'_ν , \underline{Y}'_ν , \underline{Z}'_ν . Para la matriz \underline{Y}'_ν los elementos de la última fila son la unidad, mientras que para \underline{X}'_ν y \underline{Z}'_ν éstos son cero. En este caso se tiene:

$$\underline{X}'_0 \underline{C}_0 + \underline{Z}'_0 \underline{C}_1 = \underline{a} \quad (23-a)$$

$$\underline{X}'_\nu \underline{C}_\nu - 1 + \underline{Y}'_\nu \underline{C}_\nu + \underline{Z}'_\nu \underline{C}_{\nu+1} = \underline{0}, \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (23-b)$$

donde \underline{a} es un vector $(K+1)$ dimensional con elementos:

$$a^\beta = \delta_{\beta, K+1}, \quad \beta = 0, 1, 2, \dots, K, \quad (24)$$

Las ecuaciones (23) se pueden escribir en forma equivalente como un sistema no-homogéneo de ecuaciones lineales en forma de supermatriz:

$$\begin{bmatrix} \underline{Y}'_0 & \underline{Z}'_0 & & & & & & & \\ \underline{X}'_1 & \underline{Y}'_1 & \underline{Z}'_1 & & & & & & \\ & \underline{X}'_2 & \underline{Y}'_2 & \underline{Z}'_2 & & & & & \\ & & \underline{X}'_3 & \underline{Y}'_3 & \underline{Z}'_3 & & & & \\ & & & & \ddots & & & & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{C}_0 \\ \underline{C}_1 \\ \underline{C}_2 \\ \underline{C}_3 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{a} \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (25)$$

Para resolver este gran conjunto de ecuaciones en forma eficiente, hacemos uso de la estructura tridiagonal de esta supermatriz, que permite construir la inversa como una matriz de fracciones continuadas.

Para obtener las expresiones en términos de fracciones continuadas, hacemos $\underline{C}_{M+1} = 0$ para un gran valor de M , y se obtiene a partir de (23):

$$\underline{C}_M = -(\underline{Y}'_M)^{-1} \underline{X}'_M \underline{C}_{M-1} \quad (26)$$

Haciendo uso repetido de la relación de recurrencia (23-b), se obtiene una expresión de $\underline{C}_{M-\nu}$ en términos de $\underline{C}_{M-\nu-1}$:

$$\underline{C}_{M-\nu} = -(\underline{Y}'_{M-\nu} \underline{Z}'_{M-\nu} (\underline{Y}'_{M-\nu+1} \underline{Z}'_{M-\nu+1} \dots)^{-1} \underline{X}'_{M-\nu+2})^{-1} \underline{X}'_{M-\nu+1} \underline{C}_{M-\nu-1} \quad (27)$$

Colocando $\nu = M - 1$ y usando (23-a) obtenemos para \underline{C}_0 una matriz de fracciones continuadas. Los \underline{C}_ν con $\nu > 0$ se calculan a partir de (23-b) por recursión.

Este esquema, junto con el cálculo recursivo de la matriz, es un método numérico eficiente para resolver la ecuación integro-diferencial (10) en las variables de posición y tiempo. Todas las expresiones obtenidas son numéricamente estables. En los cálculos se utilizaron cerca de 50 funciones de base de oscilador armónico (χ_ν , $\nu=0, \dots, 50$) y cerca de 100 polinomios de Laguerre ($\alpha, \beta=0, \dots, 100$), lo que significa una matriz de dimensión de 5000×5000 en (25). Una vez calculados los coeficientes $C_\nu^{(\beta)}$, el paquete de ondas $\psi_d(R,t)$ se calcula a partir de (16) y (19) con ayuda del cálculo recursivo de los polinomios de Laguerre y de Hermite [20].

Para considerar sólo la parte esencial de la dinámica del paquete de ondas, es adecuado introducir la probabilidad de supervivencia del paquete definida como

$$S(t) = \langle \psi_d(t) | \psi_d(t) \rangle = \int |\psi_d(R,t)|^2 dR \quad (28)$$

Para el conjunto de parámetros ($l=1$, $A=1.482$, $B=0.625$, $\omega=0.3$, $e=0.5$, $\kappa=-0.25$) que describen aproximadamente la colisión de electrones con moléculas de flúor [22], la probabilidad de supervivencia (figura 1 línea continua) muestra un decaimiento no-monótono en el tiempo, lo cual puede explicarse al considerar que los electrones una vez capturados son inicialmente liberados y luego recapturados del continuo, por la interconversión de la energía electrónica y vibracional. El comportamiento no-monótono de $S(t)$ es un efecto característico de la memoria. Para comprobar ésto se consideró en la ecuación (6) el reemplazo de $\tilde{F}(t-t')$ por un término estrictamente local que garantice que el proceso sea markoviano [21]. La solución y el cálculo de $S(t)$ para este caso es una tarea mucho más sencilla y no se describe en este trabajo. En la figura 1 se muestra también la probabilidad de supervivencia para el caso markoviano (línea punteada). Es evidente el carácter monótono de ésta aproximación markoviana.

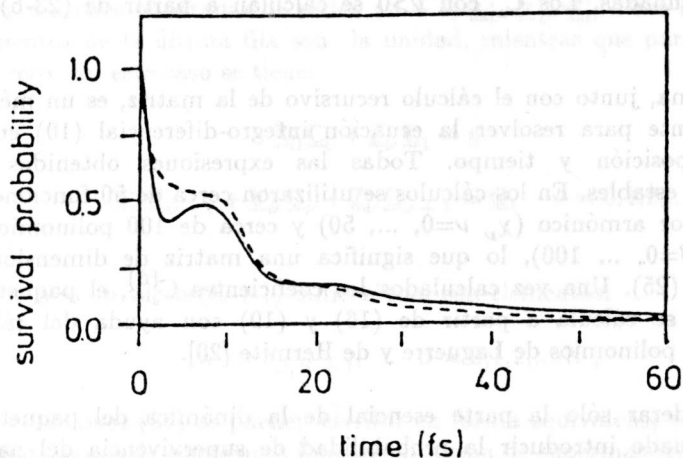


Figura 1: Probabilidad de supervivencia

REFERENCIAS

- [1] Feit, M. D. and Fleck, J. A.; *Chem, J., Phys*, 78, 301 (1983).
- [2] Kosloff, R.; *J. Phys. Chem.* 92, 2087 (1988).
- [3] Alvarellos, J. and Metin, H.; *J. Chem. Phys.* 88, 4957 (1988).
- [4] Heller, E. J.; *J. Chem. Phys.* 64, 63 (1976).
- [5] Heller, E. J.; *J. Chem. Phys.* 68, 3891 (1978).
- [6] Ford, G. W., Kao, M. and Mazur, P.; *J. Math. Phys.* 6, 504 (1985).
- [7] Lindernberg, K. and West, B.; *Phys. Rev.* 30, 568 (1984).
- [8] Tung, M., Eschenazi, E. and Yuan, J.; *Chem. Phys. lett.* 115, 405 (1985).
- [9] Estrada, H., Berman, M., Cederbaum, L. S. and Domeke, W.; *Phys. Rev.* A28, 1363 (1983).
- [10] Wang, T. S. and Delos, J.B.; *Phys. Rev.* A29 542 (1984), 29, 552 (1984), 33, 3832 (1986).
- [11] Agarwal, G. S.; *Quantum Optics*, Vol. 70 de Springer Tracks in Modern Physics (Springer 1974).
- [12] Allen, L. and Eberly, J. H.; *Quantum Resonance and two level atoms* (Wiley 1975).
- [13] Fain, B.; *Phys. Rev.* A37, 546 (1988).
- [14] Zwanzig, R.; *Phys. Rev.* 124, 983 (1961).
- [15] Memory function approaches to stochastic problems in condensed matter. Vol. 62 de Advances in chemical physics (Wiley 1985).
- [16] Domcke, W.; *J. Phys.* B14, 4889, (1981).

- [17] Domcke, W.; *J. Phys.* B16, 359, (1983).
- [18] Estrada, H. and Domcke, W.; *J. Phys.* B18, 4469 (1985).
- [19] Wigner, E.P.; *Phys. Rev* 73, 1002 (1948).
- [20] Handbook of mathematical functions. Editado por Abramowitz, M. A. and Stegun, I. A.; (Dover 1965).
- [21] Estrada, H. and Domcke, W.; *Phys. Rev.* 40, 1262, (1989).
- [22] Hazi, A.U., Oreal, A. E. and Reseigno, T. N.; *Phys. Rev.* lett 46, 918, (1981).

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA, SANTAFÉ DE BOGOTÁ,
D. C. - COLOMBIA