

ISSN 0102-7468



CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS **CBPF**

COLEÇÃO GALILEO: TEXTOS DE FÍSICA, II

Monografia

CBPF-MO-001/89

VI^a ESCOLA LATINO-AMERICANA DE QUÍMICA TEÓRICA (ELAQT)
(Rio de Janeiro, CBPF, 11 a 17/09/1988)

Vol. 2, pt. 1

Cursos

"APOIADO PELA FUNDAÇÃO BANCO DO BRASIL"

CNPq

RIO DE JANEIRO

1989

PATROCINADORES

- Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).
- Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).
- Centro Latino Americano de Física (CLAF).
- Sociedade Brasileira de Física (SBF).
- Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).
- Fundação Banco do Brasil (FBB).
- Petróleo Brasileiro - Serviço de Desenvolvimento de Recursos Humanos (SEDES).
- Banco do Estado de São Paulo (BANESPA).
- Third World Academy of Sciences (TWAS).

SUMÁRIO

Curso 1: TEORIA DE ESPALHAMENTO E REAÇÕES QUÍMICAS - Aron KUPPERMANN	
1. ESPALHAMENTO DE UMA PARTÍCULA POR UM POTENCIAL.....	1
1.1 <u>Densidade de corrente</u>	1-5
1.2 <u>Seções de choque</u>	5-6
1.3 <u>Condições assintóticas</u>	6-7
1.4 <u>Equação integral da função de onda de espalhamento</u>	8-9
1.5 <u>Expansão em ondas parciais</u>	9
1.5.1 Caso geral.....	9-11
1.5.2 Potencial central.....	11-6
2 N-PARTICLES SYSTEMS.....	17
2.1 <u>Probability current density for n-particles</u>	17-20
2.2 <u>Probability current density for steady states</u>	20-1
2.3 <u>Simple example</u>	21-3
2.4 <u>Jacobi coordinates</u>	23-5
2.5 <u>Expansão de Born-Oppenheimer</u>	25-7
3 COLLINEAR TRIATOMICS.....	28
3.1 <u>Introduction</u>	28
3.2 <u>Hamiltonian and asymptotic conditions</u>	28-32
3.3 <u>Scaled coordinates</u>	32-5
3.4 <u>De Broglie wave length and quantum effects</u>	35
3.5 <u>Scattering and reactance matrices and their properties</u>	35-9
3.6 <u>Definition of reactance matrix</u>	39-41
4 RESULTS FOR COLLINEAR TRIATOMIC REACTIONS.....	42
4.1 <u>The $H + H_2 (v = 0) \rightarrow H_2 (v') + H$ reaction</u>	42-50
4.2 <u>The $F + H_2 \rightarrow FH + H$ reactions and its isotopic counterparts</u>	50-59
4.3 <u>Lifetime analysis</u>	60-2
4.4 <u>References</u>	63
5 REACTIVE SCATTERING FOR 3-DIMENSIONAL TRIATOMIC SYSTEMS.....	64
5.1 <u>State-to-state reaction cross sections</u>	64-5
5.2 <u>Quantum mechanical formulation of problem</u>	65-8
5.3 <u>Introduction</u>	68
5.4 <u>Scaled coordinates</u>	68-73
5.5 <u>Potential energy surface mapping in symmetrized hyperspherical coordinates</u>	74-7
5.6 <u>Reactive scattering formalism</u>	78-9
5.7 <u>Scattering and reactance matrices</u>	79-82

5.8	<u>Scattering amplitudes and cross sections</u>	83
5.8.1	<u>Distinct atoms</u>	83-5
5.8.2	<u>Identical atoms</u>	85-6
5.9	<u>Computation methodology</u>	86
5.9.1	<u>Coupled channel equations</u>	86-7
5.9.2	<u>Matching and determination of R^J</u>	88-99
5.10	<u>References</u>	100
6	<u>THE HYPERSPHERICAL METHOD WITH LOCAL HYPERSPHERICAL SURFACE FUNCTIONS (LHSF)</u> 101	
6.1	<u>Conceptual difficulties with Jacobi coordinates</u>	101-3
6.2	<u>Example: 3 Particle system</u>	103-4
6.3	<u>Local surface functions and energies</u>	104-15
6.4	<u>Locally diabatic expansion</u>	116-7
6.5	<u>Summary of methodology</u>	117-20
6.6	<u>Results for $H+H_2$ ($v = 0, J = 0, 1$) reactions</u>	120-4
6.7	<u>References</u>	125
<u>Course 2: SUR QUELQUES CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA CHIMIE QUANTIQUE - Alexandre LAFORQUE</u>		
<u>Chapitre I: BRISURES SPONTANÉES DE SYMÉTRIE ET MORPHOGENÈSE MOLÉCULAIRE</u> 120		
1	<u>BRISURES DE SYMÉTRIE SPONTANÉES</u>	126
2	<u>BRISURE DE SYMÉTRIE ET ORGANISATION DE LA MATIÈRE</u>	126-7
2a	<u>Du photon à l'atome d'hydrogène</u>	127-8
2b	<u>De l'atome aux mémoires biologiques</u>	129-30
2c	<u>Brisure de symétrie et niveaux d'organisation</u>	130
3	<u>BRISURE DE SYMETRIE ET MÉCANIQUE QUANTIQUE</u>	131
3a	<u>États pseudo stationnaires</u>	131-2
3b	<u>Inclusion d'un système dans un autre</u>	133
3c	<u>Brisure d'un modèle approché</u>	133
4	<u>HYBRIDATION ATOMIQUE</u>	133
4a	<u>Exemple d'orbitales hybrides</u>	133-4
4b	<u>Orbitales images</u>	134
4c	<u>Critère du recouvrement pondéré maximum</u>	135-6
5	<u>LA MOLÉCULE CHIRALE</u>	136
5a	<u>Production et reproduction des molécules asymétriques</u>	136-7
5b	<u>La molécule oscillante et le brisement chiral</u>	137-8
5c	<u>Le statut de la molécule chirale en mécanique quantique</u> ... 138-9	
6	<u>CONCLUSIONS</u>	139-40

<u>Figures</u>	141-4
<u>Bibliographie</u>	145-6
<u>Chapitre II: LA PREUVE ET L'ERREUR EN CHIMIE QUANTIQUE</u>	147
1 CHIMIE QUANTIQUE NON RELATIVISTE.....	147-52
2 THÉORIE DE L'ERREUR EN CHIMIE QUANTIQUE.....	152
2a <u>Erreur sur les grandeurs observables</u>	153-4
2b <u>Potentiel d'erreur</u>	154-5
3 SÉPARATION DES ÉLECTRONS ET DES NOYEAUX.....	156
3a <u>Potentiel d'erreur lié à cette séparation</u>	156-7
3b <u>Potentiel des forces intramoléculaires</u>	157-8
4 QUALITÉ DES FONCTIONS D'ONDE.....	159-60
5 NOTIONS CONNEXES DE CELLE D'ERREUR.....	160
<u>Bibliographie</u>	161
<u>Chapitre III: LES FORCES INTRAMOLÉCULAIRES ET LA CORRELATION</u>	
1 LES FORCES INTRAMOLÉCULAIRES.....	162-3
2 LA CORRELATION.....	163-4
2a <u>Le phénomène</u>	165
2b <u>Diversité des modèles SCF</u>	165-6
2c <u>Les forces de corrélation</u>	166-8
2d <u>Détermination des effets de corrélation dans les molécules</u>	169-72
2e <u>Analyse des forces de corrélation</u>	173-4
3 INTRODUCTION À LA DÉTERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE MOLÉ- CULAIRES.....	175
3a <u>L'intéraction de configuration</u>	176
3b <u>La seconde quantification</u>	177-81
4 CONCLUSIONS.....	181-82
<u>Bibliographie</u>	183-84
<u>Chapitre IV : EQUIVALENCE DE LA CORRELATION ET DE L'INTERAC- TION DES FONCTIONS IONIQUES ET COVALENTES</u>	185
1 INTRODUCTION.....	185-7
2 DEUX VOIES USUELLES DE LA CHIMIE QUANTIQUE.....	188
2a <u>Equivalence de la méthode des orbitales moléculaires et des orbitales atomiques</u>	188-93
2b <u>Interprétation ionique d'une fonction d'onde corréllée par le seconde quantification</u>	193-5
3 INTRODUCTION À LA REPRÉSENTATION DES STRUCTURES MOLÉCULAI- RES PAR DES OBSERVABLES DE DIMENSION ZÉRO.....	196-7
3a <u>Définition de la charge</u>	198-9
3b <u>Autres observables de dimensions zéro</u>	200
<u>Bibliographie</u>	201

Curso 1

TEORIA DE ESPALHAMENTO E REAÇÕES QUÍMICAS*

Aron KUPPERMANN

Department of Chemistry
CALTECH, 127-72
Pasadena, CA91125, USA

*Datilografado do original manuscrito.

N.d.E.

O presente texto é a cópia datilografada das transparências deixadas pelo Prof. Kuppermann (inclusive os desenhos). Está portanto parte em português, parte em inglês. Acrescentamos legendas às figuras e uma relação de referências no final dos capítulos 4,5 e 6. As referências citadas são aquelas dos trabalhos apresentados no curso.

-1-

1 ESPALHAMENTO DE UMA PARTÍCULA POR UM POTENCIAL

1.1 Densidade de corrente

A densidade de probabilidade associada a uma partícula P cu
ja função de onda na posição \underline{r} e instante de tempo t é $\psi(\underline{r}, t)$ é
por definição

$$\rho(\underline{r}, t) = \psi^*(\underline{r}, t)\psi(\underline{r}, t) \quad (1.1)$$

Calculemos a derivada de ρ em relação a t:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \psi \quad (1.2)$$

Como ψ precisa satisfazer a equação de Schrödinger dependente
de tempo

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (1.3)$$

temos

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{\hat{H}\psi}{i\hbar} \quad \therefore \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)^* = \frac{\partial \psi^*}{\partial t} = \frac{(\hat{H}\psi)^*}{-i\hbar} \quad (1.4)$$

$$\therefore \frac{\partial \rho}{\partial t} = \psi^* \frac{\hat{H}\psi}{i\hbar} - \frac{(\hat{H}\psi)^*}{-i\hbar} \psi = \frac{1}{i\hbar} [\psi^* \hat{H}\psi - \psi (\hat{H}\psi)^*] \quad (1.5)$$

Levando em conta que

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\underline{r}) \quad ; \quad \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \quad (1.6)$$

e que V é real, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \{ \bar{\psi}^* \hat{T} \psi - \psi (\hat{T} \psi)^* + \psi^* \nabla \psi - \psi (\nabla \psi)^* \} \\ &= \frac{1}{i\hbar} (\psi^* \hat{T} \psi - \psi \hat{T} \psi^*) = - \frac{\hbar}{2\mu_i} (\psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^*) \end{aligned} \quad (1.7)$$

Por outro lado,

$$\nabla \cdot f \nabla g = f \nabla^2 g + \nabla f \cdot \nabla g$$

$$\nabla \cdot \psi^* \nabla \psi = \psi^* \nabla^2 \psi + \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi$$

$$\nabla \cdot \psi \nabla \psi^* = \psi \nabla^2 \psi^* + \nabla \psi \cdot \nabla \psi^*$$

$$\therefore \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \psi^* \nabla^2 \psi - \psi \nabla^2 \psi^* \quad (1.8)$$

Substituindo (1.8) em (1.7) fornece

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\hbar}{2\mu_i} \nabla \cdot (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = - \nabla \cdot \mathbf{j} \quad (1.9)$$

onde

$$\mathbf{j}_{\text{op}}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2\mu_i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) = \text{Re} \left(\underbrace{\psi^* \nabla \psi}_{\substack{\text{dimensões } L^{-2} T^{-1} \\ \text{(partículas/unidade de} \\ \text{tempo/unidade de volume)}}} \right) \quad (1.10)$$

$$\mathbf{j}_{\text{op}} = \frac{\hbar}{\mu_i} \nabla \quad (1.11)$$

-3-

A equação (1.9) pode ser posta na forma equivalente

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (1.12)$$

que é a equação de continuidade da mecânica quântica de uma partícula e garante a conservação da probabilidade total de encontrar a partícula em algum lugar. De fato, integração de (1.12) sobre o espaço todo fornece:

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV = - \int_V \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{j} dV = - \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} \quad (1.13)$$

onde S é uma esfera com raio infinito. Como $\psi(\mathbf{r}, t)$ e $\nabla \psi(\mathbf{r}, t)$ precisam tender a zero quando $r \rightarrow \infty$ (devido à condição de ρ ser integrável), temos

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV = 0 \quad \text{Q.E.D.} \quad (1.14)$$

O vetor $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ definido por (1.10) é a densidade de corrente e tem um papel central na teoria de espalhamento. Sua definição bem como a equação de continuidade (1.12) serão generalizadas para sistemas constituídos de um número arbitrário de partículas.

Para estados estacionários, além de (1.3) $\psi(\mathbf{r}, t)$ satisfaz também a equação de Schrödinger independente de tempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.15)$$

e portanto

$$\psi(\underline{r}, t) = \phi(\underline{r}) e^{i\frac{E}{\hbar} t} ; \hat{H}\phi = E\phi \quad (1.16)$$

Substituindo (1.16) em (1.10) então fornece

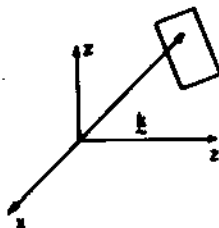
$$\underline{j}(\underline{r}, t) = \underline{j}(\underline{r}) = \frac{\hbar}{2\mu_i} (\phi^* \nabla \phi - \phi \nabla \phi^*) = \text{Re}(\phi^* \underline{v} \phi) \quad (1.17)$$

e a densidade de corrente é também estacionária (i.e., é independente do tempo). Dois casos especiais são particularmente importantes:

$$a) \quad \phi(\underline{r}) = A e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}} \quad (1.18)$$

Este é o caso de uma onda plana com vetor de onda \underline{k} . De (1.17) obtemos

$$\underline{j}(\underline{r}) = |A|^2 \frac{\hbar \mathbf{k}}{\mu} = |A|^2 \underline{v} ; \underline{v} = \frac{\hbar \mathbf{k}}{\mu} \quad (1.19)$$



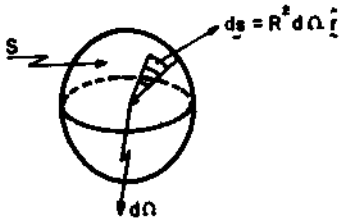
$$b) \quad \phi(\underline{r}) = A \frac{e^{i\mathbf{k}r}}{r} \quad (1.20)$$

Este é o caso de uma onda isotrópica (esférica) com grandeza do vetor de onda k . Para ela,

-5-

$$\mathbf{j}_{\vec{v}}(\mathbf{r}) = |A|^2 \frac{\hbar k}{\mu r^2} \frac{\vec{r}}{r} = |A|^2 \frac{v}{r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad ; \quad v = \frac{\hbar k}{\mu} \quad (1.21)$$

O fluxo de $\mathbf{j}_{\vec{v}}$ através de uma esfera de raio R é:



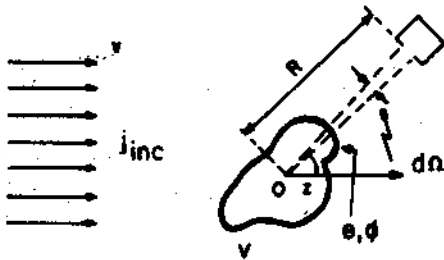
$$\int_S \mathbf{j}_{\vec{v}} \cdot d\mathbf{s} = \int |A|^2 \frac{v}{R^2} \frac{\vec{r}}{r} \cdot R^2 d\Omega \frac{\vec{r}}{r}$$

$$= 4\pi |A|^2 v \quad (1.22)$$

(elemento de ângulo sólido)

Esse fluxo é independente de R .

1.2 Seções de choque



Consideremos um feixe de partículas com velocidade v e densidade de corrente j_{inc} incidente num potencial $V(\mathbf{x})$. Imaginemos um detector numa posição angular θ, ϕ que subtenda um ângulo sólido $d\Omega$ com vértice na região onde $V(\mathbf{x})$ é forte.

Seja $j_{\Omega}(\theta, \phi)$ a corrente por unidade de ângulo sólido (não densidade de corrente, que é a corrente por unidade da área).

Por definição, a seção diferencial de choque $\sigma(\theta, \phi)$ na direção θ, ϕ é:

$$\sigma(\theta, \phi) = \frac{j_{\Omega}(\theta, \phi)}{j_{inc}} \quad (1.23)$$

A seção integral de choque é:

$$Q(v) = \int_{\Omega} \sigma(\theta, \phi) d\Omega = \int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sigma(\theta, \phi) \sin\theta \quad (1.24)$$

Se considerarmos um feixe não monoenergético tendo uma distribuição normalizada de velocidades $f(v)$, a constante de velocidade associada a f é

$$k_f = \langle vQ(v) \rangle = \int_0^{\infty} f(v) vQ(v) dv \quad (1.25)$$

Em particular, se $F(v)$ é uma distribuição de Boltzmann associada a uma temperatura T , k_f é a constante de reação térmica. Essas definições se generalizam para sistemas de N partículas e para reações químicas.

O objetivo central da teoria de espalhamento é, dado $V(\underline{r})$, calcular $\sigma(\theta, \phi)$ para qualquer velocidade v .

1.3 Condições assintóticas

Uma análise detalhada da solução da equação de Schrödinger dependente de tempo para o espalhamento pelo potencial $V(\underline{r})$ (veja, por exemplo, E. Merzbacher, 2^a edição, John Wiley, capítulo II) mostra que se quer obter soluções da equação independente do tempo

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1.26)$$

que satisfaçam à condição assintótica

-7-

$$\psi \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \left[e^{ikz} + f_k(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (1.27)$$

Fisicamente, e^{ikz} representa a função de onda de um feixe incidente ao longo da direção O_z de partículas com velocidade $\hbar k/\mu$ e $f_k \frac{e^{ikr}}{r}$ representa a função de onda espalhada, onde e^{ikr}/r é uma onda esférica e f_k é a amplitude de espalhamento na direção θ, ϕ .

Usando (18) e (20) obtemos:

$$j_{inc} = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\hbar k}{\mu}; \quad j(\theta, \phi) = \frac{1}{(2\pi)^3} |f_k(\theta, \phi)|^2 \frac{\hbar k}{\mu R^2} \quad (1.28)$$

onde R é a distância do detetor à origem O . A área da entrada do detetor é $dA = R^2 d\Omega$ e a corrente entrando no detetor é

$$dj(\theta, \phi) = j(\theta, \phi) dA = \frac{1}{(2\pi)^3} |f_k(\theta, \phi)|^2 \frac{\hbar k}{\mu} d\Omega \quad (1.29)$$

Consequentemente, a corrente espalhada por unidade de ângulo sólido é

$$j_{\Omega}(\theta, \phi) = \frac{dj(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{1}{(2\pi)^3} |f_k(\theta, \phi)|^2 \frac{\hbar k}{\mu} \quad (1.30)$$

Com o auxílio de (1.28) e (1.30); (1.23) produz

$$\sigma(\theta, \phi) = |f_k(\theta, \phi)|^2 \quad (1.31)$$

Isso significa que uma vez que se obtenha uma solução de (1.26) satisfazendo à condição (27), se obtém $\sigma(\theta, \phi)$ usando (1.31) e o problema central está resolvido.

1.4 Equação integral da função da onda de espalhamento

Mostraremos agora que a equação diferencial (1.16) juntamente com a condição assintótica (1.27) é equivalente a uma equação integral. De fato, escrevamos (1.26) na forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V\right)\psi = E\psi ; V(\underline{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} 0 ; E > 0 \quad (1.32)$$

Definindo

$$k^2 = \frac{1}{\hbar^2} 2\mu E ; U(\underline{r}) = \frac{2\mu}{\hbar^2} V(\underline{r}) \quad (1.33)$$

temos

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = U\psi \quad (1.34)$$

A equação de Green associada a (1.34) é

$$(\nabla^2 + k^2)G(\underline{r}, \underline{r}') = -4\pi\delta(\underline{r} - \underline{r}') \quad (1.35)$$

Essa equação tem muitas soluções, dependendo das condições de contorno adotadas. $G(\underline{r}, \underline{r}')$ se chama função de Green. É fácil mostrar por substituição direta que

$$\psi(\underline{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int G(\underline{r}, \underline{r}') U(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d\underline{r}' \quad (1.36)$$

é solução de (1.34) e portanto de (1.32). É também fácil mostrar que

-9-

$$G(\underline{r}, \underline{r}') = \frac{e^{ik|\underline{r}-\underline{r}'|}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \quad (1.37)$$

é uma das soluções de (1.35). Substituição de (1.37) em (1.36) fornece

$$\psi(\underline{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} e^{ikz} - \frac{1}{4\pi} \int \frac{e^{ik|\underline{r}-\underline{r}'|}}{|\underline{r}-\underline{r}'|} U(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d\underline{r}' \quad (1.38)$$

Finalmente, não é difícil mostrar (veja, por exemplo, Merzbacher, 1.c) que essa solução de (32) tem o comportamento assintótico dado por (27) onde

$$f_k(\theta, \phi) = - \frac{(2\pi)^{1/2} \mu}{\hbar^2} \int e^{-ik' \cdot \underline{r}'} V(\underline{r}') \psi(\underline{r}') d\underline{r}' \quad (1.39)$$

onde k' tem a direção definida por (θ, ϕ) e grandeza k . Consequentemente, (1.38) é equivalente a (1.26) juntamente com (1.27). É óbvio que (1.38) é uma equação integral em $\psi(\underline{r})$, cuja solução fornece $f_k(\theta, \phi)$ através de (1.39) e portanto $\sigma(\theta, \phi)$. Essa metodologia de equações integrais é também generalizável para sistemas de N partículas, mas não será usada no resto deste curso. Usaremos em vez a metodologia baseada nas equações (1.26), (1.27).

1.5 Expansão em ondas parciais

1.5.1 Caso geral

A equação de Schrödinger independente do tempo é uma equação diferencial parcial em três dimensões. A expansão em ondas parciais permite substituí-la por um sistema acoplado de equa-

ções diferenciais ordinárias. A hamiltoniana do sistema pode ser posta na forma

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) \quad (1.40)$$

e

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right] \quad (1.41)$$

Essa forma sugere a expansão

$$\psi_{\tilde{\nu}}(r) = \sum_{\ell m} \frac{1}{r} u_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (1.42)$$

onde $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ é a função harmônica esférica que satisfaz

$$\hat{L}^2 Y_{\ell m} = \ell(\ell+1)\hbar^2 Y_{\ell m} \quad (1.43)$$

$$\hat{L}_z Y_{\ell m} = m\hbar Y_{\ell m} \quad (1.44)$$

Substituindo (1.42) em (1.26), com \hat{H} tendo a forma (40), multiplicando ambos os lados por $Y_{\ell' m'}^*$, integrando sobre $\sin\theta d\theta d\phi$ e usando a orto-normalidade das funções harmônicas esféricas resulta em

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_{\ell m}}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} u_{\ell m} + \sum_{\ell' m'} V_{\ell m}^{\ell' m'}(r) u_{\ell' m'}(r) = E u_{\ell m} \quad (1.45)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots; m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$$

Eqs. (1.45) constitui o sistema de equações diferenciais menciona-

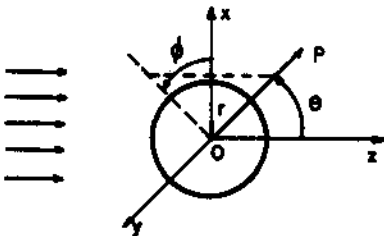
do. Suas soluções devem satisfazer a condição de contorno $u_{\ell m}(\theta)=0$ afim de que $\psi(r)$ não apresente uma divergência em $r=0$. Muitas soluções de (1.45), linearmente independentes, existem. É possível, com o auxílio delas, obter combinações lineares que além de satisfazerem (1.26) satisfaçam também (1.27). Em (1.45) $V_{\ell m}^{\ell' m'}$ é definida por

$$V_{\ell m}^{\ell' m'}(r) = \langle \ell m | V(r) | \ell' m' \rangle = \iint Y_{\ell m}^* V(r, \theta, \phi) Y_{\ell' m'} \sin \theta d\theta d\phi \quad (1.46)$$

Cada uma das funções $u_{\ell m}(r)$ se chama uma onda parcial e (1.42) se chama uma expansão em ondas parciais. Mostraremos a seguir como obter uma solução de (1.26) que satisfaça também a (1.27) para o caso particular em que V é um potencial central (i.e., isotrópico, independente de θ e ϕ). O caso de potenciais não centrais será considerado quando estudarmos colisões reativas em três dimensões.

1.5.2 Potencial central

No caso do potencial ser central, a função de onda de espalhamento é axialmente simétrica em torno do eixo Oz e é portanto independente do ângulo de longitude ϕ . Como consequência, é mais conveniente que se expanda a função de onda de espalhamento de acordo com



$$\psi(r) = \psi(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{u_{\ell}(r)}{r} P_{\ell}(\cos \theta) \quad (1.47)$$

Prosseguindo da mesma maneira que no caso geral, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_\ell(r)}{dr^2} + \left[V(r) + \frac{(\ell(\ell+1)\hbar^2)}{2\mu r^2} \right] u_\ell = E u_\ell \quad (1.48)$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots$$

Essa equação difere de (1.45) no sentido de as equações para diferentes valores de ℓ não são acopladas. O motivo desse não acoplamento é que em (1.46), com $V(r, \theta, \phi) = V(r)$ temos

$$V_{\ell m}^{\ell' m'}(r) = V(r) \delta_{\ell m}^{\ell' m'} \quad (1.49)$$

i.e., $V_{\ell m}$ gera uma representação diagonal de potenciais centrais. Como assintoticamente a quantidade entre colchetes em (1.48) tende a zero, podemos escrever:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u_\ell(r)}{dr^2} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} E u_\ell(r) \quad (1.50)$$

$$\therefore u_\ell(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{1/2}} \left[e^{-i(kr - \frac{1}{2}\ell\pi)} A_\ell - e^{i(kr - \frac{1}{2}\ell\pi)} B_\ell \right] \quad (1.51)$$

A forma da eq. (1.51) foi adotada pelos seguintes motivos. Para potenciais não Coulombicos, que tendem a zero quando $r \rightarrow \infty$ mais rapidamente que $1/r^2$, (1.48) adquire, quando $V(r) \ll \ell(\ell+1)\hbar^2/2\mu r^2$, a forma de uma equação cujas soluções são as funções de Bessel esféricas regulares e irregulares na origem e que assintoticamente adquirem a forma (1.51). (O caso de potenciais coulombicos precisa ser tratado diferentemente). É conveniente definir as ondas incidentes $J_\ell(kr)$ e emergentes $O_\ell(kr)$:

-13-

$$J_\ell(kr) = e^{-i(kr - \frac{1}{2}\ell\pi)} ; O_\ell(kr) = e^{i(kr - \frac{1}{2}\ell\pi)} \quad (1.52)$$

em termos das quais (1.51) pode ser reescrito como

$$u_\ell(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{1/2}} \left[J_\ell(kr) A_\ell - O_\ell(kr) B_\ell \right] \quad (1.53)$$

Em (1.51) e (1.53) A_ℓ e B_ℓ são constantes de integração. Elas não são independentes uma da outra, devido à condição de contorno $u_\ell(0) = 0$. Para as obtermos, escolhemos arbitrariamente o valor de $u'_\ell(0)$ e integramos (1.48) desde $r = 0$ até um valor de r para o qual $V(r)$ é desprezível em relação a $\ell(\ell+1)\hbar^2/2\mu r^2$ (ou a E se $\ell = 0$). Se repetirmos o processo com $u'(0)$ multiplicado por uma constante α , $u_\ell(r)$ será multiplicado pela mesma constante para todos os valores de r , e portanto A_ℓ e B_ℓ também serão multiplicados por essa constante. Em consequência, $B_\ell A_\ell^{-1}$ será independente de α (ou da escolha $u'(0)$), e chamaremos essa quantidade S_ℓ :

$$B_\ell = S_\ell A_\ell \quad (1.54)$$

S_ℓ , que é completamente independente da condição inicial $u'_\ell(0)$ e é totalmente determinado por (1.48) (juntamente com $u_\ell(0) = 0$) é chamado de um elemento diagonal da matriz de espalhamento. Ele é a quantidade, que multiplicada pelo coeficiente da onda incidente, fornece o coeficiente da onda emergente. Para o caso mais geral de potenciais não centrais, ou para sistemas de N partículas, A_ℓ , B_ℓ e S_ℓ são substituídos por matrizes, mas a forma da eq. (1.54) continua válida.

Devido a êsse raciocínio, podemos assumir que S_ℓ é facilmente calculável (pela integração da eq. (1.48)). Precisamos agora mostrar como calcular a amplitude de espalhamento $f_k(\theta)$ em termos dos S_ℓ ($\ell = 0, 1, 2, \dots$). Para isto expandimos e^{ikz} e $f_k(\theta)$ em termos de $P_\ell(\theta)$:

$$e^{ikz} = e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) i^\ell j_\ell(kr) P_\ell(\cos \theta)$$

$$r \rightarrow \infty \quad \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1) i^\ell}{2ikr} \left[J_\ell(kr) - O_\ell(kr) \right] P_\ell(\cos \theta) \quad (1.55)$$

$$f_k(\theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} b_\ell P_\ell(\cos \theta) \quad (1.56)$$

Substituindo essas expressões na eq. (1.27) leva a

$$\psi^{\text{esp}} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{1}{r} \frac{1}{v^{1/2}} \left[J_\ell(kr) A_\ell^{\text{esp}} - O_\ell(kr) B_\ell^{\text{esp}} \right] P_\ell(\cos \theta) \quad (1.57)$$

↑ espalhamento

onde

$$A_\ell^{\text{esp}} = \frac{(2\ell+1)! \ell^{1/2}}{(2\pi)^{3/2} 2ik} ; \quad B_\ell^{\text{esp}} = A_\ell^{\text{esp}} - \frac{i \ell^{1/2}}{(2\pi)^{3/2}} b_\ell \quad (1.58)$$

Portanto,

$$b_\ell = \frac{(2\pi)^{3/2}}{i \ell^{1/2}} (B_\ell^{\text{esp}} - A_\ell^{\text{esp}}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{i \ell^{1/2}} (S_\ell - 1) A_\ell^{\text{esp}}$$

$$\therefore b_\ell = - \frac{2\ell+1}{2ik} (1 - S_\ell)$$

$$\therefore f_k(\theta) = - \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) (1 - S_\ell) P_\ell(\cos \theta) \quad (1.59)$$

Essa é a expressão desejada.

Mostraremos que

$$S_\ell = e^{2i\eta_\ell} \quad (1.60)$$

(onde η_ℓ é um ângulo real, chamado deslocamento de fase) e portanto que S_ℓ é unitário, i.e.,

$$|S_\ell| = 1 \quad (1.61)$$

De fato, (1.51) pode ser posta na forma

$$u_\ell(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{1/2}} \left[\sin(kx - \frac{1}{2}\ell\pi) C_\ell + \cos(kx - \frac{1}{2}\ell\pi) D_\ell \right] \quad (1.62)$$

onde C_ℓ e D_ℓ são reais pois $u_\ell(0) = 0$ e podemos escolher $u'_\ell(0) = 1$ e (1.51) é real. Definamos $\eta_{\ell r}$ (real) por

$$\cos \eta_\ell = \frac{C_\ell}{(C_\ell^2 + D_\ell^2)^{1/2}} \quad ; \quad \sin \eta_\ell = \frac{D_\ell}{(C_\ell^2 + D_\ell^2)^{1/2}} \quad (1.63)$$

$$\therefore u_\ell(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \alpha_\ell \sin(kx - \frac{1}{k}\ell\pi + \eta_\ell) \quad ; \quad \alpha_\ell = \frac{(C_\ell^2 + D_\ell^2)^{1/2}}{\sqrt{1/2}} \quad (1.64)$$

$$\therefore u_\ell(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \alpha_\ell \frac{1}{2i} \left[e^{i(kx - \frac{1}{2}(\pi + \eta_\ell))} - e^{-i(kx - \frac{1}{2}(\pi + \eta_\ell))} \right] \quad (1.65)$$

$$\therefore u_\ell(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{\sqrt{1/2}} \left[J_\ell(kx) A_\ell - O_\ell(kx) B_\ell \right] \quad (1.66)$$

$$A_\ell = -\frac{\alpha_\ell \sqrt{1/2}}{2i} e^{-i\eta_\ell} \quad ; \quad B_\ell = -\frac{\alpha_\ell \sqrt{1/2}}{2i} e^{i\eta_\ell} \quad (1.67)$$

$$S_{\ell} = B_{\ell} A_{\ell}^{-1}$$

$$\therefore S_{\ell} = e^{2i\eta_{\ell}} \quad \text{QED} \quad (1.68)$$

Podemos agora calcular as seções de choque:

$$\sigma(\theta) = |f_{\mathbf{k}}(\theta)|^2 = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{i\eta_{\ell}} \sin \eta_{\ell} P_{\ell}(\cos \theta) \right|^2 \quad (1.69)$$

$$Q(\mathbf{k}) = \iint \sigma(\theta) \sin \theta d\theta d\phi = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1)^2 \sin^2 \eta_{\ell} \quad (1.70)$$

2 N-PARTICLES SYSTEMS

In order to obtain the relation between the quantum mechanical \hat{J} and the velocity, we write the velocity operator as

$$\hat{v} = \frac{\hat{p}}{m} \quad \dots \quad \hat{v} = \frac{m\hat{c}}{m} \hat{v} \quad (2.1)$$

in terms of which (1.10) becomes

$$j(\underline{r}, t) = \text{Re} \left[\psi^*(\underline{r}, t) \hat{v}(\underline{r}, t) \psi(\underline{r}, t) \right] \quad (2.2)$$

which is the quantum mechanical counterpart of the classical hydrodynamic expression

$$j(\underline{r}, t) = \rho(\underline{r}, t) \underline{v}(\underline{r}, t) \quad (2.3)$$

2.1 Probability current density for n-particles

We must now generalize these results for n-particle systems. Let $\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_n$ be the positions of the particles and

$$\underline{x} \equiv (x_1, \dots, x_n) \quad (2.4)$$

a 3n-dimensional vector representing the system in configuration space. As in (1.5), we still have

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\psi^* T \psi - \psi T \psi^*) \quad (2.5)$$

but T is now given not by $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$ but instead by

$$T = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (2.6)$$

where ∇_i^2 is the Laplacian operator with respect to the position vector $\underline{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (2.7)$$

x_i, y_i, z_i being the cartesian components of \underline{r}_i in a laboratory-fixed frame. Proceeding as before we get:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^n \nabla_i \cdot \text{Re}(\psi^* \hat{\nabla}_i \psi) = 0 \quad (2.7)$$

This is the n-particle generalization of (1.9) but has a slightly different form than it. To put it in the same form, we define a system of 3n cartesian axis in configuration space $0x_1, 0y_1, 0z_1, \dots, 0x_n, 0y_n, 0z_n$, whose unit vectors $\hat{x}_1, \hat{y}_1, \hat{z}_1, \dots, \hat{x}_n, \hat{y}_n, \hat{z}_n$, are all orthogonal to one another. In that space, we define the 3n-dimensional gradient and Laplacian operators respectively by

$$\vec{v} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\vec{x}_i}{\chi_i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\vec{y}_i}{\chi_i} \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\vec{z}_i}{\chi_i} \frac{\partial}{\partial z_i} \right] \quad (2.9)$$

and

$$v^2 = \vec{v} \cdot \vec{v} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right] \quad (2.10)$$

Since \vec{v}_i only has components along \vec{x}_i , \vec{y}_i and \vec{z}_i , we conclude that

$$\vec{v}_i \cdot \text{Re}(\psi^* \vec{v}_i \psi) = \vec{v}_i \cdot \text{Re}(\psi^* \vec{v}_i \psi) \quad (2.11)$$

and as a result we can rewrite (2.8) as

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \sum_{i=1}^n \text{Re}(\psi^* \vec{v}_i \psi) = 0 \quad (2.12)$$

It therefore makes sense to define the n-particle probability current density by:

$$\vec{j}_{\vec{v}_i}(x, t) = \sum_{i=1}^n \text{Re}(\psi^* \vec{v}_i \psi) = \text{Re}(\psi^* \vec{v}_i \psi) \quad (2.13)$$

where

$$\begin{aligned} \vec{v}_i &= \sum_{i=1}^n \frac{\vec{v}_i}{\chi_i} = \sum_{i=1}^n \frac{\Lambda}{im_i} \left[\frac{\vec{x}_i}{\chi_i} \frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\vec{y}_i}{\chi_i} \frac{\partial}{\partial y_i} + \frac{\vec{z}_i}{\chi_i} \frac{\partial}{\partial z_i} \right] \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{\Lambda}{im_i} \frac{\vec{v}_i}{\chi_i} \end{aligned} \quad (2.14)$$

the summations occurring in *configuration space*. This \hat{v} operator represents the global velocity operator of the n-particle system in that space. With these definitions, (2.12) can be finally written as

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_{\underline{r}} \cdot \underline{j} = 0 \quad (2.15)$$

This is the conservation of particles equation for the n-particle system. It must be remembered that, like the Schrödinger equation itself, it is an equation in configuration space and not in physical space, and in this way differs from the hydrodynamic mass-conservation equation.

2.2 Probability current density for steady states

As usual, we define a steady state $\psi(\underline{r}, t)$ as a simultaneous solution of the time-dependent and time-independent Schrödinger equations

$$H\psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.16)$$

$$H\psi = E\psi \quad (2.17)$$

The corresponding solution is:

$$\psi(\underline{r}, t) = \phi(\underline{r}) e^{\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.18)$$

-21-

where $\phi(\vec{r})$ itself satisfies the time-independent Schrödinger equation:

$$H\phi = E\phi \quad (2.19)$$

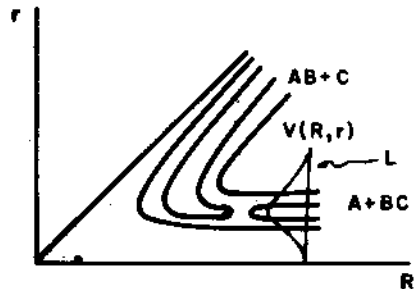
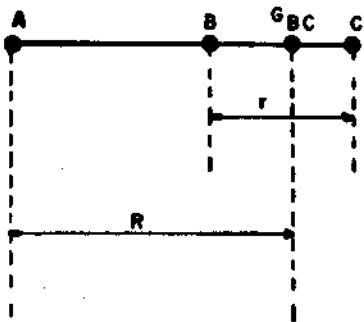
Replacement into (1.13) furnishes

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \text{Re} \left[\phi^*(\vec{r}) \hat{v} \phi(\vec{r}) \right] = \vec{j}(\vec{r}) \quad (2.20)$$

which proves that for a steady state the current density is time-independent, as expected

2.3 Simple example

We now apply these general considerations to a simple example of a collinear collision of an atom (A) and a diatomic molecule (BC)



$$H = - \frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) \quad (2.21)$$

where μ_{BC} is the reduced mass of BC and $\mu_{A,BC}$ that of A and BC. The stationary-state wave function which, at large R, describes A approaching BC with relative wave number k and BC in internal quantum state described by the vibrational quantum number n is

$$\psi(R, r) = A e^{-ikR} \phi_n(r) \quad (2.22)$$

where $\phi_n(r)$ is the BC molecule vibrational wave function and $k > 0$, the negative sign in the exponent of the exponential describing an approaching A atom. The corresponding probability current density vector is calculated using

$$\hat{j}(R, r) = \hat{R} \frac{\hbar}{i\mu_{A,BC}} \frac{\partial}{\partial R} + \hat{r} \frac{\hbar}{i\mu_{BC}} \frac{\partial}{\partial r} \quad (2.23)$$

and the fact that $\phi_n(r)$ can always be made real. We get:

$$\begin{aligned} \hat{j}(R, r) &= \text{Re} \left\{ A^* e^{ikh} \phi_n^* \left[\hat{R} \frac{\hbar}{i\mu_{A,BC}} \frac{\partial}{\partial R} + \hat{r} \frac{\hbar}{i\mu_{BC}} \frac{\partial}{\partial r} \right] A e^{-ikR} \phi_n \right\} \\ &= -\hat{R} \text{Re} \left[|A|^2 |\phi_n|^2 \frac{\hbar k}{\mu_{A,BC}} \right] \\ &\quad + \hat{r} \text{Re} \left[|A|^2 \frac{\hbar}{i\mu_{BC}} \phi_n \frac{d\phi_n}{dr} \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

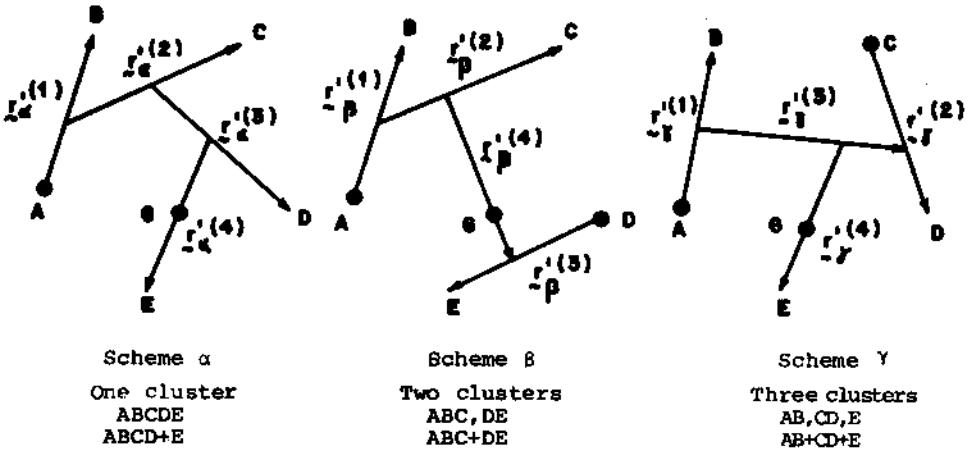
The coefficient of \hat{r} is pure imaginary (because of the reality of ϕ_n) and therefore vanishes, leading to

$$\vec{j}(R, r) = - \frac{\hbar}{m} |A|^2 |\phi_n(r)|^2 \vec{v}_{A,BC} \quad (2.25)$$

where $v_{A,BC}$ is the speed of A with respect to the center of mass of BC. We see that \vec{j} is parallel to the R axis and is independent of R, but is a function of r. The total flux of \vec{j} through a line perpendicular to the R axis is therefore

$$J = \int_1 \vec{j}(R, r) \cdot d\vec{x} = - |A|^2 v_{A,BC} \quad (2.26)$$

2.4 Jacobi coordinates



For clustering scheme γ :

$$M = m_A + m_B + m_C + m_D$$

$$\mu_Y^{(1)} = m_A m_B / (m_A + m_B)$$

$$\mu_Y^{(2)} = m_C m_D / (m_C + m_D)$$

$$\mu_Y^{(3)} = (m_A + m_B)(m_C + m_D) / (m_A + m_B + m_C + m_D)$$

$$\mu_Y^{(4)} = (m_A + m_B + m_C + m_D) m_E / M$$

Total Hamiltonian in Jacobi coordinates:

$$\hat{H}^{\text{tot}} = \hat{T}^{\text{tot}} + V ; \quad \hat{T}^{\text{tot}} = \hat{T}_G + \hat{T}_\lambda ; \quad \hat{T}_G = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}_G}^2 \quad (2.27)$$

$$\hat{T}_\lambda = \sum_{j=1}^{N-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda(j)} \right) \nabla_{\mathbf{r}_{\lambda}(j)}^2 \quad (2.28)$$

Mass-scaled Jacobi coordinates

$$\mu = \left[\begin{array}{c} N-1 \\ \mu \\ \mu_\lambda(j) \end{array} \right]^{1/(N-1)} = \left[\frac{1}{M} \prod_{i=1}^N m_i \right]^{1/(N-1)} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{r}_{\lambda}(j) = (\mu_\lambda(j)/\mu)^{1/2} \mathbf{r}_{\lambda}(j) \quad (2.30)$$

Kinetic energy in mass-scaled Jacobi coordinates

$$\hat{T}_\lambda = -(\hbar^2/2\mu) \sum_{j=1}^{N-1} \nabla_{\mathbf{r}_{\lambda}(j)}^2 \quad (2.31)$$

Change in clustering schemes or arrangement channels:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{r}_{\lambda v}^{(1)} \\ \vdots \\ \mathbf{r}_{\lambda v}^{(N-1)} \end{pmatrix} = \underline{\underline{M_{\lambda v}}} \begin{pmatrix} \mathbf{r}_{\lambda}^{(1)} \\ \vdots \\ \mathbf{r}_{\lambda}^{(N-1)} \end{pmatrix} ; \quad \underline{\underline{M_{\lambda v}}} \text{ is orthogonal} \quad (2.32)$$

A $\lambda + v$ coordinate transformation is a rotation in $(N-1)$ -dimensional configuration space! As a result,

$$\nabla^2 \equiv \sum_{j=1}^{N-1} \nabla_{\mathbf{r}_{\lambda}(j)}^2 \quad (2.33)$$

-25-

is independent of the choice of λ and is the Laplacian of the system in that mass-scaled space.

Internal Hamiltonian in mass-scaled space:

$$\hat{H} = \hat{T} + V = -\frac{\Lambda^2}{2\mu} \nabla^2 + V \quad (2.34)$$

The relative motion of the N particles is isomorphic to the motion of a single particle of mass μ in mass-scaled $(3N-3)$ -dimensional configuration space subject to the potential V .

2.5 Expansão de Born-Oppenheimer

Consideremos um sistema molecular. Representemos por \underline{r} o conjunto de todas as coordenadas dos eletrons e por \underline{R} as dos núcleos. A hamiltoniana do sistema pode ser expressa na forma

$$\hat{H}(\underline{r}, \underline{R}) = \hat{T}_n(\underline{R}) + \hat{H}^{el}(\underline{r}; \underline{R}) \quad (2.35)$$

$$\hat{H}^{el}(\underline{r}; \underline{R}) = \hat{T}^{el}(\underline{r}) + V(\underline{r}, \underline{R}) \quad (2.36)$$

onde \hat{T}_n e \hat{T}^{el} são a energia cinética dos núcleos e eletrons respectivamente. Definamos as funções de onda eletrônicas de Born-Oppenheimer por

$$\hat{H}^{el} \phi_N^{el}(\underline{r}; \underline{R}) = U_N(\underline{R}) \phi_N^{el} \quad ; \quad \langle \phi_N^{el} | \phi_{N'}^{el} \rangle = \delta_{NN'} \quad (2.37)$$

onde N representa o conjunto de números quânticos necessários para especificar ϕ_N^{el} . A expansão (exata) de Born-Oppenheimer é:

$$\psi(\underline{r}, \underline{R}) = \sum_{\underline{N}} \chi_{\underline{N}}(\underline{R}) \phi_{\underline{N}}^{el}(\underline{r}; \underline{R}) \quad (2.38)$$

Substituindo essa expansão na equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.39)$$

multiplicando os dois lados por $\phi_{\underline{N}'}^{el*}$ e integrando sobre as coordenadas dos eletrons resulta em

$$\begin{aligned} \hat{T}_n \chi_{\underline{N}} + \sum_{\underline{N}', \alpha} \left(\frac{M^2}{M_\alpha} \right) \langle \phi_{\underline{N}}^{el} | \nabla_\alpha | \phi_{\underline{N}'}^{el} \rangle \cdot \nabla_\alpha \chi_{\underline{N}'} \\ + \sum_{\underline{N}'} \langle \phi_{\underline{N}}^{el} | \hat{T}_n | \phi_{\underline{N}'}^{el} \rangle \chi_{\underline{N}'} + U_{\underline{N}} \chi_{\underline{N}} = E \chi_{\underline{N}} \end{aligned} \quad (2.40)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste em se desprezar a variação de $\phi_{\underline{N}}^{el}(\underline{r}; \underline{R})$ com \underline{R} :

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\underline{N}}^{el} | \nabla_\alpha | \phi_{\underline{N}'}^{el} \rangle \sim 0 \\ \langle \phi_{\underline{N}}^{el} | \nabla_\alpha^2 | \phi_{\underline{N}'}^{el} \rangle \sim 0 \end{aligned} \quad (2.41)$$

Isso resulta em

$$\hat{T}_n \chi_{\underline{N}} + U_{\underline{N}}(\underline{R}) \chi_{\underline{N}} = E \chi_{\underline{N}} \quad (2.42)$$

significando que $U_{\underline{N}}(\underline{R})$ funciona como um potencial efetivo em que os nucleos se movem. A justificação dessa aproximação é baseada na pequena massa dos eletrons em relação à dos núcleos

que resulta em média numa mais alta velocidade dos eletrons em relação à dos núcleos, os quais podem ser considerados estacionários.

3 COLLINEAR TRIATOMICS

3.1 Introduction

This is the simplest possible model involving the making and breaking of a chemical bond and furnishes insight into the role of translational and vibrational energies in chemical reactions.

3.2 Hamiltonian and asymptotic conditions

The skew angle θ' in the potential energy surface, defined as the angle between, the lines $r'_{\alpha} = 0$ and $r'_{\gamma} = 0$, is given by

$$\theta'_{\alpha} = \tan^{-1} \left[1 + \frac{m_B}{m_C} \right] \quad \frac{\pi}{4} < \theta' < \frac{\pi}{2} \quad (3.1)$$

The Hamiltonian is:

$$\begin{aligned} H &= - \frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \frac{\partial^2}{\partial R_{\alpha}^{\prime 2}} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha}^{\prime 2}} + V_{\alpha}(R_{\alpha}^{\prime}, r_{\alpha}^{\prime}) \\ &= - \frac{\hbar^2}{2\mu_{C,BA}} \frac{\partial^2}{\partial R_{\gamma}^{\prime 2}} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BA}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\gamma}^{\prime 2}} + V_{\gamma}(R_{\gamma}^{\prime}, r_{\gamma}^{\prime}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

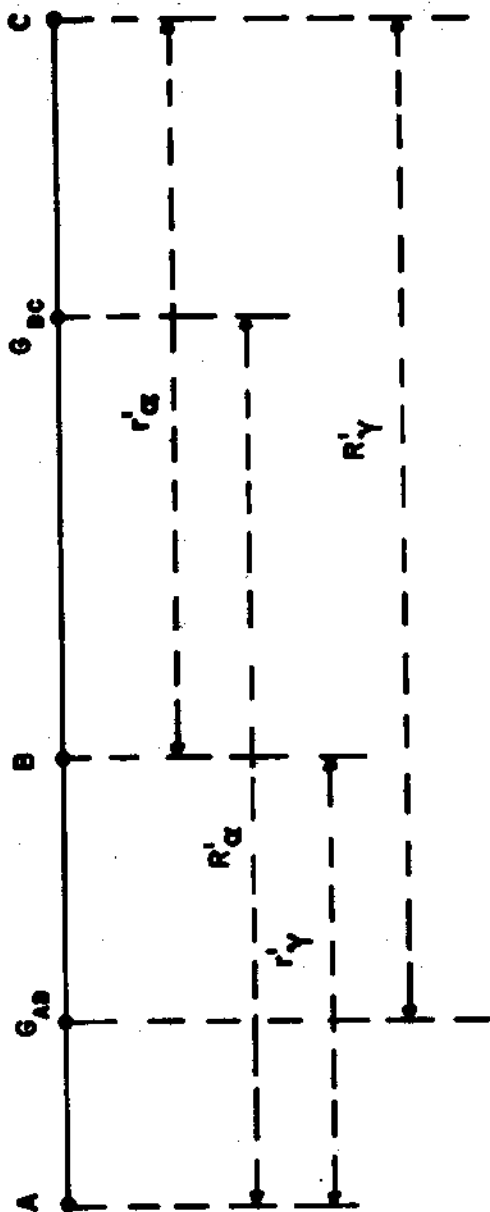


Figure 3.1

Jacobi coordinates for collinear triatomic system ABC
 cluster α A + BC
 cluster γ AB + C

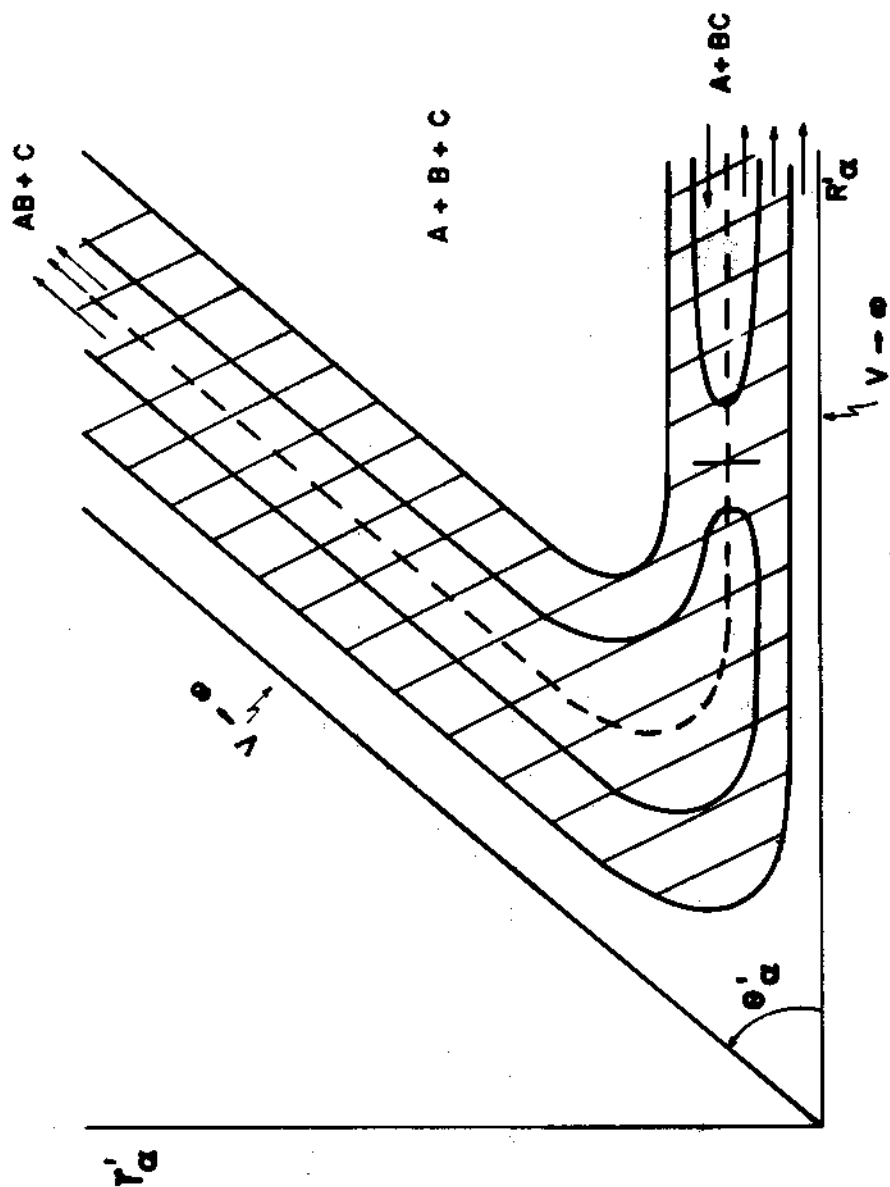


Figure 3.2

Potential energy surface for collinear triatomic system ABC Jacobi coordinates.

For A+BC collision, the asymptotic conditions are:

$$\begin{aligned} \psi_{\alpha}^{an_{\alpha}'} &\underset{R'_{\alpha} \rightarrow \infty}{\sim} e^{-ik'_{\alpha n_{\alpha}'} R'_{\alpha}} \phi_{\alpha n_{\alpha}'}(r'_{\alpha}) + \sum_{n'_{\alpha}} f_{\alpha n_{\alpha}'}^{an_{\alpha}'} e^{ik'_{\alpha n_{\alpha}'} R'_{\alpha}} \phi_{\alpha n_{\alpha}'}(r'_{\alpha}) \\ &\underset{R'_{\gamma} \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{n'_{\gamma}} f_{\gamma n_{\gamma}}^{an_{\alpha}'} e^{ik'_{\gamma n_{\gamma}} R'_{\gamma}} \phi_{\gamma n_{\gamma}}(r'_{\gamma}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

where

$$\frac{\hbar^2 k_{\alpha n_{\alpha}'}^2}{2\mu_{A,BC}} + E_{\alpha n_{\alpha}'} = \frac{\hbar^2 k_{\alpha n_{\alpha}'}^2}{2\mu_{A,BC}} + E_{\alpha n_{\alpha}'} = \frac{\hbar^2 k_{\gamma n_{\gamma}}^2}{2\mu_{C,BA}} = E_{\gamma n_{\gamma}} = E \quad (3.4)$$

and

$$\begin{aligned} k_{\lambda n_{\lambda}}'^2 > 0 & ; E_{\lambda n_{\lambda}} < E \text{ for open channels} \\ k_{\lambda n_{\lambda}}'^2 < 0 & ; E_{\lambda n_{\lambda}} > E \text{ for closed channels} \\ & \lambda = \alpha, \gamma \end{aligned} \quad (3.5)$$

The incident flux is

$$J_{\text{inc}}^{\alpha n_{\alpha}'} = \int \frac{v_{\alpha n_{\alpha}'}^{\alpha n_{\alpha}'}}{v_{\alpha n_{\alpha}'}^{\alpha n_{\alpha}'}} \cdot dr'_{\alpha} = v_{\alpha n_{\alpha}'}^{\alpha n_{\alpha}'} \quad (3.6)$$

and the flux into the channel λn_{λ} is

$$J_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n_{\alpha}'} = \int \frac{v_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n_{\alpha}'}}{v_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n_{\alpha}'}} \cdot dr'_{\lambda} = v_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n_{\alpha}'} |f_{\lambda x_{\lambda}}^{\alpha n_{\alpha}'}|^2 ; \lambda = \alpha, \gamma \quad (3.7)$$

The probability for the $\alpha n_{\alpha}' \rightarrow \lambda n_{\lambda}$ process is the ratio of these two fluxes:

$$P_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n'_{\alpha}} = \frac{J_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n'_{\alpha}}}{J_{inc}^{\alpha n'_{\alpha}}} = \frac{v'_{\lambda n_{\lambda}}}{v'_{\alpha n'_{\alpha}}} \left| \tilde{f}_{\lambda n_{\lambda}}^{\alpha n'_{\alpha}} \right|^2 \quad (3.8)$$

More generally,

$$\psi_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n'_{\lambda}} \sim \sum_{\lambda n_{\lambda}} \left[\delta_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n'_{\lambda}} e^{-ik'_{\lambda n_{\lambda}} R'_{\lambda}} + f_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n'_{\lambda}} e^{ik'_{\lambda n_{\lambda}} R'_{\lambda}} \right] \phi_{\lambda n_{\lambda}}(r'_{\lambda}) \quad (3.9)$$

and

$$P_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n'_{\lambda}} = \frac{v'_{\lambda n_{\lambda}}}{v'_{\lambda' n'_{\lambda}}} \left| \tilde{f}_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n'_{\lambda}} \right|^2 \quad (3.10)$$

3.3 Scaled coordinates

We change from R'_{λ} , r'_{λ} to R_{λ} , r_{λ} according to:

$$R_{\lambda} = \left(\frac{\mu_{\lambda, \nu k}}{\mu} \right)^{1/2} R'_{\lambda} \quad ; \quad r_{\lambda} = \left(\frac{\mu_{\nu k}}{\mu} \right)^{1/2} r'_{\lambda} \quad (3.11)$$

i.e.,

$$\left. \begin{aligned} R_{\alpha} &= \left(\frac{\mu_{A, BC}}{\mu} \right)^{1/2} R'_{\alpha} = \left(\frac{\mu_{A, BC}}{\mu_{BC}} \right)^{1/4} R'_{\alpha} \\ r_{\alpha} &= \left(\frac{\mu_{BC}}{\mu} \right)^{1/2} r'_{\alpha} = \left(\frac{\mu_{BC}}{\mu_{A, BC}} \right)^{1/4} r'_{\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

and

$$\left. \begin{aligned} R_{\gamma} &= \left(\frac{\mu_{C, BA}}{\mu} \right)^{1/2} R'_{\gamma} = \left(\frac{\mu_{C, BA}}{\mu_{BA}} \right)^{1/4} R'_{\gamma} \\ r_{\gamma} &= \left(\frac{\mu_{BA}}{\mu} \right)^{1/2} r'_{\gamma} = \left(\frac{\mu_{BA}}{\mu_{C, BA}} \right)^{1/4} r'_{\gamma} \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

where

$$\mu = \left[\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

The Hamiltonian in these mass-scaled coordinates is:

$$\left. \begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_\alpha^2} \right) + V_\alpha(R_\alpha, r_\alpha) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_\gamma^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_\gamma^2} \right) + V_\gamma(R_\gamma, r_\gamma) \end{aligned} \right\} H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V \quad (3.15)$$

and the $(R_\alpha, r_\alpha) \rightarrow (r_\gamma, R_\gamma)$ transformation is a coordinate axis rotation in the scaled configuration space

$$\begin{pmatrix} r_\gamma \\ R_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\omega & -\sin\omega \\ \sin\omega & \cos\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_\alpha \\ r_\alpha \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \tan^{-1} \left[\frac{m_A m_C}{m_B M} \right]^{1/2} ; \quad 0 < \omega < \frac{\pi}{2} \\ M &= m_A + m_B + m_C \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Under the $\alpha \rightarrow \gamma$ transformation, the topographic map of $V_\alpha(R_\alpha, r_\alpha)$ does not change shape. The motion of the triatomic system ABC on the space-fixed straight line is isomorphic to the motion of a single particle of mass μ moving in the 2-ND scaled configuration space and subject to the potential V . The skew angle between the $r_\alpha = 0$ and $r_\gamma = 0$ line is:

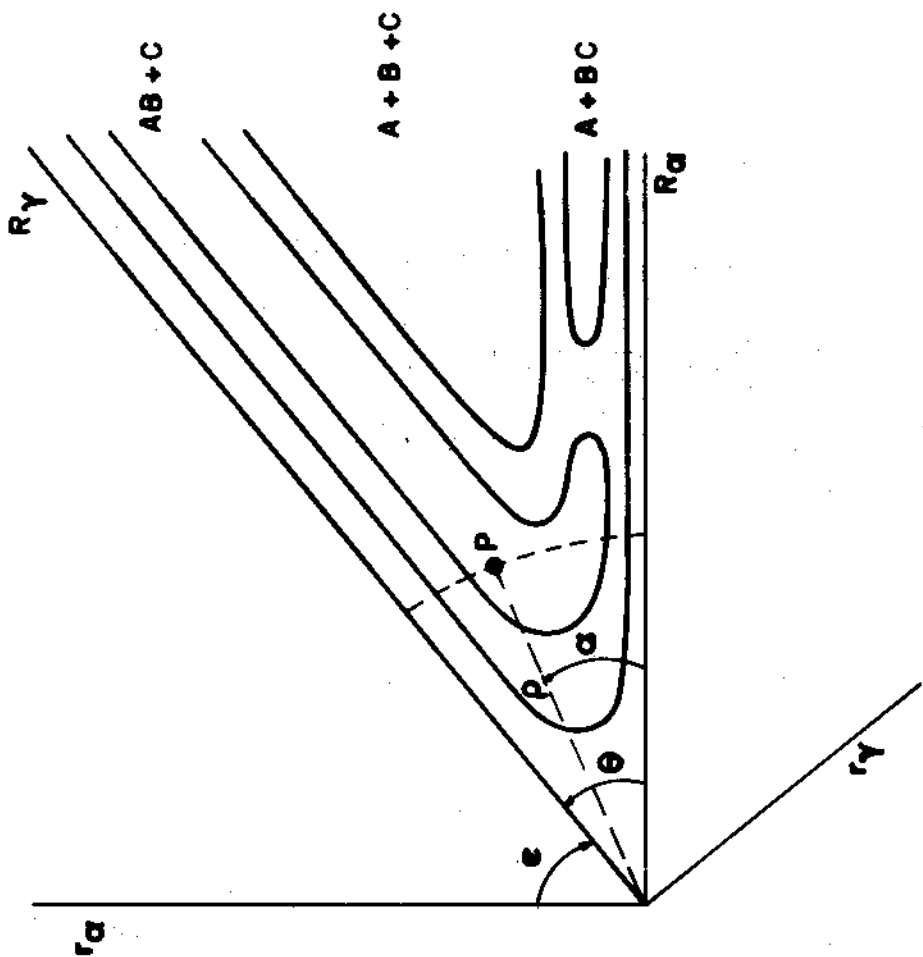


Figure 3.3

Potential energy surface for collinear triatomic system ABC in mass scaled coordinates.

$$\theta = \tan^{-1} \left[\frac{m_B M}{m_A m_C} \right]^{1/2} ; \quad 0 < \theta < \frac{\pi}{2} \quad (3.18)$$

and has dynamical significance.

3.4 De Broglie wave lengths and quantum effects

For the same local kinetic energy T , the de Broglie wave length, in units of $3^{1/4} h / (2Tm)^{1/2}$, where m is a light particle mass and M a heavy particle mass, is given by the table below:

Mass Combination	Approximate de Broglie wave length
LLL	1.0
LLH	0.8
LHH	$0.9 (m/M)^{1/4}$
HHH	$1.0 (m/M)^{1/2}$

L \equiv light atom

H \equiv heavy atom

This suggests strong quantum effects in LLH and LHH systems, and for electronically non adiabatic processes, even HHH ones.

3.5 Scattering and reactance matrices and their properties

$$\psi^{\lambda' n_{\lambda}'} \sim \sum_{\lambda n_{\lambda}} g_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'} (R_{\lambda}) \phi_{\lambda n_{\lambda}} (r_{\lambda}) \quad (3.19)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 g_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n_\lambda'}}{dR_\lambda^2} \underset{R_\lambda \rightarrow \infty}{\sim} (E - E_{\lambda n_\lambda}) g_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n_\lambda'} \quad (3.20)$$

$$g_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n_\lambda'} \underset{R_\lambda \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{v_{\lambda n_\lambda}^{1/2}} \left[J_{\lambda n_\lambda}(R_\lambda) A_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n_\lambda'} - O_{\lambda n_\lambda}(R_\lambda) B_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n_\lambda'} \right] \quad (3.21)$$

$$\left. \begin{aligned} k_{\lambda n_\lambda} &= \frac{1}{\hbar} \left[2\mu (E - E_{\lambda n_\lambda}) \right]^{1/2} \\ v_{\lambda n_\lambda} &= \frac{\hbar |k_{\lambda n_\lambda}|}{\mu} \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

$$J_{\lambda n_\lambda}(R_\lambda) = \begin{cases} e^{-ik_{\lambda n_\lambda} R_\lambda} & \text{for open channels} \\ e^{|k_{\lambda n_\lambda}| R_\lambda} & \text{for closed channels} \end{cases} \quad (3.23)$$

$$O_{\lambda n_\lambda}(R_\lambda) = \begin{cases} e^{ik_{\lambda n_\lambda} R_\lambda} & \text{for open channels} \\ e^{-|k_{\lambda n_\lambda}| R_\lambda} & \text{for closed channels} \end{cases} \quad (3.24)$$

In matrix form this can be rewritten as

$$\underline{\underline{g}} \underset{\underline{\underline{v}}}{\sim} \underline{\underline{v}}^{-1/2} \left[\underline{\underline{JA}} - \underline{\underline{OB}} \right] \quad (3.25)$$

where

-37-

$$\left. \begin{aligned}
 \underline{(v)} \lambda n_\lambda &= v_{\lambda n_\lambda} \delta_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda} \\
 \underline{(J)} \lambda n_\lambda &= J_{\lambda n_\lambda} \delta_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda} \\
 \underline{(O)} \lambda n_\lambda &= O_{\lambda n_\lambda} \delta_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda} \\
 \underline{(g)} \lambda n_\lambda &= g_{\lambda n_\lambda} \delta_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda} \\
 \underline{(A)} \lambda n_\lambda &= A_{\lambda n_\lambda} \delta_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda} \\
 \underline{(B)} \lambda n_\lambda &= B_{\lambda n_\lambda} \delta_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda}
 \end{aligned} \right\} \quad (3.26)$$

or, more explicitly,

$$\underline{v} = \begin{pmatrix} 0 & & \\ & v_{\alpha n_\alpha} & \\ & & v_{\gamma n_\gamma} \\ 0 & & & 0 \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

$$\begin{pmatrix}
 e^{-ik_{\alpha n_{\alpha}} R_{\alpha}} & 0 \\
 e^{|k_{\alpha n_{\alpha}}| R_{\alpha}} & 0 \\
 0 & e^{-ik_{\gamma n_{\gamma}} R_{\gamma}} \\
 0 & e^{+|k_{\gamma n_{\gamma}}| R_{\gamma}}
 \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

$$\begin{pmatrix}
 e^{ik_{\alpha n_{\alpha}} R_{\alpha}} & 0 \\
 e^{-|k_{\alpha n_{\alpha}}| R_{\alpha}} & 0 \\
 0 & e^{ik_{\gamma n_{\gamma}} R_{\gamma}} \\
 0 & e^{-|k_{\gamma n_{\gamma}}| R_{\gamma}}
 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

$$\mathbb{K} = \begin{pmatrix} \mathbb{K}_{\alpha}^{\alpha} & \mathbb{K}_{\alpha}^{\gamma} \\ \mathbb{K}_{\gamma}^{\alpha} & \mathbb{K}_{\gamma}^{\gamma} \end{pmatrix} \quad (3.30)$$

$$\mathbb{A} = \begin{pmatrix} \mathbb{A}_{\alpha}^{\alpha} & \mathbb{A}_{\alpha}^{\gamma} \\ \mathbb{A}_{\gamma}^{\alpha} & \mathbb{A}_{\gamma}^{\gamma} \end{pmatrix}, \quad \mathbb{B} = \begin{pmatrix} \mathbb{B}_{\alpha}^{\alpha} & \mathbb{B}_{\alpha}^{\gamma} \\ \mathbb{B}_{\gamma}^{\alpha} & \mathbb{B}_{\gamma}^{\gamma} \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

We define the scattering matrix, as previously, by

$$\underline{B} = \underline{S}\underline{A} \quad (3.32)$$

Although it has infinite rows and columns its open part \underline{S}^0 , formed by its open rows and columns, has finite dimensions. Its structure is:

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} \begin{matrix} \underline{S}_{A+BC}^{A+BC} \\ \underline{S}_{A+BC}^{A+BC} \end{matrix} & \begin{matrix} \underline{S}_{A+BC}^{AB+C} \\ \underline{S}_{A+BC}^{AB+C} \end{matrix} \\ \begin{matrix} \underline{S}_{AB+C}^{A+BC} \\ \underline{S}_{AB+C}^{AB+C} \end{matrix} & \begin{matrix} \underline{S}_{AB+C}^{AB+C} \\ \underline{S}_{AB+C}^{AB+C} \end{matrix} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

reactive
non-reactive
reactive

It is easy to prove that the relation between the transition probabilities and the scattering matrix elements is:

$$P_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'} = \left| S_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'} \right|^2 \quad (3.34)$$

The scattering matrix is unique, and its open part \underline{S}^0 is unitary and symmetric.

3.6 Definition of reactance matrix

Eq. (3.25) can also be written as

$$g \sim v^{-1/2} \left[\underline{S}\underline{C} + \underline{C}\underline{D} \right] \quad (3.35)$$

where

$$\underline{S} = \begin{pmatrix} \sin(k_{\alpha n_{\alpha}} R_{\alpha}) & 0 \\ e^{-|k_{\alpha n_{\alpha}}| R_{\alpha}} & 0 \\ 0 & \sin(k_{\gamma n_{\gamma}} R_{\gamma}) \\ 0 & e^{-|k_{\gamma n_{\gamma}}| R_{\gamma}} \end{pmatrix} \quad (3.35')$$

$$\underline{C} = \begin{pmatrix} \cos(k_{\alpha n_{\alpha}} R_{\alpha}) & 0 \\ e^{-|k_{\alpha n_{\alpha}}| R_{\alpha}} & 0 \\ 0 & \cos(k_{\gamma n_{\gamma}} R_{\gamma}) \\ 0 & e^{-|k_{\gamma n_{\gamma}}| R_{\gamma}} \end{pmatrix} \quad (3.35'')$$

\underline{C} and \underline{D} are coefficient matrices which can be written in the form.

$$\underline{C} = \begin{pmatrix} \underline{C}_{\alpha}^{\alpha} & \underline{C}_{\alpha}^{\gamma} \\ \underline{C}_{\gamma}^{\alpha} & \underline{C}_{\gamma}^{\gamma} \end{pmatrix}, \quad \underline{D} = \begin{pmatrix} \underline{D}_{\alpha}^{\alpha} & \underline{D}_{\alpha}^{\gamma} \\ \underline{D}_{\gamma}^{\alpha} & \underline{D}_{\gamma}^{\gamma} \end{pmatrix} \quad (3.35''')$$

the reactance matrix \underline{R} is defined by

$$\underline{D} = \underline{RC}$$

(3.35^{IV})

Its properties can be obtained deriving the relation between \underline{R} and \underline{S} by comparing (3.25) and (3.35) and using the known properties of \underline{S} .

4 RESULTS FOR COLLINEAR TRIATOMIC REACTIONS

(*)

In this chapter we compiled all figures representing results for collinear exchange reactions $H + H_2(v = 0) \rightarrow H_2(v') + H$ and $F + H_2(v = 0) \rightarrow FH(v') + H$ and its isotopic variations.

Some of the presented results are not explained in the text. For details of the calculations see the list of references at the end of this chapter.*

4.1 The $H + H_2(v = 0) \rightarrow H_2(v') + H$ reaction

(*) N.d.Ed.

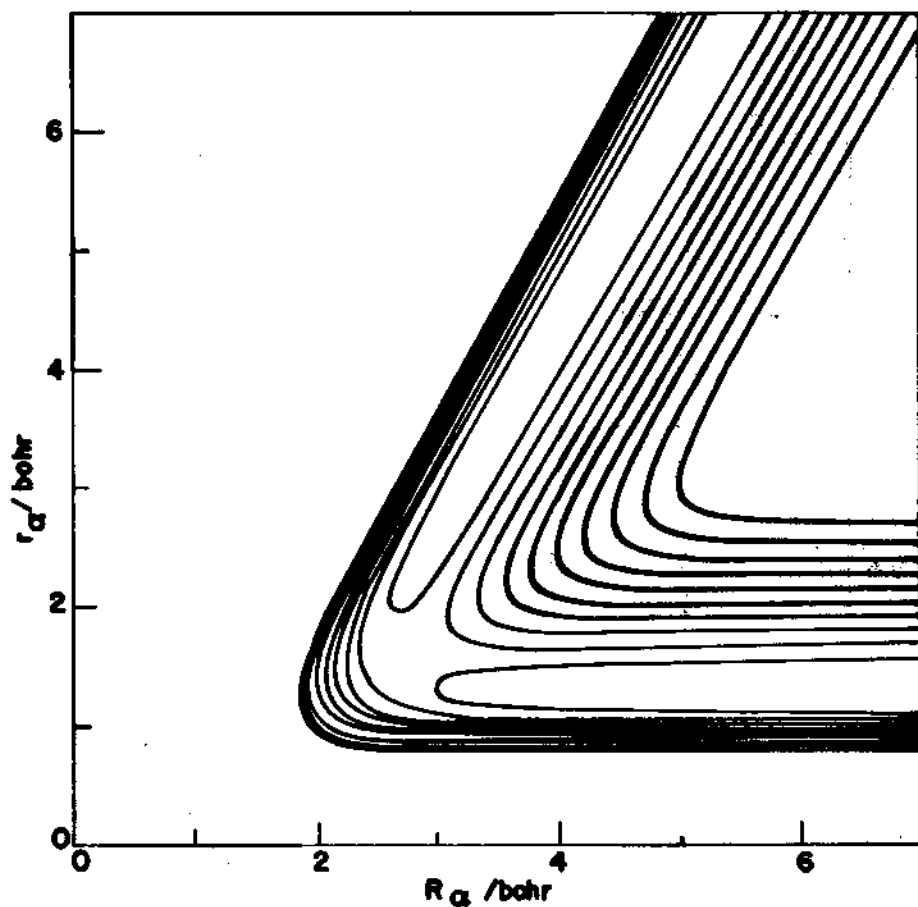


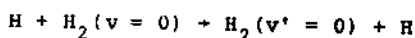
Figure 4.1

Potential energy surface for collinear $H + H_2(v) \rightarrow H_2(v') + H$

Barrier height - 0.424 eV

$E_0 \quad H_2(v=0) = 0.272 \text{ eV}$

R.N. Porter and H. Karglus, J. Chem. Phys. 40, 1105 (1964).



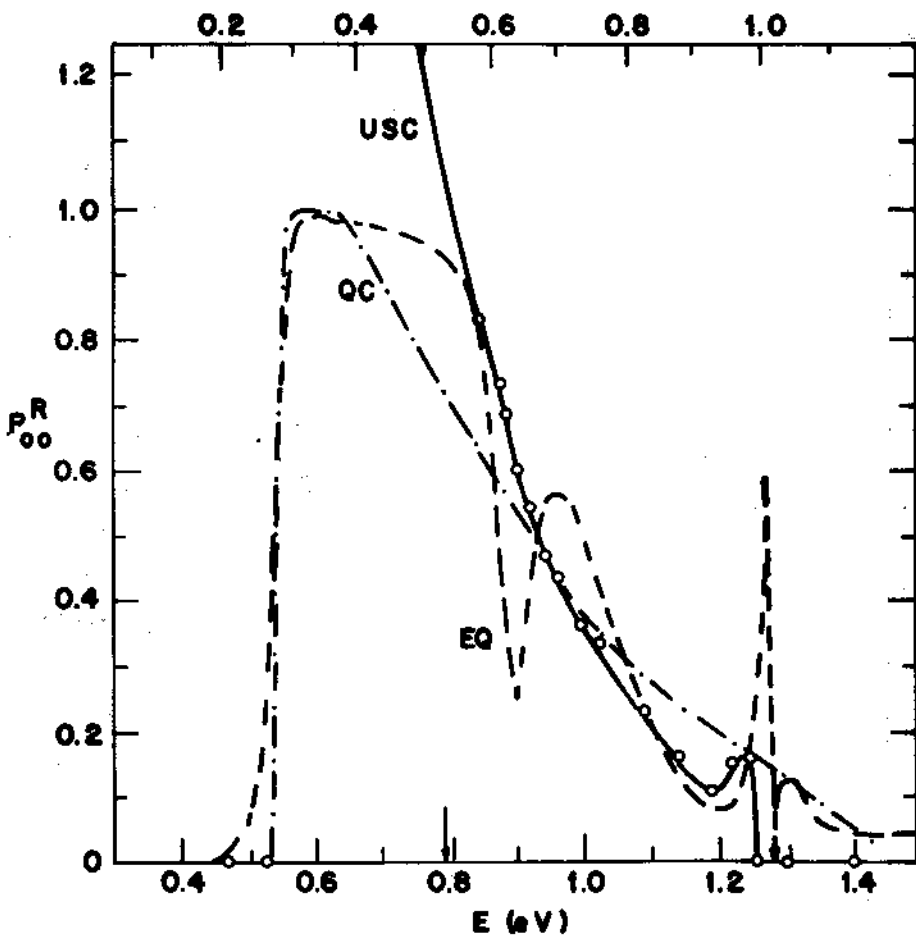
$$E_0(\text{eV})$$


Figure 4.2

Reaction probability P_{00}^R as a function of total energy E and translational energy E_0 for $\text{H} + \text{H}_2(v=0) \rightarrow \text{H}_2(v'=0) + \text{H}$ collinear reaction

Q.C. Quasi-classical probabilities

E.Q. Exact quantum probabilities

USC. Uniform semiclassical probabilities.

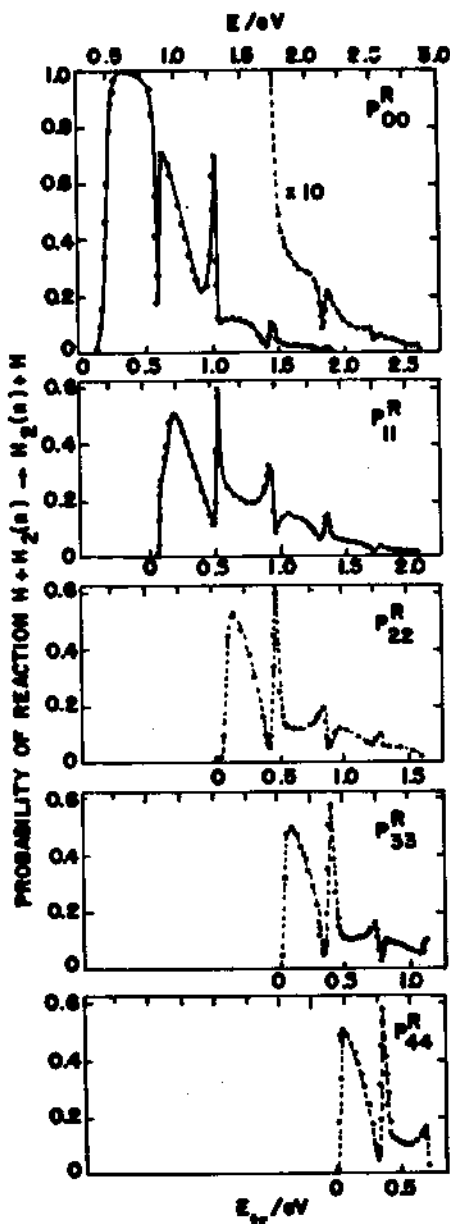


Figure 4.3

State to state reaction probability, $P_{v_0}^R$ as function of relative translational energy E_{tr} and total energy E , for $H + H_2(v) \rightarrow H_2(v) + H$ ($v = 0, 1, 2, 3$ and 4) collinear exchange reaction.

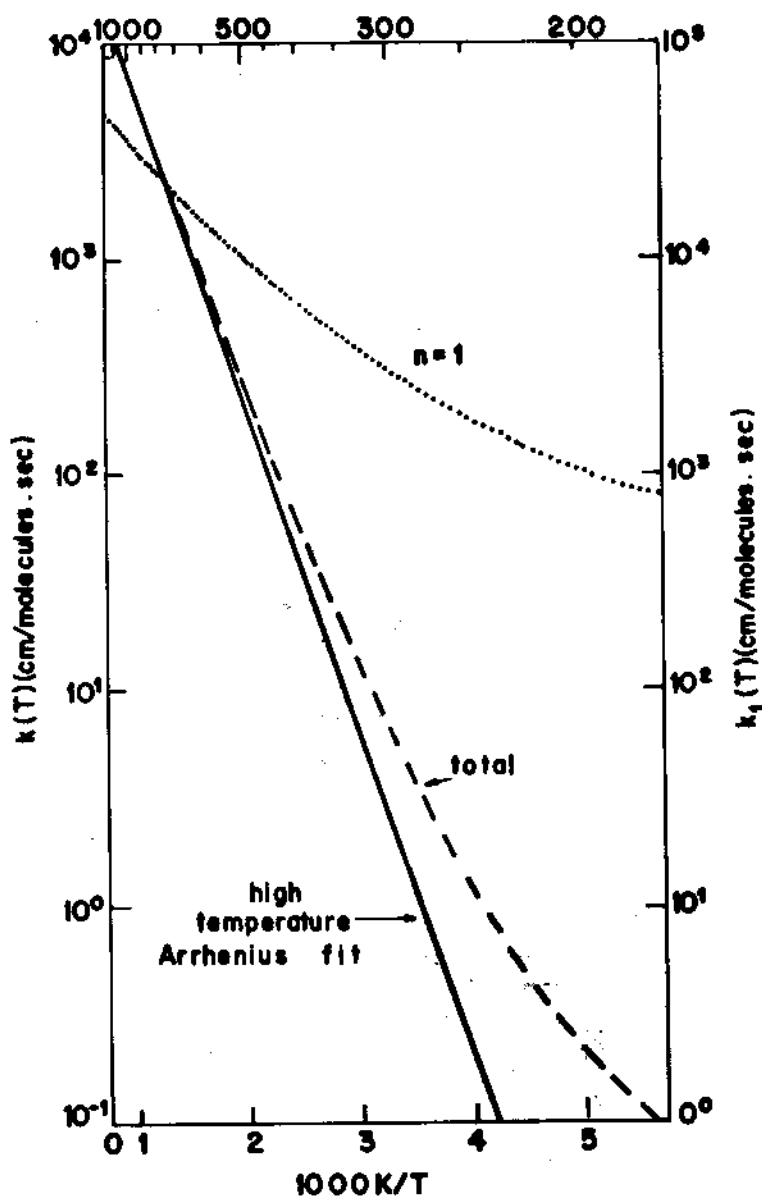


Figure 4.4

Rate constant K as a function of temperature T for $\text{H} + \text{H}_2(v=0) \rightarrow \text{H}_2(v'=1) + \text{H}$ collinear reaction.

-47-

The translational energy threshold for the $n = 0$ is about 0.25eV, which is 0.1eV above the classical barrier height but equal to the $n = 0$ vibrationally adiabatic barrier height, again indicating vibrational adiabaticity.

For $n = 1$, the translational threshold is 0.05eV. This result is a thermal rate constant at 500°K which is 440 times greater than for the $n = 0$ reaction, as seen in Figure 4.4. Also, the correction energy for $n = 1$ is smaller than for $n = 0$. The rate constants for a fixed n are calculated by

$$k_n(T) = \langle v P_n \rangle_T = \int_0^{\infty} v(E) P_n(E) f_T(E) dE \quad (4.1)$$

$$f_T(E) = \frac{1}{2(kT)^{1/2}} \frac{1}{E_n^{1/2}} e^{-E_n/kT} \quad (4.2)$$

where E_n is the translational energy for the reagent in state n :

$$E_n = E - E^{(n)} \quad (4.3)$$

$E^{(n)}$ is the vibrational energy of that state.

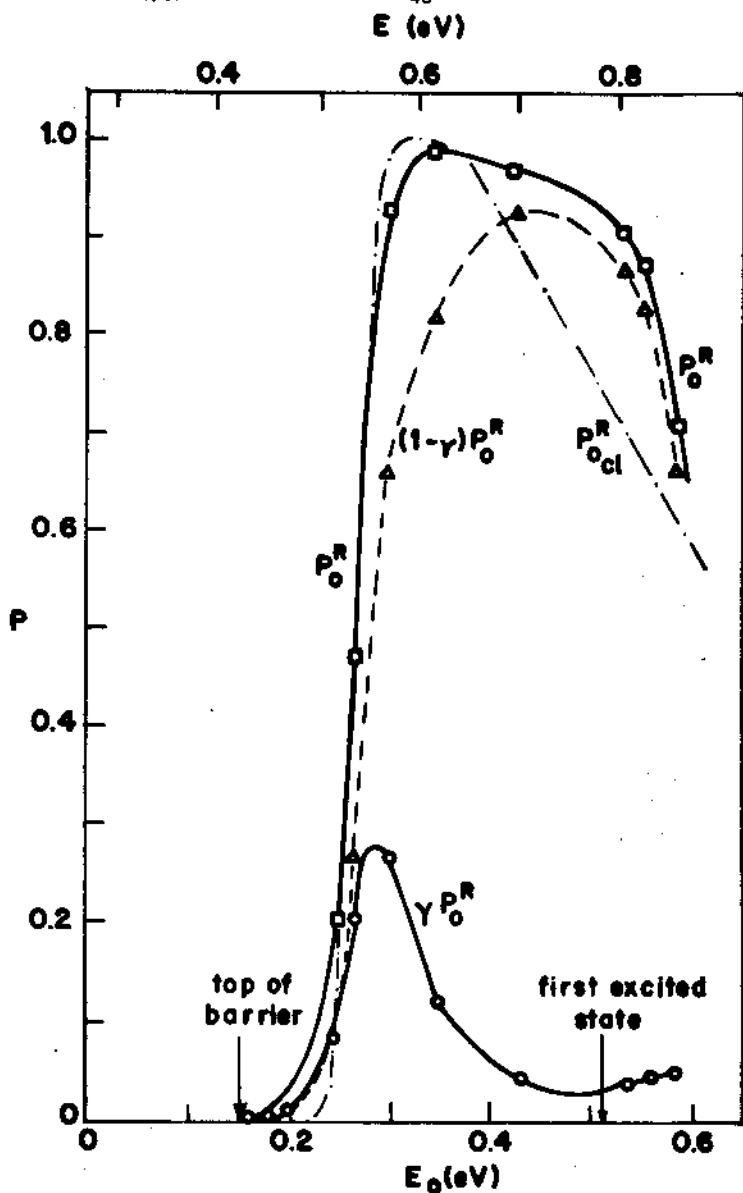


Figure 4.5

Reaction probability P_O^R as a function of energy for
 $H + H_2(v = 0) \rightarrow H_2(v') + H$ collinear reaction

γ is fraction of reaction occurring via tunnelling

P_{Ocl}^R is the classical result

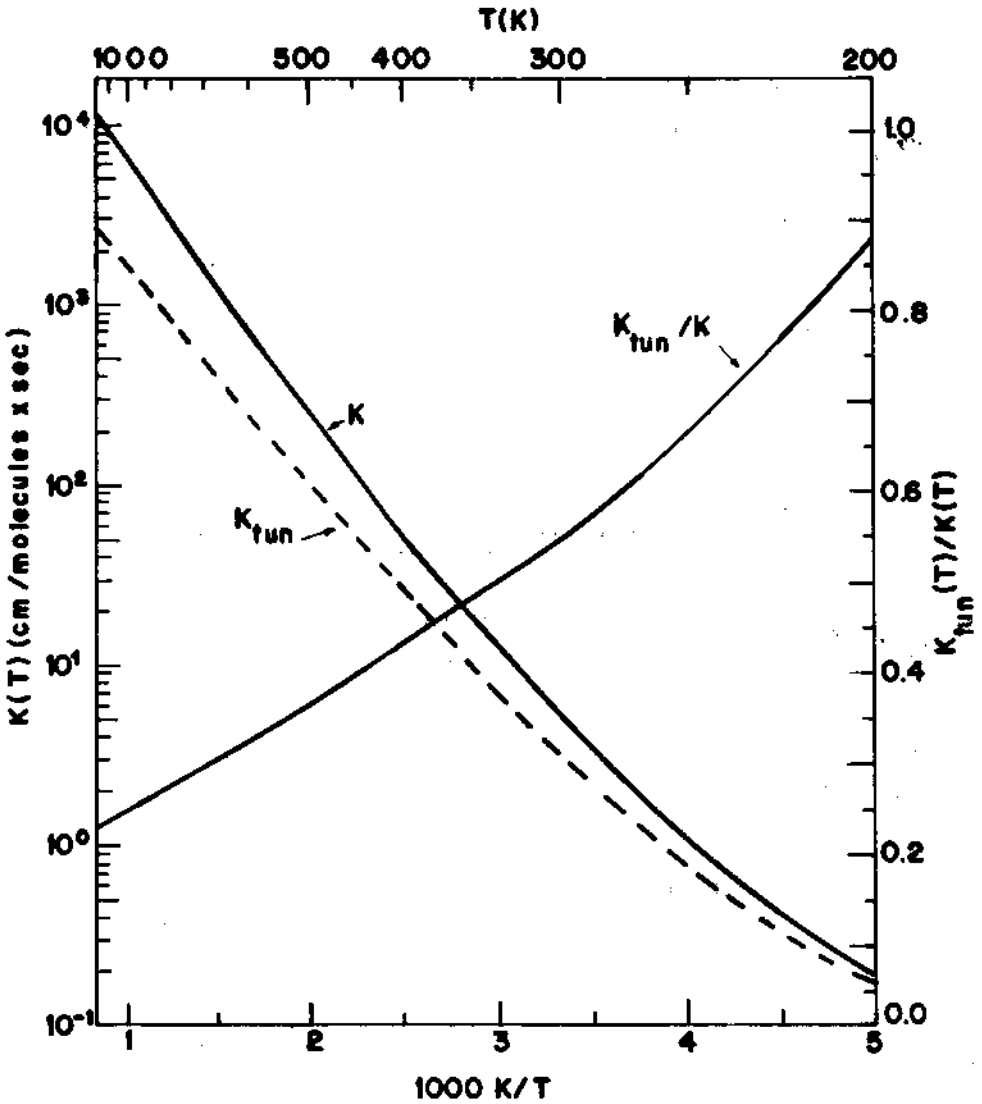


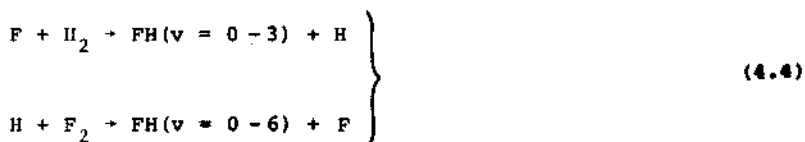
Figure 4.6

Arrhenius plot for rate constant $K(T)$ and $K_{tun}(T)$, for
 $H + H_2(v = 0) + H_2(v') + H$ collinear reaction

Figure 4.5 shows reaction probabilities P_o^R , $(1-\gamma)P_o^R$, γP_o^R and P_{oc}^R as functions of the energy. We see that at $E_o = 0.3\text{eV}$, which is 0.15eV above the barrier height (corresponding to the average energy of a thermal distribution at 3600°K), $\gamma^o = 0.29$ and $\gamma P^o = 0.27$, i.e., 29% of the reaction occurs via tunnelling. The corresponding rate constants are displayed in Figure 4.6 in an Arrhenius plot and it shows major tunnelling even when that plot has no curvature. Curvature of the Arrhenius plot of a rate constant is therefore a sufficient but not a necessary condition for the existence of tunnelling. Even at 1000°K , about 25% of the rate constant is due to tunnelling.

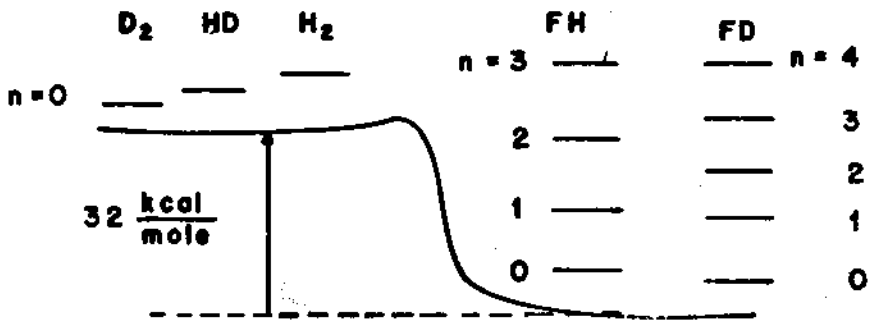
4.2 The $F+H_2 \rightarrow FH+H$ reaction and its isotopic counterparts

The chain propagation steps in the F_2-H_2 chemical laser are



Both these reactions are highly exothermic and produce FH preferentially in a vibrationally excited state. This results in a vibrational population inversion which is responsible for laser action. The energetics of the first of these reactions and of its isotopes counterparts is depicted bellow.

-51-



The potential energy surface for this system is displayed in Figure 4.7. At thermal energies, the $n=1$ state of FH and $n=1$ state of FD can be populated by these reactions. They show the presence of strong quantum effects, including resonances, and the inadequacy of the quasi-classical forward trajectory (QCF) method.

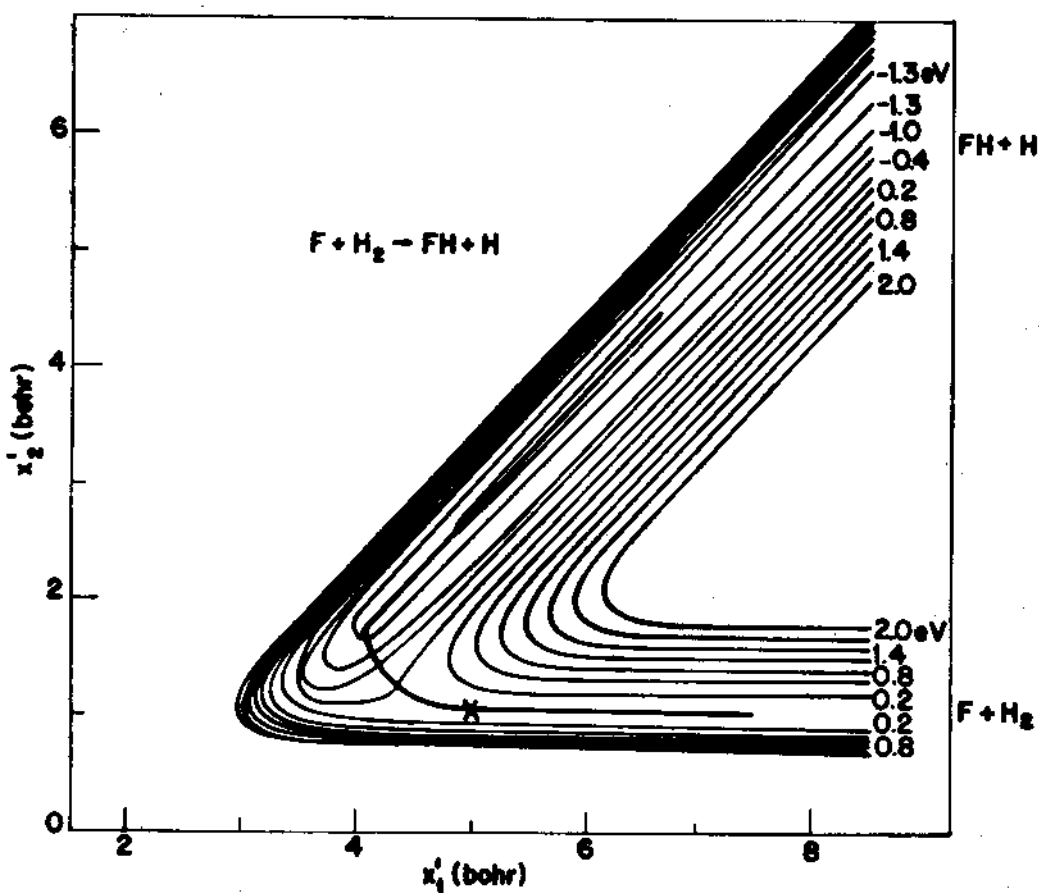


Figure 4.7

Potential energy surface for $F + H_2 \rightarrow FH + H$ collinear reaction. Contour values are indicated at the right side of figure. Muckerman surface v. (reference 3).

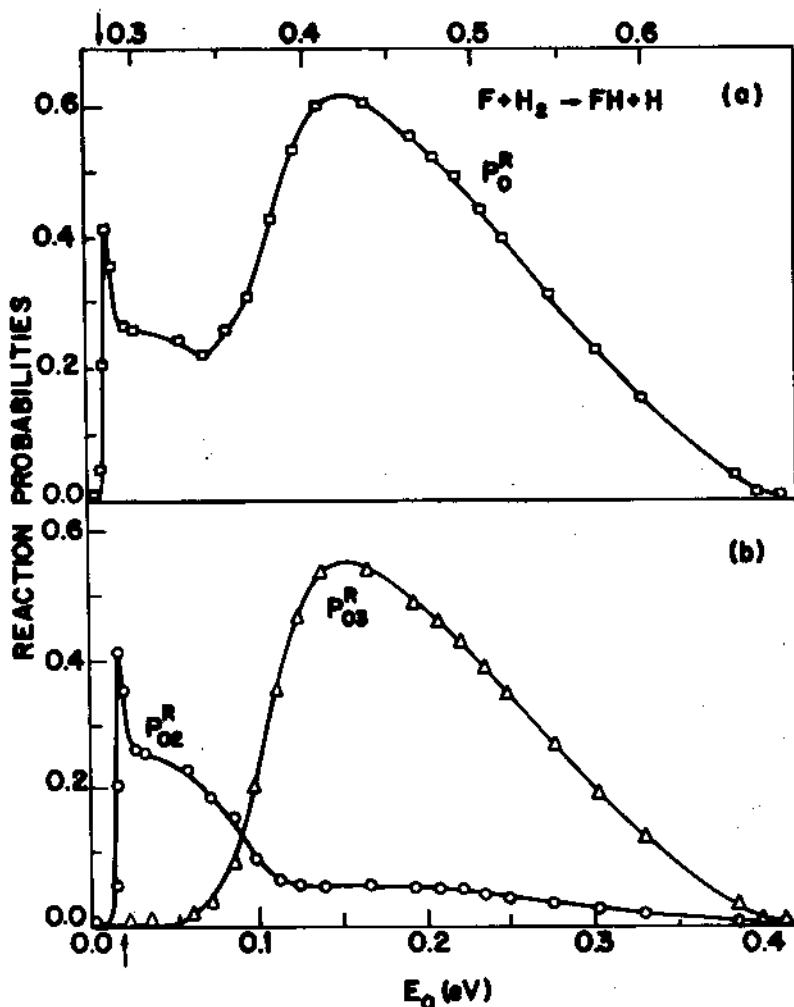


Figure 4.8

- (a) Quantum total reaction probability P_0^R for $F + H_2(v=0) \rightarrow FH(v')$ reaction.
- (b) P_{02}^R and P_{03}^R are probabilities for $v' = 2$ and $v' = 3$ reaction. The arrow on the abscissa indicates the energy at which the $v' = 3$ state of FH becomes accessible.

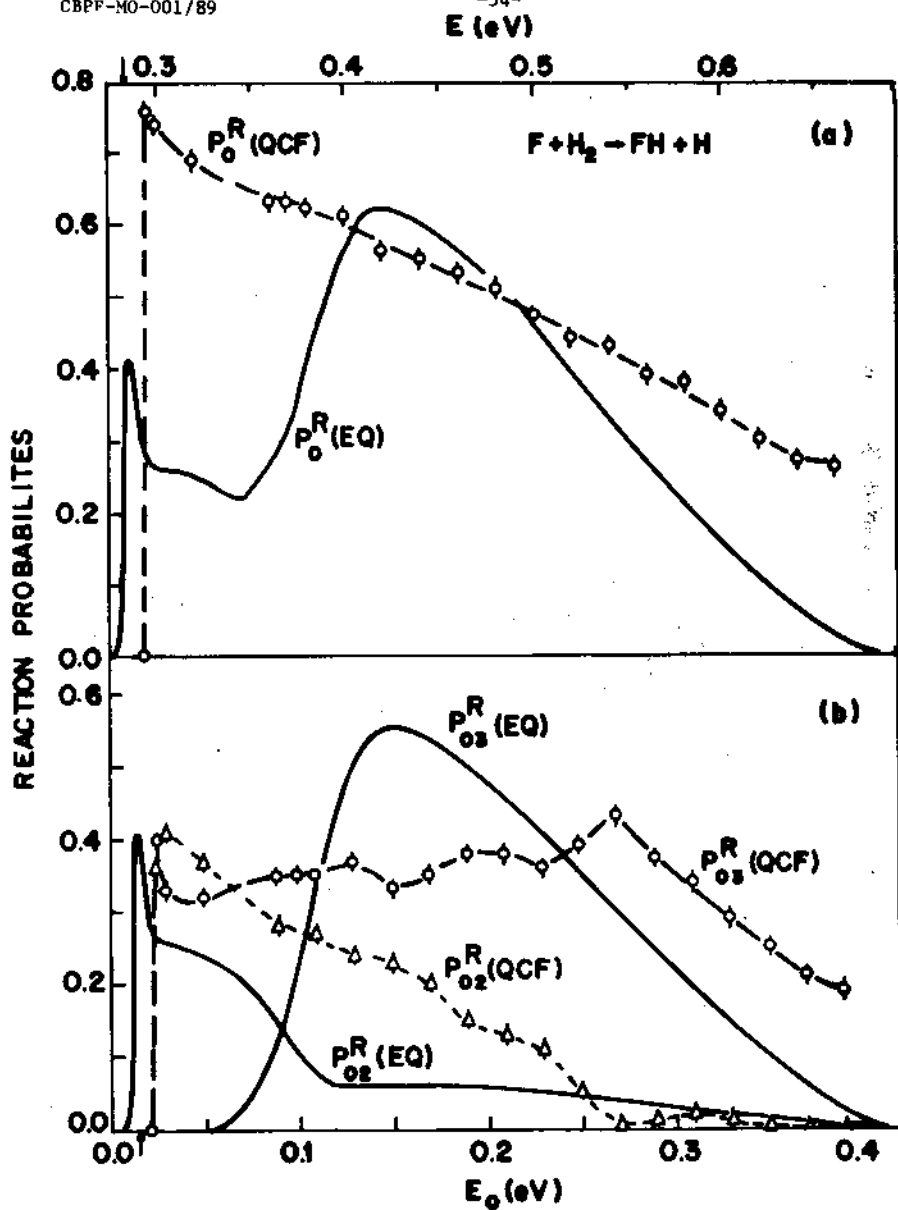


Figure 4.9

- (a) Exact quantum EQ and quasiclassical trajectory forward QCF total reaction probability P_0^R as a function of energy for collinear $F + H_2 (v=0) \rightarrow FH(v') + H$ reaction.
- (b) P_{03}^R and P_{02}^R are probabilities for $v'=3$ and $v'=2$ reaction.

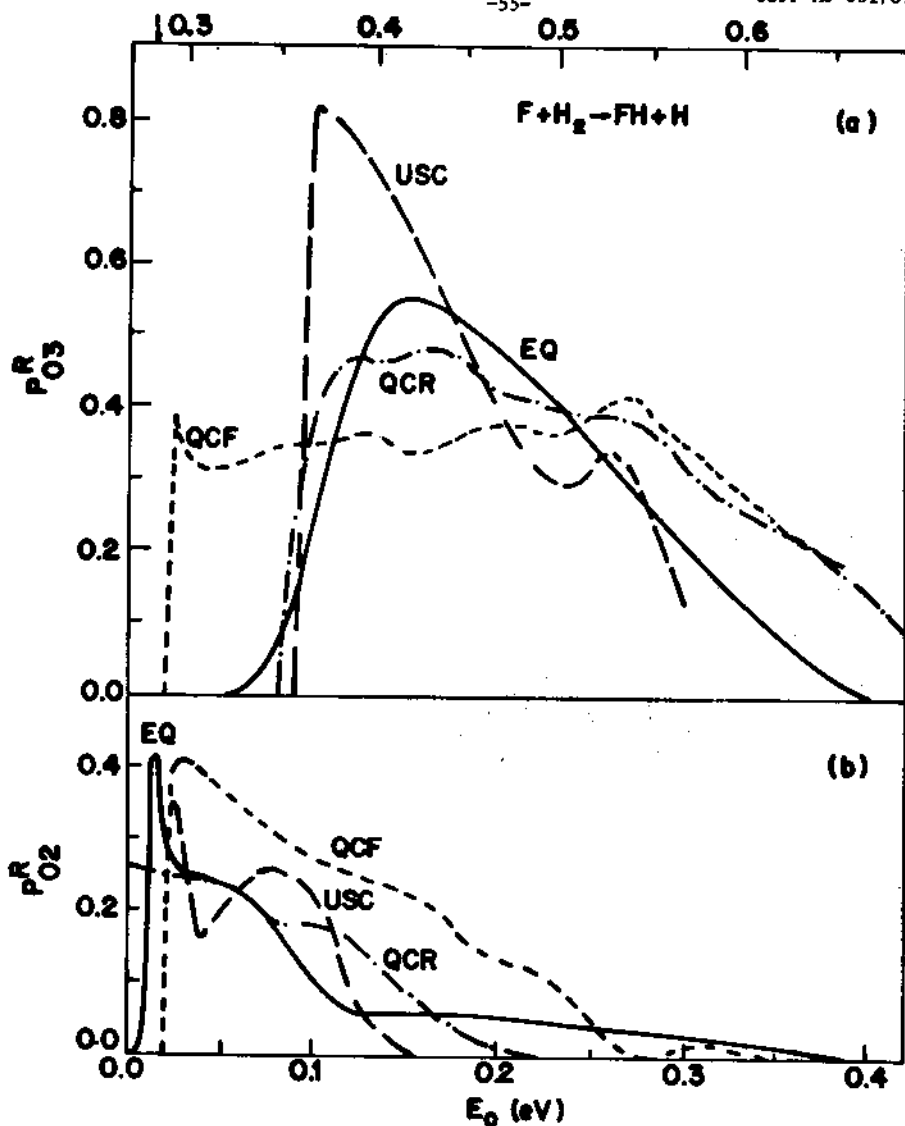


Figure 4.10

(a) Reaction probability P_{03}^R for $F + H_2(v=0) \rightarrow FH(v'=3) + H$ col-linear reaction and (b) P_{02}^R for $F + H_2(v=0) \rightarrow FH(v'=2) + H$ reaction.

QCF = Quasiclassical trajectory forward
 QCR = Quasiclassical trajectory reverse
 USC = Uniform semiclassical
 EQ = Exact quantum.

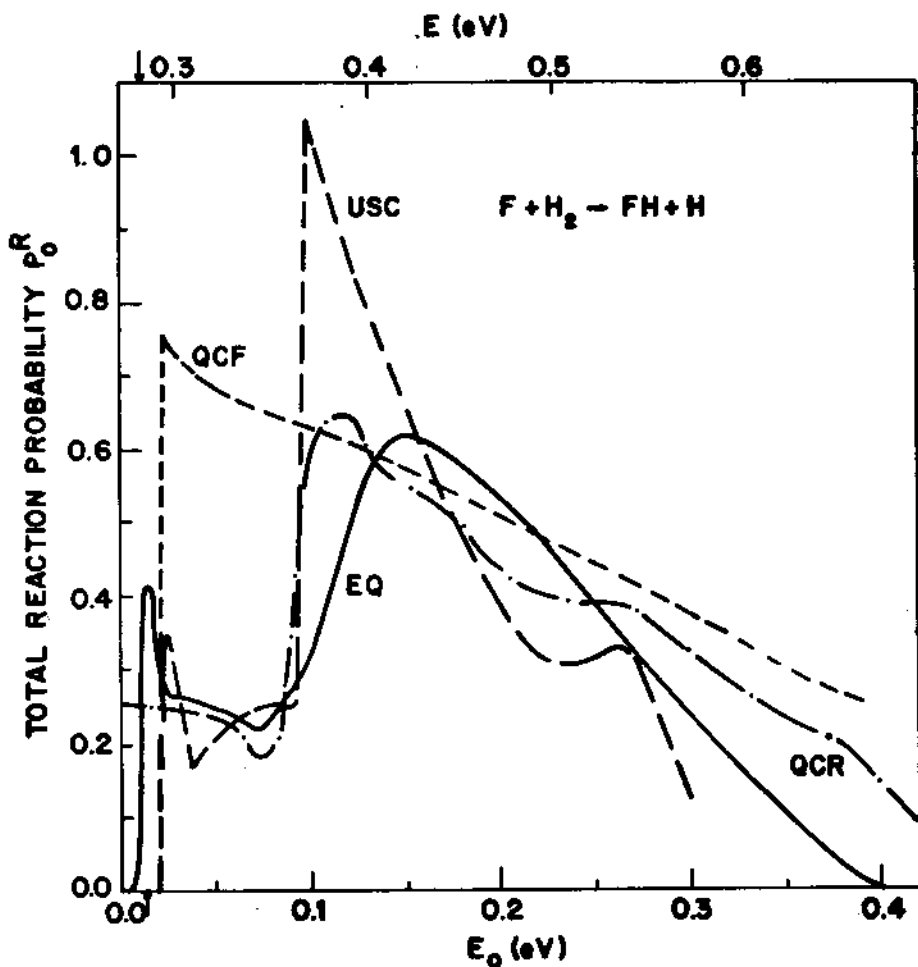


Figure 4.11

Total reaction probability P_0^R as a function of energy for collinear $F + H_2(v=0) \rightarrow FH(v') + H$ reaction.

Notation is the same as for figure 4.10.

-57-

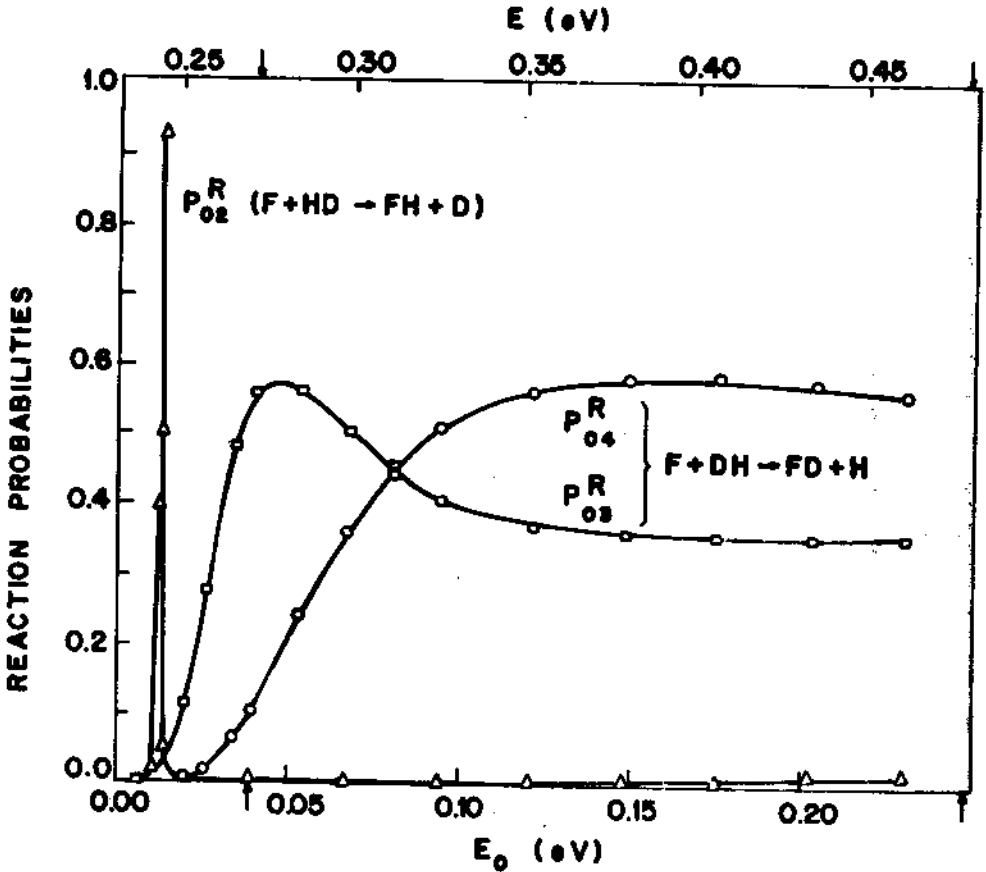


Figure 4.12

Quantum reaction probabilities P_{02}^R , P_{03}^R and P_{04}^R as a function of energy for collinear $F + HD(v=0) \rightarrow FD(v') + H$ reaction. $v' = 2, 3$ and 4 respectively. The arrow on the abscissa axis indicates energy at which the $v' = 3$ state of FH becomes accessible.

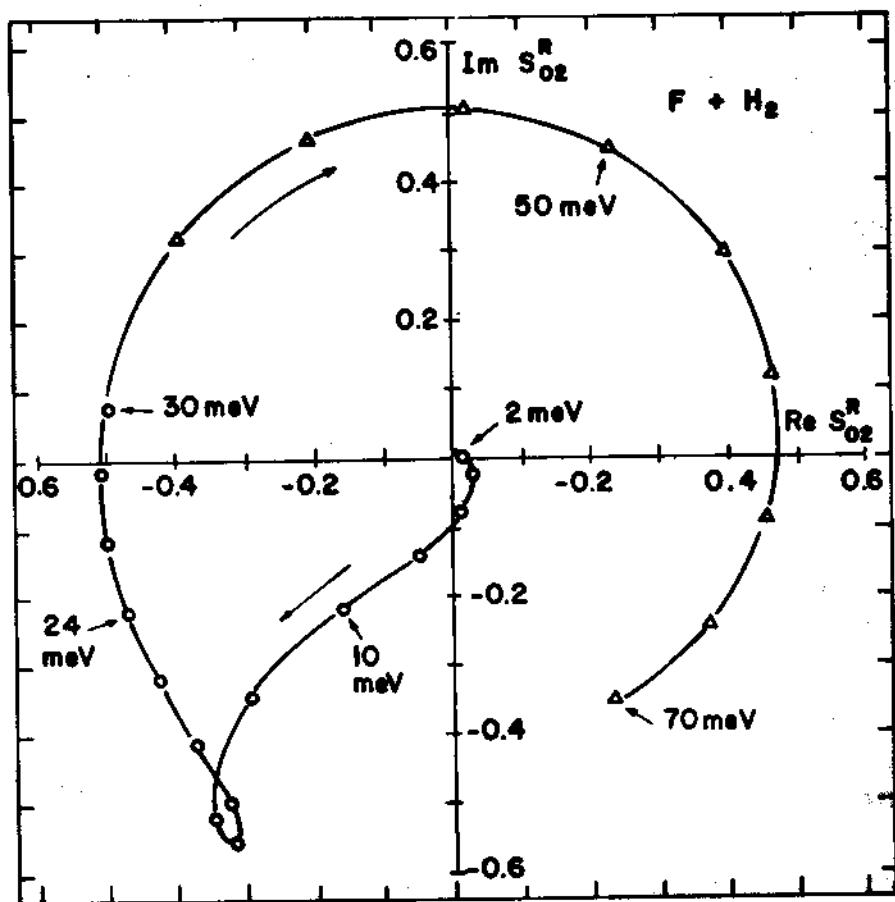


Figure 4.13

Argand plot of the elements of the scattering matrix $\text{Im } S_{02}^R$ versus $\text{Re } S_{02}^R$, with the indicated total energy as a parameter, for $F + H_2(v=0) \rightarrow FH(v'=2) + H$ collinear reaction. See reference (4).

-59-

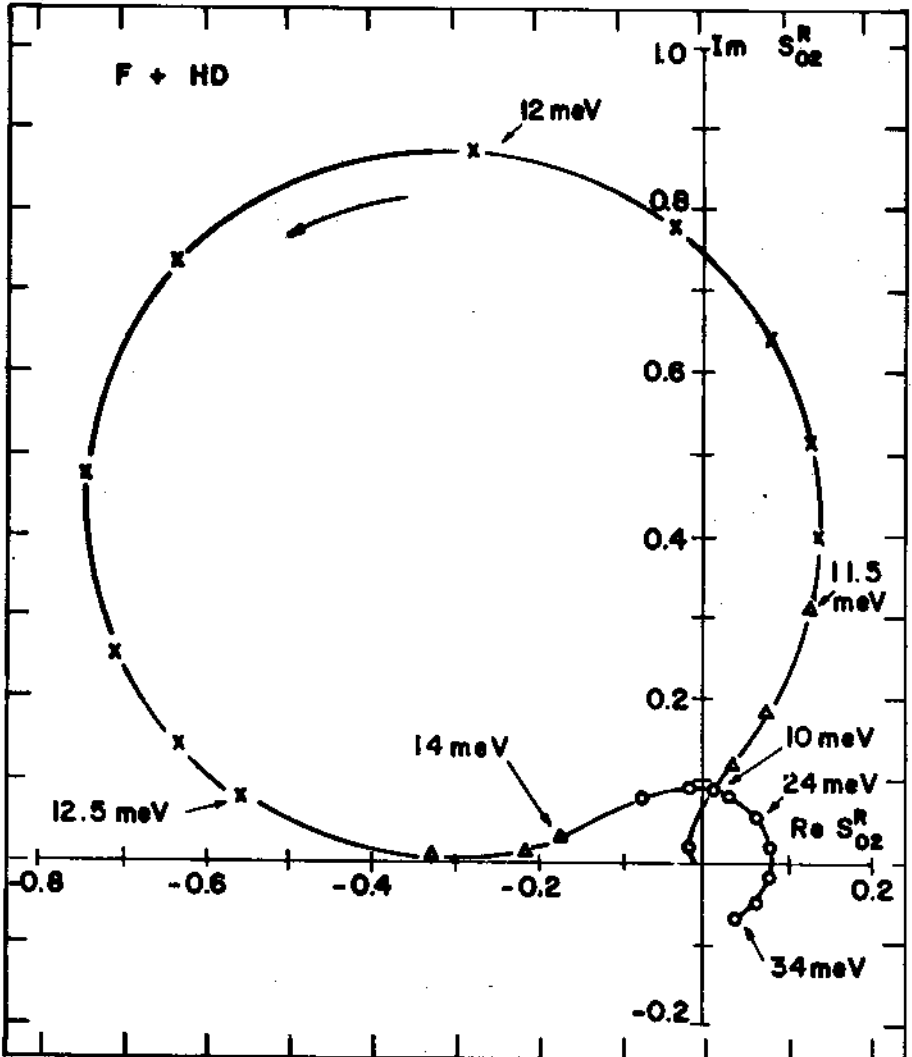


Figure 4.14

Argand plot for
 $F + HD(v=0) \rightarrow FD(v'=2) + H$ collinear reaction.
 See reference (4).

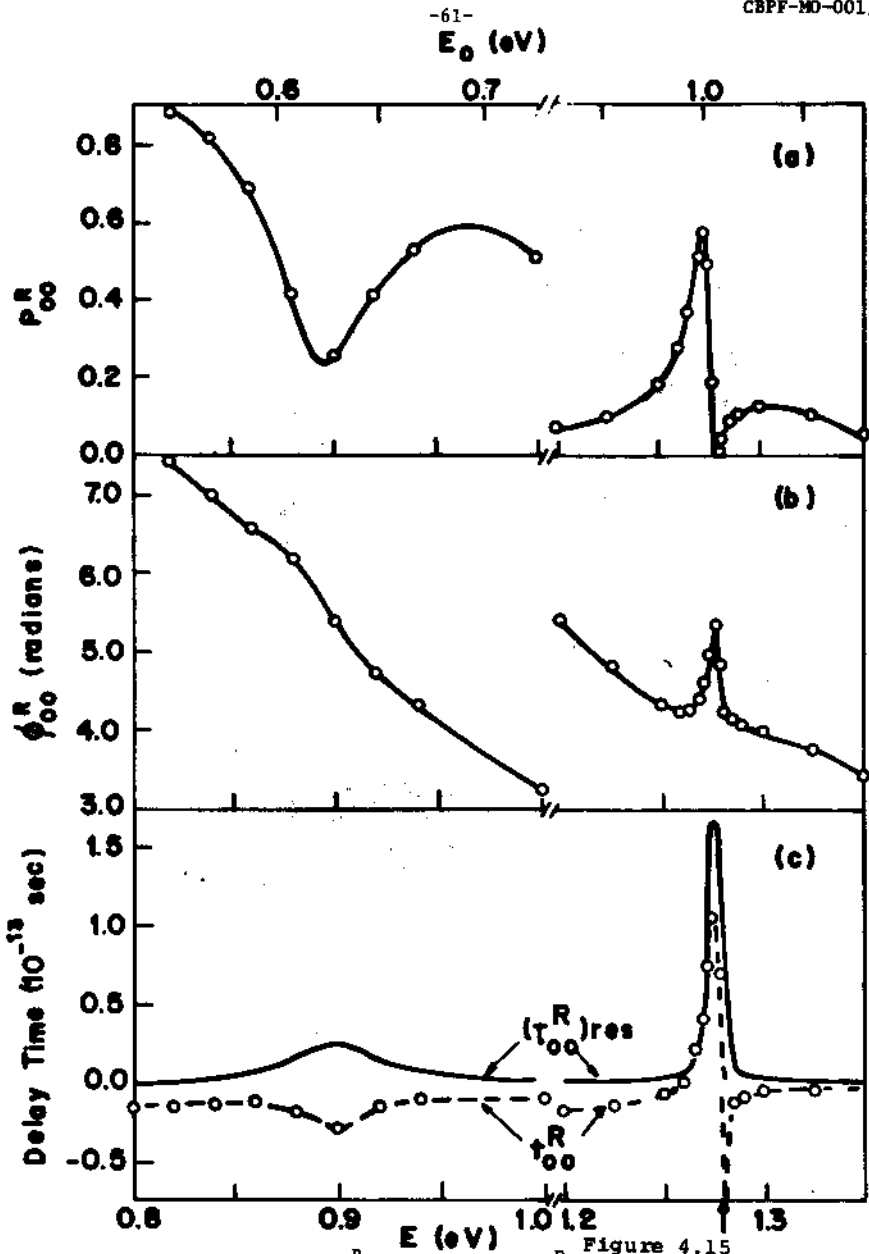
4.3 Lifetime analysis

In Figure 4.16 in addition to the probability P_{00}^R for the $H + H_2(v=0) \rightarrow H_2(v'=0) + H$ reaction, we present the phase of the corresponding scattering matrix element S_{00}^R and the associated delay time t_{00}^R as functions of energy. In addition, we decomposed S_{00}^R into a direct and a resonant component and calculated the resonance lifetime from the latter. This shows that the two resonances at $E = 0.90\text{eV}$ and 1.276eV have lifetimes of 2.4×10^{-14} sec and 1.7×10^{-13} sec respectively. For comparison, the vibrational period of the symmetric stretch motion of the saddle point is 1.7×10^{-14} sec.

An alternate lifetime analysis is given by the eigenvalues of the collision lifetime matrix \underline{Q} defined by

$$\underline{Q} = i\hbar \underline{S} \frac{d\underline{S}^\dagger}{dE} \quad (4.5)$$

These eigenvalues are displayed in Figure 4.16 for the $F + H_2$ reaction and its isotopic counterparts. This plot shows that resonances exist in all four of these reactions and are localized in a single eigenchannel of that matrix. The corresponding collision life times range from 0.06 psec to 4.8 psec.



(a) Reaction probability P_{00}^R , (b) Phase ϕ_{00}^R of the scattering matrix element S_{00}^R and (c) delay time t_{00}^R and resonance lifetime $(t_{00}^R)_{res}$ for $H + H_2(v=0) \rightarrow H_2(v'=0) + H$ reaction as a function of E , total energy and E_0 , relative translational energy. Arrow on the abscissa axis indicates the opening at $v' = 2$ state of H_2 .

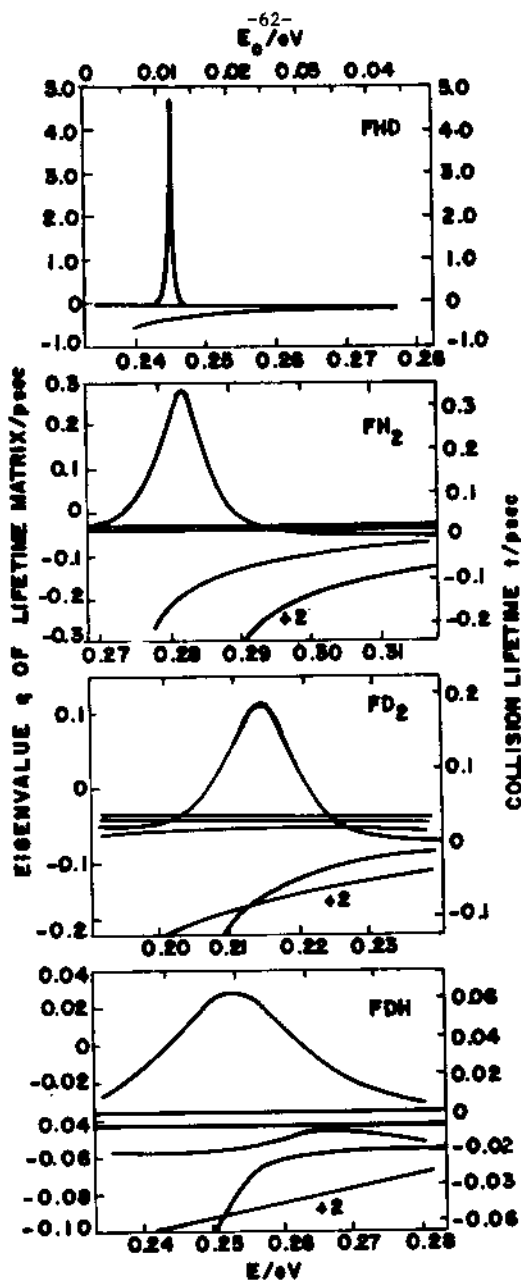


Figure 4.16

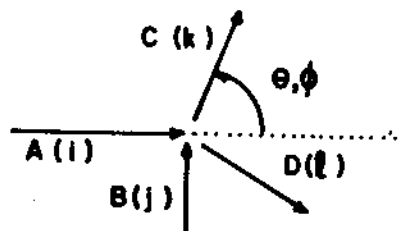
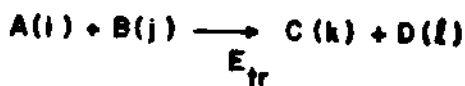
Eigenvalue of collision lifetime matrix Q as a function of energy for $F + HD(v=0)$, $F + H_2(v=0)$, $F + D_2(v=0)$ and $F + DH(v=0)$ collinear reactions

E = Total energy and E_0 = translational energy.

4.4 References

- 1) D.G. Truhlar and A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 56, 2232 (1972).
- 2) G.C. Schatz and A. Kuppermann, Phys. Rev. Lett. 35, 1266 (1975).
- 3) G.C. Schatz, J.M. Bowman and A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 63, 674 (1975); 63, 685 (1975).
- 4) A. Kuppermann, J.A. Kaye and J.P. Dwyer, Chem. Phys. Lett. 74, 257 (1980).
- 5) A. Kuppermann in "Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations", D.G. Truhlar Ed. Plenum Pub. Co. Ny (1981) pg 375 - 420.

5 REACTIVE SCATTERING FOR 3-DIMENSIONAL TRIATOMIC SYSTEMS

5.1 State-to-state reaction cross sections

$\sigma_{ij \rightarrow kl}(\sigma, \phi; E_{tr})$
 (state-to-state differential
 reaction cross section)

The differential reaction cross section contains a large amount of information regarding the dynamics of the reaction, such as

- . The energy disposal
- . The mechanism: direct versus compound state
- . The stereochemistry

Other quantities of interest are:

$$Q_{ij \rightarrow kl}(E_{tr}) = \int \sigma_{ij \rightarrow kl}(\theta, \phi; E_{tr}) d\Omega \quad (5.1)$$

(state-to-state integral reaction cross section)

$$Q_{ij}(E_{tr}) = \sum_{kl} Q_{ij \rightarrow kl}(E_{tr}) \quad (5.2)$$

(State-to-all integral reaction cross section)

$$k(T) = \langle v Q_{ij}(E_{tr}) \rangle_T \quad (5.3)$$

- = average of $v Q_{ij}(E_{tr})$ over a thermal distribution of reagent internal states and translational energies
- = thermal rate constant

For electronically adiabatic reactions, the $\sigma_{ij+k\ell}(\theta, \phi; E_{tr})$ is uniquely determined by the corresponding potential energy surface (or function) V . Reciprocally, $\sigma_{ij+k\ell}(\theta, \phi; E_{tr})$ contains important information about the nature of V , i.e. of the forces at play during chemical reactions.

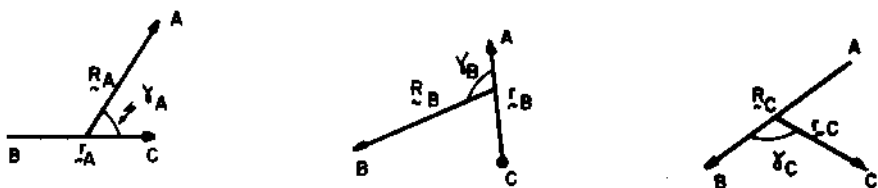
One of the very important goals of theoretical reaction dynamics is to establish the $V \leftrightarrow \sigma_{ij+k\ell}(\theta, \phi; E_{tr})$ correspondence, as well as less stringent ones such as $V \leftrightarrow Q_{ij+k\ell}(E_{tr})$, $V \leftrightarrow Q_{ij}(E_{tr})$ and $V \leftrightarrow k(T)$. In other words, one wishes to establish the relationship between the forces at play among the reacting partners and the detailed outcome of the chemical reaction.

Accurate ab initio quantum dynamical calculations furnish a data base against which to test approximate physical models of reactions designed to give insight into their dynamics.

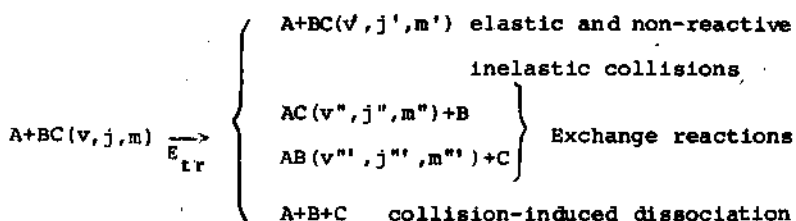
5.2 Quantum mechanical formulation of problem

For simplicity consider a triatomic system in its ground e-

electronic state, with reagents A and BC



The possible outcomes of an A + BC collision are:



The hamiltonian describing the relative motion of the three atoms can be written, in r_A, r_A coordinates,

$$H = T + V$$

$$T = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_{r_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_{r_A}^2 ; V = V(r_A, r_A, \gamma_A) \quad (5.4)$$

The problem is to solve the time-independent Schrödinger equation

$$H\psi^{vjm} = E\psi^{vjm} \quad (5.5)$$

subject to the asymptotic conditions

$$\psi^{vj\mathbf{m}} \left\{ \begin{array}{l}
 \sim R_A^{+\infty} e^{ikz} \phi_{vj\mathbf{m}}^{BC}(\mathcal{E}_A) + \sum_{v', j', \mathbf{m}'} f_{v' j' \mathbf{m}'}^{vj\mathbf{m}}(\theta_A, \phi_A) \frac{e^{ik'R_A}}{R_A} \phi_{v' j' \mathbf{m}'}^{BC}(\mathcal{E}_A) \\
 \\
 \sim R_B^{+\infty} \sum_{v'' j'' \mathbf{m}''} f_{v'' j'' \mathbf{m}''}^{vj\mathbf{m}}(\theta_B, \phi_B) \frac{e^{ik''R_B}}{R_B} \phi_{v'' j'' \mathbf{m}''}^{AC}(\mathcal{E}_B) \\
 \\
 \sim R_C^{+\infty} \sum_{v''' j''' \mathbf{m}'''} f_{v''' j''' \mathbf{m}'''}^{vj\mathbf{m}}(\theta_C, \phi_C) \frac{e^{ik'''R_C}}{R_C} \phi_{v''' j''' \mathbf{m}'''}^{AB}(\mathcal{E}_C) \\
 \\
 \sim R_A, \mathcal{E}_A^{+\infty} \int f_{k'}^{vj\mathbf{m}}(\theta_A, \phi_A) \frac{e^{ik'R_A}}{R_A} e^{ik''\mathcal{E}_A} dk'' \quad (5.6)
 \end{array} \right.$$

The differential reaction cross section for the exchange reactions are then given by

$$\sigma_{v'' j'' \mathbf{m}''}^{vj\mathbf{m}}(\theta_B, \phi_B; E_{tr}) = \frac{V''}{V} |f_{v'' j'' \mathbf{m}''}^{vj\mathbf{m}}(\theta_B, \phi_B)|^2 \quad (5.7)$$

$$\sigma_{v''' j''' \mathbf{m}'''}^{vj\mathbf{m}}(\theta_C, \phi_C; E_{tr}) = \frac{V'''}{V} |f_{v''' j''' \mathbf{m}'''}^{vj\mathbf{m}}(\theta_C, \phi_C)|^2 \quad (5.8)$$

The solution of this problem is significantly more difficult than that for bound state problems, for which asymptotically, in all directions,

$$\begin{aligned}
 \psi^{vjm} & \xrightarrow{R_A \rightarrow \infty} 0 \\
 \psi^{vjm} & \xrightarrow{R_B \rightarrow \infty} 0 \\
 \psi^{vjm} & \xrightarrow{R_C \rightarrow \infty} 0
 \end{aligned} \tag{5.9}$$

5.3 Introduction

We now consider a 3-D triatomic reaction. There are, in this case, two possible final rearrangement channels.



This results in a "bifurcation" problem not encountered in the collinear case. Configuration space, after removal of the motion of the center of mass, is 6-dimensional (6MD) instead of 2-dimensional. The formalism is more complicated because of the introduction of angular momentum considerations, but otherwise the concepts are similar.

5.4 Scaled coordinates

We label the 3 atoms $A = A_\alpha$, $B = A_\beta$ and $C = A_\gamma$ and define $\lambda_{\alpha\beta\gamma}$ as a cyclic permutation of the indices $\alpha\beta\gamma$. As indicated in

Figure 5.1 the λ coordinates are (with $\lambda = \alpha, \beta, \gamma$) r'_{λ} , the inter nuclear vector from A_{ν} to A_k , and R'_{λ} , the position vector of A_{λ} with respect to the center of mass $G_{A_{\lambda}A_k}$ of the $A_{\nu}A_k$ diatom. The angle in the range 0 to π between these two vectors is labelled γ_{λ} . In terms of these coordinates, the Hamiltonian, after removal of the motion of the center of mass of the system, is:

$$\hat{H} = -\frac{M^2}{2\mu_{\lambda, \nu k}} \nabla_{R'_{\lambda}}^2 - \frac{M^2}{2\mu_{\nu k}} \nabla_{r'_{\lambda}}^2 + V_{\lambda}(R'_{\lambda}, r'_{\lambda}, \gamma_{\lambda}) \quad (5.11)$$

where the reduced masses are analogous to those in Eq. (3.2). The potential energy function now depends on γ_{λ} , in addition to $R'_{\lambda}, r'_{\lambda}$. We now introduce the same scaling as in Eqs. (3.12) through (3.14), with the scales distances replaced by the corresponding vectors:

$$\left. \begin{aligned} R_{\lambda} &= \left(\frac{\mu_{\lambda, \nu k}}{\mu}\right)^{1/2} R'_{\lambda} = \left(\frac{\mu_{\lambda, \nu k}}{\mu_{\nu k}}\right)^{1/4} R'_{\lambda} \\ r_{\lambda} &= \left(\frac{\mu_{\nu k}}{\mu}\right)^{1/2} r'_{\lambda} = \left(\frac{\mu_{\nu k}}{\mu_{\lambda, \nu k}}\right)^{1/4} r'_{\lambda} \\ \mu &= \left(\frac{m_{\lambda} m_{\nu} m_k}{M}\right)^{1/2} ; \quad M = m_{\lambda} + m_{\nu} + m_k \end{aligned} \right\} \quad (5.12)$$

In terms of these scaled coordinates, the Hamiltonian becomes

$$\hat{H} = -\frac{M^2}{2\mu} (\nabla_{R_{\lambda}}^2 + \nabla_{r_{\lambda}}^2) + V_{\lambda}(R_{\lambda}, r_{\lambda}, \gamma_{\lambda}) \quad \lambda = \alpha, \beta, \gamma \quad (5.13)$$

The transformation, from λ to γ coordinates is given by

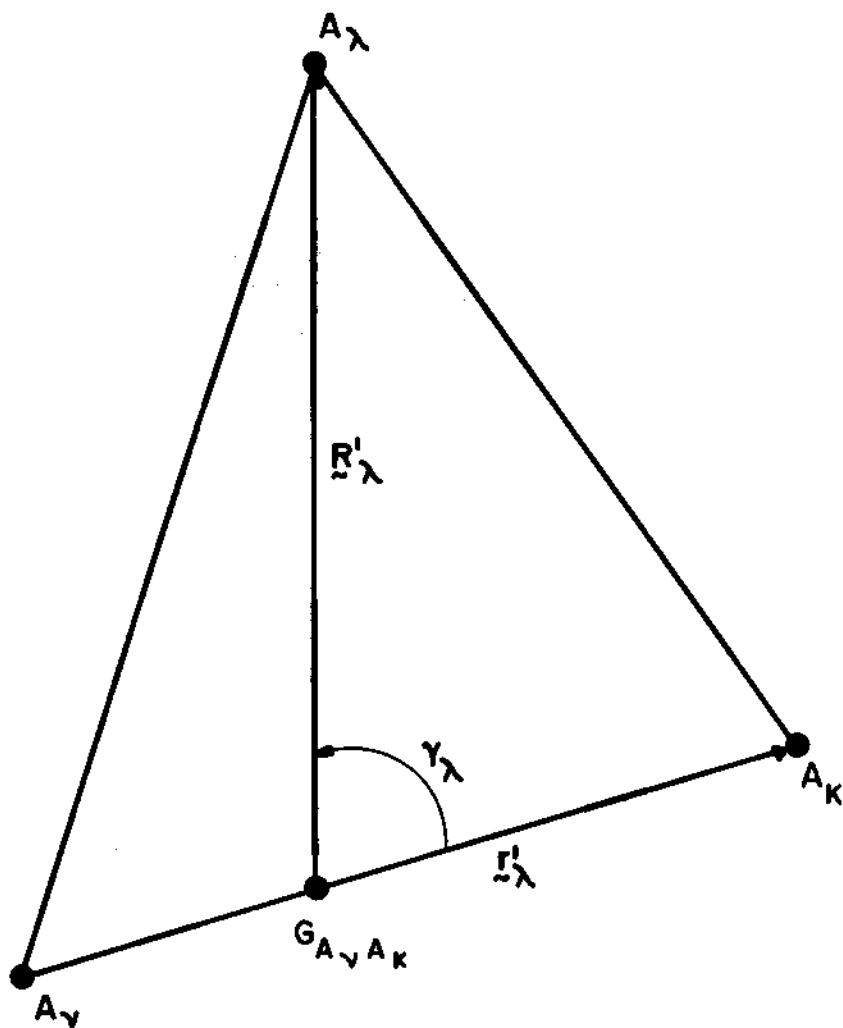


Figure 5.1

Unscaled coordinates for 3-D $A_\lambda A_\gamma A_K$ system.

$$\begin{pmatrix} R_{\lambda V} \\ r_{\lambda V} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha_{V\lambda} & -\sin \alpha_{V\lambda} \\ \sin \alpha_{V\lambda} & \cos \alpha_{V\lambda} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{\lambda} \\ r_{\lambda} \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

where

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha_{V\lambda} &= - \left[\frac{m_{\lambda} m_V}{(m_{\lambda} + m_K)(m_V + m_K)} \right]^{1/2} \\ \sin \alpha_{V\lambda} &= + \left[\frac{m_{\lambda} M}{(m_{\lambda} + m_K)(m_V + m_K)} \right]^{1/2} \end{aligned} \right\}$$

Eq. (5.14) represents a rotation in the 6-MD configuration space spanned by the scaled coordinates R_{λ}, r_{λ} . The Laplacian operators therefore satisfy the property

$$\nabla_{R_{\alpha}}^2 + \nabla_{r_{\alpha}}^2 = \nabla_{R_{\beta}}^2 + \nabla_{r_{\beta}}^2 = \nabla_{R_{\gamma}}^2 + \nabla_{r_{\gamma}}^2 = \nabla^2 \quad (5.15)$$

where ∇^2 is the 6-MD laplacian of that space. We can, as a result, rewrite (6.4) as

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V \quad (5.16)$$

which is the Hamiltonian of a single particle of mass μ moving in the 6-MD scaled configuration space subject to the potential V . This is the generalization of (3.15) to three physical (i. e., 6 mathematical) dimensions, and establishes the isomorphism of the motion of that particle in 6MD space and that of the 3 atoms in 3D physical space.

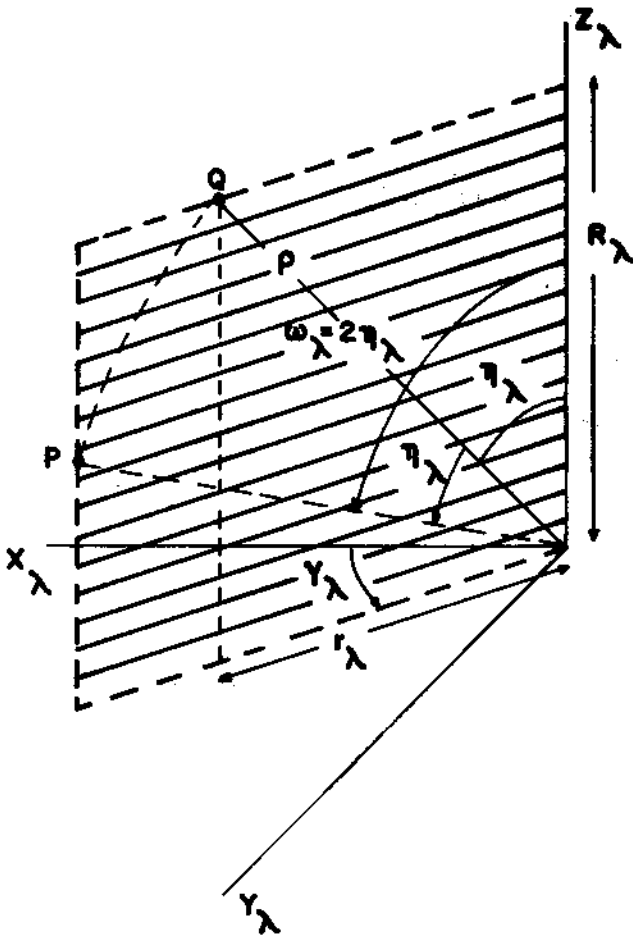


Figure 5.2

Cylindrical, R_λ, r_λ and γ_λ , and spherical polar $\rho, \eta_\lambda, \gamma_\lambda$ coordinates of point Q, in 3-D configuration space.

-73-

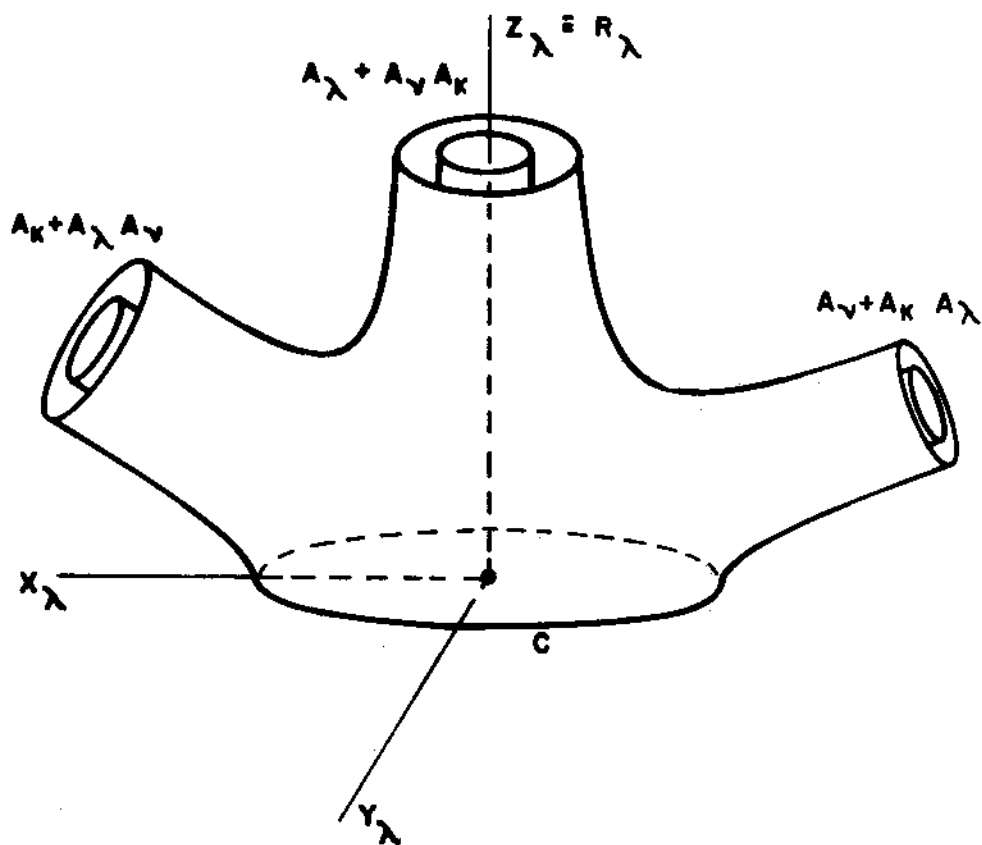


Figure 5.3

Equipotential surface for 3-D triatomic $A_\nu A_\kappa A_\lambda$ reactive system.

5.5 Potential energy surface mapping in symmetrized hyperspherical coordinates

We wish to represent the function $V_\lambda(R_\lambda, r_\lambda, \gamma_\lambda)$ in an appropriate map. One choice is to consider a space in which the cylindrical coordinates of a point Q are R_λ , r_λ and γ_λ , as shown in Figure 5.2. For $\gamma_\lambda = \pi$, the contours of $v(R_\lambda, r_\lambda, \pi)$ would represent the collinear potential energy surface. The spherical polar coordinates of Q, in this space, would be

$$\rho = (R_\lambda^2 + r_\lambda^2)^{1/2} ; \quad \eta_\lambda = \tan^{-1}(r_\lambda/R_\lambda) ; \quad \gamma_\lambda \quad (5.17)$$

$$0 \leq \eta_\lambda \leq \frac{\pi}{2} \quad 0 \leq \gamma_\lambda \leq \pi$$

These coordinates are also displayed in Figure 5.2. A typical equipotential surface of V is shown schematically in Figure 5.3. This is an unsatisfactory map because all points on circle C, for which $\eta_\lambda = \frac{\pi}{2}$, correspond to the same configuration $R_\lambda = 0$ for which A_λ coincides with $G_{A_\lambda V_k}$. This situation can be improved by replacing η_λ by

$$\rho_\lambda = 2\eta_\lambda ; \quad 0 \leq \omega_\lambda \leq \pi \quad (5.18)$$

The point P whose spherical polar coordinates are $\rho, \omega_\lambda, \gamma_\lambda$ is indicated in Figure 5.2

-75-

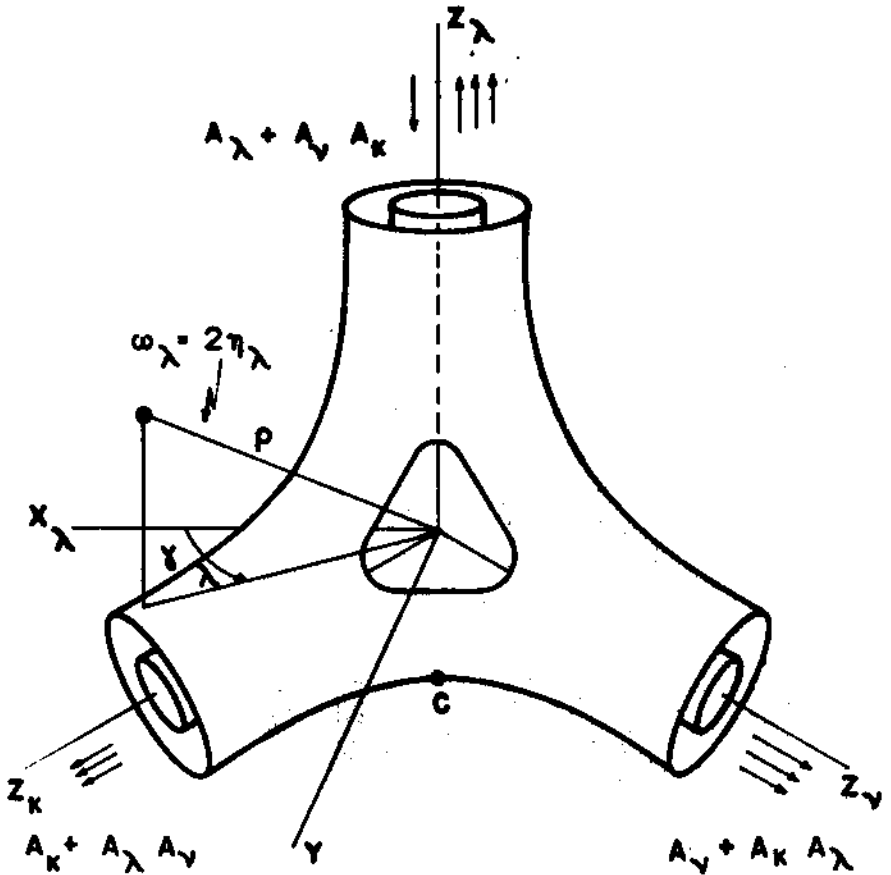


Figure 5.4

Equipotential surfaces for 3-D triatomic $A_\nu A_\kappa A_\lambda$ reactive system in 3D configuration space.

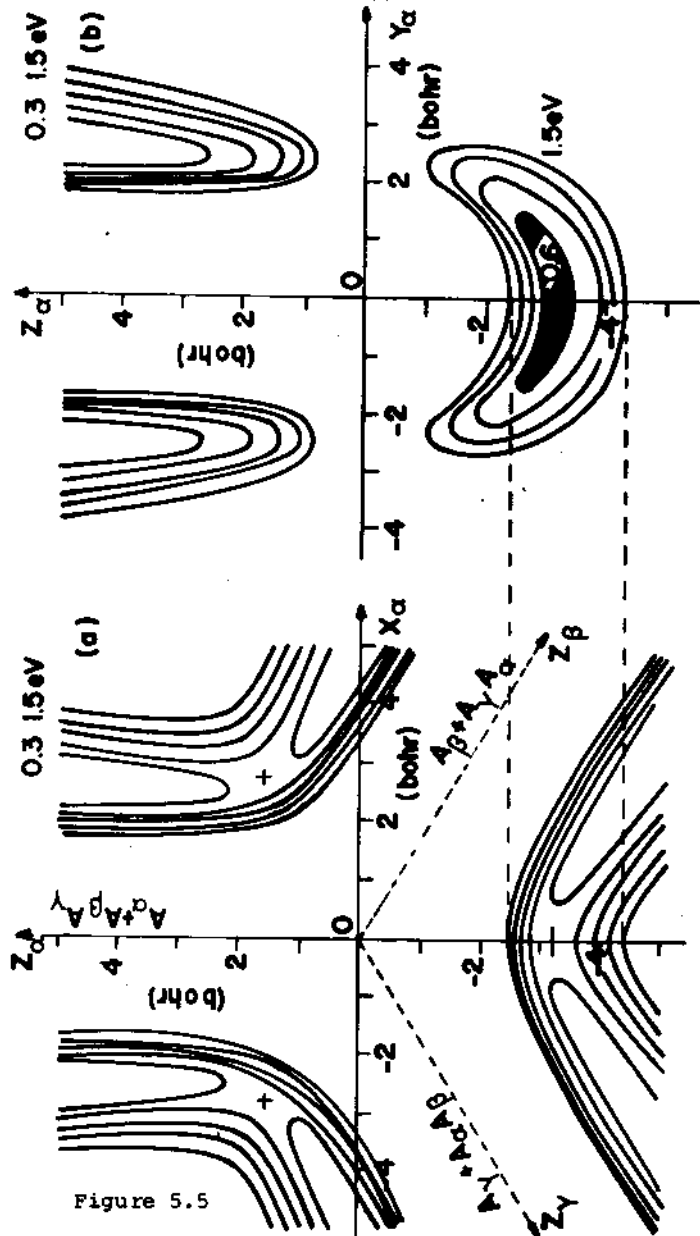


Figure 5.5

Equipotential contours for 3-D triatomic $A_\alpha A_\beta A_\gamma$ potential surface represented in z_α, x_α plane (a) and z_α, y_α plane (b). The three different arrangement channels are indicated in figure (a). Equidistant contour values are indicated.

5.6 Reactive scattering formalism

In terms of the body-fixed coordinates we wish to obtain solutions of the Schrödinger equation

$$\hat{H}\psi^{\lambda'n'_\lambda} = E\psi^{\lambda'n'_\lambda} \quad (5.19)$$

subject to the asymptotic conditions for large R_λ ($\lambda = \alpha, \beta, \gamma$)

$$\begin{aligned} \psi^{\lambda'n'_\lambda} \sim & e^{ik_\lambda c'_\lambda j'_\lambda R'_\lambda} \phi_{\lambda'n'_\lambda}(r_{\lambda'}^{st}) \\ & + \sum_{\lambda n_\lambda} f_{\lambda n_\lambda}^{\lambda'n'_\lambda}(\theta_\lambda, \phi_\lambda) \frac{e^{ik_\lambda c_\lambda j_\lambda R_\lambda}}{R_\lambda} \phi_{\lambda n_\lambda}(r_{\lambda}^{bf}) \end{aligned} \quad (5.20)$$

In these expressions, λ and λ' designate the final and initial arrangement channels, respectively, and η_λ is the set of quantum numbers $c_\lambda, j_\lambda, m_\lambda$ of the isolated $A_\nu A_k$ diatom, where c_λ is the vibrational quantum number, j_λ its rotational angular momentum quantum number, and m_{j_λ} the quantum number associated with the projection of the diatom's rotational angular momentum along the direction of the final wave-number vector $k_{\lambda} c_{\lambda} j_{\lambda}$ (i.e., the helicity polarization quantum number), which, as $R_\lambda \sim \infty$, lies in the $\theta_\lambda, \phi_\lambda$ direction.

Similarly, n'_λ represents the corresponding quantum numbers $c'_\lambda, j'_\lambda, m'_{j'_\lambda}$ of the initial diatomic reagent $A_\nu A_k$, where the axis of quantization for $m'_{j'_\lambda}$ is the direction of the initial relative wave number vector $k_{\lambda'} c'_{\lambda'} j'_{\lambda'}$, and lies along the laboratory-fixed O_z axis. The $\phi_{\lambda n_\lambda}(r_{\lambda}^{bf})$ and $\phi_{\lambda'n'_\lambda}(r_{\lambda'}^{st})$ represent the diatomic product and reagent revibrational wave functions. Energy conservation relations analogous to (3.4) are valid. The unscaled co-

ordinate scattering amplitude $f_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda}$ is related to the scaled one by

$$\left. \begin{aligned} f_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda}(\theta_\lambda, \phi_\lambda) &= \frac{1}{a_\lambda} \left(\frac{a_\lambda}{a_{\lambda'}} \right)^{1/2} f_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda}(\theta_\lambda, \phi_\lambda) \\ a_\lambda &= \left(\frac{\mu_{\lambda, \nu k}}{\mu} \right)^{1/2} = \left(\frac{\mu_{\lambda, \nu k}}{\mu_{\nu k}} \right)^{1/4} \end{aligned} \right\} \quad (5.21)$$

For distinguishable atoms, the differential cross section for the $\lambda' n'_\lambda \rightarrow \lambda n_\lambda$ process is given by

$$\sigma_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda}(\theta_\lambda, \phi_\lambda) = \frac{v_{\lambda n_\lambda}'}{v_{\lambda' n'_\lambda}'} \left| f_{\lambda n_\lambda}^{\lambda' n'_\lambda}(\theta_\lambda, \phi_\lambda) \right|^2 \quad (5.22)$$

For identical atoms the appropriate expression is given in section 5.6.2.

5.7 Scattering and reactance matrices

Let $\Phi_{\lambda b_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda, \hat{r}_\lambda^{bf}) = \Phi_{\lambda b_\lambda}^{JM}(\theta_\lambda, \phi_\lambda, r_\lambda, \gamma_\lambda, \psi_\lambda)$ be a simultaneous eigenfunction of the five operators $\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{h}_\lambda$ (isolated diatom hamiltonian), \hat{j}_λ^2 and $\hat{j}_{2\lambda}$, with quantum numbers $J, M_J, c_\lambda, j_\lambda$ and Ω_λ respectively, and $b_\lambda \equiv \{c_\lambda, j_\lambda, \Omega_\lambda\}$. The quantum number Ω_λ is associated with the tumbling of the triatom around \hat{R}_λ , measured by the angle ψ_λ , and is important for the computation methodology. The $\Phi_{\lambda b_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda, \hat{r}_\lambda^{bf})$, called surface functions, form a complete discrete orthonormal set which spans the 5-MD subspace described by the 5 variables $\theta_\lambda, \phi_\lambda, r_\lambda, \gamma_\lambda, \psi_\lambda$. They are given by

$$\Phi_{\lambda b_{\lambda}}^{JM_J}(\tilde{R}_{\lambda}, \tilde{r}_{\lambda}^{bf}) = \left(\frac{2J+1}{4\pi}\right)^{1/2} D_{M_J \Omega_{\lambda}}^J(\phi_{\lambda}, \theta_{\lambda}, 0) \phi_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}(\tilde{r}_{\lambda}^{bf}) \quad (5.23)$$

where $\phi_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}$ is a simultaneous eigenfunction of the $\hat{h}_{\lambda}, \hat{j}_{\lambda}^2$ and $\hat{j}_{z_{\lambda}}$ isolated diatom operators. For a λ electronic state, it is given by

$$\phi_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}(\tilde{r}_{\lambda}^{bf}) = \frac{1}{r_{\lambda}} \phi_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}(r_{\lambda}) y_{j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}(\gamma_{\lambda}, \psi_{\lambda}) \quad (5.24)$$

where

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr_{\lambda}^2} + v_{\lambda}(r_{\lambda}) + \frac{j_{\lambda}(j_{\lambda}+1)\hbar^2}{2\mu r_{\lambda}^2} \right] \phi_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}} = E_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}} \phi_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}} \quad (5.25)$$

Let $\psi^{JM_J \lambda' b'_{\lambda}}$ be a simultaneous eigenfunction of \hat{H}, \hat{J}^2 and \hat{J}_z .

For large R_{λ} , it can be expanded asymptotically as

$$\psi^{JM_J \lambda' b'_{\lambda}} \sim \sum_{\lambda b_{\lambda}} \frac{1}{R_{\lambda}} (g^{JM_J})_{\lambda b_{\lambda}}^{\lambda' b'_{\lambda}}(R_{\lambda}) \phi_{\lambda b_{\lambda}}^{JM_J}(\tilde{R}_{\lambda}, \tilde{r}_{\lambda}^{bf}) \quad (5.26)$$

The radial wave functions g behave asymptotically as

$$(g^{JM_J})_{\lambda b_{\lambda}}^{\lambda' b'_{\lambda}}(R_{\lambda}) \underset{R_{\lambda} \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{v_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^{1/2}} \left[J_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^J(R_{\lambda}) (A^{JM_J})_{\lambda b_{\lambda}}^{\lambda' b'_{\lambda}} - O_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^J(R_{\lambda}) (B^{JM_J})_{\lambda b_{\lambda}}^{\lambda' b'_{\lambda}} \right] \quad (5.27)$$

where

-81-

$$J_{\lambda}^J c_{\lambda} j_{\lambda} (R_{\lambda}) = \begin{cases} e^{-i [k_{\lambda} c_{\lambda} j_{\lambda} R_{\lambda} - \frac{1}{2}(J+j_{\lambda})\pi]} & \text{open ch.} \\ e^{-|k_{\lambda} c_{\lambda} j_{\lambda}| R_{\lambda}} & \text{closed ch.} \end{cases} \quad (5.28)$$

$$O_{\lambda}^J c_{\lambda} j_{\lambda} (R_{\lambda}) = \begin{cases} e^{i [k_{\lambda} c_{\lambda} j_{\lambda} R_{\lambda} - \frac{1}{2}(J+j_{\lambda})\pi]} & \text{open ch.} \\ e^{-|k_{\lambda} c_{\lambda} j_{\lambda}| R_{\lambda}} & \text{closed ch.} \end{cases} \quad (5.29)$$

The phase $\frac{1}{2}(J+j_{\lambda})\pi$ is introduced for mathematical convenience.

In matrix form (5.27) becomes:

$$\underline{g}^{JM_J} \sim \underline{v}^{-1/2} \left[\underline{J}^J \underline{A}^{JM_J} - \underline{O}^J \underline{B}^{JM_J} \right] \quad (5.30)$$

The intermediary scattering matrix $\underline{\underline{S}}^J$ is defined by

$$\underline{\underline{S}}_B^{JM_J} = \underline{\underline{S}}_A^{JM_J} \quad (5.31)$$

and the body-fixed helicity scattering matrix by

$$\left(\underline{\underline{S}}^J \right)_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} m_j}^{\lambda' c'_{\lambda} j'_{\lambda} m'_j} = \left(\underline{\underline{S}}^J \right)_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda} = m_j}^{\lambda' c'_{\lambda} j'_{\lambda} \Omega'_{\lambda} = -m'_j} \quad (5.32)$$

The negative sign in the column label reflects the fact that as $R_{\lambda} \rightarrow \infty$, R_{λ} and $k_{\lambda} c_{\lambda} j_{\lambda}$ become antiparallel. The scattering matrix $\underline{\underline{S}}^J$ is unique (i.e., independent of \underline{A}^{JM_J} , \underline{B}^{JM_J} and

M_j) and its open part \underline{S}_0^J is symmetric and unitary, representing the properties of microscopic reversibility and conservation of particle flux. Rewriting (5.30) as

$$\underline{g}^{JM_J} \sim \underline{v}^{-1/2} \left[\underline{S}^J \underline{C}^{JM_J} + \underline{C}^J \underline{D}^{JM_J} \right] \quad (5.33)$$

where \underline{S}^J and \underline{C}^J are diagonal matrices whose diagonal elements are given by

$$S_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^J(R_{\lambda}) = \begin{cases} \sin \left[R_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}} R_{\lambda} - \frac{1}{2}(J+j_{\lambda})\pi \right] & \text{open ch.} \\ e^{-|k_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}| R_{\lambda}} & \text{closed ch.} \end{cases} \quad (5.34)$$

$$C_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^J(R_{\lambda}) = \begin{cases} \cos \left[R_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}} R_{\lambda} - \frac{1}{2}(J+j_{\lambda})\pi \right] & \text{open ch.} \\ e^{-|k_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}| R_{\lambda}} & \text{closed ch.} \end{cases} \quad (5.35)$$

we define the body-fixed helicity scattering matrix \underline{R}^J by:

$$\underline{D}^{JM_J} = \underline{R}^J \underline{C}^{JM_J}; \quad (\underline{R}^J)_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} m_{j_{\lambda}}}^{\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}' m_{j_{\lambda}}'} = (\underline{R}^J)_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda} m_{j_{\lambda}}}^{\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}' m_{j_{\lambda}}'} = -m_{j_{\lambda}}' \quad (5.36)$$

The matrix \underline{R}^J is unique, real and its open part \underline{R}_0^J is symmetric. The latter is related to \underline{S}_0^J by

$$\underline{S}_0^J = \frac{\underline{I} + i \underline{R}_0^J}{\underline{I} - i \underline{R}_0^J} \quad (5.37)$$

5.8 Scattering amplitudes and cross sections

5.8.1 Distinct atoms

When A, B, and C are different kinds of atoms, the scaled scattering amplitudes are given by

$$f_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'}(\theta_{\lambda}, \phi_{\lambda}) = \left(\frac{v_{\lambda' c_{\lambda}'} j_{\lambda}'}{v_{\lambda c_{\lambda}} j_{\lambda}} \right)^{1/2} \frac{e^{i m_{\lambda} \phi_{\lambda}}}{2 k_{\lambda' c_{\lambda}'} j_{\lambda}'} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{m_{\lambda}' m_{\lambda}}^J(\theta_{\lambda}) (T_{\lambda n_{\lambda}}^J)^{\lambda' n_{\lambda}'} \quad (5.38)$$

where $T_{\lambda n_{\lambda}}^J$ is the open part of the transition matrix defined by

$$\underline{T}^J = \underline{I} - \underline{S}^J \quad (5.39)$$

The corresponding differential cross section is given by

$$\sigma_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'}(\theta_{\lambda}) = \frac{1}{4 k_{\lambda' c_{\lambda}'}^2 j_{\lambda}'} \left| \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) d_{m_{\lambda}' m_{\lambda}}^J(\theta_{\lambda}) (T_{\lambda n_{\lambda}}^J)^{\lambda' n_{\lambda}'} \right|^2 \quad (5.40)$$

From which we obtain the integral cross section

$$Q_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'} = \frac{\pi}{k_{\lambda' c_{\lambda}'}^2 j_{\lambda}'} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \left| (T_{\lambda n_{\lambda}}^J)^{\lambda' n_{\lambda}'} \right|^2 \quad (5.41)$$

Good phases of \underline{S}^J are needed to calculate $\sigma_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'}(\theta_{\lambda})$ but not $Q_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'}$. Due to the unitarity of \underline{S}_0^J we define the J partial wave $\lambda n_{\lambda} \rightarrow \lambda' n_{\lambda}'$ transition probability by

$$P_{\lambda n_{\lambda}}^{j\lambda' n_{\lambda}'} = \left| \left(\underset{\equiv 0}{S^J} \right)_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'} \right|^2 \quad (5.42)$$

in terms of which the $\lambda' n_{\lambda}' + \lambda n_{\lambda}$ integral cross section for transitions other than the elastic one can be written as

$$Q_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda' n_{\lambda}'} = \frac{\hbar}{k_{\lambda'}^2 c_{\lambda'}^{j_{\lambda}'}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{\lambda n_{\lambda}}^{J\lambda' n_{\lambda}'}; \quad \lambda n_{\lambda} \neq \lambda' n_{\lambda}' \quad (5.43)$$

Averaging over the initial $m_{j_{\lambda}}'$ and summing over the final $m_{j_{\lambda}}$ we get:

$$Q_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^{\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}'} = \frac{\hbar}{k_{\lambda'}^2 c_{\lambda'}^{j_{\lambda}'}} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^{J\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}'} \quad (5.44)$$

where $P_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^{J\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}'}$ is the opacity function defined by

$$P_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^{J\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}'} = \frac{1}{2j_{\lambda}' + 1} \sum_{m_{j_{\lambda}}, m_{j_{\lambda}'}} P_{\lambda n_{\lambda}}^{J\lambda' n_{\lambda}'} \quad (5.45)$$

The transition probabilities, cross sections and opacity functions satisfy the following properties:

$$\sum_{\lambda n_{\lambda}} P_{\lambda n_{\lambda}}^{J\lambda' n_{\lambda}'} = 1 \quad \text{flux conservation} \quad (5.46)$$

$$\sum_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}} P_{\lambda c_{\lambda} j_{\lambda}}^{J\lambda' c_{\lambda}' j_{\lambda}'} = 1 \quad \text{opacity conservation} \quad (5.47)$$

$$P_{\lambda n_{\lambda}}^{J\lambda'c'_{\lambda}} = P_{\lambda'n'_{\lambda}}^{J\lambda n_{\lambda}} \quad \text{microscopic reversibility} \quad (5.48)$$

$$(2j'_{\lambda}+1)P_{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}}^{J\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}} = (2j_{\lambda}+1)P_{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}}^{J\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}} \quad (5.49)$$

microscopic reversibility

$$k_{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}}^{\lambda'n'_{\lambda}} Q_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda'n'_{\lambda}} = k_{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}}^{\lambda n_{\lambda}} Q_{\lambda'n'_{\lambda}}^{\lambda n_{\lambda}} \quad (5.50)$$

microscopic reversibility

$$(2j'_{\lambda}+1)k_{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}}^{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}} Q_{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}}^{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}} = (2j_{\lambda}+1)k_{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}}^{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}} Q_{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}}^{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}} \quad (5.51)$$

microscopic reversibility

$$k_{\lambda'c'_{\lambda},j'_{\lambda}}^{\lambda'n'_{\lambda}} \sigma_{\lambda n_{\lambda}}^{\lambda'n'_{\lambda}}(\theta_{\lambda}) = k_{\lambda c_{\lambda}j_{\lambda}}^{\lambda n_{\lambda}} \sigma_{\lambda'n'_{\lambda}}^{\lambda n_{\lambda}}(\theta_{\lambda}, = \theta_{\lambda}) \quad (5.52)$$

microscopic reversibility

All of those equations involve the same *total* energy E in their right and left hand sides.

5.8.2 Identical atoms

For a system of three identical atoms, in the absence of nuclear spin-orbital motion interactions, we introduce the Pauli principle a-posteriori. For H_3 , for example, we get only two kinds of scattering amplitudes, a reactive one f^R ($\lambda' \neq \lambda$) and a non-reactive one f^N ($\lambda' = \lambda$) in terms of which the differential cross section are given by:

$$\sigma_{pn}^{pn'} = \frac{v_c^j}{v_c^{j'}} \left| f_n^{Nn'} - f_n^{Rn'} \right|^2 \quad \text{for } j', j \text{ even (para+para)} \quad (5.53)$$

$$\sigma_{on}^{pn'} = 3 \frac{v_c^j}{v_c^{j'}} \left| f_n^{Rn'} \right|^2 \quad \text{for } j' \text{ even, } j \text{ odd (para-ortho)} \quad (5.54)$$

$$\sigma_{np}^{on'} = \frac{v_c^j}{v_c^{j'}} \left| f_n^{Rn'} \right|^2 \quad \text{for } j' \text{ odd, } j \text{ even (ortho+para)} \quad (5.55)$$

$$\sigma_{on}^{on'} = \frac{v_c^j}{v_c^{j'}} \left(\left| f_n^{Nn'} + f_n^{Rn'} \right|^2 + 2 \left| f_n^{Rn'} \right|^2 \right) \quad \text{for } j', j \text{ odd (ortho-ortho)} \quad (5.56)$$

Phase interferences may occur due to the $f^{N'} \pm f^{R'}$ terms.

5.9 Computation methodology

5.9.1 Coupled channel equations

We define the body-fixed complete discrete orthonormal basis set in the 4 angles $\theta_\lambda, \phi_\lambda, \gamma_\lambda, \psi_\lambda$ by

$$D_{J_\lambda \Omega_\lambda}^{JM_J}(\theta_\lambda, \phi_\lambda, \gamma_\lambda, \psi_\lambda) = \left(\frac{2J+1}{4\pi} \right)^{1/2} D_{M_J \Omega_\lambda}^J(\theta_\lambda, \phi_\lambda, 0) Y_{j_\lambda \Omega_\lambda}(\gamma_\lambda, \psi_\lambda) \quad (5.57)$$

They are simultaneous eigenfunctions of \hat{J}^2 , \hat{J}_z , \hat{J}_λ^2 and \hat{J}_{z_λ} . Let $\psi_\lambda^{JM_J}(R_\lambda, \underline{r}_\lambda^{bf})$ be a simultaneous eigenfunction of \hat{H} , \hat{J}^2 and \hat{J}_z . Expanding it in terms of the $D_{J_\lambda \Omega_\lambda}^{JM_J}$ we get

-87-

$$\psi_{\lambda}^{JM}(\underline{R}_{\lambda}, \underline{r}_{\lambda}^{bf}) = \sum_{\Omega_{\lambda}=-J}^J \sum_{j_{\lambda}=|\Omega_{\lambda}|}^{\infty} \frac{1}{R_{\lambda} r_{\lambda}} F_{\lambda j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^J(\underline{R}_{\lambda}, \underline{r}_{\lambda})$$

$$D_{j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^{JM}(\theta_{\lambda}, \phi_{\lambda}, \gamma_{\lambda}, \psi_{\lambda}) \quad (5.58)$$

Replacement of this in the Schrödinger equation and use of the properties of the $D_{M \Omega_{\lambda}}^J$ and $Y_{j_{\lambda} \Omega_{\lambda}}$ eventually furnishes

$$\hat{\epsilon}_{\Omega_{\lambda}, \Omega_{\lambda}-1}^{J j_{\lambda}} F_{\lambda j_{\lambda}, \Omega_{\lambda}-1}^J + \hat{\epsilon}_{\Omega_{\lambda}, \Omega_{\lambda}}^{J j_{\lambda}} F_{\lambda j_{\lambda}, \Omega_{\lambda}}^J + \hat{\epsilon}_{\Omega_{\lambda}, \Omega_{\lambda}+1}^{J j_{\lambda}} F_{\lambda j_{\lambda}, \Omega_{\lambda}+1}^J \quad (5.59)$$

$$+ \sum_{j'_{\lambda}=0}^{\infty} V_{j_{\lambda} j'_{\lambda}}^{\lambda \Omega_{\lambda}} F_{\lambda j'_{\lambda}, \Omega_{\lambda}}^J = E F_{\lambda j_{\lambda}, \Omega_{\lambda}}^J$$

where the kinetic energy operators $\hat{\epsilon}$ are given by:

$$\hat{\epsilon}_{\Omega_{\lambda}, \Omega_{\lambda}}^{J j_{\lambda}}(\underline{R}_{\lambda}, \underline{r}_{\lambda}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_{\lambda}^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_{\lambda}^2} \right) + \frac{j_{\lambda}(j_{\lambda}+1)\hbar^2}{2\mu\Omega_{\lambda}^2}$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2\mu R_{\lambda}^2} \left[J(J+1) - 2\Omega_{\lambda}^2 + j_{\lambda}(j_{\lambda}+1) \right] \quad (5.60)$$

$$\hat{\epsilon}_{\Omega_{\lambda}, \Omega_{\lambda} \pm 1}^{J j_{\lambda}}(\underline{R}_{\lambda}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu R_{\lambda}^2} \xi_{\pm}(J, \Omega_{\lambda}) \xi_{\pm}(j_{\lambda}, \Omega_{\lambda}) \quad (5.61)$$

$$\xi_{\pm}(j, m) = \left[j(j+1) - m(m \pm 1) \right]^{1/2} ; |m| \leq j \quad (5.62)$$

The potential energy function matrix elements are defined by

$$V_{j_{\lambda} j'_{\lambda}}^{\lambda \Omega_{\lambda}}(\underline{R}_{\lambda}, \Omega_{\lambda}) = \langle J_{\lambda} \Omega_{\lambda} | V_{\lambda}(\underline{R}_{\lambda}, \underline{r}_{\lambda}, \gamma_{\lambda}) | j'_{\lambda} \Omega_{\lambda} \rangle$$

5.9.2 Matching and determination of \underline{E}^J

Eq. (5.60) contains the same two distances R_λ, r_λ as the Schrödinger equation for collinear triatomic systems. Instead of a single such equation, we have however a set of coupled equations scanned by the quantum numbers j_λ and Ω_λ . The potential energy function couples different j_λ (because of its dependence on γ_λ), and the angular momentum tumbling centrifugal terms $t_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda \pm 1}^{j_\lambda j_\lambda}$ couple different Ω_λ . We now divide the internal configuration space into three arrangement channel regions by the three half-planes $\pi_{\lambda\nu}$, $\pi_{\nu\kappa}$ and $\pi_{\kappa\lambda}$, as depicted in Figure 5.7. Their common edge is the y_λ internal configuration space axis of Figure 5.4 (not the body-fixed physical space y_λ axis), perpendicular to the plane of Figure 5.7. We then integrate the coupled equations (5.59) over the range of R_λ, r_λ which, together with γ_λ spans the λ -arrangement channel region of Fig. 5.7. This integration is done as in the collinear case (see Fig. 5.8). This generates a set of linearly independent $\psi_{\lambda n_\lambda}^{JM} (R_\lambda, r_\lambda^{bf})$ in each of those three regions ($\lambda = \alpha, \beta, \gamma$). These solutions overlap on the dividing half-planes $\pi_{\lambda\nu}$, but are in general not continuous on those half-planes. We then take linear combinations of these solutions in each of these regions so as to make them match smoothly on the dividing half-planes. This procedure generates solutions of the 6-MD Schrödinger equation which are everywhere continuous and have a continuous first derivative. An examination of their asymptotic behavior then furnishes \underline{E}^J from which we calculate \underline{S}_0^J and the differential and integral cross sections.

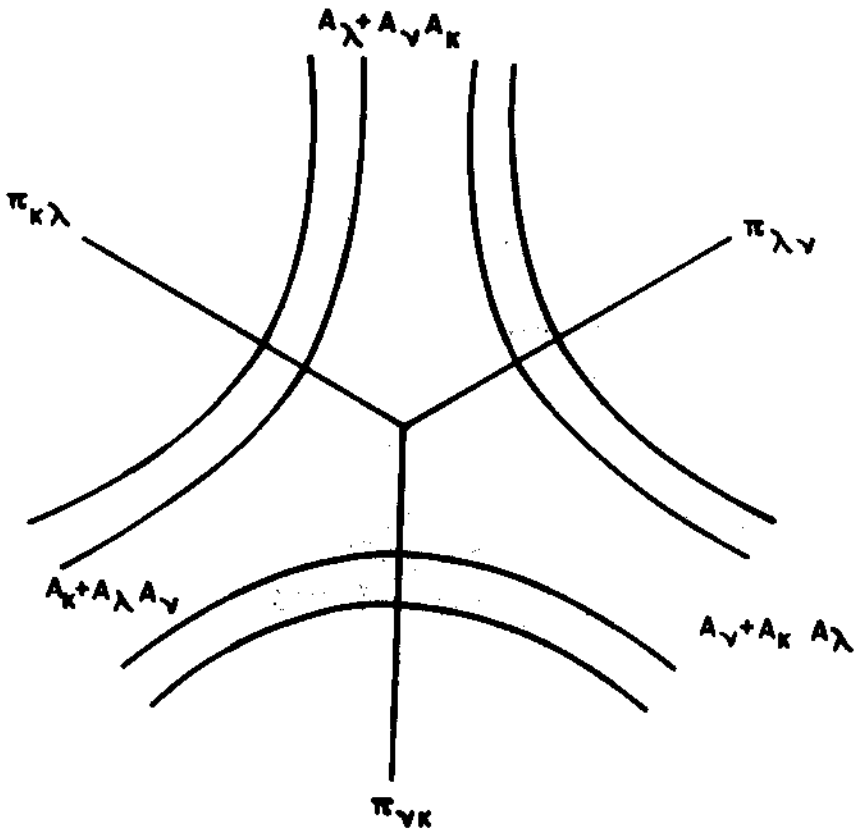


Figure 5.7

Three arrangement channels regions in body-fixed space.

See figure 5.4.

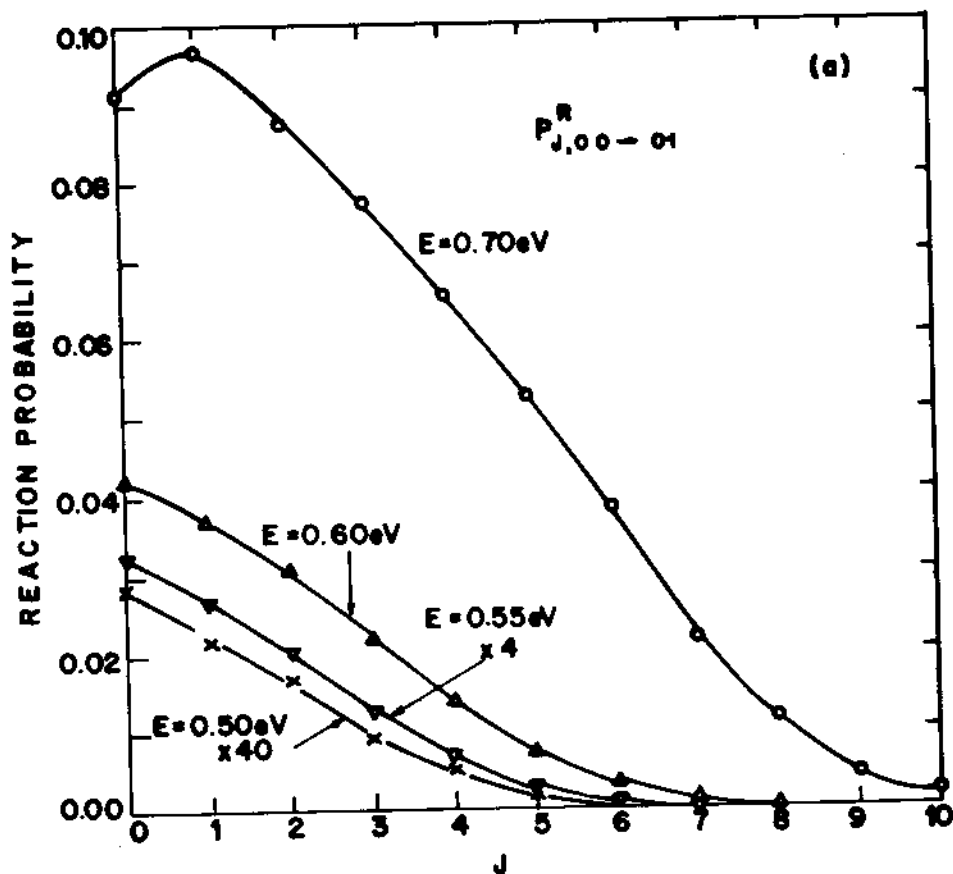


Figure 5.8.a

(a) Reaction probability $P_{J,00-01}^R$ as a function of total angular momentum quantum number for $H + H_2(J,00) \rightarrow H + H_2(0,1,n_\lambda)$ exchange reaction at four values of total energy.

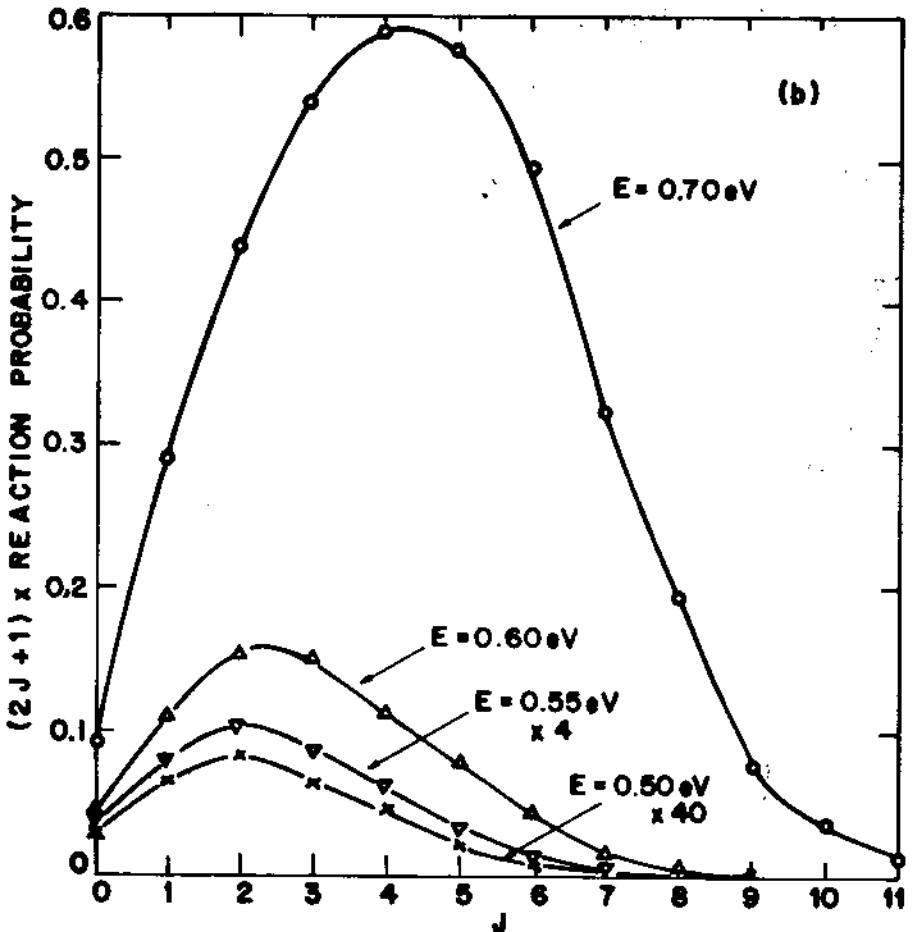


Figure 5.8.b

(b) Same as figure (a) with reaction probability multiplied by $(2J+1)$.

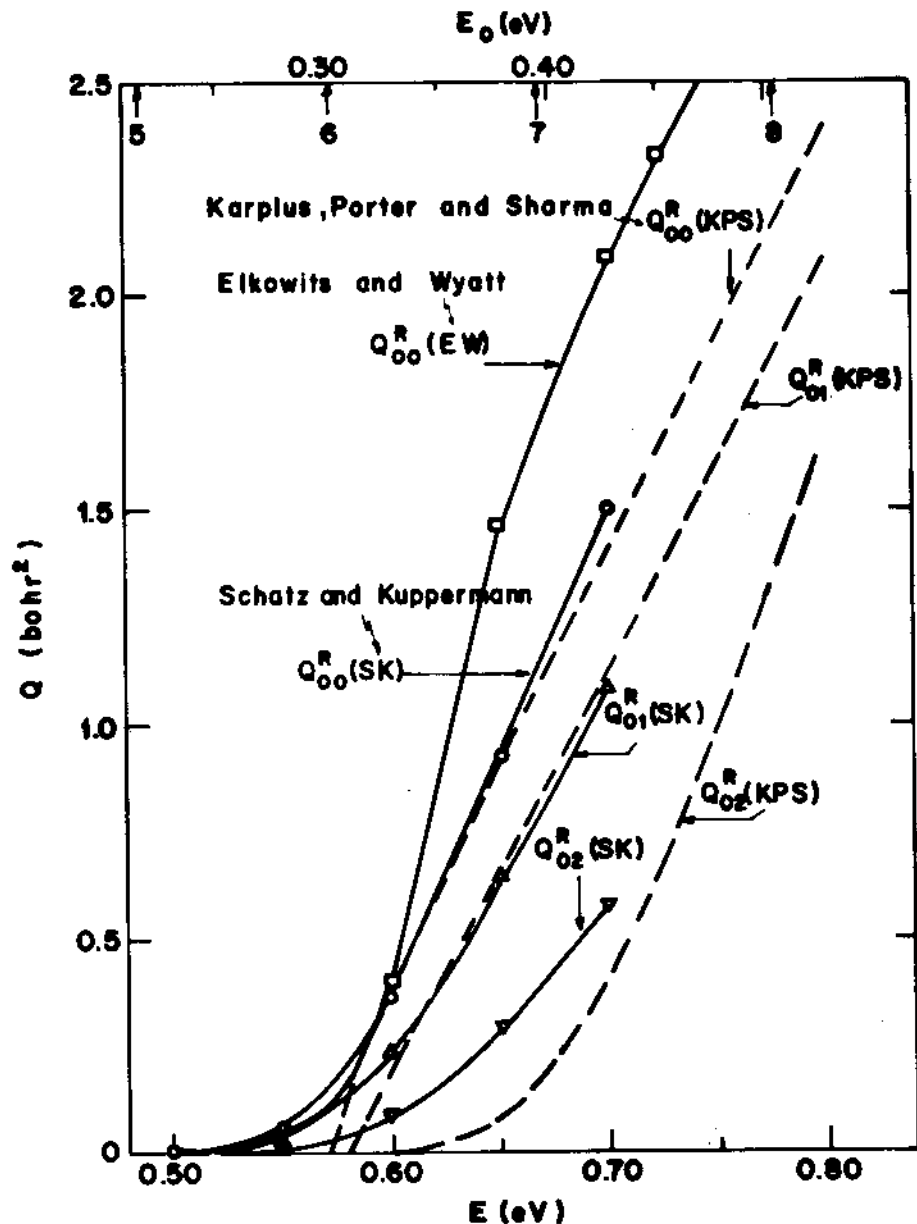


Figure 5.9

Integral cross section Q as a function of energy for $H + H_2(v, J) + H_2(v, J) + H$ exchange reaction.

E = Total energy; E_0 = Relative translational Energy. Three different calculations. See references at the end of the chapter.

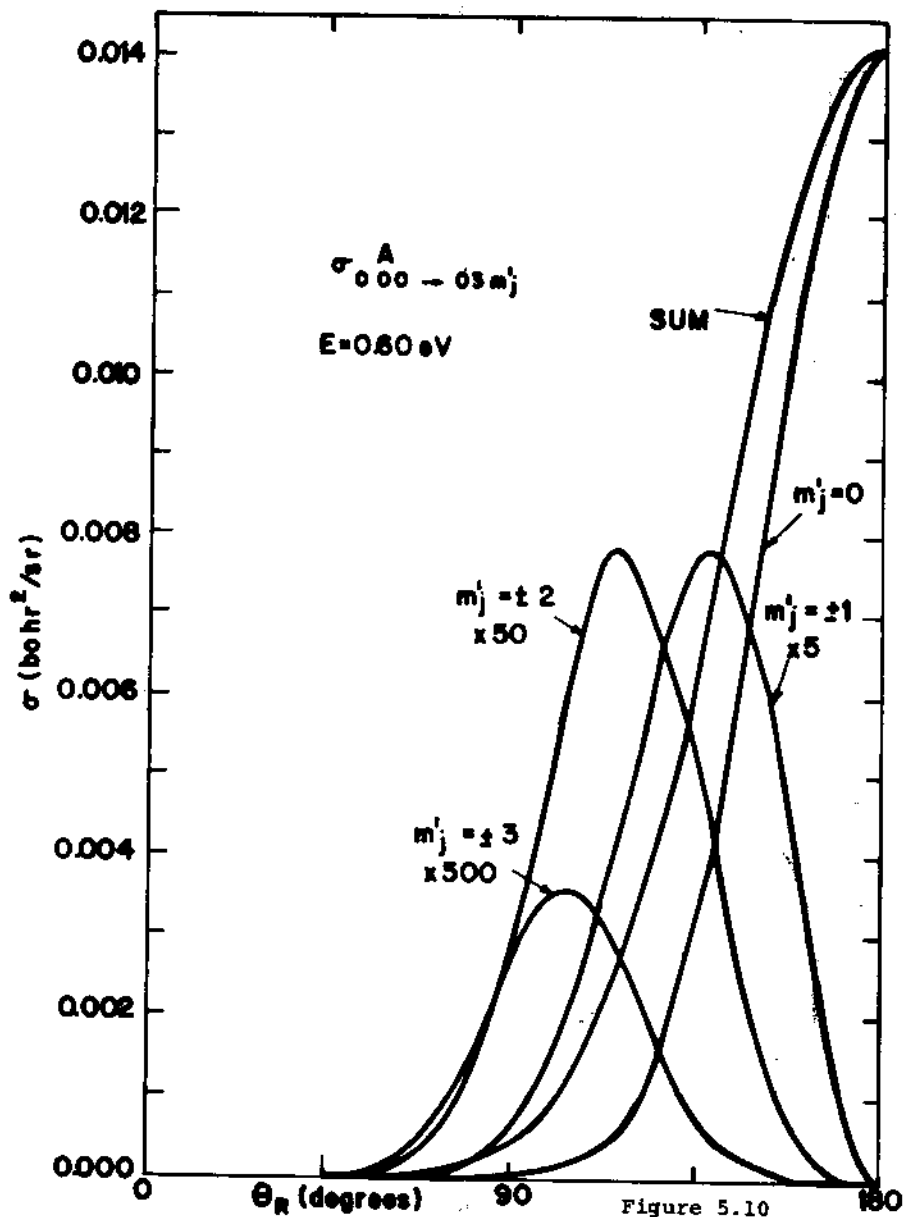


Figure 5.10

Differential cross sections $\sigma_{000 \rightarrow 03m'_j}$ as a function of reactive scattering angle θ_R for $\text{H} + \text{H}_2(0,0,0) \rightarrow \text{H}_2(0,3,m'_j) + \text{H}(m'_j = 0, \pm 1, \pm 2 \text{ and } \pm 3)$ exchange reaction. Sum indicates the sum over all m'_j states of product. Calculation for 0.60 eV total energy.

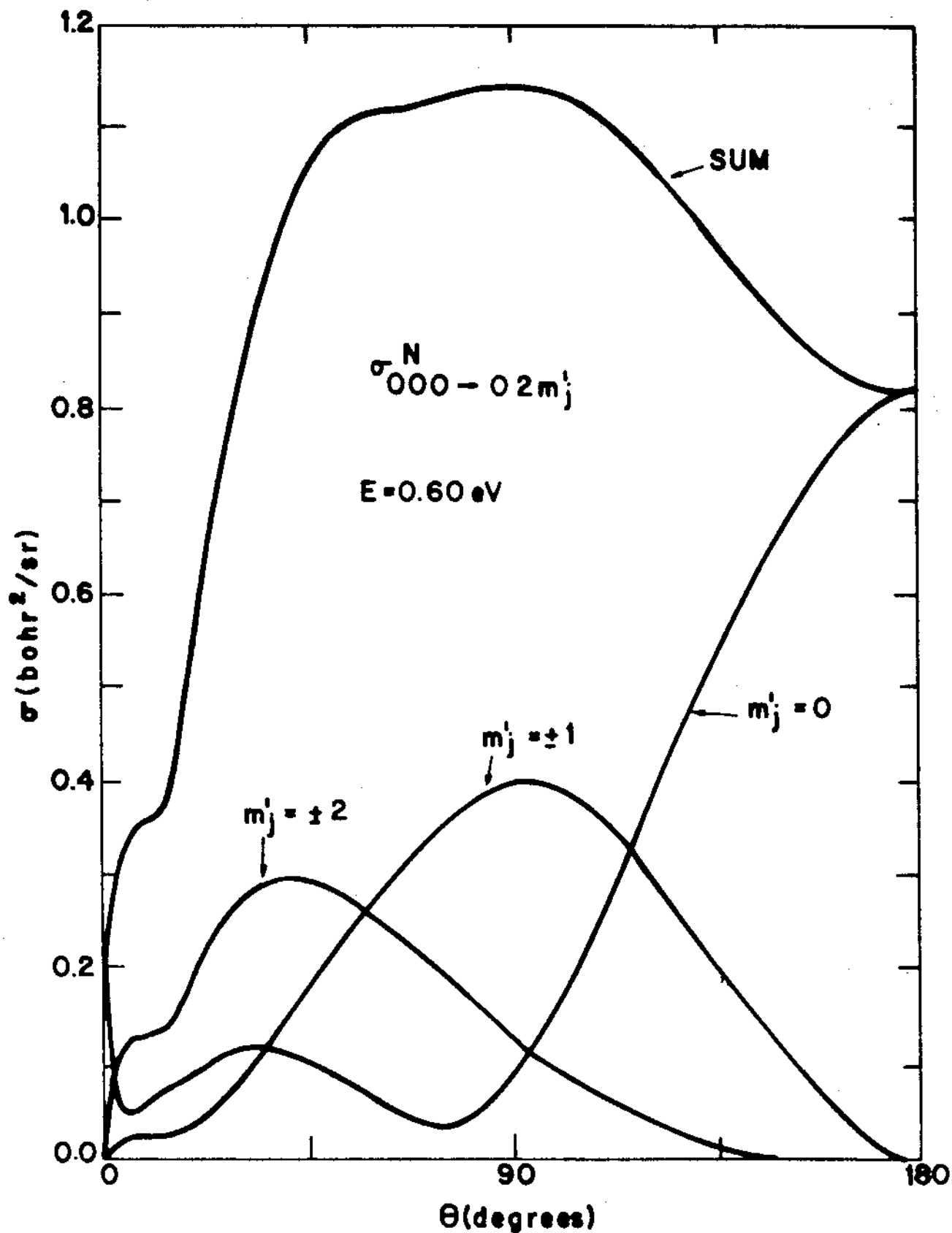


Figure 5.11

Same as figure 5.10 for $H + H_2(000) \rightarrow H_2(0,2,m'_j)$ exchange reaction.

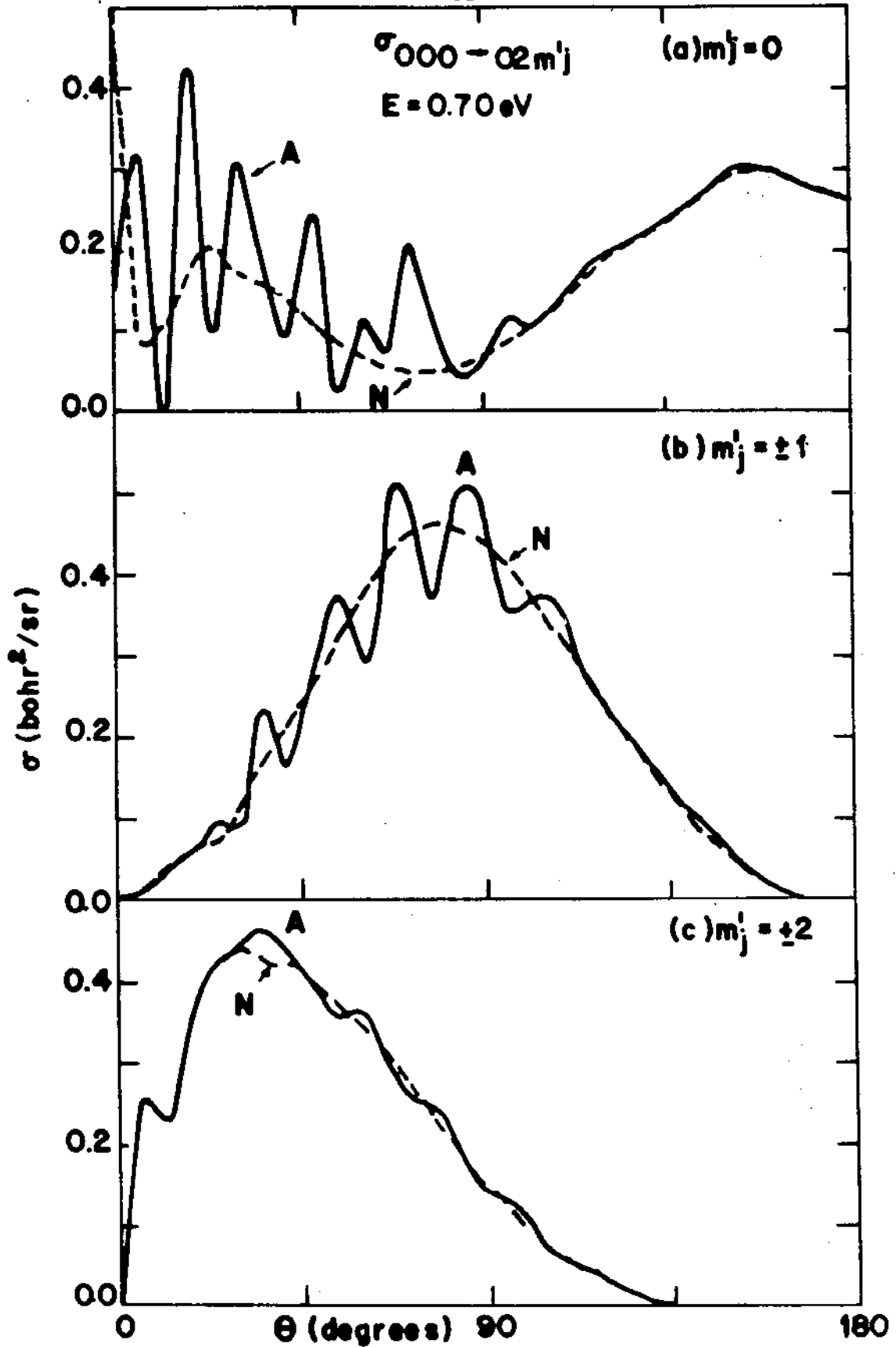


Figure 5.12
 Antisymmetrized differential cross sections $\sigma_{000 \rightarrow 02m_j}^A$ (solid lines) and differential nonreactive cross sections $\sigma_{000 \rightarrow 02m_j}^N$ (dashed lines) as a function of scattering angle, for $\text{H} + \text{H}_2(000) \rightarrow \text{H}_2(02m_j) + \text{H}$ exchange reaction (a) $m_j = 0$, (b) $m_j = \pm 1$ and (c) $m_j = \pm 2$.

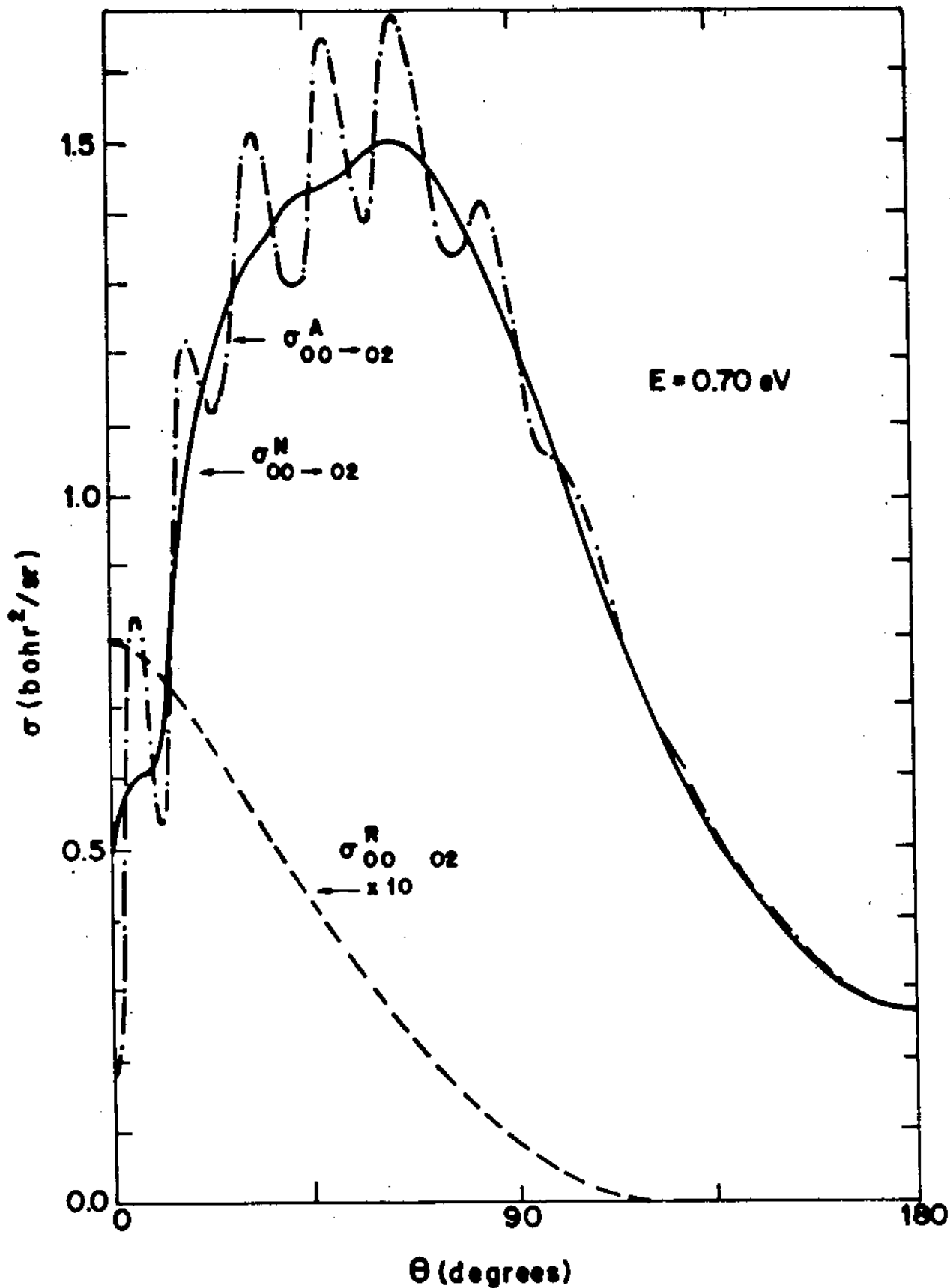


Figure 5.13

Degeneracy-averaged nonreactive differential cross sections $\sigma_{00 \rightarrow 02}^N$, reactive differential cross sections $\sigma_{00 \rightarrow 02}^R$ and antisymmetrized differential cross sections $\sigma_{00 \rightarrow 02}^A$ as a function of scattering angle at $E = 0.70$ eV for $H + H_2(0,0) \rightarrow H_2(0,2) + H$ reaction.

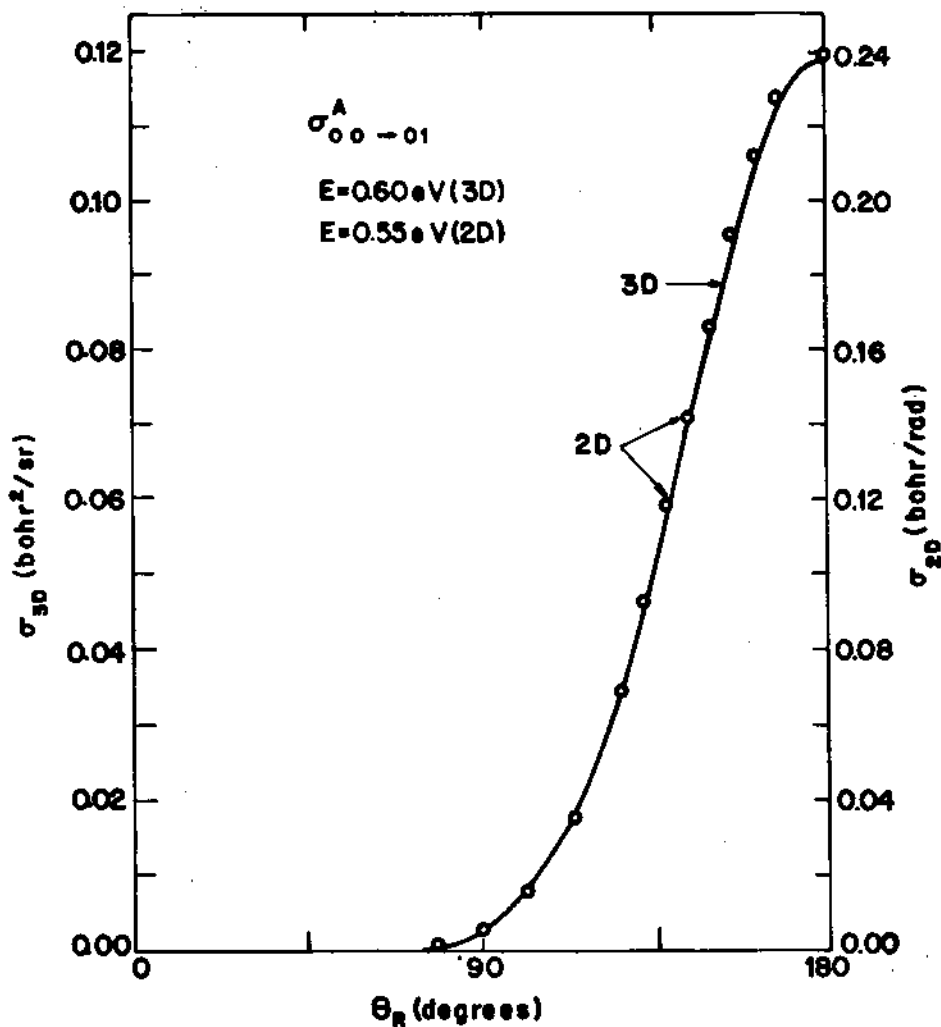


Figure 5.14

Two and three dimensional differential cross sections $\sigma_{00 \rightarrow 01}^A$ (2D) and $\sigma_{001 \rightarrow 01}^A$ (3D) as a function of reactive scattering angle for $\text{H} + \text{H}_2(0,0) \rightarrow \text{H} + \text{H}_2(0,1)$ exchange reaction. The 2D cross sections are calculated at 0.60eV and the 3D cross sections (circles) are calculated at 0.55eV.

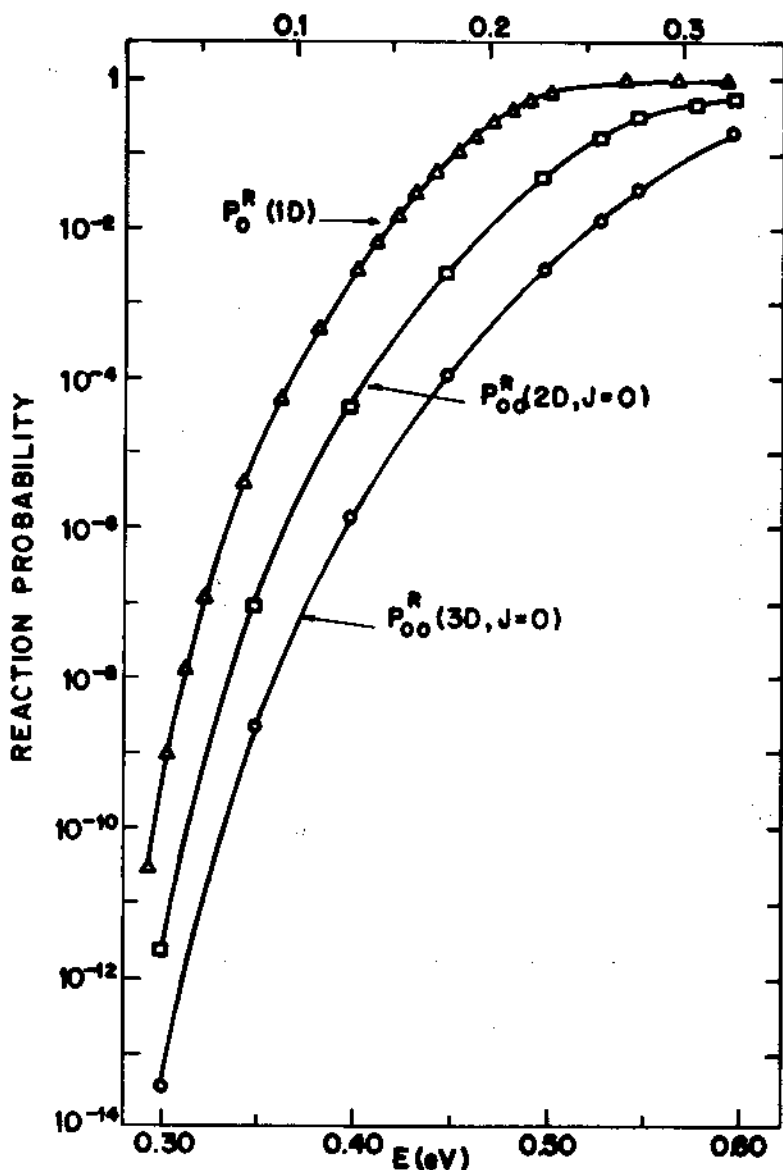
-98-
 E_0 (eV)

Figure 5.15

Reaction probabilities P_0^R as a function of energy for $H + H_2(v=0) + H_2(v'=0) + H$ exchange reaction $P_0^R(1D)$ = collinear result, $P_{00}^R(2D, J=0)$ bidimensional calculations with $J=0$ and $P_{00}^R(3D, J=0)$, 3-D calculation with $J=0$.

E = Total energy and E_0 = Reactive translational energy.

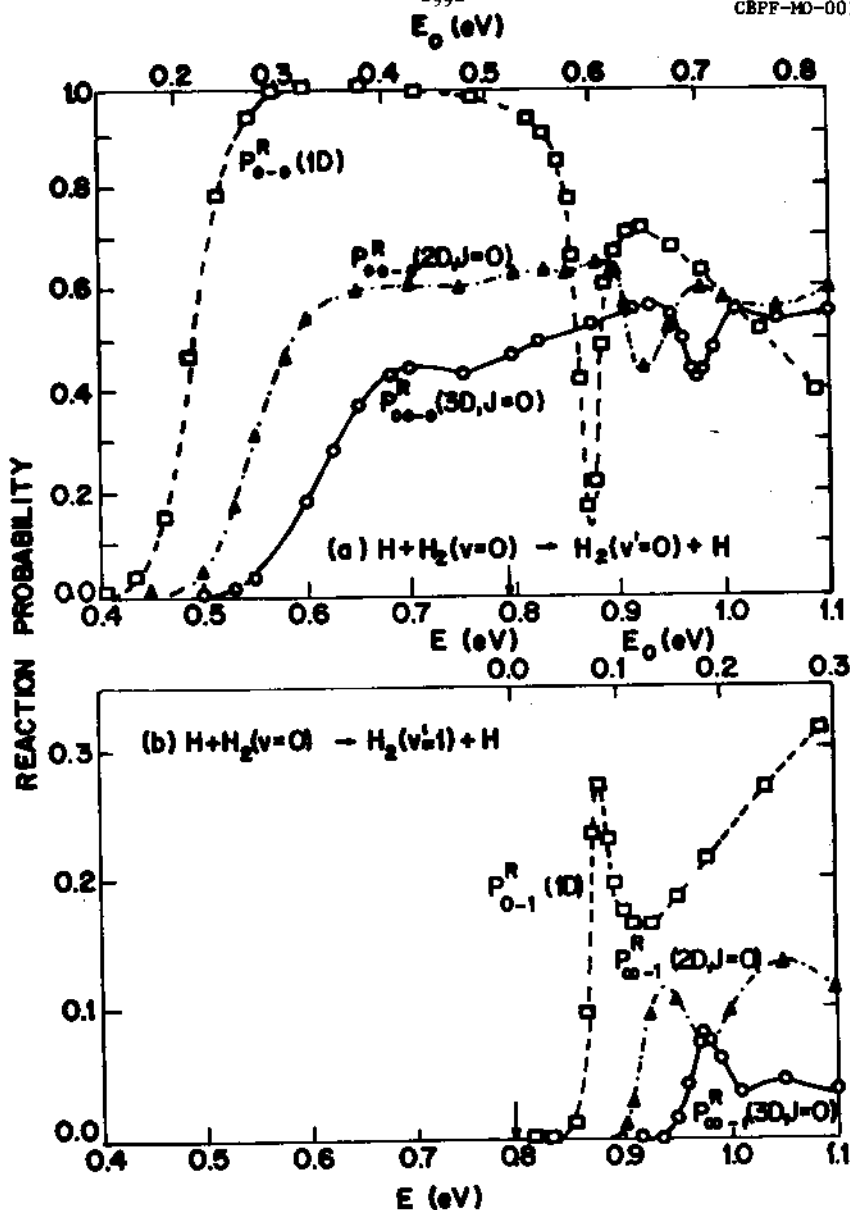


Figure 5.16

- (a) Reaction probability P^R as a function of energy for $H + H_2(v=0) \rightarrow H_2(v'=0) + H$ exchange reaction. $P_{0 \rightarrow 0}^R(1D)$ = collinear calculation. $P_{00}^R(2D, J=0)$ co-planar calculation with $J=0$ and $P_{00}^R(3D, J=0)$ 3-D calculation, with $J=0$.
- (b) Same as (a) for $H + H_2(v=0) \rightarrow H_2(v'=1) + H$ reaction
- E = Total energy, E_0 = Relative translational reaction.

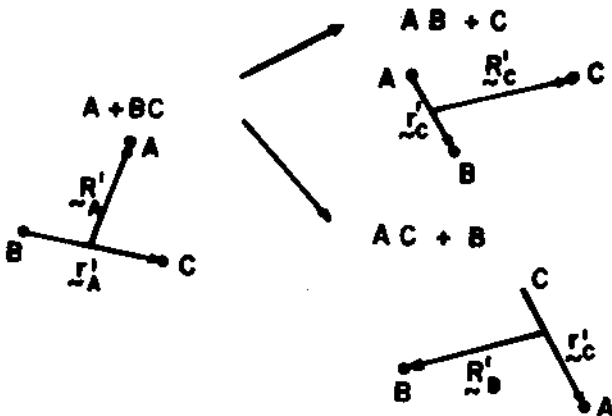
5.10 References

- 1) M. Karplus, Porter and Sharma. J. Chem. Phys. 40, 1105 (1964).
- 2) A. Kuppermann and G.C. Shatz J. Chem. Phys. 62, 2502 (1975).
- 3) Elkowitz and Wyatt J. Chem. Phys. 62, 2504 (1975).
- 4) G.C. Shatz and A. Kuppermann. J. Chem. Phys. 65, 4642 (1976);
65, 4668 (1976).
- 5) A. Kuppermann in "Potential Energy Surfaces and Dynamics Calculations". D.G. Truhlar Ed., Plenum. Pub. Co. Ny. (1981) pg 375-420.

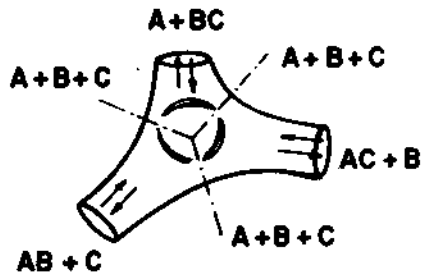
6 THE HYPERSPHERICAL METHOD WITH LOCAL HYPERSPHERICAL SURFACE FUNCTIONS (LHSF)

6.1 Conceptual difficulties with Jacobi coordinates

Different coordinates in different arrangement channels



Matching is difficult when there is leakage across three arrangement channels



Too many closed vibrational channels needed for convergence.

. Heavy--light-heavy systems have severe vibrational convergence problems.



. Not appropriate for collision induced dissociation or three body recombination (n-n') processes.

$$R_\lambda = r_\lambda^{(2)} ; r_\lambda = r_\lambda^{(1)}$$

$$\left. \begin{aligned} R_\lambda &= \rho \cos \eta_\lambda \\ r_\lambda &= \rho \sin \eta_\lambda \end{aligned} \right\} \therefore \eta_\lambda = \tan^{-1} \frac{r_\lambda}{R_\lambda} \quad 0 \leq \eta_\lambda \leq \frac{\pi}{2} \quad (6.1)$$

For an arbitrary clustering scheme of N particles the $\eta_\lambda^{(k)}$ are defined by expressions of the type

$$r_\lambda^{(j)} = \rho f_\lambda^{(j)}(\eta_\lambda) ; \eta_\lambda \equiv (\eta_\lambda^{(1)}, \dots, \eta_\lambda^{(N-2)})$$

$$\sum_{j=1}^{N-1} [f_\lambda^{(j)}(\eta_\lambda)]^2 = 1 \quad (6.2)$$

Kinetic energy operator in hyperspherical coord.:

$$\hat{T}(\rho, \eta_\lambda, \alpha_\lambda, \beta_\lambda) = \hat{T}_\rho(\rho) + \frac{\hat{L}_\lambda^2(\eta_\lambda)}{2\mu\rho^2} + \frac{1}{2\mu\rho^2} \sum_{j=1}^{N-1} \hat{L}_\lambda^{(j)2}(\alpha_\lambda, \beta_\lambda) \quad (6.3)$$

$$\hat{T}_p(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^{3N-4}} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^{3N-4} \frac{\partial}{\partial \rho} \quad (\text{hyper-radial kinetic energy})$$

$$\hat{L}_\lambda^2(\eta_\lambda) = \sum_{k=1}^{N-2} (-\hbar^2) \frac{1}{F_\lambda(\eta_\lambda)} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda(k)} \frac{F_\lambda(\eta_\lambda)}{F_\lambda^{(k)2}(\eta_\lambda)} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda(k)}$$

$$F_\lambda^{(k)}(\eta_\lambda) = \left[\sum_{j=1}^{N-1} \frac{\partial f_\lambda^{(j)}(\eta_\lambda)}{\partial \omega_\lambda} \right]^{1/2}; \quad F_\lambda(\eta_\lambda) = \prod_{k=1}^{N-2} F_\lambda^{(k)}(\eta_\lambda) \prod_{j=1}^{N-1} f_\lambda^{(j)}(\eta_\lambda)$$

(metric)

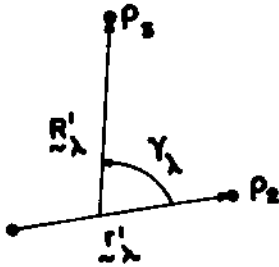
(6.4)

6.2 Example: 3-particle system.

$$\hat{T}(\rho, \Omega_\lambda) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^5} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^5 \frac{\partial}{\partial \rho} + \text{hyper radial K.E.}$$

$$+ \frac{1}{2\mu\rho^2} \left(-\hbar^2 \frac{1}{\text{sen}^2 2\eta_\lambda} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} \text{sen}^2 2\eta_\lambda \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} \right)$$

↑
hyperspherical
ang. mom. term



orbital ang. mom. term

diatom ang. mom. term

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left(\frac{4}{\text{sen}^2 \eta_\lambda} \left(\frac{\partial}{\partial \gamma_\lambda} \cot \gamma_\lambda - \frac{\Omega_\lambda^2}{\text{sen}^2 \gamma_\lambda} \right) \right)$$

$$\frac{\hbar^2}{\mu\rho^2} \left(\frac{J(J+1) - 2\Omega_\lambda^2}{2\cos^2 \eta_\lambda} \right)$$

$$R_\lambda = \rho \cos \eta_\lambda$$

$$r_\lambda = \rho \sin \eta_\lambda$$

$$\omega_\lambda = 2\eta_\lambda$$

(A.K., 1975)

(6.5)

The system's hamiltonian can be written as

$$\hat{H}(\rho, \Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda) = T_\rho(\rho) + \hat{h}(\Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda; \rho) \quad (6.6)$$

\downarrow spin coordinates
 \uparrow $(\alpha_\lambda, \beta_\lambda, \eta_\lambda)$

$$\hat{h}(\Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda; \rho) = \frac{1}{2\mu\rho^2} \cdot \hat{L}_\lambda^2(\Omega_\lambda) + V(\rho, \Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda)$$

\uparrow surface hamiltonian \uparrow generalized (grand canonical) angular momentum

6.3 Local surface functions and energies

The local hyperspherical surface eigenfunctions ϕ_n (LHSF) and eigenvalues ε_n are defined by:

$$\hat{h}\phi_n(\Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda; \rho) = \varepsilon_n(\rho)\phi_n(\Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda) \quad (6.7)$$

Properties of the LHSF:

- For each ρ they form a complete discrete square-integrable set in $(\Omega_\lambda, \mathbf{s}_\lambda)$ space
- The ε_n are invariant under $\lambda \rightarrow \nu$ and the ϕ_n undergo simple rotation transformations
- As $\rho \rightarrow \infty$, the "bound" ϕ_n become arrangement channel bound wave functions and are confined to narrow angular regions of configuration space.
- As $\rho \rightarrow \infty$, the "non-bound" states furnish a discretized representation of the dissociation continuum.

Operators which commute with the Hamiltonian:

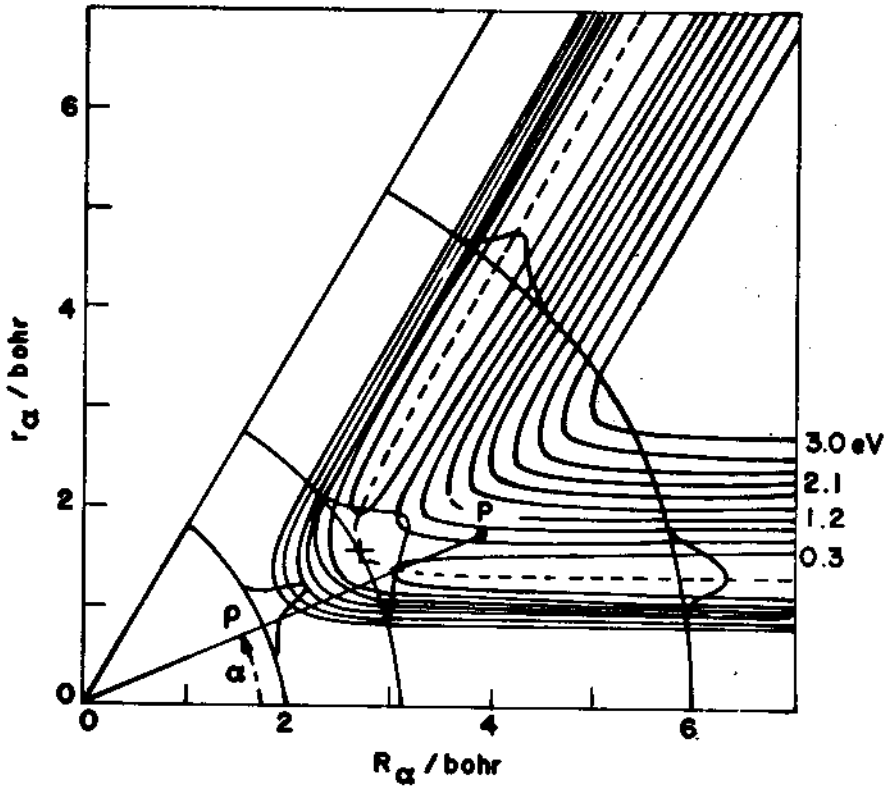


Figure 6.1

Potential energy surface for $\text{H} + \text{H}_2$ reactive system in collinear configuration. Contour values indicated at the right side of figure. ϕ_0 (LHSF) is represented at three values of α . As α increases ϕ_0 becomes $\text{H}_2(v=0)$ bound wave function confined to narrow angular regions.

- \hat{J}^2 Square of total angular momentum
 \hat{J}_z Component of total angular momentum in direction of space-fixed Gz axis
 \hat{I} inversion of system through its CM
 P_n permutation of identical particles.

For H_3 , \hat{O}_{P_3} where P_3 is the permutation group of 3 identical objects, which is isomorphic with C_{3v} .

We seek simultaneous solutions of

$$\hat{H}\psi^{JM\pi\Gamma} = E\psi^{JM\pi\Gamma}$$

$$\hat{J}^2\psi^{JM\pi\Gamma} = J(J+1)\hbar^2\psi^{JM\pi\Gamma}$$

$$\hat{J}_z\psi^{JM\pi\Gamma} = M\hbar\psi^{JM\pi\Gamma}$$

$$\hat{I}\psi^{JM\pi\Gamma} = (-1)^\pi\psi^{JM\pi\Gamma} \quad \pi = 0, 1 \quad (6.8)$$

where $\psi^{JM\pi\Gamma}$ transforms under the \hat{O}_{P_3} according to the irreducible representations $\Gamma = A_1, A_2, E$ of the P_3 group. The functions

$$\begin{aligned}
 D_{M\Omega_\lambda}^{J\pi}(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda) = N_{J\Omega_\lambda} \left[D_{M\Omega_\lambda}^J(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda) \right. \\
 \left. + (-1)^{J+\pi+\Omega_\lambda} D_{M, -\Omega_\lambda}^J(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda) \right] \quad (6.9)
 \end{aligned}$$

are simultaneous eigenfunctions of \hat{J}^2 , \hat{J}_z and \hat{I} and form a convenient set for expanding the surface functions $\phi_{\Omega_\lambda}^{JM\pi\Gamma}$ according to

-107-

$$\begin{aligned} \phi_{n\lambda}^{JM\pi\Gamma}(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda, \omega_\lambda, \gamma_\lambda; \rho) &= \int_{\Omega_\lambda=0}^J D_{M\Omega_\lambda}^{J\pi}(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda) \\ &\psi_{n, \Omega_\lambda}^{\pi\Gamma}(\omega_\lambda, \gamma_\lambda; \rho) \end{aligned} \quad (6.10)$$

Replacement into

$$\hat{h}_{n\lambda}^{JM\pi\Gamma} = \epsilon_{n\lambda}^{J\pi\Gamma}(\rho) \phi_{n\lambda}^{JM\pi\Gamma} \quad (6.11)$$

leads to

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda - 1}^J \psi_{n\lambda, \Omega_\lambda - 1}^{J\pi\Gamma} + \hat{h}_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda}^J \psi_{n\lambda, \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma} + \hat{h}_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda + 1}^J \psi_{n\lambda, \Omega_\lambda + 1}^{J\pi\Gamma} \\ = \epsilon_{n\lambda}^{J\pi\Gamma} \psi_{n\lambda, \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma} \end{aligned} \quad (6.12)$$

where

$$\begin{aligned} \hat{h}_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda}^J = -\frac{2\hbar^2}{\rho^2 \mu} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \omega_\lambda^2} + 2 \cot \omega_\lambda \frac{\partial}{\partial \omega_\lambda} + \frac{1}{\sin^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} \left(\frac{\partial^2}{\partial \gamma_\lambda^2} \cot \gamma_\lambda + \frac{\partial}{\partial \gamma_\lambda} \right) \right. \\ \left. - \frac{\Omega_\lambda^2}{\sin^2 \gamma_\lambda} - \frac{J(J+1) - 2\Omega_\lambda^2}{2 \cos^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} \right\} + V(\rho, \omega_\lambda, \gamma_\lambda) \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$\hat{h}_{\Omega_\lambda, \Omega_\lambda \pm 1}^J = \pm \frac{\xi_\pm(J, \Omega_\lambda) \hbar^2}{2\mu \rho^2 \cos^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} \left[\frac{\partial}{\partial \gamma_\lambda} \pm (\Omega_\lambda \pm 1) \cot \gamma_\lambda \right] \quad (6.14)$$

$$\xi_\pm(J, \Omega_\lambda) = \left[(J \pm \Omega_\lambda)(J \pm \Omega_\lambda + 1) \right]^{1/2} \quad (6.15)$$

and the $\psi_{n\lambda, \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma}$ are required to belong to the Γ irreducible representation of P_s and to make $\phi_{n\lambda}^{JM\pi\Gamma}$ be single valued. This results in the requirement that

$$\rho \frac{\partial^{JM\pi\Gamma}}{\partial \Omega_\lambda} (\omega_\lambda, \gamma_\lambda = 0 \text{ or } \pi; \rho) = 0, \quad \text{for } \Omega_\lambda \neq 0 \quad (6.16)$$

The $\phi_{n\lambda}^{JM\pi\Gamma}$ or $\psi_{n\lambda}^{JM\pi\Gamma}$ can be determined by any convenient method such as a finite element method (inefficient but unbiased) or as a variational method (requiring a careful choice of basis functions)

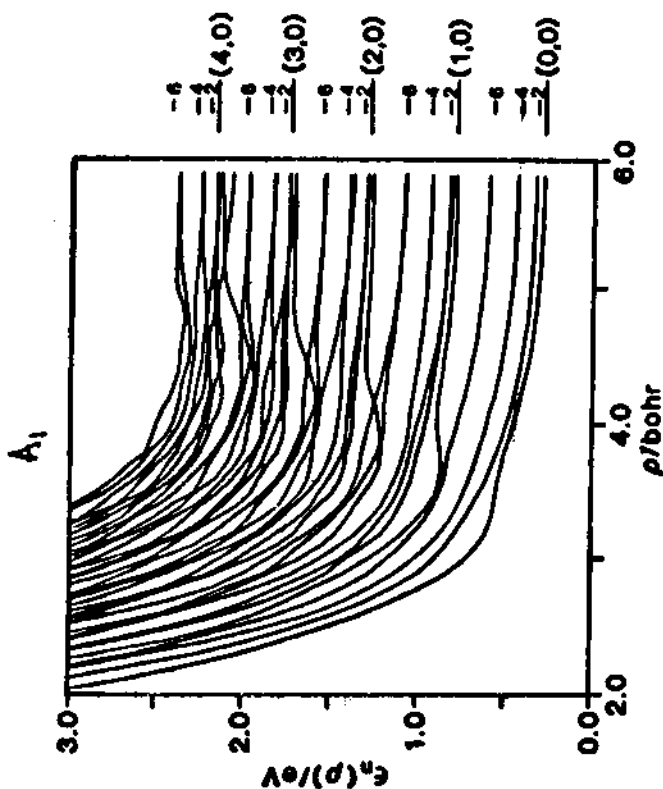


Figure 6.2

Energy eigenvalues $A_1^{JM\pi\Gamma}(\rho)$ of H_3 , belonging to representation A_1 , as a function of hyperspherical radius ρ . The asymptotic $H_2(v, j, n_j)$ states are indicated at the right side of the figure.

-109-

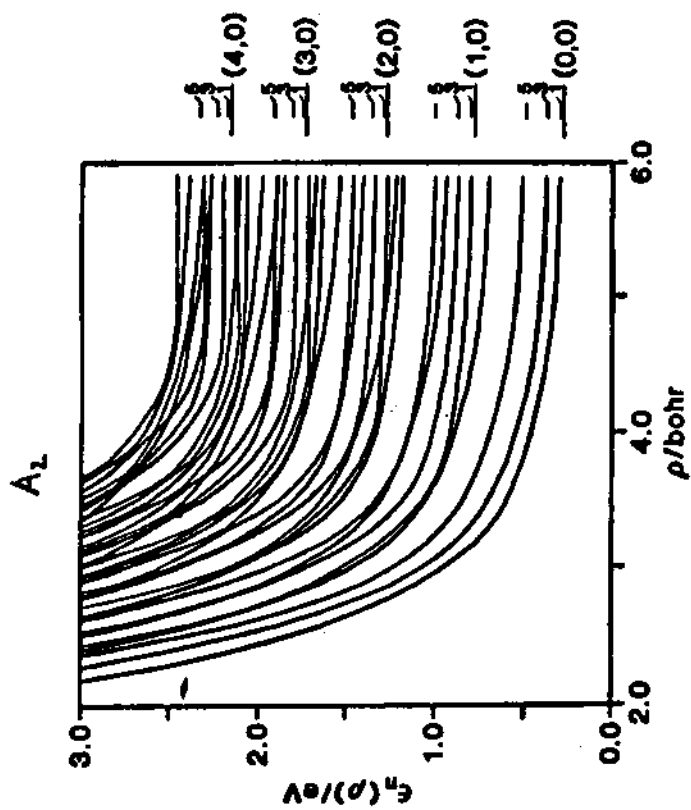


Figure 6.3

Same as figure 6.2 for representation A_2 .

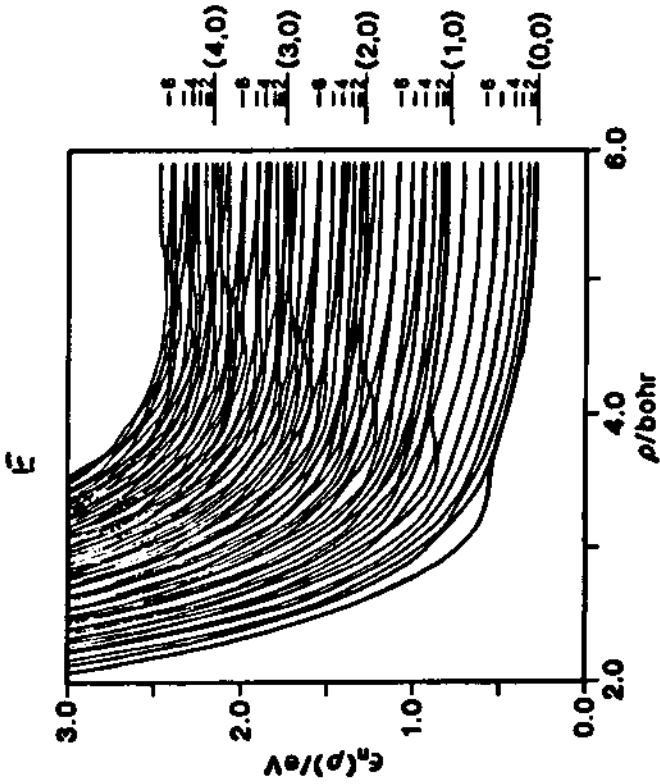


Figure 6.4

Same as figure 6.2 for representation E.

-111-

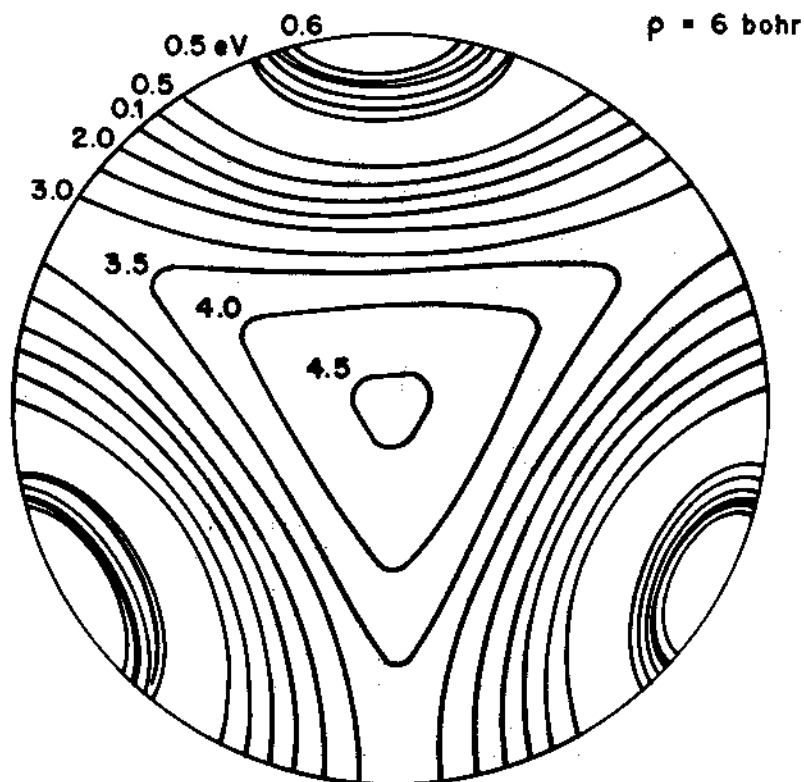


Figure 6.5

Equipotential contours of H_3 potential surface at fixed $\rho = 6$ bohr. Contour value in e.v are indicated.

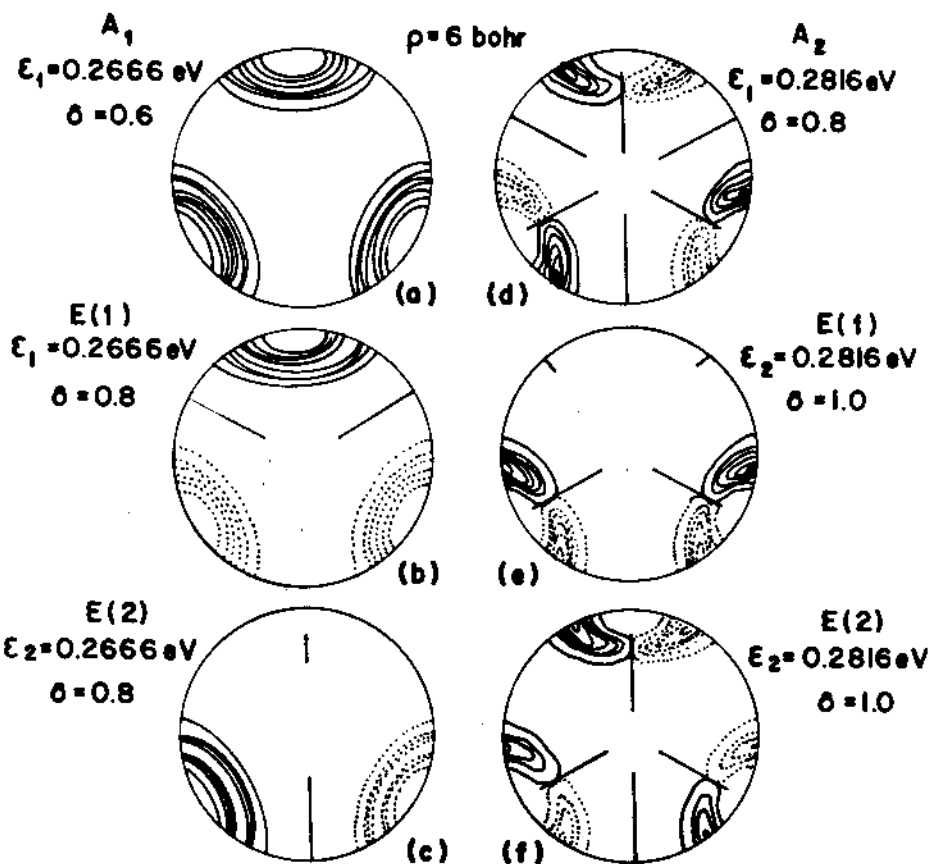


Figure 6.6

Surface eigenfunctions calculated at $\rho = 6 \text{ bohr}$ for H_3 reactive system belonging to irreducible representations A_1, A_2 and E . Corresponding eigenvalues and quantum numbers are indicated for each function.

-113-

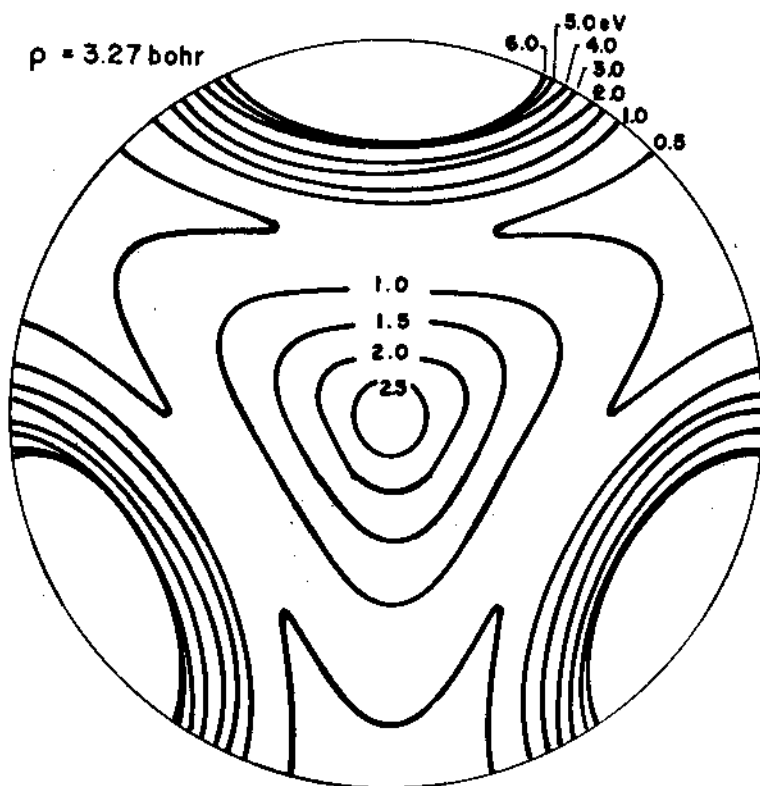


Figure 6.7.

Same as figure 6.5 at $\rho = 3.27$ bohr.

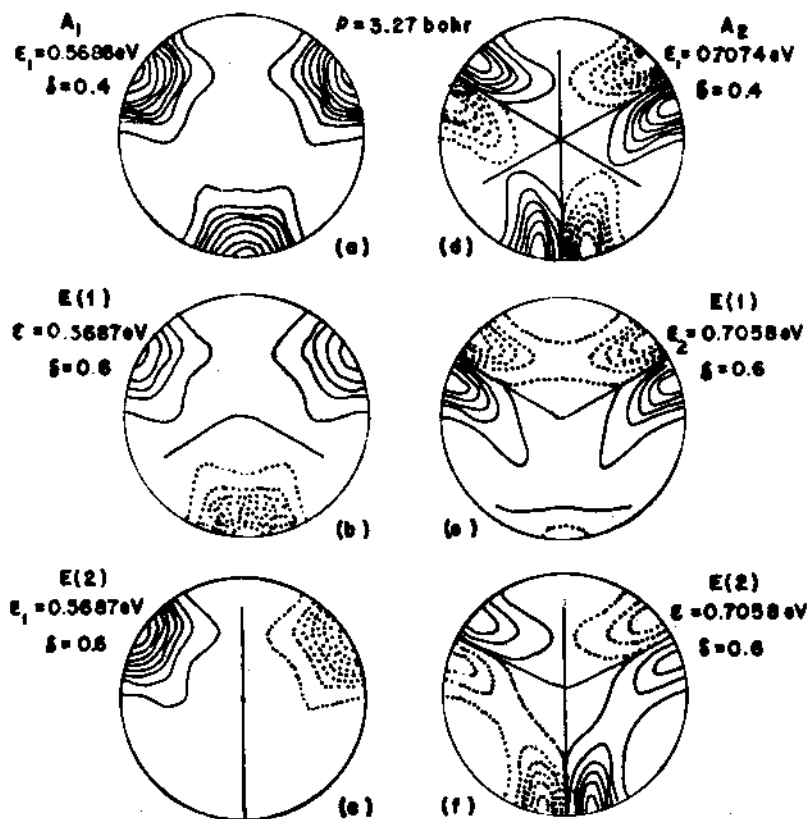


Figure 6.8

Same as figure calculated at $\mu = 3.27$ bohr.

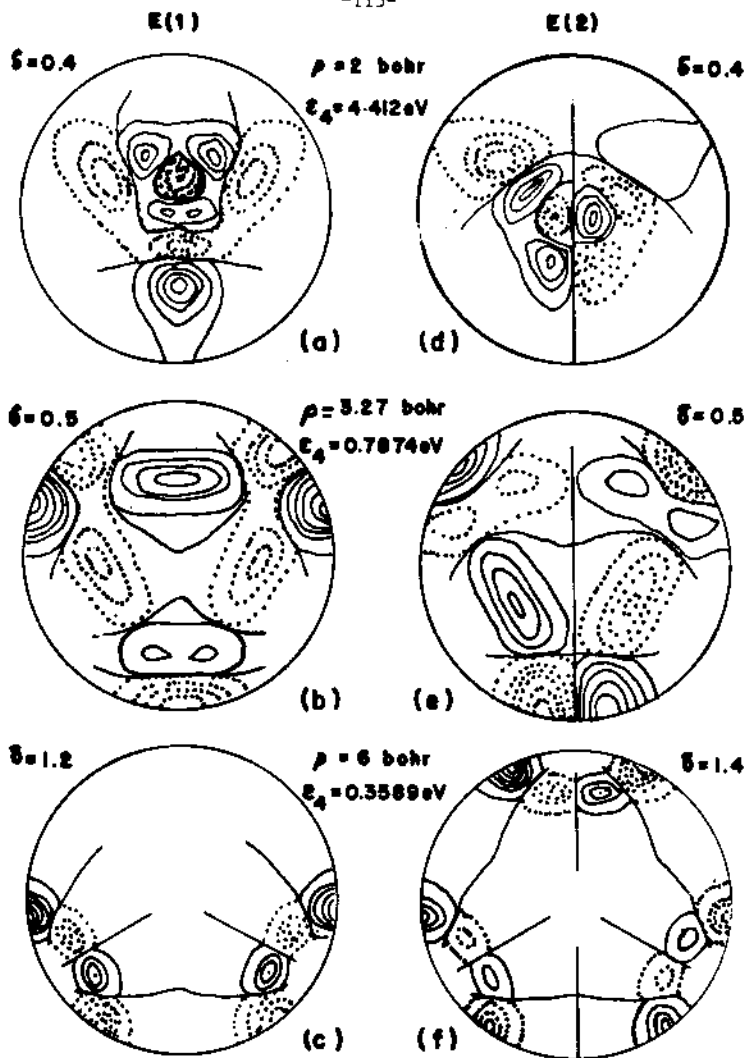
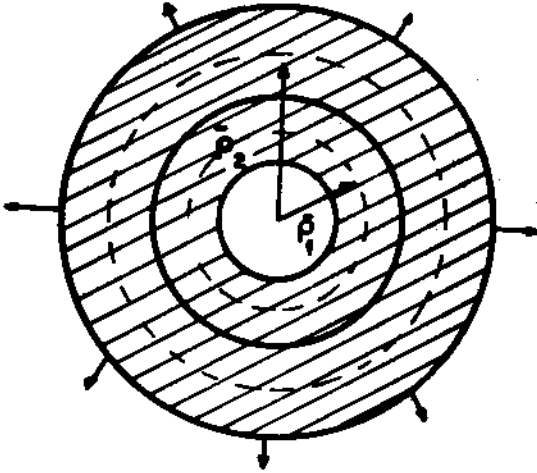


Figure 6.9

Surface eigenfunctions for H_3 reactive system, belonging to E irreducible representation, calculated at three values of ρ (2, 3.27 and 6 bohr). Corresponding eigenvalues ϵ_n and quantum numbers are indicated.

6.4 Locally diabatic expansion

$$\psi(\rho, \Omega_\lambda, \underline{s}_\lambda) = \frac{1}{\rho(3N-4)/2} \sum_n g_n^d(\rho; \bar{\rho}) \phi_n(\Omega_\lambda, \underline{s}_\lambda; \bar{\rho}) \quad (6.17)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \underline{G}^{d''}(\rho, \bar{\rho}) + \underline{W}(\rho; \bar{\rho}) \underline{G}^d = \underline{e}^d(\rho; \bar{\rho}) \underline{G}^d \quad (6.18)$$

$$(\underline{W}(\rho; \bar{\rho}))_n^{n'} = \langle \phi_n | V(\rho, \Omega_\lambda, \underline{s}_\lambda) - \frac{\bar{\rho}^2}{\rho^2} V(\bar{\rho}, \Omega_\lambda, \underline{s}_\lambda) \rangle \quad (6.19)$$

$$(\underline{e}^d(\rho; \bar{\rho}))_n^{n'} = \left[\bar{E} - \frac{\bar{\rho}^2}{\rho^2} \epsilon_n(\bar{\rho}) - (\hbar^2/8\mu\rho^2)(3N-4)(3N-6) \right] \delta_n^{n'} \quad (6.20)$$

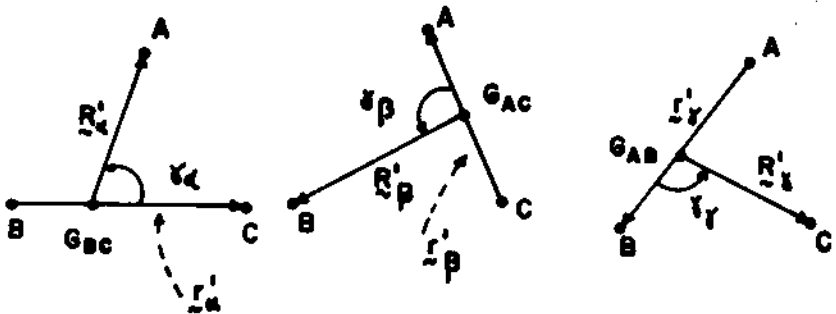
The matrix $\underline{W}(\rho; \bar{\rho})$ is hermitian. The conservation of particle flux properties is

$$\underline{W}_{1,2}^d(\rho; \bar{\rho}) \equiv \underline{G}_1^{dt}(\rho; \bar{\rho}) \underline{G}_2^{d'}(\rho; \bar{\rho}) - \underline{G}_1^{dt'} \underline{G}_2^d = 0 \quad (6.21)$$

↑
Wronskian

The constancy of $\underline{W}_{1,2}^d(\rho; \bar{\rho})$ and the existence of very efficient algorithms for solving the differential equation for $\underline{G}^d(\rho; \bar{\rho})$ makes this expansion useful for numerical calculations. The adiabatic expansion is useful for interpreting transition probability results through the properties of $\underline{W}^{(1)}(\rho)$ near regions of avoided crossings of the $\epsilon_n(\rho)$.

6.5 Summary of methodology (Theoretical apparatus)



α coordinates

$$R_{\alpha} = \left(\frac{\mu_{A,BC}}{\mu} \right)^{1/2} R'_{\alpha}$$

$$r_{\alpha} = \left(\frac{\mu_{BC}}{\mu} \right)^{1/2} r'_{\alpha}$$

β coordinates

$$R_{\beta} = \left(\frac{\mu_{B,AC}}{\mu} \right)^{1/2} R'_{\beta}$$

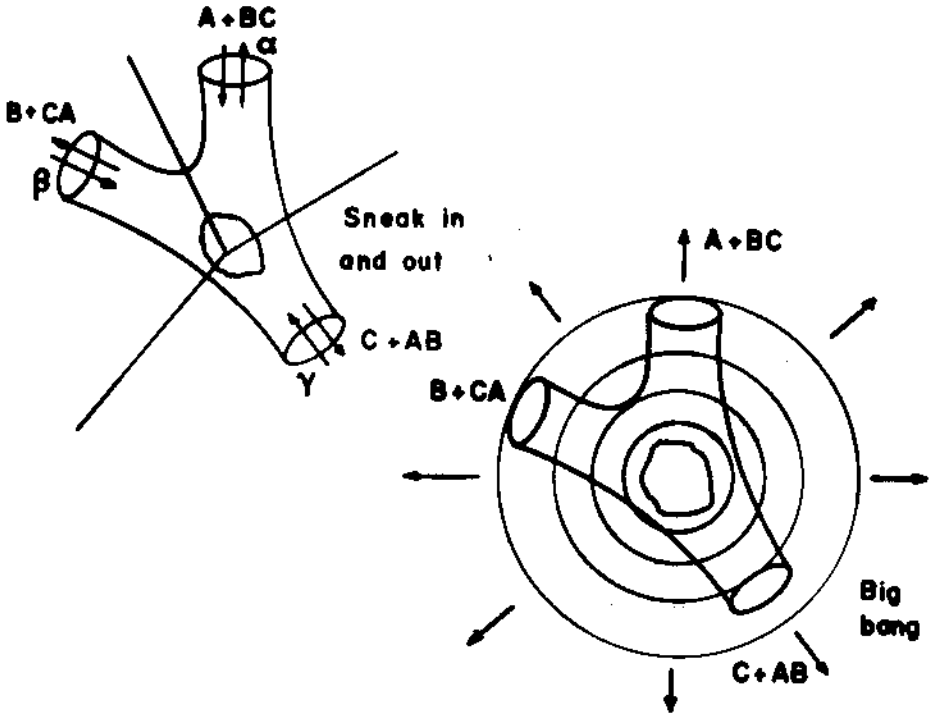
$$r_{\beta} = \left(\frac{\mu_{AC}}{\mu} \right)^{1/2} r'_{\beta}$$

γ coordinates

$$R_{\gamma} = \left(\frac{\mu_{C,AB}}{\mu} \right)^{1/2} R'_{\gamma}$$

$$r_{\gamma} = \left(\frac{\mu_{AB}}{\mu} \right)^{1/2} r'_{\gamma}$$

$$\mu = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2} \quad (6.22)$$



Matching method

$$R_\lambda, \Omega_\lambda, \gamma_\lambda$$

$$\lambda = \alpha, \beta, \gamma$$

Hyperspherical coordinate method

$$\rho, \omega_\alpha, \gamma_\alpha$$

$$\rho = (R_\lambda^2 + r_\lambda^2)^{1/2} \quad \lambda = \alpha, \beta, \gamma$$

$$\omega_2 = 2 \tan^{-1} \frac{r_\alpha}{R_\alpha} \quad (6.23)$$

Variational method

We expand $\psi_{n_\lambda \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma}$ according to

$$\psi_{n_\lambda \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma} = \sum_{j=\Omega_\lambda}^{\infty} P_j^{\Omega_\lambda} (\cos \gamma_\lambda) \frac{u_{n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma}(\omega_\lambda; \rho)}{\sin \omega_\lambda} \quad (6.24)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left(\left\{ -4 \left(\frac{\partial^2}{\partial\omega_\lambda^2} + 1 \right) + \frac{[J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega_\lambda^2]}{\cos^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} + \frac{j(j+1)}{\sin^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} \right\} u_{n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma} \right. \\
& \quad \left. - \frac{\hbar^2}{\cos^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} \left\{ \xi_+(J, \Omega_\lambda) \xi_+(j, \Omega_\lambda) u_{n_j, \Omega_\lambda+1}^{J\pi\Gamma}(\omega_\lambda; \rho) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. + \xi_-(J, \Omega_\lambda) \xi_-(j, \Omega_\lambda) u_{n_j, \Omega_\lambda-1}^{J\pi\Gamma}(\omega_\lambda; \rho) \right\} \right) \\
& \quad + \sum_{j=\Omega_\lambda}^{\infty} V_{jj}^{\Omega_\lambda}(\rho, \omega_\lambda) u_{n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma} = e_n^{J\pi\Gamma}(\rho) u_{n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma} \quad (6.25)
\end{aligned}$$

$$u_{n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma}(0; \rho) = u_{n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma}(\pi; \rho) = 0 \quad (6.26)$$

These equations suggest that we define $t_{n_j \Omega_\lambda}^J$ by:

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{2\hbar^2}{\mu\rho^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial\omega_\lambda^2} + 1 - \frac{J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega_\lambda^2}{4\cos^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} - \frac{j(j+1)}{4\sin^2 \frac{\omega_\lambda}{2}} \right\} \right. \\
& \quad \left. + V_{jj}^{\Omega_\lambda}(\omega_\lambda; \rho) \right) t_{n_j \Omega_\lambda}^J(\omega_\lambda; \rho) = e_{n_j \Omega_\lambda}^J(\rho) t_{n_j \Omega_\lambda}^J \quad (6.27)
\end{aligned}$$

$$t_{n_j \Omega_\lambda}^J(0, \rho) = t_{n_j \Omega_\lambda}^J(\pi; \rho) = 0 \quad (6.28)$$

We now define the S angle function

$$P_{\lambda n_j \Omega_\lambda}^{J\pi\Gamma}(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda, \gamma_\lambda, \omega_\lambda; \rho) = D_{M \Omega_\lambda}^J(\phi_\lambda, \theta_\lambda, \psi_\lambda) P_j^{\Omega_\lambda}(\cos \gamma_\lambda) \frac{t_{\lambda n_j \Omega_\lambda}^J(\omega_\lambda; \rho)}{\sin \omega_\lambda} \quad (6.29)$$

and take the union of these functions for $\lambda = \alpha, \beta, \gamma$. We then take linear combinations which have parity number π with respect to inversion of the system through its center of mass and which belong to irreducible representations Γ of the permutation group

of whatever identical particles appear in the system (p_3 for H_3). These new functions are labelled

$$F_{\lambda n j \Omega}^{JM\pi\Gamma}(\phi_{\lambda} \theta_{\lambda} \psi_{\lambda} \gamma_{\lambda} \omega_{\lambda}; \rho) \quad (6.30)$$

and are used as a basis set for a variational determination of the LHSF (or adiabatic harmonics).

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{The } v_{jj}^{\Omega}(\rho, \omega_{\lambda}) \text{ are defined by} \\ v_{jj}^{\Omega}(\rho, \omega_{\lambda}) = \langle P_j^{\Omega\lambda}(\cos\gamma_{\lambda}) | V(\rho, \omega_{\lambda}, \gamma_{\lambda}) | P_j^{\Omega\lambda}(\cos\gamma_{\lambda}) \rangle \end{array} \right. \quad (6.31)$$

6.6 Results for $H + H_2$ ($v = 0, J = 0, 1$) reactions

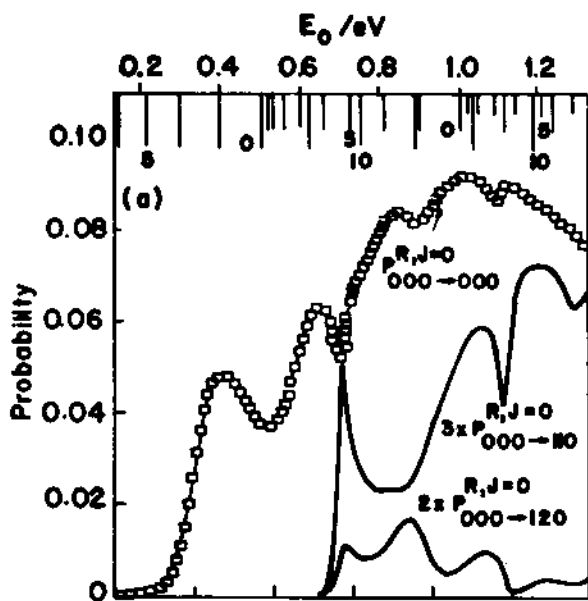
Figure 6.10

Reaction probabilities $P_{v, J, \Omega \rightarrow v', J', \Omega'}$ (a) and lifetimes τ (b) as a function of energy for the $J=0$ partial wave of $H+H_2(v, j, 0) + H_2(v', j', 0) + H$ exchange reaction.

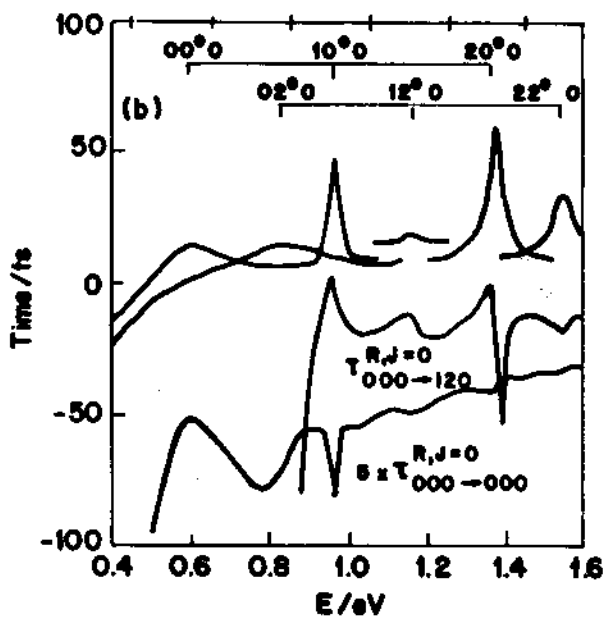
E = total energy and E_0 translational relative energy. Vertical lines on upper abscissa denote energies of corresponding $H_2(v, j)$ states, the numbers 5, 0, 10 define J value.

(b) The upper curves represent the resonant eigenvalue of collision lifetime matrix Q for A_1 irreducible representation plus 20fs, and the lower curves represent the delay times for the reaction.

-121-



$$Q = i\hbar s \frac{d s^\dagger}{dE}$$



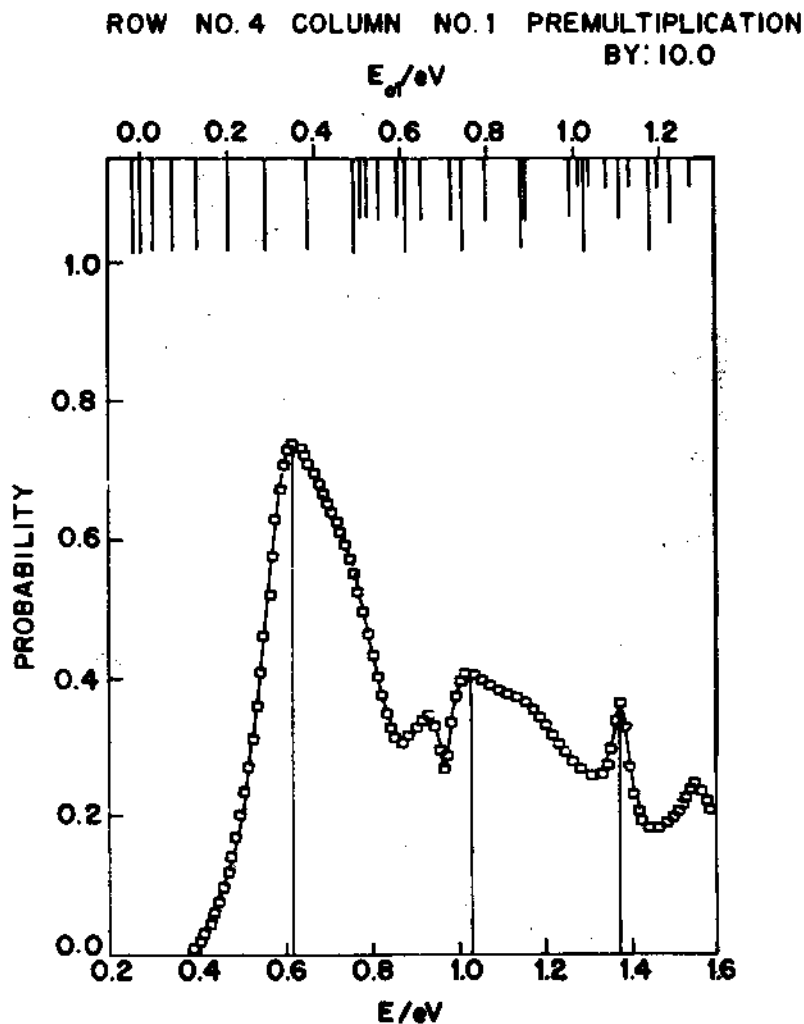


Figure 6.11

Reaction probability $P_{010 \rightarrow 031}$ as a function of total energy E and initial translational energy $E(0,1)$ (upper abscissa) for $J=1$ partial wave of $H + H_2(0,1,0) + H_2(0,3,1) + H$ reaction symmetry A_2 . Vertical lines on upper abscissa denote energies of $H_2(v,J)$ states. The length of those lines decreases as v spans values 0, 1 and 2. A_2 irreducible representation.

LSTH*

resonance type	J	Assignment	Current results					
			E(eV)	Life- time(fs)	RPO ^a E(eV)	SCSA ^b E(eV)	CEQB ^c E(eV)	CS ^d E(eV)
a	0,1	(0,0 ⁰ ,0)	0.65					
b	1	(0,1 ¹ ,0)	0.77	8				
a	0,1	(0,2 ⁰ ,0)	0.88	6				
a	0,1	(1,0 ⁰ ,0)	0.98	27	0.981	0.98	0.97	
b	1	(0,3 ¹ ,0)	1.00	6				
b	1	(1,1 ¹ ,0)	1.09	17	1.085	1.09	1.09	1.10
a	0,1	(0,4 ⁰ ,0)	1.10	3				
a	0,1	(1,2 ⁰ ,0)	1.19		1.186		1.20	1.20
b	1	(0,5 ¹ ,0)	1.22	8				
a	0,1	(2,0 ⁰ ,0)	1.36	37	1.374	1.24	1.35	
b	1	(2,1 ¹ ,0)	1.45	32	1.461	1.35		
a	0,1	(2,2 ⁰ ,0)	1.54	11	1.545	1.46		
b	1	(2,3 ¹ ,0)	1.63	5	1.641			
a	0,1	(2,4 ⁰ ,0)	1.72(?)	5(?)	1.734			

a) Ref. [11] → Pollack, JPC 90, 3619 (1986)

b) Ref. [14] → Garrettet al, Resonances, ACS Symposium, 1984

c) Ref. [13] → Bowman, CPL 124, 260 (1986)

d) Ref. [12] → Colton and Schatz CPL 124, 256 (1986)

Table 1: Assignment of resonances on LSTH* surface and comparison with previous results.

RPO = Resonant Periodic Orbits; SCSA = Small Curvature Semi-classical Adiabatic;

CEQB = Collinear Exact Quantum using adiabatic Bends;

CS = Coupled States.

*D.G. Thruhlar and C.J. Horowitz, J. Chem. Phys. 68, 2468 (1978); 71, 1514 (E) (1979).

Resonance type	Ω	J	Γ	Π
		0	A_1	0
a	0	1	A_2	1
b	1	1	A_1	1
		1	A_2	0

Resonance selection rules

J	π	Ω	$(-1)^{\pi+\Omega}$	A_1	A_2	E
0	0	0	1	yes	No	yes
1	0	1	-1	No	yes	yes
1	1	0	-1	No	yes	yes
1	1	1	1	yes	No	yes

6.6 References

- 1) A. Kuppermann, Chem. Phys. Lett. 32, 375 (1975).
- 2) D.M. Hood and A. Kuppermann in "Theory of Chemical Reaction Dynamics", D.C. Clary, Ed. D. Reidel Pub. C.O., Boston (1986) pg 193-214.
- 3) P. Hipes and A. Kuppermann. Chem. Phys. Lett. 133, 1 (1987).
- 4) S. Cuccaro, P. Hipes and A. Kuppermann. Chem. Phys. Lett. 154, 155 (1989).

Curso 2

**SUR QUELQUES CONCEPTS FONDAMENTAUX
DE LA CHIMIE QUANTIQUE**

par

Alexandre LAFORQUE

Université de Reims, Faculté des Sciences
Laboratoire de mécanique ondulatoire appliquée
B. P. 347
57062 Reims, France

Chapitre I: BRISURES SPONTANÉES DE SYMMÉTRIE ET MORPHOGENÈSE MOLÉCULAIRE

1. Brisures de symétrie spontanées

La symétrie des causes se retrouve dans les effets mais les effets peuvent être plus symétriques que les causes.

Tel est le principe de Curie, le plus général sans doute des principes de la Physique [réf. 1]. Or [réf. 2] cela est parfois contraire à l'expérience la plus courante. Un plateau cylindrique mince que l'on charge cède par "flambage" plutôt de s'écraser sur lui même. Une molécule symétrique peut se dissocier en deux ions plus et moins plutôt qu'en deux radicaux libres. La fission d'un noyau atomique conduit généralement à deux fragments inégaux. L'occurrence spontanée de brisures de symétrie peut être considérée comme une loi de la nature. Donc, les asymétries observées peuvent provenir d'une brisure si le principe de Curie est violé, d'une simple déformation s'il n'est pas violé.

La brisure spontanée de symétrie peut aussi être considérée comme la création d'une information neuve. Ceci peut être entendu de deux façons:

- elle donne forme à la matière;
- elle constitue un message parti par cette matière.

2. Brisure de symétrie et organisation de la matière.

Nous allons citer quelques brisures de symétrie en essayant de les ordonner selon une organisation croissante de la matière.

Le monde physique offre la continuité de l'espace-temps et la discontinuité des particules. Implicitement les théoriciens suggèrent l'espace-temps engendré par le mou-

vement des particules. (L'espace serait l'ensemble des lieux qu'une particule peut atteindre). Il ne semble pas qu'on ait imaginé la réciproque, la particule fêlure dans l'espace-temps; par exemple le photon serait la fêlure apparaissant selon les lignes de longueur réelle. Ayant remarqué que la propagation des fêlures dans la matière homogène est différente de celle des points matériels dans le vide et qu'elle intègre plus aisément une vibration, il semble que ce modèle serait plus satisfaisant pour une interprétation causale de la mécanique quantique.

2a. Du photon à l'atome d'hydrogène

La brisure du photon en une paire électron-positron est connue et commentée depuis longtemps. Elle entraîne la dualité matière-antimatière.

Plus généralement certains auteurs ont tenté d'unifier la théorie des brisures de symétrie et celle des particules fondamentales [réf. 3] Frikee; Hadronic Journal 6 77-136 (1983)]. Dans la séquence photon \rightarrow lepton \rightarrow hadron chaque type est caractérisé par plus de nombres quantiques que le précédent et se trouve être responsable d'un plus grand nombre d'interactions. Dans cette tentative, la distinction entre interactions fondamentales doit être une conséquence d'un processus de brisure de symétrie associé à la formation des leptons et des hadrons.

Selon cette même théorie quand un état lié d'un proton et d'un électron est formé la symétrie de translation des équations de Schrödinger relatives à l'une et l'autre particule est rompue. La symétrie de rotation de l'interaction coulombienne conduit à la quantification du système des deux particules.

Autrement dit aux deux équations de Schrödinger du proton et de l'électron.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_p \psi_p(p) = E_p \psi(p) \quad m_p = \frac{1}{7} 10^{-27} \text{ Kg}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e \psi_e(e) = E_e \psi(e) \quad m_e = 0,91 10^{-30} \text{ Kg}$$

se substitue l'équation de Schrödinger unique

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_p} \Delta_p - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_e - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}\right) \psi(p, e) = E_{\text{Syst}} \psi(p, e)$$

$$\vec{r} = e.p$$

celle-ci à son tour se décompose

$$\text{(éq. I-1)} \quad -\frac{\hbar^2}{2(m_p + m_e)} \Delta_G \psi_G = E_G \psi_G \quad G = \frac{m_p \cdot p + m_e \cdot e}{m_p + m_e}$$

$$\text{(éq. I-2)} \quad \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\vec{r}} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r}\right) \psi = E \psi(\vec{r})$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_p} + \frac{1}{m_e}$$

Les solutions de l'équation (I-2) du mouvement relatif sont bien connues et s'expriment au moyen de 3 nombres quantiques $N \ell m$

$$E = -\frac{W_H}{n^2} \text{ ou } E > 0 \quad W_H = \frac{e^4}{2M^2} = 13,6 \text{ eV} = 0,5 \text{ Hartree}$$

$$\psi_{n\ell m} = v_{n\ell m} e^{-\frac{r}{na_0}} \quad P_{n,\ell}\left(\frac{r}{a_0}\right) \quad Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$$

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0,52 \text{ \AA} = 1 \text{ Bohr}$$

$Y_{\ell}^m(\theta, \phi)$ harmonique sphérique

$$P_{1,0}(\rho) = 1 \quad P_{2,0}(\rho) = 1 - \frac{1}{2}\rho \quad P_{3,0}(\rho) = 1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2$$

$$P_{2,1}(\rho) = \rho \quad P_{3,1}(\rho) = \rho - \frac{1}{6}\rho^2$$

$$P_{3,2}(\rho) = \rho^2$$

2b. De l'atome aux mémoires biologiques

Le problème de l'atome reste pratiquement le même pour deux particules chargées de signe opposé. Le problème du deuton en diffère par la loi d'interaction radiale; il n'a qu'un seul état lié. Il en résulte que la quantification de l'atome de deutérium diffère peu de celle de l'atome d'hydrogène. En généralisant, le noyau des autres atomes intéresse surtout par sa charge. L'atome (ou l'ion I fois +) est gouverné par l'opérateur hamiltonien.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N + \sum_{i=1}^{Z-1} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Zq^2}{r_i} \right) + \sum_{i<i'} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{r_{ii'}}$$

Il n'y a aucun brisement de symétrie nouveau. Ce sont les nombres quantiques obtenues pour l'atome d'hydrogène qui gouvernent l'écriture des configurations assignées aux divers éléments.

Vous savez en effet qu'on ne peut éviter de décrire l'atome en un double langage, monoélectronique et polyélectronique. Dans le prochain cours développerons ce double modèle. Nous allons nous contenter provisoirement de l'atome représenté par une suite d'orbitales.

On passe de l'atome à la molécule polyélectronique par un brisement d'isotropie de l'atome. Ce brisement détermine pour chaque atome la direction des atomes voisins et de proche en proche la forme de la molécule.

Il est dû lui même à une modification de la fonction d'onde qui en langage monoélectronique s'exprime par une modification de la configuration de valence. En effet, celle-ci conduirait à un état mesurable de moment angulaire, possibilité qui disparaît par inclusion de l'atome dans la molécule.

Sur la stéréochimie des molécules est fondé le brisement chiral. Son expression macroscopique est la pureté

optique de la biosphère, qui joue dans le domaine de la vie, un rôle comparable à la séparation matière antimatière dans le domaine inanimé.

Enfin la symétrie rompue de la molécule chirale lui permet de se polymériser en macromolécule hélicoïdale tendant pour une longueur suffisante à une symétrie de déplacement hélicoïdal. Mais cette symétrie à son tour est brisée lorsque deux maillons de la chaîne peuvent différer. Il suffit alors que chacune des molécules enchainée puisse être considérée comme une lettre à l'intérieur d'un code pour que la macromolécule hélicoïdale devienne un support d'information, sous la forme d'une suite de lettres et qu'elle devienne ainsi un élément de base de la mémoire biologique, information liée à la matière devient information libre par le processus de reproduction.

2c. Brisure de symétrie et niveaux d'organisation

Pour chaque brisure, un nouveau type de structure est créé et corrélativement une mémoire.

Peut-on dire que ce sont précisément les brisures qui définissent la hiérarchie des niveaux d'organisation. Ceux-ci résultent de la réflexion des biologistes et ne semblent pas incompatibles avec une théorie plus générale de la matière [réf. 4]. Nous venons de décrire une suite de brisures (aboutissant aux organismes vivants) où la matière est à chaque degré plus riche en propriétés. Par exemple, la molécule chirale possède un ensemble de propriétés liés à la polarisation rotatoire de la lumière sans équivalent dans les niveaux inférieurs. Or une découverte fondamentale de Pasteur est la nécessité pour la matière vivante de cette asymétrie moléculaire qui déterminera des asymétries aux niveaux supérieurs.

Ce modèle d'origine biologique de niveaux hiérarchisés combiné au modèle physique des brisures de symétrie pourra-t-elle donner naissance à une science de l'organisation de la matière partant de l'émergence de la particule au sein du vide pour arriver aux brisures de symétrie vus des sciences humaines?

3. Brisure de symétrie et mécanique quantique

Les brisures qui limitent le niveau moléculaire, objet préférentiel de la Chimie quantique, sont au sens strict l'hybridation atomique et la brisure chirale. Dans un domaine élargi (incluant l'atome d'une part, la molécule chirale d'autre part) ce seraient la quantification de l'atome et la formation des macromolécules. Ces quatre processus relèvent des équations de la mécanique quantique comme la molécule elle-même. Or la conservation des symétries est fondamentale pour la mécanique quantique. Lorsque nous prenons comme loi d'un phénomène l'équation de Schrödinger,

$$\hat{H} \psi = E \psi, \quad (\text{éq. I - 0})$$

(c'est à dire l'affirmation non relativiste des phénomènes stationnaires) toutes les symétries de l'Hamiltonien \hat{H} doivent déterminer des symétries dans la fonction d'onde. La mécanique quantique étend même la notion de symétrie (par

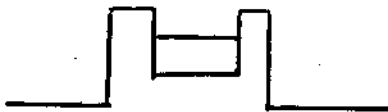


fig. 1A

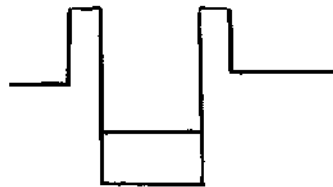


fig. 1B

exemple la symétrie d'échange ne pouvant être prévue par Curie).

Néanmoins il existe des possibilités de brisement de symétrie dans un système quantique.

3a. Etats pseudo stationnaires

Une molécule ne met pas en jeu un puits de potentiel infiniment profond mais un puits de potentiel limité par une barrière de hauteur finie, sa barrière de destruction. Dans le cas 1A où la molécule est endothermique, son onde de matière s'écoule à l'extérieur par effet tunnel. Quel que lent soit cet écoulement, l'état de la molécule n'est pas un état stationnaire, mais une

évolution au cours du temps, un état pseudo stationnaire.

L'équation d'évolution

$$\hat{H} \psi = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (\text{éq. I, 1})$$

n'a plus comme solution

$$\psi(t) = \psi(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} \quad (\text{éq. I, 2})$$

conduisant à l'équation d'amplitude

$$\hat{H} \psi(0) = E_0 \psi(0) \quad (\text{éq. I, 3})$$

Mais la fonction peut évoluer au cours de temps: une molécule peut ainsi perdre très lentement sa probabilité d'existence sans se déformer.

$$\psi(t) = \psi(0) e^{-\frac{i}{\hbar} E_0 t} e^{-\delta t} \quad (\text{éq. I, 4})$$

(avec des notations évidentes)

conduisant à

$$\hat{H} \psi(0) = (E_0 - i\hbar\delta) \psi(0)$$

δ étant très petit, l'état pseudostationnaire reste inchangé en ce qui concerne l'énergie et la structure puisque celle-ci ne dépend de $\psi(t)$ qu'à une normalisation près mais il apparaît une vie moyenne $\frac{1}{\delta}$ de la molécule. La fonction du temps peut aussi être plus compliquée.

3b. Inclusion d'un système dans un autre

Lorsqu'on réunit deux systèmes quantiques S_1 et S_2 gouvernés par les hamiltoniens H_1, H_2 , cette réunion S_0 est gouvernée par un hamiltonien qui n'a pas les mêmes symétries.

Nous en avons vu un exemple dans la quantification de l'atome. On peut encore dire qu'on a évolué S_1 dans S_0 ce qui conduit à l'exemple de la morphogenèse moléculaire par l'hybridation atomique.

3c. Brisure d'un modèle approché

Les calculs moléculaires introduisent parfois des formes mathématiques ne respectant pas la symétrie moléculaire. Il peut en être ainsi des orbitales de champ autocohérent [réf. 5]. Il peut apparaître alors la possibilité de représenter la molécule par des orbitales de symétrie non appariées deux à deux. On pourrait dire qu'une telle situation correspond à un brisement caché qui n'est pas celui de l'édifice moléculaire mais des paires d'orbitales.

4. Hybridation atomique

L'atome dans une molécule chimique ne peut être décrit comme l'atome isolé; son état dépend de la molécule.

L'atome noyé dans la molécule y perd la possibilité de mesure de son état de moment angulaire soit totalement, soit partiellement. Il en résulte des orbitales hybrides qui rendent équiprobable les différents états de moment angulaire [réf. 6]. On obtient une base d'orbitales hybrides présentant une symétrie simple. Si par ailleurs en ignorant ces orbitales hybrides, on détermine la fonction moléculaire ϕ , (et spécialement les angles et distances), on vérifie que la symétrie déterminée a priori est en accord avec cette détermination a posteriori.

4a. Exemple d'orbitales hybrides

Pour le calcul de l'hybridation nous emploierons la notation spectroscopique où les valeurs $\ell = 1, 2, 3, 4$ sont notées, s p d f. Par exemple, dans le cas de l'atome C, à la configuration $(2s) (2p_{-1}) (2p_0) (2p_{+1})$ représentant en langage monoélectronique quatre possibilités d'événements

bien distincts, on pourra faire correspondre au même sens quatre orbitales pour lesquels les événements précédents sont devenus équiprobables, ce sont

$$\psi_i = \frac{1}{2}(2s + \epsilon_{-1}2p_{-1} + \epsilon_{-1}\epsilon_{+1}2p_0 + \epsilon_{+1}2p_{+1})$$

$$\epsilon_{-1} = \pm 1; \epsilon_{+1} = \pm 1 \quad (\epsilon_{+1}, \epsilon_{-1}) = i$$

les quatre orbitales ψ_i déduisent l'une de l'autre par une rotation de $109^{\circ}28'$.

4b. Orbitales images

En seconde approximation, si on n'a pas une molécule de constitution symétrique (ex CH_4) et les angles valentiels ne correspondent pas à la symétrie directrice. [réf. 7] A. Laforge, M. Roux, J. L. Masse, nous avons proposé de représenter la molécule sur la base monoélectronique de l'un de ces atomes. On peut alors former les orbitales naturelles sur cette base (celles qui diagonalisent la matrice densité du premier ordre). Nous avons postulé que ces "orbitales images" révèlent les hybrides implicites dans la fonction d'onde moléculaire.

Nous pourrions préciser notre postulat. Les orbitales images dans leur ensemble correspondent aux plus forts nombres d'occupation. Plus précisément, on peut démontrer le théorème suivant:

Soit un système arbitraire de n électrons pour lequel on possède plusieurs systèmes d'orbitales orthogonales en particulier les occupées et un nombre quelconque d'excitées; le nombre total d'occupation des orbitales occupées est maximum quand la matrice densité de l'ensemble des orbitales est diagonale. Or les valeurs élevées des nombres d'occupation se réalisent quand les orbitales atomiques se lient le plus possible à l'environnement atomique. Cela est équivalent au critère du recouvrement maximum de L. Pauling [réf.8].

4c. Critère du recouvrement pondéré maximum

Plus précisément, soient ϕ_v les orbitales images, mutuellement orthogonales, ϕ_ℓ les autres orbitales atomiques de la molécule; les orbitales moléculaires seront

$$\psi_i = \sum_v c_v^{(i)} \phi_v + \sum_\ell c_\ell^{(i)} \phi_\ell$$

Le nombre d'occupation d'une orbitale ϕ_v (supposée normée) dans ψ_i sera

$$n_v^{(i)} = [c_v^{(i)}]^2 + \sum_\ell c_v^{(i)} c_\ell^{(i)} \langle \phi_v | \phi_\ell \rangle$$

Son nombre d'occupation dans ϕ sera

$$n_v = j_v + \sum k_{v\ell} \langle \phi_v | \phi_\ell \rangle$$

$$j_v = \sum [c_v^{(i)}]^2 \quad [\text{éq. I,5}]$$

$$k_{v\ell} = \sum c_v^{(i)} c_\ell^{(i)}$$

Finalement la quantité à maximiser sera

$$Q = \sum_\ell \sum_v k_{v\ell} \langle \phi_v | \phi_\ell \rangle \quad [\text{éq. I,6}]$$

Les couples $v \ell$ peuvent être partagés en liaisons effectives, obtenues lorsque ϕ_ℓ est voisin de l'atome hybridé et que ϕ_v pointe vers elle, ineffective dans les autres cas.

Posant $S_\ell = \langle \phi_v | \phi_\ell \rangle$ une approximation de l'expression [I-6] de Q est donc

$$Q^{\text{app}} = \sum_\ell k_\ell S_\ell$$

dans lequel k_ℓ est défini en [I-5]

Dans le cas d'un seul substituant ou de substituants équivalents, il n'y a qu'un seul S . On retrouve donc le critère du recouvrement maximum.

Dans le cas de substituants non équivalents on a un nouveau "critère du recouvrement pondéré".

5. La molécule chirale

La chiralité moléculaire découverte en 1815, après celle des cristaux, est un fait majeur dont l'étude n'a cessé de se développer et comene toutes les sciences exactes et naturelles. Ces propriétés résultent d'une asymétrie moléculaire [réf.9] Récemment, nous avons examiné cette symétrie brisée par rapport à la mécanique quantique [réf. 9]. Mais nous signalerons les situations où l'activité peut apparaître par déformation sans brisure proprement dite.

5a. Production et reproduction des molécules asymétriques

La synthèse asymétrique absolue a été réalisée par la lumière polarisée avec ou sans champ magnétique. Dans la pratique les molécules chirales sont empruntées à la biosphère ou préparées à partir de molécules chirales prééxistantes.

Au brisement de symétrie qui détermine la molécule chirale correspond donc un brisement spontané de symétrie de la biosphère qui la conduit à la "pureté optique", un seul énantiomère par composé. Des équations ont été proposés pour ce brisement spontané [réf.10]. Elle repose sur une autocatalyse, (la stéréosélectivité de la synthèse des biomolécules et la destruction par des enzymes stéréospécifiques des impuretés chirales) et une initialisation (une certaine quantité de matière chirale à l'origine).

Comment s'est fait cette initialisation? Plusieurs dizaines de réponses ont été données [réf.10] qui se regroupent en génération thermodynamique, conditions terrestres, lois universelles.

La pureté optique se conserve par reproduction des molécules menacées d'altération soit par destruction soit par inversion.

5b. La molécule oscillante et le brisement chirale

Nous avons supposé sur la figure 2A que le composé a beaucoup moins de chance de s'altérer par une isomérisation conduisant à une forme symétrique que par destruction. On a donc un domaine d'existence non connue. Dans chaque moitié droite et gauche du domaine, un énantiomère demeure stable audessous du niveau de sa barrière de destruction. Chaque énantiomère peut être considéré comme une molécule chirale. L'altération par inversion existe pourtant faisant passer d'un énantiomère à l'autre.

Nous avons supposé sur la figure 2B que le composé est surtout menacé d'altération par inversion. Il existe un domaine de stabilité connexe et à l'intérieur de ce domaine deux faits de stabilité plus grande. L'inversion alternative peut donc se poursuivre sans mettre en jeu l'identité du composé. L'alternance des formes qui a priori n'a pas de cause externe apparait comme très régulière et de telles molécules constituent des horloges atomiques ce qu'explique plus précisément la mécanique quantique. L'expérience confirme que l'on ne peut obtenir pour une population de molécules oscillantes (ex NHDT) de pouvoir rotatoire.

Peut-on passer de l'une à l'autre situation? Il semble que la barrière de destruction pourrait être abaissée par des catalyseurs de dissociation ou des réactifs; ainsi, une molécule oscillante pourrait être dédoublée en deux énantiomères actifs. Il faudrait disposer d'une molécule oscillante à très longue période ou savoir séparer rapidement les deux énantiomères. La réalisation de cette prédiction aurait une partie théorique considérable en montrant la possibilité de réaliser les conditions d'un brisement chirale spontané. A l'opposé on pourrait voir une

spèce chirale devenir oscillante en retardant sa destruction spontanée. Il faudrait disposer de molécules chirales à très courte durée de vie. La chiralité serait sous la dépendance des réactions chimiques. Pour leur appliquer les idées de la théorie de la vitesse absolue de réaction [réf. 11] il y a lieu de tracer les voies de plus facile inversion et de plus facile destruction (VFDI). Celles-ci peuvent être parties par la même droite (ex NHDT) ou non.

5c. Le statut de la molécule chirale en mécanique quantique

Certains théoriciens [réf. 12] ont refusé aux énantiomères le statut de molécule. L'ensemble des deux énantiomères doit être considéré comme un tout et en attendant assez longtemps il y aura passage spontané de l'un à l'autre énantiomère. Hund a calculé que pour l'alanine (le plus simple des acides aminés), il faudrait environ 10^9 années.

D'autres théoriciens ont chevelé dans un couplage la solution donnant aux isomères optiques le statut de molécule [réf. 13] la distance des deux niveaux symétrique et antisymétrique étant extrêmement faible (10^{-70} u.a. selon Hund [réf. 14]). Claverie et Jona Lasinio ont proposé de dire que le système est devenu classique en ce qui concerne un degré de liberté [réf. 15].

Notre réponse est beaucoup plus simple. La VFDI ne définit pas des états liés mais des états libres (dans le cas général d'une molécule endothermique) de caractère pseudostationnaire. Supposons que l'évolution ait lieu à D. Kelvin: à une probabilité de présence initiale localisée, disons à gauche, correspond d'une part une très lente destruction § 3a) d'autre part une inversion plus lente encore. Mais la probabilité de présence ayant traversé la barrière d'inversion ne peut s'accumuler dans le puits droit car sa destruction est trop rapide, de sorte que l'énantiomère gauche demeure largement dominant. Ainsi est assuré le brisement chirale.

La nature oscillante ou chirale d'une molécule dépend donc de la comparaison des processus d'inversion ou de destruction. Il peut y avoir des molécules chirales à durée de vie très courte ou des molécules à période d'oscillation très longue.

6. Conclusions

Il serait important de situer la Chimie Quantique dans une vue générale de l'organisation de la matière; mais cette théorie étant incomplètement constituée, on doit s'en tenir à quelques repères. La biologie fait apparaître une suite ordonnée de niveaux (soit de l'organisme vers ses parties, soit au contraire de l'individu vers ses associations). Ce principe de hiérarchie semble généralisable hors de la biologie. D'autre part l'occurrence spontanée de brisures de symétrie est une loi fondamentale. Nous sommes amenés à proposer un principe. Une brisure tend à mener à un niveau plus élevé d'organisation et son corollaire. C'est entre deux brisures successives qu'un niveau d'organisation tend à prendre place. Nous avons proposé une suite ordonnée de brisure du continuum d'espace-temps jusqu'à la ligne d'information dont les lettres sont disposés selon une hélice macromoléculaire. Entre les deux la molécule sera le niveau privilégié de notre étude. Il est situé entre le brisement d'isotropie de l'atome et le brisement chiral. Ces deux brisements sont compréhensibles par la mécanique quantique comme la molécule elle-même car la conservation des symétries ne s'applique ni à l'inclusion d'un système quantique dans un autre, ni à un système pseudostationnaire. Le brisement d'hybridation limite la description d'un système quantique comme état propre des opérateurs de moment angulaire. Le brisement chiral limite la description d'une molécule comme état stationnaire d'un système quantique. Entre les deux peut se développer les méthodes et les concepts de la Chimie Quantique.

Il faut ajouter enfin qu'il existe d'autres brisures de l'organisation moléculaire ne conduisant pas organisations biologiques. Les agrégats sont des molécules particulières qui tendraient avec leur accroissement de taille à solides parfaits si les défauts de structures ne les brisaient pour en faire des solides réels. La création de surfaces en est un nouveau bri-

sement. Dans une autre filiation les molécules se déforment au sein des phases fluides et voient leur symétrie brisée pour donner des cristaux moléculaires.

-141-

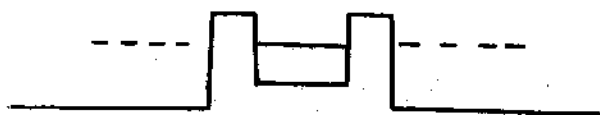
F I G U R E S

1. Caractère libre ou lié de l'état quantique d'une molécule.
 - A. Molécule endothermique
 - B. Molécule exothermique

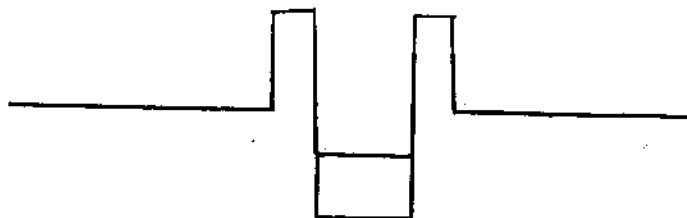
2. Domaines de stabilité dans le cas de molécule asymétrique.
 - A. Domaine non connexe de deux énantiomères
 - B. Double puits dans un domaine connu

3. Voie de plus facile destruction et inversion.
 - A. Molécule chirale
 - B. Molécule oscillante

Fig. I-1 Etat quantique d'une molécule



A. Molécule endothermique: état libre



B. Molécule exothermique: état lié

-143-

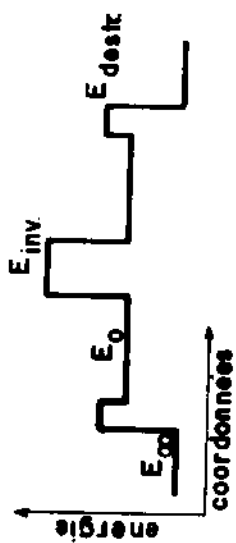
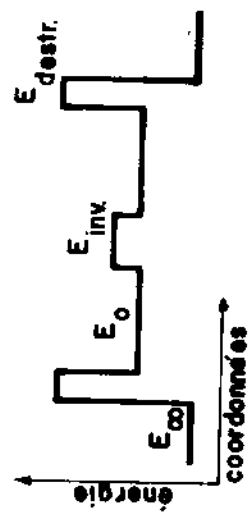
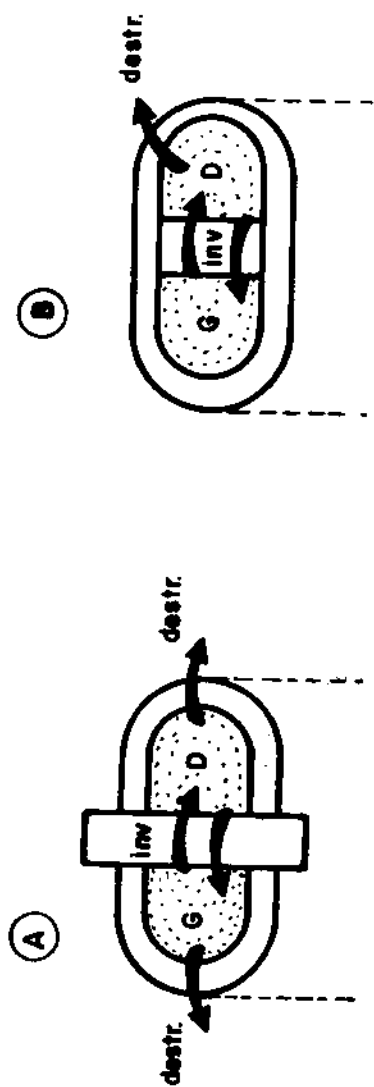
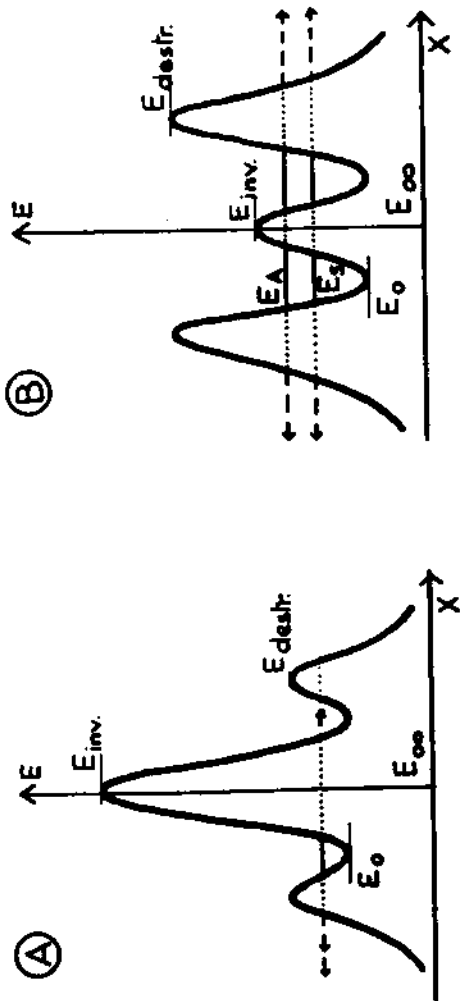


Fig. 1, 3 - Voie de plus facile destruction et inversion



Molécule chirale

Molécule oscillante

B I B L I O G R A P H I E

1. P. Curie: Oeuvres, Gauthier-Villars, Paris (1908).
2. P. de Gennes, Symmetries and Biochem. Symmetries, in Solid state Physics, N. Boccara éd. Paris (1981).
3. E. Friee: Hadronic Journal 6, 77-136 (1983).
4. A. Laforque: Séminaire de l'Ecole de Biologie Théorique, Solignac 1985, éd. Y. Bouligand, Chiralité et Biologie (sous presse); et références citées.
5. A. Laforque, J. Cizek et J. Paldus: J. Chem. Phys. 59, 2560-2570 (1973); J. Paldus, J. Cizek et A. Laforque: J. Chem. Phys. 13, 41-65 (1978).
6. J. Chantelot et A. Laforque: J. Chimie Phys. 63, 719 (1966). (et références citées).
7. A. Laforque, M. Roux, J. L. Masse: J. Chimie Phys. 55 189 (1958).
8. L. Pauling: J. Amer. Chem. Soc. 53, 1367, 3225 (1931); J. Chem. Phys. 1, 280 (1937).
9. A. Laforque: J. Mol. Str. (Theochem.) 166 499-504 (1988); in: Mol. in Physics, Chemistry, Biology Vol. 4, J. Maruani éd. Reidel Amsterdam (sous-pressé); (et références citées).
10. B. Norden: J. Mol. Evol. 11, 313 (1978).
11. K. J. Laidler: Theory of chemical reaction rates, Mc Graw Hill, N.Y. etc. (1969).
12. L. Rosenfeld Z. Phys. 52, 161 (1929); M. Born et P. Jordan Elementar quantenmechanik, Springer, Berlin (1930).
13. R. G. Wooley: Adv. Phys. 25, 27 (1976); J. Am. Chem. Soc. 100, 1073 (1978);

- E. B. Davies: Am. Inst. H. Poincaré A28, 91 (1978);
Comm. Math. Phys. 64, 151 (1979);
 - C. K. Jorgensen: Theor. Chim. Acta 34, 189; M. Simonius:
Phys. Rev. Lett. 40, 180 (1978);
 - R. A. Harris et L. Stodolsky: Phys. Lett. 78B 313 (1978);
 - P. Pfeifer: Dissertation 6551, Swiss Fed Inst. Technol.
Zürich (1980).
14. F. Hund: Z. Phys. 43, 805 (1927).
 15. P. Claverie et G. Jona-Lasinio Phys. Rev. A33, 2245 (1986).

Chapitre II: LA PREUVE ET L'ERREUR EN CHIMIE QUANTIQUE

1. Chimie quantique non relativiste

La Chimie Quantique est la détermination par le calcul des propriétés de la matière organisée à son niveau moléculaire. Sa méthode essentielle est la mécanique quantique.

Dans la grande majorité des études qui ont été effectivement réalisées il s'agit de la mécanique de Schrödinger. Tout ce que l'on peut espérer prévoir d'une molécule est contenue dans une certaine fonction d'onde

$$\psi(x; X; t)$$

x désignant l'ensemble des coordonnées des n électrons

$$x = x, y, z, \sigma, \dots, x_n, y_n, z_n, \sigma_n$$

y compris les coordonnées spin, X l'ensemble des coordonnées des noyaux, t le temps.

En ce qui concerne la variable t plusieurs cas peuvent se présenter.

La molécule peut être schématisée comme un état lié à un seul puits, la fonction ψ est indépendante du temps éq. I-2 où ce qui revert au même à une expression. (éq. I,1)

La molécule peut être schématisée comme un état lié à deux ou plusieurs puits on dira que la molécule est oscillante ou qu'elle possède une dynamique interne. On pourra proposer des expressions telles que [réf. 1]

$$\psi(x, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \left[\phi_1(x) \cos \frac{At}{\hbar} + \phi_2(x) \sin \frac{At}{\hbar} \right]$$

(éq. II,1)

$\phi_1(x)$ et $\phi_2(x)$ étant des fonctions de puits en ce qui concerne une molécule oscillante à deux puits ou bien encore des expressions analogues faisant intervenir plusieurs fonctions de puits [réf. 2].

La molécule peut être schématisée comme un état libre à un seul puits. Elle est alors représentée par l'équation {éq. I-4}

La molécule est représentée par un état libre à deux ou plusieurs puits. Il faut alors modifier l'équation {II, 2} en conséquence, cette modification pouvant éventuellement conduire à brisure.

Ces fonctions sont déterminées par les équations de Schrödinger {eq.I-0} dans le cas des états liés {éq.I,1} dans le cas des états libres, sachant que l'hamiltonien moléculaire a pour expression

$$H = \sum_{j=1}^L \frac{\hbar^2}{2m_j} \Delta_j + \sum_{i=1}^{\sum j-1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{j < j'} \frac{z_j z_{j'} q_e^2}{4\pi\epsilon_0} + \sum_{i < i'} \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} - \sum_{j=1}^L \sum_{i=1}^{\sum j-1} \frac{q_e^2 z_j}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{(éq.II, 2)}$$

et d'autre part par la condition d'être un état quantique possible lié à vue mesure spectroscopique.

La Chimie Quantique non relativiste ainsi formulée, peut être interprétée comme une approximation: Mais cette approximation n'a de chance d'être exacte ni numériquement, ni conceptuellement. Dans le système de corpuscule chaque corpuscule doit posséder son temps propre au même titre que ses coordonnées d'espace. Il y a peu de temps de la molécule dans un traitement relativiste rigoureux. Même si le temps de la molécule n'intervient pas explicitement, l'expression Hamiltonienne de l'énergie ne se conserve pas dans une transformation de Lorentz. C'est pourquoi on parle rarement de traitement relativiste d'une molécule mais des corrections relativistes.

-149-

Celles-ci sont plus faciles à concevoir. En particulier si on connaît un modèle à particules séparées permettant d'attacher une fonction d'onde à chaque corpuscule, la correction relativiste sera calculable par exemple par le traitement de Dirac de l'électron.

A titre d'exemple voici la valeur calculée de l'énergie des atomes à partir du modèle à électrons indépendants et après correction relativiste extrait de [réf. 3]

en Hartree (27, 2 eV)

Z = 10	Ne	HF	-128, 5472	err. abs. = 0,126 Hartree
		Totale	-128, 6732	err. relat. = 0,8%
Z = 100	Fm	HF	-31.282,80	err. abs. = 2.613,5 Hartree
		Totale	-33.896,30	err. relat. = 8%

Au vu de l'erreur relative on pourrait dire que la chimie quantique est une méthode grossière à moins de se limiter aux atomes légers. Au vu de l'erreur absolue on constate que l'erreur relativiste sur l'énergie atteint les dizaines de Kev alors que les grandeurs en discussion sont de l'ordre de eV pour les énergies chimiques et d'un ordre très inférieur pour la spectroscopie IR. On conclurait donc qu'elle est quantitativement inacceptable.

Les choses sont encore plus graves si on ne se borne pas à l'aspect énergétique et si on veut considérer aussi les moments angulaires.

On caractérise un état quantique de l'atome d'hydrogène par le Ket

$$|n\ l\ m\rangle |s\ \tau\rangle$$

le premier Ket correspondant à l'espace, le second au spin.

$|n\rangle$ indique l'état d'énergie E_n , $|l\ m\rangle$ l'état de moment angulaire A l'atome relativiste on démontre que \hat{H} commute avec \hat{l}_z et \hat{l}^2 . L'énergie et le moment angulaire sont simultanément mesurables.

Néanmoins l'atome d'hydrogène présente une structure fine pour chaque niveau de moment angulaire non-nul. Donc selon l'état de spin $|\sigma \tau\rangle$, on ne mesure pas la même énergie pour un état de moment orbital donné. Donc à l'approximation relativiste l'opérateur d'énergie ne commute pas avec l^2 , \hat{l}_z . On corrige l'opérateur d'énergie en ajoutant à l'Hamiltonien un terme, $\xi(r)\hat{L}\hat{S}$ moyennant quoi l'Hamiltonien corrigé commute avec le moment angulaire total

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_z &= \hat{l}_z + \hat{s}_z \\ J^2 &= J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 \end{aligned}$$

Les nombres quantiques correspondant au moment angulaire total sont dans l'espace

$$j = l + \frac{1}{2} \quad \text{nombre quantique interne et en projection}$$

$$h = m + \tau$$

k parcourt donc l'intervalle $[-j, +j]$ en prenant $2j + 1$ valeurs.

On ne peut plus considérer que n, l, m représente à la fois une fonction radiale, un harmonique sphérique et un état mesurable de moment angulaire. On fera correspondre à une orbitale le Ket.

$$|n \ l \ m\rangle \quad |j \ k\rangle \quad |\sigma \ \tau\rangle$$

Comme on a une information surabondante puisque

$$\sigma = \frac{1}{2}$$

$$k = m + \tau$$

Il suffit de donner le Ket

$$|n \ l \ m \ j\rangle$$

Ce Ket permet un recensement des niveaux et sous niveaux que voici

n	l	j	2j + 1	(2j + 1)	sous niveaux
1	0	$\frac{1}{2}$	2	2	1
2	0	$\frac{1}{2}$	2	8	3
	1	$\frac{1}{2}$	2		
		$\frac{3}{2}$	4		
n	0	$\frac{1}{2}$	2	$2n^2$	$2n - 1$
	n - 1	$n - \frac{1}{2}$	2n - 1		
		$n + \frac{1}{2}$	2n + 1		

Les spectres de rayons X sont explicables par un modèle monoélectronique faisant correspondre un trou à chaque sous niveau mesuré - se groupant eux-même en niveaux.

Le recensement précédent rend compte de ces spectres alors que le recensement non relativiste n'en rend pas compte. Cette propriété était du reste comme avant la mécanique quantique un modèle de Sommerfeld. C'est la relativité qui permet d'assigner les états mesurés.

Il est superflu d'ajouter que le magnetisme est un effet relativiste et qu'il constitue un des effets importants de la Physique Moléculaire.

On peut donc dire que la Chimie Quantique non relativiste est éloignée de la réalité. Mais d'autre part c'est un modèle qualitatif permettant de comprendre remarquablement les faits moléculaires. Tous les progrès obtenus depuis deux générations dérivent du modèle de Schrödinger:

une onde se propageant dans l'espace de configuration alors que le point de vue relativiste d'une onde par corpuscule dans l'espace physique est le seul exact.

C'est pourquoi la démarche de la Chimie Quantique non relativiste ne peut être assimilée à la démarche ordinaire des Sciences Physiques ou la connaissance de l'erreur passe par la comparaison résultat par résultat de la théorie de l'expérience. La Chimie Quantique est un modèle global qui doit être globalement à l'expérience. L'exactitude des résultats par rapport au modèle doit être procuré par un calcul intrinsèque.

2. Théorie de l'erreur en Chimie Quantique

Dans le cadre du modèle de Schrödinger l'erreur sur la fonction d'onde ψ nous apparaît comme la somme de l'erreur sur les observables. A son tour cette erreur peut être présentée comme conséquence d'une erreur sur le potentiel de départ. Mais cette représentation permet d'apporter une correction à toute erreur (réf. 4).

Soit une fonction Γ qui approche une certaine fonction ψ du modèle exact, les deux fonctions étant supposées normées à l'unité, la différence de leurs valeurs numériques en chaque point constitue la fonction d'erreur

$$\Omega = \Gamma - \psi$$

On peut aussi définir leur angle par la relation

$$\cos \omega = \left(\frac{1}{2}\right) \langle \Gamma | \psi \rangle + \langle \psi | \Gamma \rangle$$

2a. Erreur sur les grandeurs observables

Soit un opérateur linéaire hermitique \hat{Q} . L'erreur qui en résulte sur la quantité observable Q correspondante sera

$$\delta Q = \langle \Gamma | \hat{Q} | \Gamma \rangle - \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle$$

On peut toujours trouver une fonction χ telle que

$$|\Gamma\rangle = \psi \cos \omega + \chi \sin \omega \quad \langle \chi | \psi \rangle = 0$$

ce qui permet d'écrire

$$\delta Q = C_Q \sin \omega \cos(\omega - \omega_Q)$$

$$\text{avec } \tan \omega_Q = \frac{Q_{\psi\chi}}{Q_{\psi} - Q_{\chi}}$$

Les résultats sont très différents selon que $Q_{\psi\chi}$ est un non identiquement nul. Cette circonstance se produit pour l'énergie et pour toutes les moyennes quantiques d'opérateurs commutant avec l'Hamiltonien. Dans le cas contraire $Q_{\psi\chi}$ n'est pas généralement nul, il en est de même de ω_Q . On a mis en évidence une fonction d'onde qui donne une erreur nulle bien qu'elle soit éloignée de ψ .

De la connaissance de l'erreur sur une moyenne quantique d'un opérateur ne commutant pas avec l'Hamiltonien, cette erreur fut-elle nulle, on ne peut rien déduire sur la précision de la fonction.

Par contre la connaissance de l'angle ω entraîne une erreur du même ordre sur l'observable

$$\delta Q < C_Q \sin \omega$$

sous réserve que le coefficient c_Q reste fini

$$\text{Or } c_Q^2 = (Q_Y - Q_\psi)^2 + Q_{\psi Y}^2 \quad \text{reste fini}$$

si les moyennes quantiques de \hat{Q} restent finies. Cela se démontre très simplement pour des indices sans dimensions qui constituent les diagrammes moléculaires comme nous le verrons dans le prochain cours.

Dans le cas de l'Hamiltonien et des opérateurs qui commutent avec lui

$$\delta Q = (Q_Y - Q_\psi) \text{sen}^2 \omega$$

l'erreur est du second ordre sous les mêmes conditions de grandeur bornée.

Réciproquement on peut borner l'erreur en ω à partir de l'erreur par l'énergie du niveau fondamental

$$\text{sen}^2 \omega < \frac{\delta H_0}{H_1 - H_0}$$

2b. Potentiel d'erreur

Nous avons étudié l'erreur sur les grandeurs observables et nous l'avons rattachée à l'erreur sur la fonction d'onde. Reste à relier ces erreurs à une erreur initiale sur les données du problème exprimées par l'opérateur hamiltonien. Existe-t-il un problème dont la fonction approchée soit solution? On va montrer que ce problème fictif diffère du problème réel par l'introduction d'un potentiel d'erreur.

Soit \mathcal{H} un hamiltonien, Γ et $H = \langle \Gamma | \mathcal{H} | \Gamma \rangle$ une onde et une énergie approchées. Existe-t-il un problème dont (Γ, H) soit solution exacte?

-155-

$$(H + V)\Gamma = H\Gamma$$

peut être satisfaite à condition de poser

$$V = \frac{(H - H)\Gamma}{\Gamma} \quad (\text{éq. II, 3})$$

Si on considère le carré scalaire $\beta = |V|^2$ du potentiel d'erreur on peut limiter l'erreur sur l'énergie de chaque niveau

$$\delta H_q^2 < \langle \Gamma_q | \beta_q | \Gamma_q \rangle \quad (\text{éq. II, 4})$$

La théorie du potentiel d'erreur que nous avons développée depuis 1953 permet de relier cinq domaines.

1. Elle donne une signification physique à toute approximation faite sur la fonction d'onde.
2. Elle permet le calcul d'une borne supérieure de l'erreur sur les grandeurs observables.
3. Elle fournit un test local de la fonction d'onde.
4. Elle permet de corriger les erreurs sur la structure ou sur l'énergie. Une solution meilleure peut être associée à chaque solution proposée à l'avance ce qui conduit à des processus itératifs dont la convergence est contrôlée.
5. Elle établit un lien entre la conection de l'erreur dans la fonction d'onde et le potentiel quantique au sens de α de Broglie [réf. 5]

La référence [Theor. 6] [réf. 6] signale les développements du calcul d'erreur et des notions connexes en particulier les pseudopotentiels —

L'erreur locale [réf. Theor. 15] [réf. 7] apparue en 1985 possède une expression identique. —

Mais à ce jour la théorie du potentiel d'erreur était explicitée pour les fonctions d'onde électroniques. Nous avons récemment pensé qu'il était préférable de mettre en question la séparation des électrons et des noyaux faisant l'objet du théorème de Born-Oppenheimer de 1927 (— abrégé cidessous en B.O.)

3. Séparation des électrons et des noyaux

Selon le théorème de Born-Oppenheimer une approximation de la fonction moléculaire est

$$\phi_{n,v}(x; X) = \psi_n(x; X) \Theta_{n,v}(X) \quad \text{(éq. II, 5)}$$

n désigne l'ensemble des nombres quantiques liés à l'état du système d'électrons, v l'ensemble des nombres quantiques liés à l'état du système des noyaux. Les fonctions $\psi_n, \Theta_{n,v}$ sont définis en même temps que $E_n(Y), W_{n,v}$ par les équations aux valeurs propres

$$\hat{H}_e(x; X) \psi_n(x; X) = E_n(X) \psi_n(x; X) \quad \text{(éq. II, 6)}$$

$$(\hat{T}_X + E_n(X)) \Theta_{n,v}(X) = W_{n,v} \Theta_{n,v}(X) \quad \text{(éq. II, 7)}$$

en utilisant la décomposition de l'Hamiltonien complet (où \hat{T} désigne l'énergie cinétique)

$$\hat{H}(x; X) = \hat{T}_X + \hat{H}_e(x; X)$$

3a. Potentiel d'erreur lié à cette séparation

Le potentiel complet d'erreur sera

$$\underline{P}(x; X) = \phi_{n,v}^{-1}(x; X) [H - \hat{H}(x; X)] \phi \quad \text{(éq. II, 5)}$$

Il s'écrit comme somme de deux termes

$$P^{(no)}(x; X) = \phi^{-1}(x; X) (\hat{T}_Y - \hat{T}_X) \phi \quad \text{(éq. II, 6)}$$

$$P^{(el)}(x; X) = \phi^{-1}(x; X) [H_e - \hat{H}_e(x; X)] \phi \quad \text{(éq. II, 7)}$$

En effectuant les opérations indiquées en {éq. II, 5}

$$\underline{P}_n^{(el)}(X) = \langle E_n(X) \rangle - E_n(X) \quad \text{(éq. II, 8)}$$

Ce terme ne dépend que de la configuration X des noyaux. En particulier pour la configuration d'équilibre y_{eq}

l'énergie $E_n(X_{eq})$ atteint son minimum.

En ce qui concerne $p_n^{(no)}$ nous aurons intérêt à expliciter les positions des noyaux $X = \{X^{(i)}\}$ pour pouvoir appliquer la formule des accroissements finis

$$\psi_n(x; X) - \psi_n(x; X_{eq}) = \sum_i [X^{(i)} - X_{eq}^{(i)}] \frac{\partial}{\partial y^{(i)}} \psi_n(x; X_{eq})$$

(éq. II, 9)

$$Y_q^{(i)} \epsilon] X_{eq}^{(i)} X^{(i)} [$$

En effectuant les opérations indiquées par l'expression (éq. II, 7) compte tenu de (II, 9)

$$P_n^{(no)} = E_n(X) - E_Y(X) \quad \text{(éq. II, 10)}$$

L'expression (éq. II, 10) est de manière approchée l'opposé de l'expression (éq. II, 8)

L'usage du potentiel d'erreur a rendu le calcul simple. Il explicite la compensation entre l'erreur provenant de l'énergie cinétique des noyaux et l'erreur provenant de l'Hamiltonien électronique. Il montre que l'énergie résiduelle est due à la modification de la fonction d'onde électronique lorsqu'on s'écarte de l'équilibre d'une part, à la quantité de mouvement des noyaux d'autre part d'autant plus grande que les noyaux sont plus légers.

3b. Potentiel des forces intramoléculaires

Les déterminations de la fonction d'erreur $\Gamma_n(x; X)$ sont en général entachées d'un erreur comme l'indique l'équation aux valeurs propres (éq. II, 11)

$$[H_e(x; X) + \gamma_n(x; X)] \Gamma_n(x; X) = [E_n(X) + \Delta E_n(X)] \Gamma_n(x; X)$$

L'expression {éq. II, 12} de la fonction d'onde complète remplacera l'expression {éq. II, 5} et permettra le calcul du potentiel complet d'erreur

$$\phi_{n,v}^{(app)}(x; X) = \Gamma_n(x; X) \Theta_{n,v}^{(app)}(X) \quad \{\text{éq. II, 12}\}$$

On obtient, tous calculs faits [A. Laforgue et P. Gaérin Theor.]

$$P_n^{(el)}(y) = \langle E_n(X) \rangle - E_n(X) + \langle \Delta E_n(X) \rangle - \Delta E_n(X) + V_n(x; X)$$

D'autre part l'expression {éq. II, 10} de $P_n^{(no)}$ demeure inchangée.

Finalement

$$P_n = \langle \Delta E_n(X) \rangle - \Delta E_n(X) + \gamma_n(x; X)$$

$$I_n(X) = \langle \Delta E_n(X) \rangle - \Delta E_n(X)$$

peut être considéré comme un potentiel dans l'espace des configurations des noyaux. En dérivant les forces intramoléculaires

$$F_j^{(n)} = - \frac{\delta I_n(X)}{R_j}$$

Les F_j auront une signification physique si $E_n(X)$ en a une. Si on néglige l'énergie apparaissent des forces ioniques; si on néglige l'énergie de corrélation, des forces de corrélation; si on néglige l'énergie de formation d'une supermolécule, des forces intermoléculaires (on pourrait les dire: "intrasupermoléculaires"). Ces forces intramoléculaires seront étudiées dans le prochain cours.

4. Qualité des fonctions d'onde

La morphogenèse des molécules implique un lien chimique entre les atomes. Une molécule se formera si son enthalpie libre est plus basse que l'enthalpie libre de ses constituants. L'un et l'autre sont calculables à partir des fonctions d'onde moléculaire et atomique.

Du point de vue de la mécanique quantique, aux atomes correspondent des puits de potentiel. Le niveau fondamental s'approfondit quand les puits se rapprochent (effet d'énergie cinétique) puis remontent quand ils deviennent trop proches (effet d'énergie potentiel).

L'ion H_2^+ est la plus simple de toutes les molécules et permet d'examiner cette situation. Le traitement par la mécanique quantique permet la séparation.

La méthode variationnelle usuelle consiste à prendre pour paramètres variationnels usuels la distance interatomique et la charge nucléaire des fonctions de type $1s$ et conduit à

$$Z = 1,228$$

$$R = 2 \text{ u.a.}$$

Le potentiel d'erreur est en unités atomiques

$$V = H(Z) = \frac{\left(\frac{2(Z-1)}{r_a} - \frac{2}{r_b} - Z^2\right) e^{-Zr_a} + \left(\frac{2(Z-1)}{r_b} - \frac{2}{r_a} - Z^2\right) e^{-Zr_b}}{e^{-Zr_a} + e^{-Zr_b}}$$

on remarque en particulier qu'il n'est pas borné aux noyaux.

Dans la référence [réf. 4] nous donnons systématiquement la construction du potentiel d'erreur attaché aux opérations de construction des fonctions d'onde des variables et par conséquent des solutions exactes.

Il est intéressant aussi de traiter cet édifice sans tenir compte de cette situation particulière. On retrouvera d'abord une classification des fonctions d'onde par rapport au

moment angulaire des noyaux en $\sigma, \pi, \delta, \phi$, puis par rapport au plan de symétrie en g et u , puis par rapport au nombre de noeuds croissants.

L'état fondamental est $1\sigma_g$. On peut trouver les points singuliers aux noyaux et le compartement asymptotique et formant la fonction.

$$1\sigma_g = v(1s_A + 1s_B)$$

5. Notions connexes de celle d'erreur

Ce sera d'abord la notion d'information apportée par une fonction d'ordre.

Mais cette notion reste mathématique. Le concept physique est celui de reconnaissance ou non reconnaissance d'une molécule à travers une fonction approché. Cette reconnaissance s'exprime en particulier par la possibilité d'écrire l'Hamiltonien.

On pourra alors proposer un processus de restitution de la fonction d'onde exacte en partant de la fonction approchée. On est conduit à l'idée de correction à partir du potentiel d'erreur que nous aborderons dans un autre cours.

B I B L I O G R A P H I E

1. Feynman - Cours de Physique tIII.
2. Y. G. Smeyers et A. Laforge. C. R. Ac. Sci. II 9, 383 (1985).
3. S. Fraga et al. - Handbook of atomic data, Elsevier (1979), Amsterdam etc., p. 178.
4. A. Laforge. Thèse Paris 1954 - Cah. Phys.....
5. A. Laforge. Cah. Phys. 112 495 (1959); Colloque sur le calcul des fonctions d'onde moléculaires ed. CNRS (1958): p. 157.
6. A. Laforge. Can. J. Chem. 63, 1788 (1985).
7. M. Casida. I.J.Q.C. 27, 451 (1985).
8. A. Laforge et P. Guérin. - Theor. Chimica acta - N° spécial en l'honneur du Professeur J. Koutecky. (1988).

Chapitre III: LES FORCES INTRAMOLÉCULAIRES ET LA CORRELATION

1. Les forces intramoléculaires

Une structure n'est réellement compréhensible que si l'on peut décrire les forces qui président à sa formation et à son maintien. La mécanique moléculaire [réf. 1] est une méthode classique de la Chimie structurale; des études de forces intramoléculaires se sont fait pour en Chimie Quantique [réf. 2].

L'énergie d'une molécule est une fonction de la configuration des noyaux. Cette énergie peut être représentée en fonction des variables indépendantes définissant la configuration, par une hypersurface. La force F_j agissant sur un noyau j a pour composante dans une direction a donnée, le rapport de l'abaissement d'énergie de la molécule à la composante du déplacement du noyau j dans cette même direction.

$$F_j(u) = \frac{\partial E}{\partial R_j(u)}$$

A l'équilibre moléculaire,

$$\vec{F}_j \equiv 0 \quad \forall j$$

Hors d'équilibre, on peut définir de la même façon les forces déterminant le mouvement des noyaux [réf. 1].

L'énergie est susceptible d'être analysée en contributions i

$$E(y) = \sum_i E_i(y) \quad (\text{éq. III-1})$$

ce qui partage le système de forces en systèmes partiels

-163-

$$F_{j,i}(u) = \frac{\partial E_i}{\partial R_j}(u) \qquad \vec{F}_j = \sum_i F_{j,i}$$

(éq. III-2)

On peut donc représenter l'équilibre moléculaire d'autant de façons qu'il existe de possibles partitions de l'énergie. Sont devenues classiques: en mécanique moléculaire la classification: extension, flexion, torsion, interactions lointaines; en chimie quantique le partage: champ autocohérent, corrélation, relativité, que nous allons détailler.

On peut parler d'un modèle moléculaire des forces comme d'un système plus cohérent que celui des énergies. Par exemple, la considération des forces se prête à l'analyse des effets de l'environnement. Le modèle des forces permet de discuter en termes concrets la nature de la liaison chimique.

2. La corrélation

A tout système quantique on peut faire correspondre deux modèles: la propagation d'une onde dans l'espace de configuration, (modèle de Schrödinger), la propagation de n ondes dans l'espace physique, modèle à particules séparées. Ni l'un ni l'autre n'est totalement exact ou inexact. Tout au plus peut-on dire qu'aux basses énergies le modèle de Schrödinger est le plus exact et qu'il n'en pas de mêmes aux hautes énergies.

Voici selon Fraga et al. les corrélations liées à l'un et l'autre modèle en ce qui concerne les atomes.

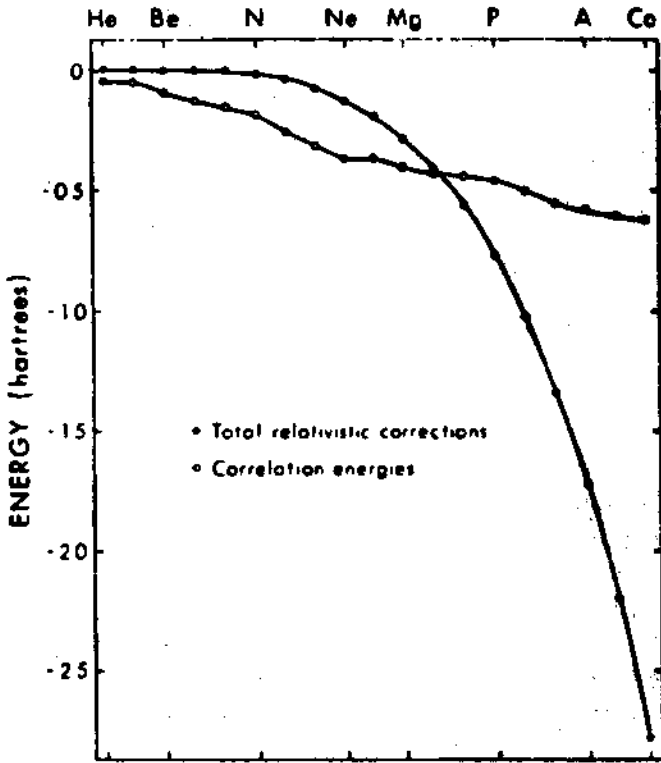


Fig. 7 - Comparison of the total relativistic corrections (including the normal mass correction) and the correlation energies for the elements Helium through Calcium. (d'après Fraga et al.)

Figure III-1

Figure III-1 - corrections relativistes et Energies de correlation.

2a. Le phénomène

Nous allons imaginer la corrélation comme l'effet qui agit sur un atome ou une molécule fictive conforme au modèle à électrons indépendants pour la rendre conforme au modèle non-relativiste.

Ce phénomène consiste en une double relaxation, des électrons et des noyaux. L'onde électronique est perturbée et les noyaux sont soumis à des forces intramoléculaires.

De cette double relaxation résulte la modification des grandeurs observables. La corrélation susceptible d'être considérée dans le traitement moléculaire comme une seconde approximation pourra être étudiée par la théorie de l'erreur.

La correction par le potentiel opposé appliqué au modèle non corréllé détermine d'une part la relaxation des électrons et d'autre part un système de forces agissant sur les noyaux, les forces de corrélation -.

L'interprétation physique des forces de corrélation met en évidence différentes causes en rapport avec la nature de la liaison, conduisant à une partition des forces de corrélation.

2b. Diversité des modèles SCF

Réciproquement on peut revenir du modèle corréllé (de Schrödinger) au modèle non corréllé par la méthode du champ autocohérent.

Le modèle à particules indépendantes de plus basse énergie constitue le modèle de Hartree-Fock ou encore de champ autocohérent (SCF). (Bien que les deux expressions ne soient pas exactement synonymes).

Or le modèle strictement à particules séparées peut comme nous l'avons vu conduire à une brisure de symétrie qui n'existe pas dans la molécule corréllée [réf. 3 Laforge Paldus Cizek]. Cette situation a conduit au développement des techniques MCSCF qui recherchent la minimisation de l'énergie sur une base d'orbitales conservant la symétrie de la molécule corréllée.

2c. Les forces de corrélation

Passons de la force agissant sur chaque noyau aux forces comptées selon les coordonnées q_k internes à la molécule. Le travail élémentaire au voisinage de l'équilibre sera,

$$d\tau = \sum_{k=1}^{p-q} u_k dq_k \quad (\text{éq. III-7})$$

u_k étant la variable de tension associée à q_k

$$u_k = \frac{\partial E}{\partial q_k} \text{ correction}$$

Si nous prenons pour coordonnée interne la longueur R d'une molécule diatomique [réf. 4], alors,

$$F = \frac{dE}{dR} \text{ correction} \quad (\text{éq. III-8})$$

$F < 0$ tend à dilater, $F > 0$ à contracter la molécule.

On peut évaluer l'intensité des forces de corrélation à partir de l'énergie de déformation due à la corrélation.

$$\delta E = \int_{X_{SCF}}^{X_{nr}} E_0^{nr}(X_{nr}) - E_0^{nr}(X_{SCF})$$

-167-

Il résulte de cette équation

$$u_{k,eq} \approx \frac{\delta E}{\Delta q_k} \quad \Bigg| \quad q_k = q_k^{nr} - q_k^{SCF}$$

(q_k est, par exemple, la longueur R de la molécule)

Si on imagine de prendre pour q_k le volume du polyèdre moléculaire, on identifie $u_{k,eq}$ ^{correlation} à une fonction de corrélation due à la relaxation du nuage électronique.

Dans le cas d'une molécule plane ou linéaire on pourrait définir de même une pression superficielle ou une force de dilatation.

La Table I où sont rassemblées des données concernant la corrélation dans diverses molécules diatomiques montre que cette dilatation est dominante, en particulier, pour les molécules vraies et les fragments moléculaires. Elle montre aussi que l'énergie de déformation due à la corrélation peut être tout à fait ou pas du tout négligeable.

Ces dilatations, ces forces, ces travaux évoquent l'idée d'une vaporisation intérieure à la molécule. La réalisation d'une nouvelle configuration géométrique et la structuration de nouvelles orbitales faiblement occupées sont deux aspects inséparables du phénomène de corrélation. Nous pouvons représenter ce lien par la figure II-2, qui fait correspondre aux orbitales leurs niveaux d'énergie et leurs nombre d'occupation soit dans le modèle SCF soit dans le modèle corréllé. Les niveaux presque occupés simulent un état condensé et les niveaux presque inoccupés une vapeur en équilibre avec lui. Cette image laisse prévoir une préférence pour la dilatation et la symétrisation (expansion et équilibre du fluide).

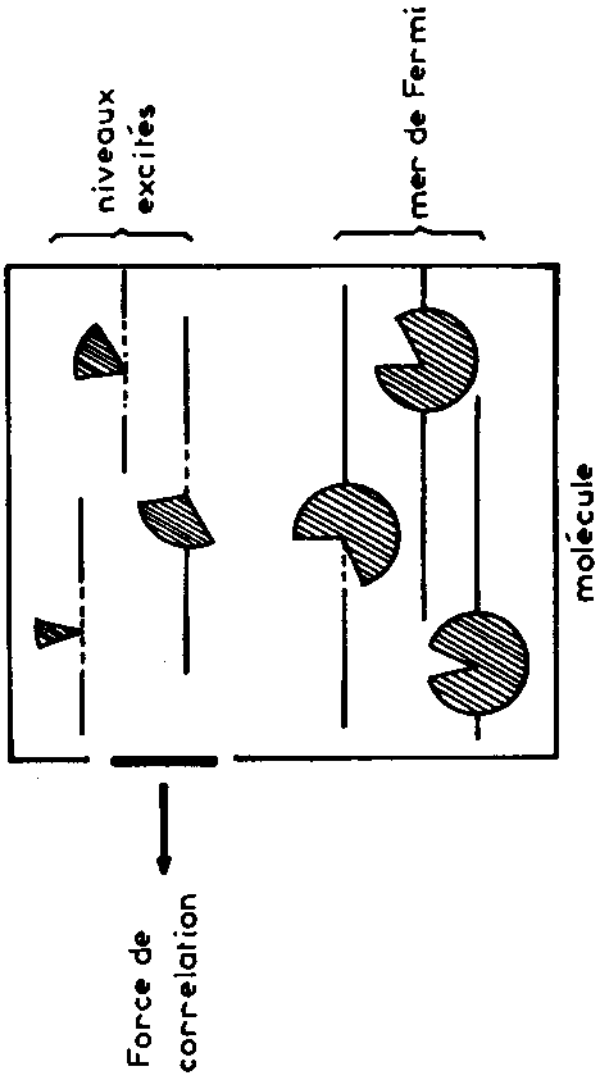


Figure III, 2

Figure III-2 - Illustration de la vaporisation moléculaire interne.

2d. Détermination des effets de corrélation dans les molécules

L'abaissement de corrélation $\Delta E^{\text{correction}}(X)$ permet pour chaque molécule de tracer un réseau de lignes d'isocorrélation et d'en déduire les forces de corrélation. Un exemple de ces forces est montré sur les Figures III-3 et III-4. En III-3 X est la plus courte liaison, Y la longueur de la molécule, F_1 la force symétrisation F_2 la force de dilatation. En III-4 X est la base, D la hauteur du triangle isocèle.

On vérifie sur cet exemple le principe de symétrisation (vers la forme linéaire symétrique ou vers la forme équilatérale) et le principe de dilatation des configurations les plus symétriques, déduits tous deux du modèle de la vaporisation moléculaire interne.

Un autre exemple est fourni par les molécules diatomiques. La figure III-5 montre l'évolution de la force de corrélation à l'équilibre dans une molécule diatomique ho mononucléaire et dans l'hydrure correspondant en fonction du numéro atomique de l'élément présent. Les deux courbes sont très analogues mais la valeur obtenue pour un hydrure est intermédiaire entre les valeurs obtenues pour la molécule homonucléaire correspondante et la molécule d'hydrogène. Les forces de dilatation sont les plus fréquentes; la plus grande force de dilatation est obtenue pour la molécule N_2 et la plus grande force de contraction pour le diatome B_2 (+ 0,03 ua). Nous avons suggéré [réf. 4] que les forces de dilatation apparaissent dans les molécules chimiques ou les fragments moléculaires, les forces de contraction dans les agrégats et les molécules de Van der Waals.

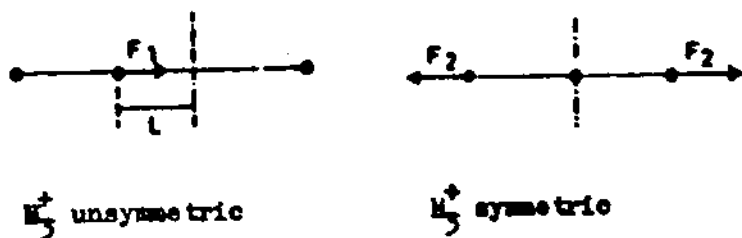


Figure III-3

Figure III-3 - Forces de corrélation dans H_3^+ linéaire.

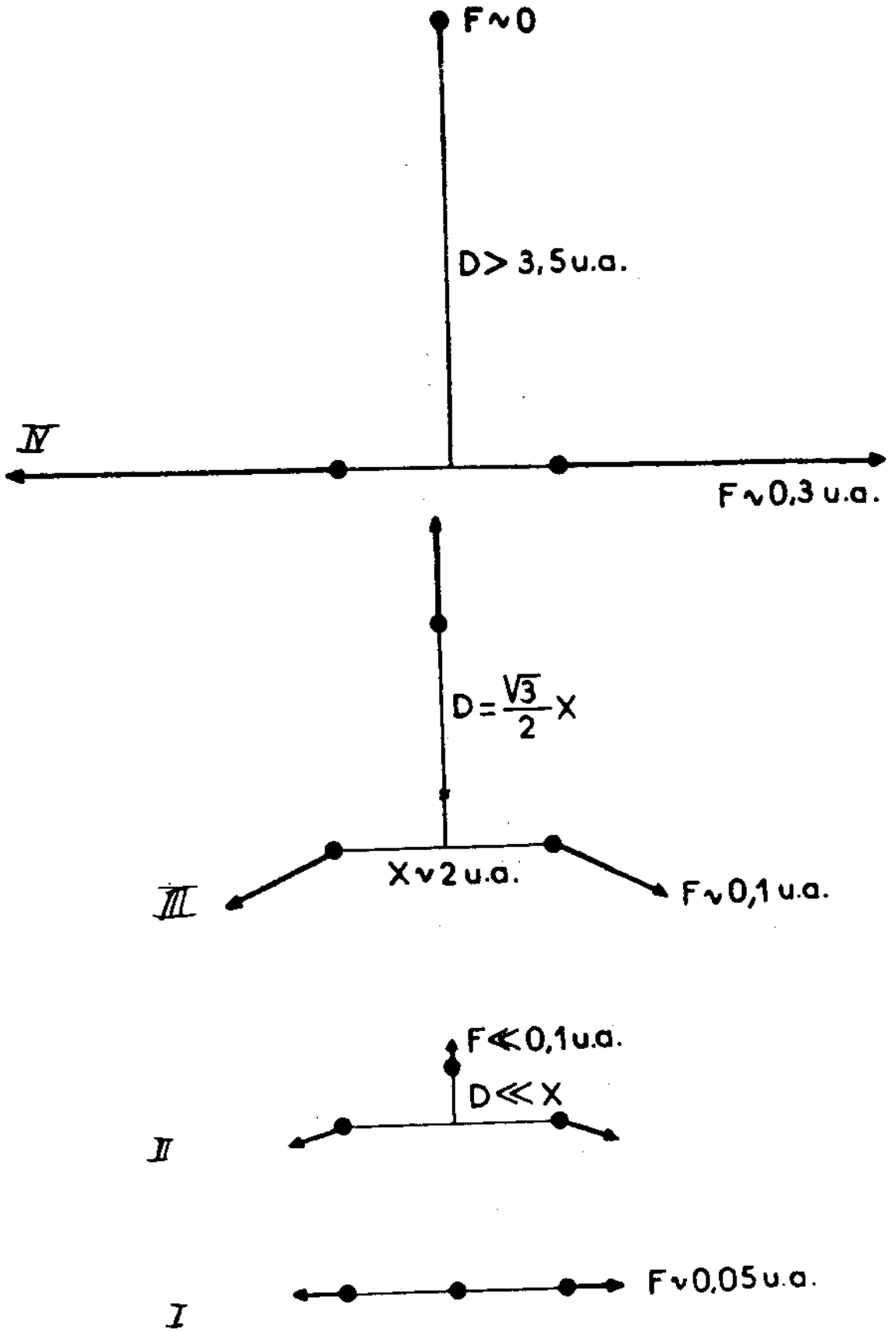


Figure III - 4

Figure III-4 - Forces de correlation dans H_3^+ isocèle.

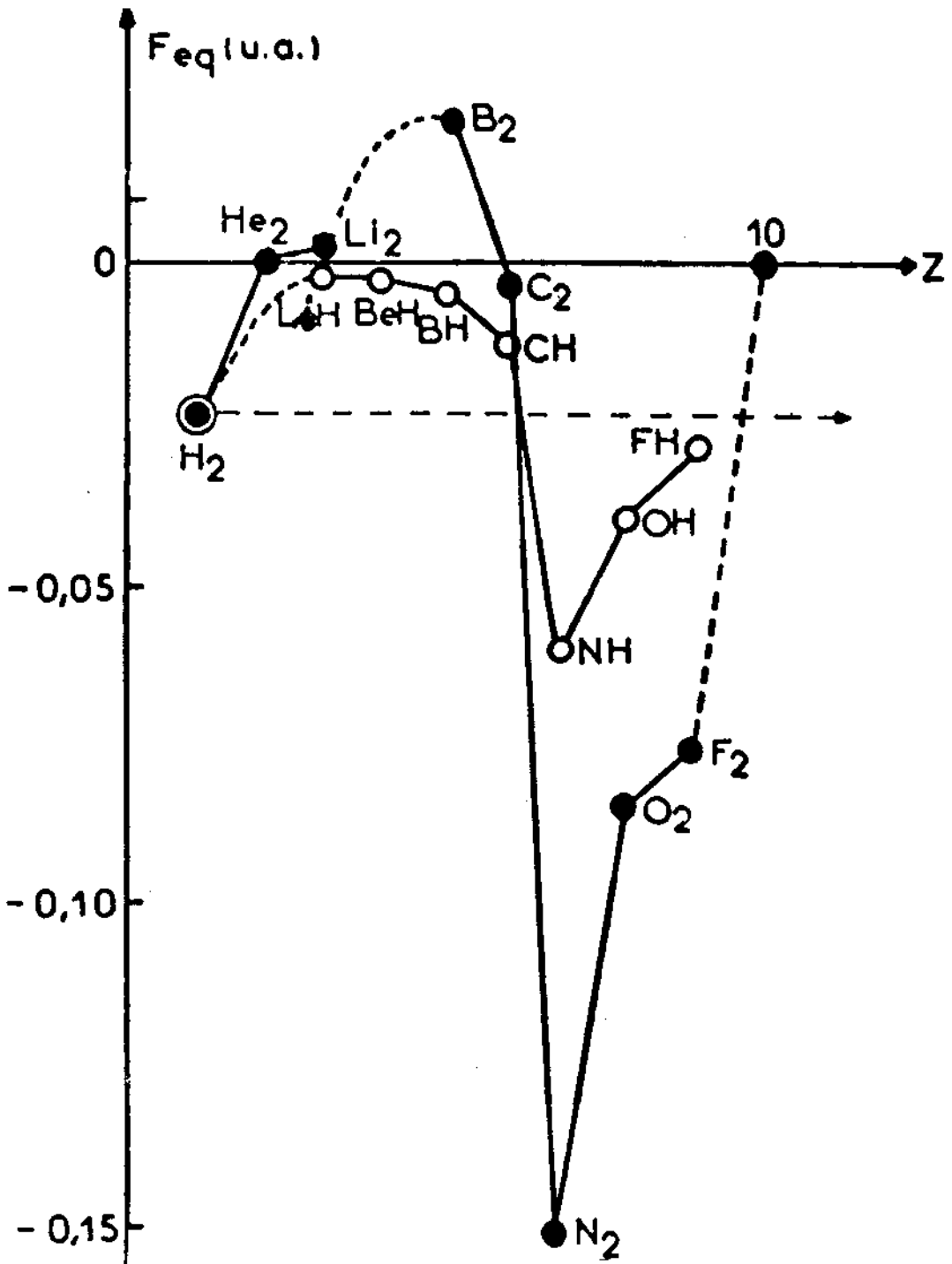


Figure III - 5

Figure III-5 - Forces de corrélation dans les hydrures et les molécules homonucléaires.

2e. Analyse des forces de corrélation

La littérature [réf. 5, 6] distingue parfois la corrélation interne et la corrélation externe. La corrélation interne provient de l'existence de plusieurs modèles (MCSCF) utilisant la technique SCF comme nous l'avons signalé. La corrélation externe provient de l'impossibilité de résoudre l'équation de Schrödinger par un modèle MCSCF ayant un nombre fini de configurations [réf. 7]. Il a été suggéré que la corrélation externe se manifeste par une extension aux effets intramoléculaires des forces de London.

A titre d'exemple la molécule H_2 dans son état fondamental peut être décrite par deux modèles auto-cohérents.

$$\psi_{SCF} = |\sigma_g \bar{\sigma}_g| \quad E_{SCF} = \langle \psi_{SCF} | H_e | \psi_{SCF} \rangle$$

$$\psi_{MSCF} = A_g |\sigma'_g \bar{\sigma}'_g| + A_u |\sigma'_u \sigma'_u|$$

$$E_{MSCF} = \langle \psi_{MSCF} | H_e | \psi_{MSCF} \rangle$$

Ceci conduit à un partage de l'abaissement de corrélation

$$\Delta E(R) = \overset{\text{correction}}{E_{nr}(R)} - E_{SCF}(R)$$

$$\Delta E(R) = \overset{\text{correction}}{\Delta E_e(R)} + \overset{\text{correction}}{\Delta E_i(R)} \quad \left| \begin{array}{l} \overset{\text{correction}}{\Delta E_e(R)} = E_{nr}(R) - E_{MSCF}(R) \\ \overset{\text{correction}}{\Delta E_i(R)} = E_{MSCF}(R) - E_{SCF}(R) \end{array} \right.$$

Il implique une partition de la force de corrélation.

$$F_i(R) = \frac{d}{dR} \overset{\text{correction}}{\Delta E_i(R)} \quad F_e(R) = \frac{d}{dR} \overset{\text{correction}}{\Delta E_e(R)}$$

Avec les notations de l'équation {*éq.* III, 8}

Lorsque R tend vers 0, la molécule H_2 tend vers l'atome uni, donc c_u est nulle. Les modèles SCF et MSCF coïncident, ce qui entraîne $\Delta E_i(0) = 0$. Ce modèle commun est celui de l'atome d'Helium dans l'approximation SCF. ($\Delta E_e(0) = -0,035$ u.a.). Lorsque R tend vers l'infini, $E_{SCF}(R)$ tend vers la somme des énergies des ions H^+ et H^- et E_{MSCF} vers le double de l'énergie d'un atome d'hydrogène.

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Delta E_i(R) = 2E_{nr}(H) - E_{SCF}(H^+) - E_{SCF}(H^-) = 0,47 \text{ u.a.}$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Delta E_e(R) = 0$$

{l'énergie de corrélation de H
étant nulle}

Pour les molécules diatomiques autres que l'hydrogène il existe plusieurs traitements MCSCF de l'état fondamental qui donnent pour l'énergie asymptotique $E_{SCF}^x + E_{SCF}^y$ et qui prennent en compte une part de la corrélation. On est conduit à une analyse plus fine des diverses forces de corrélation que nous ne détaillerons pas ici. [réf. 4]

3. Introduction à la détermination des fonctions d'onde moléculaires

Comme nous l'avons vu cidessus le problème théorique concernant la corrélation posé à la chimie quantique est d'abord celui de la décorrélation.

Comment construire la fonction

$$\phi = \hat{D}\psi \quad \text{(éq. III-9)}$$

qui sous forme d'un modèle à particules séparées conserve le plus possible de l'information Ψ exacte, ou éventuellement d'une fonction approchée Ψ_{app} qu'on peut proposer pour la molécule. \hat{D} constitue l'opérateur de décorrélation et il est relié à l'opérateur de corrélation \hat{C}

$$\psi = \hat{C}\phi \quad \text{(éq. III-10)}$$

Mais ce problème est complexe [réf. 8].

Le problème pratique de la détermination des fonctions d'onde moléculaires est au contraire le problème de la corrélation d'une fonction à particules séparées.

Ce rôle de seconde approximation est entièrement justifié. Le modèle à particules séparées correspond aux traits saillants de la molécule. La corrélation estompe ces traits comme le laisse prévoir l'image de la vaporisation moléculaire interne.

Paradoxalement l'obtention d'une fonction d'onde exacte de molécule corrélée nécessite une quantité de calcul beaucoup plus grande que celle de la molécule non corrélée.

Les deux méthodes les plus célèbres sont celles de l'interaction de configuration et de la seconde quantification.

3a. L'interaction de configuration

La méthode de l'interaction de configuration consiste à imaginer un espace dont la fonction du modèle à particules séparées soit élément

$$\psi = c_0 \phi_0 + \sum_{i=1}^N c_n \phi_n \quad (\text{éq. III-11})$$

et à calculer par la méthode des variations les c_0 , c_n , autrement dit à former la matrice hamiltonienne sur la base des ϕ et à la diagonaliser.

L'application de la méthode des variations exige que les fonctions ϕ_n portent sur le même nombre d'électrons et qu'elle possède les mêmes symétries que ϕ_0 .

La commodité exige qu'elles soient orthogonales.

A cela la pratique des chimistes théoriciens ajoute un protocole. Le nom de Coulson en particulier y est attaché. Les diverses fonctions ϕ_n sont des approximations des divers états excités de la molécule. Ils sont construits en partant des orbitales de ϕ_0 en remplaçant certaines d'entre elles par des orbitales inoccupées (dans ϕ_0). Les orbitales inoccupées sont des combinaisons linéaires des orbitales occupées (donc leur sont orthogonales) et pratiquement sont obtenues simultanément. Les configurations excitées ne sont pas toutes utilisées (elles sont beaucoup trop nombreuses) mais prises dans l'ordre croissant du nombre d'excitées (bien que l'on sache a priori que les monoexcitées ont un poids faible).

Ce protocole a l'avantage de conduire à des fonctions d'onde pouvant être mises en rapport avec celles résultant de la méthode du "lien de valence". J'ignore personnellement ce qu'il optimise par rapport à l'équation {éq. III-11} beaucoup plus générale. Par contre il existe une littérature très abondante sur les erreurs auxquelles il conduit.

3b. La seconde quantification

Cette méthode appliquée d'abord en Physique Nucléaire [réf. 9] s'est développée en Chimie Quantique dans les 25 dernières années [réf. 10]. Méthode de calcul, elle a aussi créé ses propres concepts et pourrait le faire plus encore mieux adaptés puisque le discours habituels sur les phénomènes chimiques ne se réfère pas à un nombre constant de corpuscules et donc décrit des opérations dans l'espace de Fock et non dans l'espace de Hilbert.

La chimie de la seconde quantification porte l'espérance de développements. Dans ce cours toutefois nous nous limiterons aux problèmes à nombre constant de corpuscules, où la seconde quantification est une méthode alternative de corrélation pour écrire effectivement l'opérateur \hat{c} (ég. III-10).

Le progrès sur l'interaction de configuration est:

1. Les facilités offertes par l'usage des opérateurs de création et destruction;
2. Un traitement spécifique de l'équation de Schrödinger;
3. Un modèle laissant l'erreur invariante d'une molécule à l'autre.

Imaginons que nous ayons construit la molécule à partir de l'état vide

$$|\psi\rangle = A_N \cdot A_{N-1} \dots \dots A_1 |0\rangle$$

Les opérateurs d'attachement électronique successifs retrouvent l'idée essentielle de la méthode des orbitales moléculaires dans l'interaction de configuration. Mais il faut savoir les calculer. Au contraire nous n'avons besoin d'aucun concept nouveau pour écrire le modèle monoélectronique.

$$|\phi\rangle = X_N^+ X_{(N-1)}^+ \dots X_1^+ |0\rangle$$

où les X_i^+ sont les opérateurs de création, $1' \dots N'$ sont les orbitales occupées

$$|1'\rangle = |\omega_1\rangle |\alpha_1\rangle$$

comprenant une partie d'espace et une partie de spin $|\phi\rangle$ est quelque fois appelé vide de Fermi ou mer de Fermi. On lui associe un ensemble d'orbitales inoccupées $|1'\rangle$ etc.... L'idée essentielle est d'écrire

$$\hat{c} = e^{\hat{T}}$$

on dit alors qu'on fait un développement en grappes (cluster expansion). Dans une méthode très connue de Cizek on parle de développement en grappes liées. Les opérateurs \hat{T} et \hat{c} sont représentées par des diagrammes. Un diagramme dans cette théorie est un squelette portant des spinorbitales. Les diagrammes sont tracés une fois pour toutes et valables pour toutes les molécules.

\hat{c} et \hat{T} sont des polynomes d'opérateurs de création et destruction.

$$T = \sum_m \hat{T}_m$$

$$T_m = \frac{1}{m!} \sum_{\substack{1'' \dots m'' \in u'' \\ 1' \dots m' \in u'}} \langle 1'' \dots m'' | \hat{c} | 1' \dots m' \rangle \prod_{i=1}^m X_{i''}^+ X_{i'}$$

les éléments matriciels de \hat{T} sont des inconnues qui définissent l'opérateur écrit formellement \hat{c}

L'opérateur \hat{c} peut être calculé par exponentiation

$$\hat{c} = 1 + \hat{T}_1 + \left(\frac{\hat{T}_1^2}{2} + \hat{T}_2\right) + \left(\frac{\hat{T}_1^3}{3!} + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \hat{T}_3\right) + \dots$$

$$\left(\frac{\hat{T}_1^4}{4!} + \frac{\hat{T}_1^2\hat{T}_2}{2} + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{\hat{T}_2^2}{2}\right) + \dots$$

Dans le développement ainsi ordonné les parenthèses successives correspondent à des nombres croissants d'excitations.

Les orbitales peuvent être choisies pour annuler T_1 ; les orbitales peuvent être discutées en théorie de l'erreur.

Les opérateurs \hat{T} et \hat{c} peuvent être tronqués, par exemple

$$\hat{T}_{app} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$$

$$\hat{c}_{ap} = 1 + \hat{T}_{app} + \frac{1}{2} \hat{T}_{app}^2$$

peut conduire à des résultats satisfaisants.

Le traitement de l'équation de Schrödinger est le suivant

$$(\hat{H} - \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle) \hat{c} | \phi \rangle = \Delta E \cdot \hat{c} | \phi \rangle$$

$$\Delta E = \langle \phi | \hat{H} | c\phi \rangle - \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle$$

Si ϕ est la fonction SCP, E sera énergie de corrélation
Ecrivons:

$$\hat{H} = \int \hat{z}(i) + \int_{ik} \hat{v}_{ik}$$

et introduisons les intégrales

$$d_1(\chi) = \langle 12|V|34 \rangle$$

1234 sont des orbitales dont l'ensemble est désigné par $\chi = \{1234\}$

$$\text{et } d_2(\chi) = \langle 1|\bar{z}|2 \rangle + \sum_{3\epsilon u'} \langle 13\bar{0}23 \rangle - \langle 13\bar{0}32 \rangle \quad \chi = \{1,2\}$$

Le mode d'emploi des diagrammes est alors le suivant chacun des diagrammes étant désigné par r (71 en tout avec l'opérateur mentionné)

$$\sum_{r \in \Omega_0} W(r) \sum_{\sigma_A} d(r; \sigma_A) = \Delta E$$

$$\sum_{r \in \Omega_1} W(r) \sum_{\sigma_A} d(r; 1', 1', \sigma_A) = 0$$

$$\sum_{r \in \Omega_2} W(r) \sum_{\sigma_A} d(r; 1', 1', 2'', 2', \sigma_A) = 0$$

Pour chacun des 71 diagrammes on a pu tabuler une fois pour toutes: le sous ensemble Ω_B auquel il appartient, le poids σ_A etc...

La Table I indique le résultat pour les 20 premiers.

On en tire $d(r, \sigma)$

Les équations permettent de calculer l'abaissement d'énergie E pour $r \in \Omega_0$

et de calculer la fonction d'onde pour

$$r \leftarrow \Omega_1, \Omega_2$$

Je ne prétends pas vous apprendre à faire les calculs effectifs mais seulement insister vers le fait qu'ils sont aisément programmables et que la construction des diagrammes ou leur exploitation n'a pas besoin d'être faite en réalité dans la méthode diagrammatique.

Discutons. Les critères proposés par divers auteurs [réf. 11] sont:

- la cohérence vis à vis de la taille;
- l'applicabilité aux différents modèles monoélectroniques (SCF ou non)
- l'invariance vis à vis des transformations unitaires d'orbitales;
- l'applicabilité en couche ouverte ou fermée;
- la cohérence à la partition;
- le coût et le rendement;

Sur chacun de ces critères la méthode semble bien supérieure à l'interaction tout d'abord décrite. Ses variantes auxquelles les spécialistes font correspondre un grand nombre de sigles tendront à les satisfaire progressivement.

4. Conclusions

Nous n'avons pas abordé dans ce cours les forces intermoléculaires. Il suffit de nous référer à une hiérarchie de niveaux d'organisation pour les dire internes à la supermolécule. Ceci montre la difficulté de distinguer ce qui est physique et mesurable de ce qui est seulement intelligible par rapport à la molécule étudiée.

Quoi qu'il en soit la corrélation apparaît comme le fait majeur de la Chimie Quantique et le concept de vaporisation interne qu'on pourrait encore développer en prenant l'entropie comme variable d'extension en exprime bien le caractère physique.

Cela justifie que le calcul en deux étapes tende à se répandre. L'appel à la seconde quantification pour corréler après coup les fonctions d'onde correspond bien à l'universalité du phénomène et à la difficulté des calculs qu'il met en jeu a priori contrastant avec la fréquente ba-

nalité des résultats — . On ne doit pourtant oublier l'existence des méthodes qui ne suivent pas ce cheminement. Tels sont en particulier ceux qui reposent sur l'interaction des effets covalents et des effets ioniques dont nous allons dire quelque mots dans le prochain cours — .

B i b l i o g r a p h i e

1. V. Burkert et N. L. Allinger: Molecular mechanics (monograph n° 177) Ed. Am. Chem. Soc. Washington D.C. (1982) et références citées.
2. O. Sinanoglu: Adv. Chem. Phys. 6, 315 (1983) voir en particulier pp. 399-400;
N. Gresh, P. Claverie, A. Pullman: Theor. Chim. Acta 66, 1 (1983);
N. Gresh, A. Pullman et P. Claverie: Theor. Chim. Acta, 67, 11 (1985).
3. A. Laforgue, J. Paldus et Cisek: J. Chem. Phys.;
4. A. Laforgue et O. Jbara: 59 Congrès International de Chimie Quantique — Resumés p. 60 (Montréal 1985);
C.R. Ac. Sci. II 301, 1179 (1985) et références citées;
A. Laforgue et S. Roszak: C.R. Ac. Sci. II, 237, 459 (1983);
A. Laforgue et AJC. Varandas: C.R. Ac. Sci. II, 302, 395, (1985).
A. Laforgue et P. Guérin: Theor. Chim. Acta (sous presse).
5. F. G. Brown et D.G. Truhlar — Chem. Phys. Lett. 69, 222 (1980) et références citées.
6. I. Shavit in Advanced theories and computational approach to the electronic structure of molecules p. 85
Dyskra ed., Reidel, Dordrecht (1984).
7. A. J. C. Varandas et J. Brandas: Mol. Phys. 45, 857 (1982).
8. M. Saute et A. Laforgue;
9. K. A. Brückner: Phys. rev. 97, 1353 (1955);
F. Coester: Nucl. Phys. 1, 421 (1958).
10. H. Primas, Modern Quantum Chemistry, Istanbul Lectures, ed. O. Sinanoglu (Academic: N.Y. 1963) 2; 45;
V. V. Tolmachev, The Field Form of the Perturbation Theory applied to many electrons Probl. of Atoms and Molecules (U. Tartu, 1963);
J. Cisek, J. Chem. Phys. 45, 4256 (1966);
Adv. Chem. Phys. 14, 35 (1963) and Ref. Therein;
M. Saute, Thèse 3^e cycle, Lyon 1972.

11. R. J. Bartlett: Ann. Rev. Phys. Chem. 32, 359 (1981) et références citées;
J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Seeger: Int. J. Quant.Chem. 10, 1 (1976).

Chapitre IV: EQUIVALENCE DE LA CORRELATION ET DE L'INTERACTION
 DES FONCTIONS IONIQUES ET COVALENTES

1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans les précédentes leçons la Chimie Quantique a donné forme à certaines dualités fondamentales résultant des phénomènes chimiques. Tel est en particulier l'importance relative attribuée aux phénomènes localisés sur les atomes ou delocalisés au sein de la molécule.

Les premières théories se sont demandées lequel des deux schémas de la molécule d'hydrogène de la figure IV-1 était le bon. La question persiste jusqu'à nos jours sous une autre forme - Vaut-il mieux construire une fonction d'onde moléculaire en prenant pour éléments de base des orbitales atomiques ou des orbitales moléculaires.

Si les orbitales moléculaires sont elles-mêmes construites sur des orbitales atomiques. (La l.c.a.o. permet une représentation correcte des points singuliers, de l'allure asymptotique et des symétries des orbitales moléculaires donc de leur reconnaissance) les deux voies conduisent à des fonctions d'onde identiques par l'intermédiaires de déterminants polyélectroniques différents.

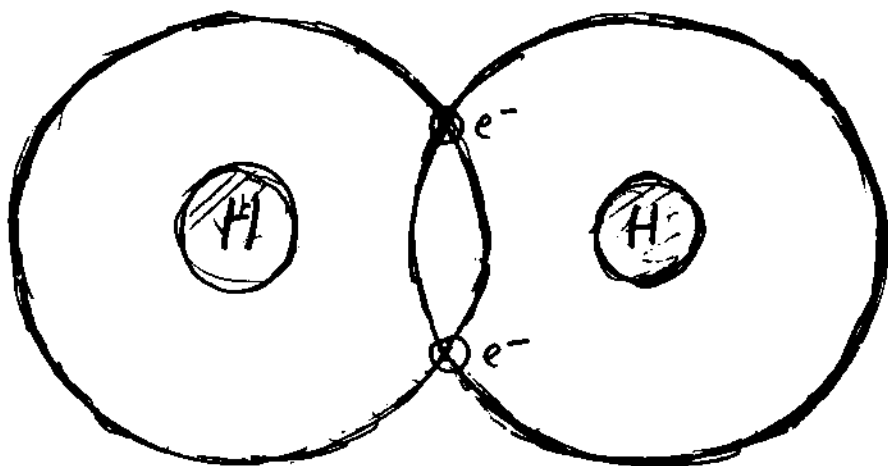
A la question posée par la figure IV-1, Coulson et d'autres théoriciens ont répondu par l'identité mathématique suivante:

$$C_{\text{fon}} (|a, 1\rangle + |b, 1\rangle) (|a, 2\rangle + |b, 2\rangle) + C_{\text{exc}} (|a, 1\rangle - |b, 1\rangle) (|a, 2\rangle - |b, 2\rangle) \quad \text{(ég. IV-1)}$$

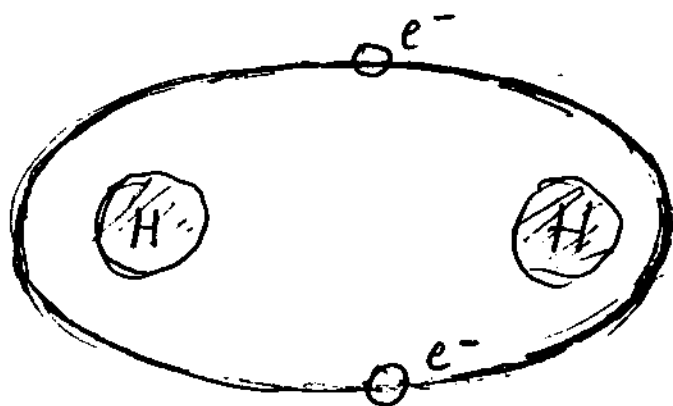
$$\equiv k_{\text{HL}} (|a, 1\rangle|b, 2\rangle + |b, 1\rangle|a, 2\rangle) + k_{\text{IO}} (|a, 1\rangle|a, 2\rangle + |b, 1\rangle|b, 2\rangle)$$

Figure IV.-1

ORBITALES ATOMIQUES



ORBITALES MOLÉCULAIRES



Nous la liron: "le traitement par les orbitales moléculaires et l'interaction de configuration de la molécule H_2 est équivalent au traitement par les orbitales atomiques"

Notons pour mémoire que, toujours selon Coulson, cette fonction peut encore s'écrire

$$\equiv (\lambda|a, 1\rangle + \mu|b, 1\rangle)(\mu|a, 1\rangle + \lambda|b, 2\rangle)$$

{ég. IV-2}

avec des valeurs convenables, fonction de R des paramètres j et k.

La rupture de symétrie dans une orbitale moléculaire est équivalente à l'interaction de configuration et à l'interaction des fonctions de formule ionique et covalente. Toutefois le nombre de paramètres de symétrie qu'on peut rompre dans une orbitale moléculaires est limité et le troisième procédé ne semble pouvoir être d'une utilisation générale. Au contraire, la première identité est généralisable à toute molécule. Cette généralisation est une dualité fondamentale dans le cheminement de la Chimie Quantique.

Elle signifie que la fonction corréllée dont l'obtention à partir du modèle à particules séparées à fait l'objet du dernier cours peut être obtenue directement par l'interaction des fonctions d'onde susceptible de représenter tous les états ioniques et covalents des molécules.

Nous allons commenter sur un exemple cette méthode. Le puits des états ioniques, d'une part, des états covalents, d'autre part, introduit à la considération d'indices de structures, tels que charges et ordre de liaison que nous considérons comme des observables de dimension zéro. —

Enfin, hors du domaine des molécules chimiques proprement dite, l'interaction ionique covalente a été, pour Mulliken en particulier, le fondement de la théorie des complexes de transfert de charge.

2. Deux voies usuelles de la Chimie Quantique

L'édifice moléculaire, probablement le plus simple après H_2 est H_3^+ . C'est une espèce bien connue en astrophysique. Son état d'équilibre est un triangle équilatéral, mais sa configuration linéaire est également décrite comme état instable. Elle évoque l'ionisation sans changement de structure géométrique de H_3 qui, lui, possède un état fondamental rectiligne. —

Nous nous sommes fréquemment référés à cet état. Nous allons vérifier sur cet exemple la relation fondamentale.

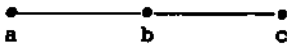
$$\sum_i c_i \psi_i = \sum_j k_j \phi_j$$

{ég. IV-3}

où les i désignent les configurations et les j les formules aussi bien pour H_3^+ que pour H_3 [réf. 1]

2a. Equivalence de la méthode des orbitales moléculaires et des orbitales atomiques

Fig. IV-2 - Configuration rectiligne symétrique des molécules H_3 et H_3^+



Appellant a b c les orbitales 1s des trois atomes les fonctions d'onde d'orbitales atomiques de l'état fondamental sont pour H_3^+ sans le spin (la fonction de spin est $(\alpha\beta - \beta\alpha)$ comme pour H_2) et avec des notations évidentes

$$a \ b \ \text{pour} \ |a, 1\rangle |b, 2\rangle \quad |a \ b \ c| \ \text{pour} \ \begin{vmatrix} \alpha a \dots\dots\dots \\ \beta b \dots\dots \\ \alpha c \dots \end{vmatrix}$$

-189-

$$\begin{array}{l}
 \bar{\Xi}_1 = \overset{H_3^+}{ab + ba + bc + cb} \\
 \bar{\Xi}_2 = ac + ca \\
 \bar{\Xi}_3 = bb \\
 \bar{\Xi}_4 = aa + cc
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{l}
 \psi_1 = 2 |a \bar{b} c| - |\bar{a} b c| - |a b \bar{c}| \\
 \psi_2 = |a \bar{a} c| - |c \bar{c} a| \\
 \psi_3 = |b \bar{b} c| - |b \bar{b} a| \\
 \psi_4 = |a \bar{a} b| - |c \bar{c} b|
 \end{array}
 \right.$$

Considérant d'autre part des orbitales moléculaires ayant la symétrie de la molécule et orthogonales

$$\begin{cases}
 u = a + \lambda b + c \\
 v = a - \mu b + c \\
 w = a - c
 \end{cases}$$

$$\lambda\mu + 2\langle a|b\rangle(\mu - \lambda) - 2(1 + \langle a|c\rangle) = 0$$

Les configurations ont pour fonction d'onde.

$$\begin{array}{l}
 \bar{\Xi}_0 = \overset{H_3^+}{u u} \\
 \bar{\Xi}_V = v v \\
 \bar{\Xi}_W = w w \\
 \bar{\Xi}_P = uv + vu
 \end{array}
 \left|
 \begin{array}{l}
 \psi_P = |u \bar{u} w| \\
 \psi_V = |v \bar{v} w| \\
 \psi_X = |\bar{u} v w| - |u \bar{v} w| \\
 \psi_Y = |u v w| + |u \bar{v} w| - 2|u v \bar{w}|
 \end{array}
 \right.$$

On vérifie sans peine l'identité (éq. IV-3)

A la fonction des o.a on peut faire correspondre des fonctions de formule.

$$(H_3^+) \quad \bar{\Xi}_1 \quad H - H H^+ \quad \text{et} \quad H^+ H - H$$

$$\bar{\Xi}_2 \quad H H^+ H$$

$$\bar{\Xi}_3 \quad H^+ H^- H^+$$

$$\bar{\Xi}_4 \quad H^- H^+ H^+ \quad \text{et} \quad H^+ H^+ H^-$$

$$(H_3) \quad \psi_1 \quad H - H H \quad \text{et} \quad H H - H$$

$$\psi_2 \quad H^- H^+ H \quad \text{et} \quad H H^+ H^-$$

$$\psi_3 \quad H H^- H^+ \quad \text{et} \quad H^+ H^- H$$

$$\psi_4 \quad H^- H H^+ \quad \text{et} \quad H^+ H H^-$$

Aux fonctions de configurations on peut faire correspondre des schémas d'occupation: (Fig. IV-3)

-191-

Schémas d'occupation des orbitales

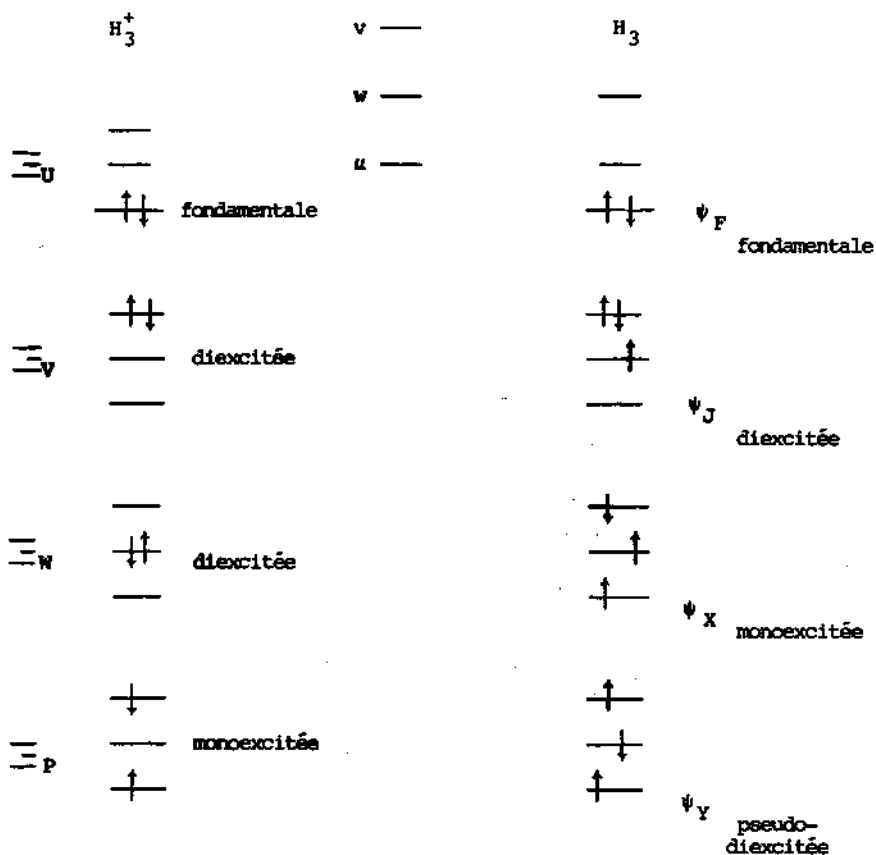
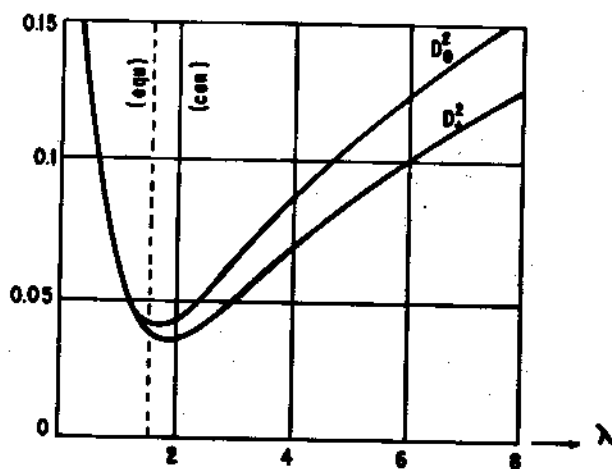


Figure IV - 4

Erreur sur la configuration fondamentale en fonction du choix des orbitales.



Enfin le calcul d'interaction de configuration a été obtenu par identification dans la [réf. 1], et mené explicitement dans la [réf. 2] en même temps qu'on lui comparait la corrélation par la seconde quantification avec diverses approximations.

Les précédents schémas sont formels et le poids des configurations varie avec le choix des orbitales moléculaires.

La figure 4 indique l'erreur sur la configuration fondamentale en fonction du choix des orbitales exprimé par le paramètre λ . Les orbitales satisfaisant à cette condition jouissent de propriétés intéressantes (Elles annulent le poids des formules monoexcitées, en conséquence permettent de négliger le terme \hat{T}_1 dans les procédures de la seconde quantification, etc.)

2b. Interprétation ionique d'une fonction d'onde corréllée par la seconde quantification

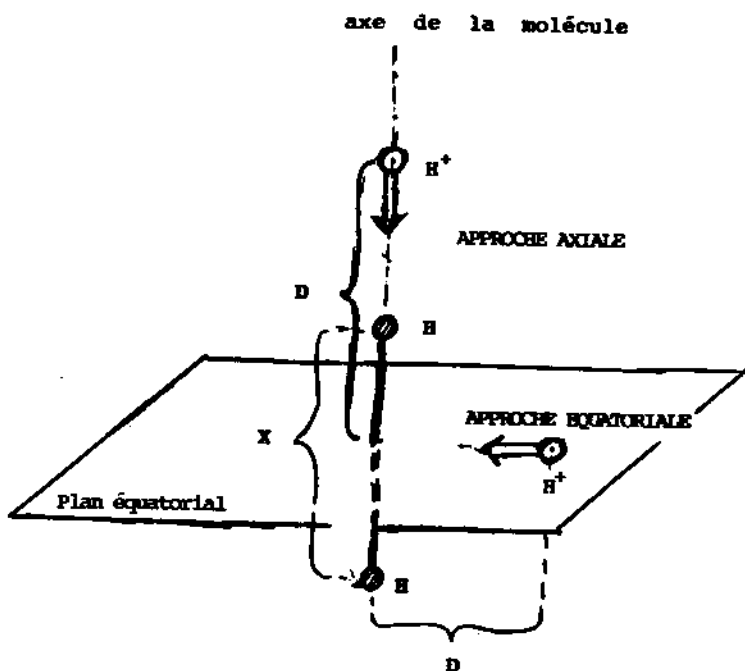
Pour préciser le sens physique nous allons simuler l'approche d'une molécule par un ion H^+ (on fera la comparaison avec un ion H^-). Il existe deux situations compatibles avec la symétrie moléculaire comme l'indique la figure IV, 5.

Les énergies et les longueurs de liaison obtenues par minimisation sont calculées pour les deux approches [réf. 3 Laforgue, Saute, Roszak]

Nous remarquons le croisement des deux courbes au point K ($E_K = -1,236$ Hartree $X_K = 1,67$ Bohr).

On peut admettre que durant un temps très court le mouvement mutuel de la molécule et de l'atome est décrit par une rotation sphérique.

Figure IV - 5

Approche d'une molécule H_2 par un ion H^+ 

Dans le repère de l'ion on peut imaginer une molécule tournant dans le champ de l'ion. C'est la description ordinaire attachée aux complexes de Van der Waals.

A partir du complexe K, la décroissance de l'énergie peut se poursuivre seulement si l'ion H_+ qui approche est localisé près du plan équatorial de H_2 . Le minimum est atteint pour un point J qui correspond à la structure équilatérale stable. — H_3^+ est une molécule-ion dans laquelle aucun proton ne joue de rôle préférentiel.

Neanmoins nous allons confronter cette approche en deux temps à la théorie de Mulliken des complexes de transfert de charge. La charge transférée Q est partie en fonction de la distance D, soit selon la voie axiale, soit selon la voie équatoriale.

Le résultat est alors que les deux voies se raccordent à travers la région du complexe K de manière que Q_K soit fonction monotone de la distance. Or précisément selon la théorie de Mulliken, la charge transférée est un paramètre pertinent pour décrire le progrès de la formation du complexe moléculaire.

Si nous faisons un calcul parallèle pour H^- les résultats sont entièrement différents [réf. 3].

On peut de cette étude particulière généraliser à l'interaction d'un acide de Lewis ou d'une base de Lewis avec une molécule ayant les deux fonctions. Les deux processus ne sont pas réciproques. C'est l'acide de Lewis qui aura le plus de chance de donner lieu à une approche indirecte, une complexation transitoire une dynamique interne.

3. Introduction à la représentation des structures moléculaires par des observables de dimension zéro

L'interprétation d'une fonction d'onde peut se faire: soit en termes de formule faisant intervenir des charges + et - et des covalences, soit en termes d'orbitales occupées ou non. Dans les premiers travaux de chimie quantique on a attribué des charges fractionnaires selon le poids des différentes formules. — Par exemple, si je reprends les formules données au § 2a la charge nette de l'atome a serait (en trou d'électron)

$$\frac{c_1^2}{2} + c_3^2$$

la charge nette de l'atome b serait

$$c_2^2 - c_3^2 + c_4^2$$

On vérifie que la charge nette totale est bien égale à 1 à condition que

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

ce qui correspond à la notion de poids d'éventualités indépendantes (mais qui n'est pas tout à fait exact ici). C'est cette façon de faire qui a été appelée parfois la mésomérie.

On peut encore prendre non pas la charge nette mais la quantité d'électrons.

3a. Définition de la charge

La charge comme une grandeur observable attachée à un opérateur linéaire hermitique. Mais sa moyenne quantique sera un nombre sans dimension.

On prendra l'opérateur nombre d'occupation d'une orbitale atomique [réf. 5]

$$\hat{n}_a = X_a^+ X_a = \sum_i |a, i\rangle \langle a, i| \quad \{\text{éq. IV-6}\}$$

On peut la calculer sur la fonction ϕ représentée comme une somme de fonctions de formule

$$q_a^{(H_3^+)} = \sum_i c_i^2 q_a^i + \sum_{ij} c_i c_j \langle \phi_i | \hat{n}_a | \phi_j \rangle$$

c'est le second terme que nous avons oublié dans le calcul précédent qui est la charge d'interaction entre formules —. Nous l'avons calculé [réf. 4]

$$\begin{aligned} q_a^{(H_3^+)} &= \frac{c_1^2}{2} (1 + \langle a|c \rangle^2 + 2\langle a|b \rangle^2) + (c_2^2 + c_4^2) \\ &+ (1 + \langle a|c \rangle^2) + 2\langle a|c \rangle c_2 c_4 + \frac{3}{2} \langle a|b \rangle (1 + \langle a|c \rangle) c_1 (c_2 + c_4) \\ &+ \langle a|b \rangle c_3 [c_1 + \langle a|b \rangle (c_2 + c_4)] \end{aligned}$$

Si on néglige $\langle a|b \rangle$ et $\langle a|c \rangle$ on retrouve l'expression approchée. On note que tous les termes rectangles de cette expression proviennent de la charge d'interaction entre formules.

Nous avons également fait le même calcul pour H_3 qui aboutit aux mêmes conclusions —. [réf. 4]

Dans le cas du développement en configurations q_a rentre dans le formalisme général des grandeurs monoélectroniques pour lesquels il est facile de montrer que, pour toutes les fonctions construites sur les 3 orbitales uvw ,

$$G = t_u G_u + t_v G_v + t_{uv} G_{uv} \quad \{\text{éq. IV-7}\}$$

les autres termes rectangles disparaissent puisque w n'est pas de même symétrie que u et v .
 Dans le cas de H_3^+ de H_3

$$\begin{array}{l|l}
 t_u^+ = 2\lambda_U^2 + \lambda_P^2 & t_u = 2\lambda_F^2 + \lambda_X^2 + \lambda_Y^2 \\
 t_v^+ = 2\lambda_V^2 + \lambda_P^2 & t_v = 2\lambda_J^2 + \lambda_X^2 + \lambda_Y^2 \\
 t_w^+ = 2\lambda_W^2 & t_w = \lambda_F^2 + \lambda_J^2 + \lambda_X^2 + \lambda_Y^2 \\
 t_{uv}^+ = \sqrt{2}(\lambda_U + \lambda_V)\lambda_P & t_{uw} = -\sqrt{2}(\lambda_F + \lambda_J)\lambda_X
 \end{array}$$

d'autre part les grandeurs nonélectroniques sont ici

les charges $q_a^u = \frac{1 + \langle a|b\rangle\lambda + \langle a|c\rangle}{\text{norme}(u)}$

$$q_a^v = \frac{1 - \langle a|b\rangle\mu + \langle a|c\rangle}{\text{norme}(v)}$$

et la mutabilité

$$m_a^{uv} = \frac{2 + \langle a|b\rangle(\lambda - \mu) + 2\langle a|c\rangle}{\sqrt{\text{norme}(u) \cdot \text{norme}(v)}}$$

{Dans le calcul précédent semi-intuitif nous avons laissé de côté la mutabilité}

On parvient donc à des charges qui sont certainement identiques à celles dérivant des fonctions de formules.

Plus généralement ce sont les valeurs moyennes de l'opérateur nombre d'occupation quelque soit le mode de représentation de la fonction d'onde. —

3b. Autres observables de dimensions zéro

Dans les fonctions de formule sont apparues les covalences. Et une idée parallèle à celle qui a été utilisée pour les charges consiste à pondérer les situations où cela se produit effectivement pour une liaison donnée. La mésomérie a été conduite à des difficultés plus graves encore que pour les charges.

On est conduit pour une base orthogonale d'orbitales atomiques à proposer l'opérateur

$$\hat{P}_{ab} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |a, i\rangle\langle b, i| + |b, i\rangle\langle a, i|$$

La non orthogonalité de la base crée une complication que l'on trouvera résolue dans les références [1] [4] [5] [6]. Il faut définir tous les ordres de liaison simultanément par une "matrice d'opérateurs" tenant compte de l'ensemble de la base.

Finalement des opérateurs sans dimensions peuvent aussi être proposées pour les grandeurs diélectroniques et plus généralement pour les indices intéressent la description quantique de la molécule.

B i b l i o g r a p h i e

1. A. Laforgue - Thèse Paris Juin 54, éd. Rev. Optique et Cah. Phys. 57-58 p. 23; 63 p. 18; 64 p. 11; 59 p. 16 (1954).
2. M. Saute et A. Laforgue. J. Chimie Phys. 75, p. 679 (1978).
3. A. Laforgue, M. Saute, S. Roszak (Travaux non publiés; à paraître).
4. A. Laforgue. Cah. Phys. 53, 9 (1955)
5. A. Laforgue; J. Chimie Phys. 54, 413 (1957).
6. J. Koutecky et A. Laforgue. Int. J. Quant. Chem. 11, 505 (1977).