Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ-ΙΤΕ

Τμήμα Χημείας-Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΧΗΜΙΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ: Οι βασικές έννοιες

Σταύρος Κ. Φαράντος
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, και
Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ,
Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας - Ελλάς,
Ηράκλειο 711 10, ΚΡΗΤΗ
http://tccc.iesl.forth.gr/education/local.html

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα **i**

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ **1**

2 ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ **7**
2.1 ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΗ ΘΕΜΕΛΙΩΣΗ ΤΗΣ ΔΕΕ 7
2.2 AB INITIO ΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ 10
2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΔΕΕ ΜΕ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ 11
2.3.1 $O_3(X^1A')$ 15
2.3.2 $ClO_2(^2B'')$ 17
2.3.3 ClO_3 17

3 ΗΜΙΚΛΑΣΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ **21**
3.1 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΚΛΑΣΙΚΩΝ ΤΡΟΧΙΩΝ 21
3.2 Η ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΥΝΘΗΚΗ ΤΩΝ EINSTEIN-BRELLOUIN-KELLER . . 26
3.3 Η ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΣΥΝΘΗΚΗ ΤΟΥ GUTZWILLER 28

4 ΚΒΑΝΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ **31**
4.1 Η ΧΡΟΝΟΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ ΕΞΙΣΩΣΗ SCHRODINGER 31
4.1.1 Συντεταγμένες Σθένους 31
4.1.2 Συντεταγμένες Σκέδασης 32
4.2 Η ΧΡΟΝΟΕΞΗΡΤΗΜΕΝΗ ΕΞΙΣΩΣΗ SCHRODINGER 32

5 ΚΛΑΣΙΚΟ ΚΑΙ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΧΑΟΣ ΣΕ ΜΟΡΙΑ **35**
5.1 ΚΛΑΣΙΚΟ ΧΑΟΣ 35
5.2 ΜΟΡΙΑΚΟ ΚΒΑΝΤΙΚΟ ΧΑΟΣ 38
5.3 ΠΕΡΙΟΔΙΚΕΣ ΤΡΟΧΙΕΣ ΚΑΙ ΚΥΜΑΤΟΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ 42

6 ΕΠΙΛΟΓΟΣ **45**
Βιβλιογραφία 47

Ευρετήριο **50**

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Η κατανόηση των φυσικών και χημικών φαινομένων βασίζεται στη μελέτη των δομικών συστατικών της ύλης και του τρόπου αλληλεπίδρασης μεταξύ των, δηλ. στη μελέτη της Μηχανικής (Κβαντική ή Κλασική) των σωματιδίων. Όσον αφορά τη Χημεία, ως δομικά συστατικά μπορούμε να θεωρήσουμε τα άτομα και τα μόρια. Επομένως, η μελέτη μιας χημικής αντίδρασης σε μοριακό επίπεδο είναι πάντα το τελικό ζητούμενο, η λεγόμενη **μικροσκοπική** περιγραφή. Θέλουμε να ξέρουμε γιατί και πως γίνεται η αναδιάταξη των ατόμων που λαμβάνει χώρα σε μια χημική αντίδραση όταν συγκρούονται δύο μόρια. Το πέρασμα από τη **μικροσκοπική** στη **μακροσκοπική** κατανόηση της συμπεριφοράς της ύλης επιτυγχάνεται με τις μεθόδους της Στατιστικής Μηχανικής (Κβαντική ή Κλασική), η οποία χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα της έρευνας σε μικροσκοπικό επίπεδο.

> *Χημική Δυναμική είναι ο κλάδος της Χημειοφυσικής που εξετάζει τη δυναμική των στοιχειωδών χημικών διεργασιών. Με άλλα λόγια, η μελέτη της χρονικής εξέλιξης ενός διεγερμένου μορίου ή ενός μικρού αριθμού μορίων είναι το αντικείμενο της Χημικής Δυναμικής.*

Η Χημική Δυναμική είναι προϊόν της επιστημονικής έρευνας στο δεύτερο ήμισυ του αιώνα μας. Η ανάπτυξή της οφείλεται κυρίως στις τεχνικές σκέδασης των μοριακών δεσμών, στην ανακάλυψη των ακτίνων Laser και σε μια πληθώρα φασματοσκοπικών τεχνικών που επιτρέπουν τη διείσδυσή μας στις ατομικές κλίμακες χώρου και χρόνου. Τεχνικές όπως φασματοσκοπία με laser, φασματοσκοπία φωτοθραυσμάτων, η υψηλής διακριτικότητας φασματοσκοπική τεχνική της **εξαναγκασμένης εκπομπής άντλησης (stimulated emission pumping)** είναι αρκετά διαδεδομένες και απαραίτητες σε εργαστήρια Χημειοφυσικής [1].

Οι τεχνικές αυτές θα είχαν μείνει όμως ανεκμετάλλευτες εάν παράλληλα με την ανάπτυξή τους δεν υπήρχε πρόοδος και στις θεωρητικές μεθόδους της Μοριακής Φυσικής, και φυσικά στην εξέλιξη των Ηλεκτρονικών Υπολογιστών (Η/Υ). Μπορούμε να πούμε, ότι η ικανότητά μας να ερευνούμε τη συμπεριφορά μεμονωμένων μορίων ή τις κρούσεις μορίου με μόριο, εξαρτάται άμεσα από την εκάστοτε τεχνολογία των Ηλεκτρονικών Υπολογιστών.

Αναζητώντας την άκρη του νήματος σε θέματα Χημείας, θα συμφωνούσαμε ότι θα ήταν ασφαλέστερο να θεωρήσουμε ως δομικά στοιχεία τους πυρήνες και τα ηλεκτρόνια των ατόμων με γνωστές τις δυνάμεις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των, που δεν είναι άλλες από τις δυνάμεις Coulomb. Ακόμη και για ένα μικρό μόριο όπως το όζον, ο αριθμός των σωματιδίων είναι αρκετά μεγάλος για μια πλήρη περιγραφή ενός τέτοιου συστήματος. Με το **πλήρη περιγραφή** εννοούμε την εύρεση των λύσεων των εξισώσεων που περιγράφουν το μόριο. Η Χημική Δυναμική **πάντα** στοχεύει στην επίτευξη των ακριβών λύσεων αν και στην πορεία η υιοθέτηση ορισμένων προσεγγίσεων είναι αναγκαία. Η μελέτη της δυναμικής ενός μικρού μορίου είναι ένα πρόβλημα πολλών σωμάτων (των πυρήνων και των ηλεκτρονίων). Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας είναι σχετικά μικρός σε αυτή την περίπτωση, ούτως ώστε να μπορεί να δοθεί μια λεπτομερής περιγραφή της δυναμικής του συστήματος. Πολλές φορές, αυτό επιβάλλεται από τα πειράματα που έχουν γίνει και δίδουν πληροφορίες για συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις του μορίου.

Η Χημική Δυναμική εξετάζει προβλήματα της μορφής:

1. Η ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης εξαρτάται από τον τρόπο διέγερσης των αντιδρώντων; Με άλλα λόγια, ηλεκτρονική, μεταφορική, δονητική ή περιστροφική ενέργεια των αντιδρώντων αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης; Εάν έχουμε πολυατομικά μόρια θέλουμε να γνωρίζουμε και το αποτέλεσμα της διέγερσης συγκεκριμένων δονητικών βαθμών ελευθερίας, όπως δονήσεων τάσεως ή κάμψεως. Οι χημικές αντιδράσεις που δείχνουν ευαισθησία ως προς τον τρόπο διέγερσης των αντιδρώντων λέμε ότι παρουσιάζουν **εξειδίκευση (specificity).**

2. Τα προϊόντα μιας **εξωενεργειακής** αντίδρασης [1] μπορούν να αποθηκεύσουν το μεγαλύτερο μέρος της απελευθερούμενης ενέργειας σε ηλεκτρονικούς, μεταφορικούς, δονητικούς ή περιστροφικούς βαθμούς ελευθερίας. Στα πολυατομικά μόρια υπάρχει επίσης εκλεκτικότητα ως προς ένα συγκεκριμένο τρόπο δόνησης. Στην περίπτωση αυτή, η κατανομή των καταστάσεων των προϊόντων είναι διαφορετική από αυτήν που έχουμε σε περιπτώσεις θερμοδυναμικής ισορροπίας, και η αντίδραση λέμε ότι παρουσιάζει **εκλεκτικότητα (selectivity)**. Μπορούν να προβλεφθούν αυτές οι αντιδράσεις και ο τρόπος κατανομής της ενέργειας στους εσωτερικούς βαθμούς ελευθερίας;

3. Καταστάσεις μακριά από τη θερμοδυναμική ισορροπία οφείλονται στο γεγονός ότι η ενέργεια παραμένει εντοπισμένη σε ορισμένους χημικούς δεσμούς, πιθανόν για χρόνους πολύ μεγαλύτερους από τον χρόνο της αντίδρασης. Τι προκαλεί τον **εντοπισμό (localization)**;

Τα φαινόμενα εντοπισμού είναι ενδιαφέροντα σε υψηλές ενεργειακές καταστάσεις, όπου τα μη-γραμμικά φαινόμενα αναμένονται να είναι σημαντικά. Επομένως, ερωτήματα σχετικά με την εμφάνιση του **χάους** σε μόρια, αποκτούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

[1] Χρησιμοποιούμε τους όρους '*εξώθερμη και ενδόθερμη* ' για την χημική αντίδραση που μελετάται σε μακροσκοπική κλίμακα, και τους όρους '*εξωενεργειακή και ενδοενεργειακή*' όταν η αντίδραση μελετάται σε μικροσκοπική κλίμακα.

Εντοπισμένες υψηλά διεγερμένες καταστάσεις οδηγούν σε αύξηση ή επιβράδυνση ορισμένων χημικών αντιδράσεων, και η μελέτη τους είναι μεγίστης σημασίας για την πραγματοποίηση και τον έλεγχο της αντίδρασης σε επίπεδο συγκεκριμένων κβαντικών καταστάσεων. Η προώθηση αντιδράσεων με την τοποθέτηση της ενέργειας στους κατάλληλους χημικούς δεσμούς ή διεγείροντας τα μόρια σε συγκεκριμένες καταστάσεις (**mode specific ή state specific chemistry**) έχει συγκεντρώσει την προσπάθεια των χημικών τις τέσσερις τελευταίες δεκαετίες [2].

Ο έλεγχος των χημικών αντιδράσεων σε επίπεδο κβαντικών καταστάσεων των αντιδρώντων έχει ιδιαίτερη σημασία στη βιομηχανία και γενικότερα στις εφαρμογές μια και θα μπορούσαμε να κατευθύνουμε τη χημική διαδικασία σε επιθυμητά αποτελέσματα. Ας δούμε μερικά συγκεκριμένα παραδείγματα.

Μια από της στοιχειώδεις αντιδράσεις που έχουν μελετηθεί εκτενώς είναι,

$$F(^2P) + D_2(^1\Sigma_g, v, j) + E_t \rightarrow DF(^1\Sigma^+, v', j') + D(^2S). \qquad (1.1)$$

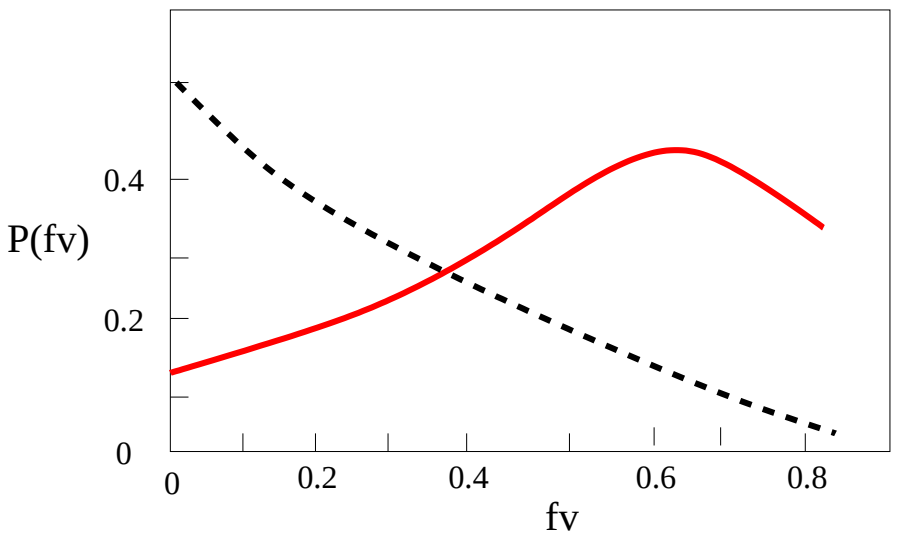
Τα σύμβολα μέσα στις παρενθέσεις περιγράφουν την ηλεκτρονική κατάσταση των ατόμων και των μορίων, καθώς και τη δονητική και περιστροφική κατάσταση των διατομικών μορίων, όπου v, j, v', j' συμβολίζουν κβαντικούς αριθμούς. E_t είναι η σχετική κινητική ενέργεια των αντιδρώντων. Με άλλα λόγια, στη συγκεκριμένη περίπτωση γνωρίζουμε ακριβώς τις αρχικές κβαντικές καταστάσεις των αντιδρώντων, και ζητούμε να βρούμε την ταχύτητα σχηματισμού των προϊόντων επίσης σε συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις. Η μικροσκοπική αυτή περιγραφή διαφέρει από μια μακροσκοπική, η οποία θα έδινε την ταχύτητα αντίδρασης ως μέσο όρο των δονητικών, και περιστροφικών καταστάσεων σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία, T.

Αξίζει να δούμε μερικά από τα αποτελέσματα των μετρήσεων της αντίδρασης 1.1 [3, 4] που έλαβε χώρα σε μοριακές δέσμες. Στο Σχήμα 1.1 δείχνεται η πιθανότητα σχηματισμού του DF, στο οποίο έχει αποθηκευθεί το ποσοστό f_v της ολικής ενέργειας ως δονητική ενέργεια (συνεχής γραμμή). Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει την κατανομή της δονητικής ενέργειας στην περίπτωση θερμοδυναμικής ισορροπίας η οποία δεν είναι άλλη από την κατανομή Boltzmann με τη θεμελιώδη κατάσταση ($v' = 0$) πιο πιθανή. Η αντίδραση 1.1 όταν πραγματοποιείται με μοριακές δέσμες οδηγεί με μεγαλύτερη πιθανότητα στο σχηματισμό του δονητικά διεγερμένου DF, απ΄ ό,τι στο σχηματισμό της θεμελιώδους κατάστασης.

Οι αντιδράσεις αυτές είναι σημαντικές για την κατασκευή **χημικών laser** γιατί ικανοποιούν την απαίτηση της αναστροφής των πληθυσμών (για να παραχθεί ακτινοβολία laser πρέπει η συγκέντρωση της διεγερμένης κατάστασης να είναι μεγαλύτερη από αυτήν της θεμελιώδους).

Για μια αποδοτική μετατροπή χημικής ενέργειας σε ακτινοβολία απαιτείται γρήγορη δημιουργία των διεγερμένων καταστάσεων, αλλά αργή αποδιέγερση. Επομένως, για την κατασκευή ισχυρών laser, ένα καθαρά τεχνολογικό θέμα, είναι αναγκαία η γνώση της δυναμικής των στοιχειωδών χημικών αντιδράσεων σε συνθήκες μακριά από την κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Σχήμα 1.1: Κατανομή της δονητικής ενέργειας του σχηματιζόμενου DF από την αντίδραση $F + D_2 \rightarrow D + DF$. Η διακεκομμένη γραμμή αναπαριστά την κατανομή σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.



Η κατανόηση των στοιχειωδών διεργασιών είναι απαραίτητη εάν θέλουμε να επέμβουμε σε περιβαλλοντικά φαινόμενα, όπως στην ατμοσφαιρική, ιονοσφαιρική Χημεία, και Χημεία καύσεως. Για παράδειγμα, η εξωενεργειακή αντίδραση,

$$O^+ + N_2 \rightarrow N + NO^+ \quad (\Delta E = -1,1eV), \tag{1.2}$$

έχει ένα ενεργειακό φράγμα 0,3 eV. Έχει βρεθεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής αυξάνει δραματικά όταν το N_2 διεγείρεται δονητικά πριν αντιδράσει με το ατομικό οξυγόνο. Αυτό είναι ένα σημαντικό αποτέλεσμα για την Χημεία της άνω ατμόσφαιρας, γιατί το NO^+ ελαττώνει την πυκνότητα των ηλεκτρονίων. Η ισορροπία μεταξύ ηλεκτρονίων, N_2, O_2, N, O, NO, και O_3, καθώς επίσης και των ιόντων τους, εξαρτάται από την αντίδραση 1.2 και επομένως από τη δονητική κατάσταση του N_2.

Στοιχειώδεις διεργασίες με τεράστιες περιβαλλοντικές συνέπειες είναι αυτές της καταστροφής της στοιβάδας του όζοντος:

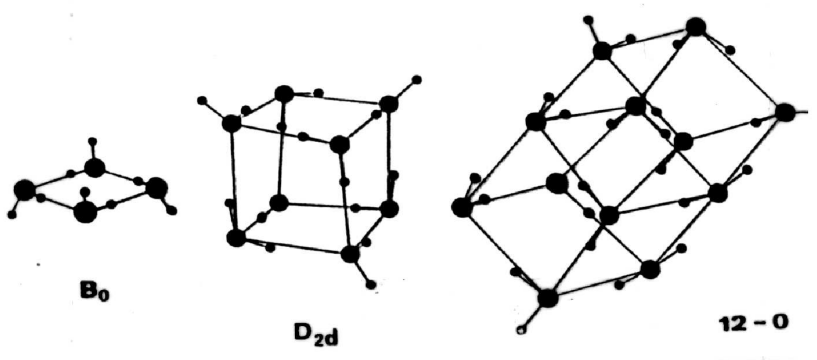
$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O \tag{1.3}$$
$$O + ClO \rightarrow Cl + O_2 \tag{1.4}$$
$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2. \tag{1.5}$$

Οι παραπάνω αντιδράσεις περιγράφουν ένα μηχανισμό καταστροφής του όζοντος στην άνω ατμόσφαιρα με άτομα αλογόνων που ελευθερώνονται από βιομηχανικές

ενώσεις. Είναι επομένως σημαντικό να γνωρίζουμε τις ταχύτητες αυτών των αντιδράσεων. Πώς διασπάται το όζον όταν απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου; Μπορούμε να αναχαιτίσουμε τις αντιδράσεις του όζοντος με τα άτομα αλογόνων; Αυτά είναι ερωτήματα Χημικής Δυναμικής και τα εργαστηριακά πειράματα οδηγούν πολλές φορές σε απρόβλεπτα αποτελέσματα [5].

Πέρα από το τεχνολογικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον η μελέτη μιας στοιχειώδους μοριακής διεργασίας παραμένει το κύριο πρόβλημα της βασικής έρευνας για δεκαετίες. Η πρόοδος στην Χημική Δυναμική τα τελευταία τριάντα χρόνια είναι το αποτέλεσμα της συνδυασμένης πειραματικής και θεωρητικής έρευνας. Οι επιτυχίες της αναγνωρίσθηκαν με την απονομή του βραβείου Nobel Χημείας στους Polanyi, Herschbach και Lee το 1986 για την ανάπτυξη των μοριακών δεσμών και τη σύνδεση της θεωρίας με το πείραμα.

Σχήμα 1.2: Οι πιο σταθερές δομές που σχηματίζουν μόρια νερού που αλληλεπιδρούν με υδρογονικούς δεσμούς.

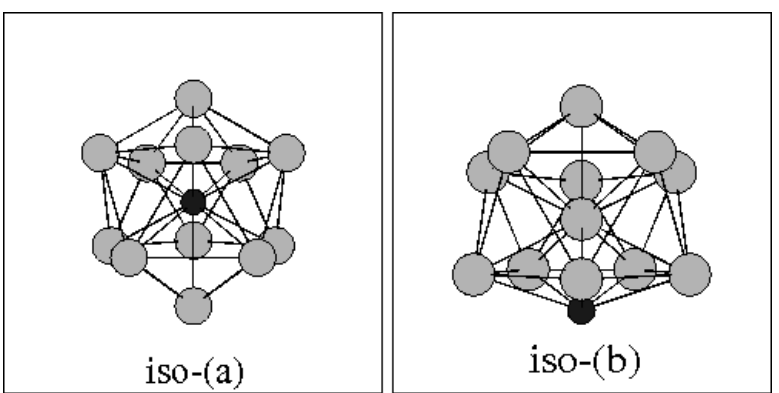


Άλλα προβλήματα, όπως της αλληλεπίδρασης μορίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, και η Φυσική και Χημεία συσσωματωμάτων (clusters) ατόμων και μορίων, επίσης καλύπτονται από την Χημική Δυναμική. Η προσπάθειά μας να κατανοήσουμε τη μακροσκοπική συμπεριφορά της ύλης έχει οδηγήσει στην έρευνα των ατομικών και μοριακών συσσωματωμάτων. Ελπίζουμε ότι με την αύξηση του μεγέθους τέτοιων υπερμορίων θα πλησιάσουμε τη μακροσκοπική συμπεριφορά με καλύτερες ελεγχόμενες συνθήκες. Η έρευνα έδειξε ότι, τα μικρού μεγέθους συσσωματώματα πολλές φορές παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των μορίων συστατικών και της μακροσκοπικής ύλης. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το νερό. Σταθερές κυβικές δομές όπως αυτές του οκταμερούς ήταν δύσκολο

να προβλεφθούν. Η δομές που δείχνονται στο Σχήμα 1.2 βρέθηκαν πρώτα με υπολογισμούς και επιβεβαιώθηκαν πειραματικά πρόσφατα [6].

Πώς αλληλεπιδρούν ιόντα μετάλλων με συσσωματώματα άλλων ατόμων ή μορίων; Διεισδύουν μέσα σε αυτά ή προτιμούν να αναπαύονται στην επιφάνεια των συσσωματωμάτων; Στο Σχήμα 1.3 δείχνουμε τα αποτελέσματα υπολογισμών [7] για το Mg^+Ar_{12}, μια ύπαρξη που δημιουργήθηκε στα εργαστήρια του ΙΤΕ [8].

Σχήμα 1.3: Οι πιο σταθερές δομές που σχηματίζουν δώδεκα άτομα αργού με το ιόν Mg^+ να βρίσκεται στο εσωτερικό ή την επιφάνεια του συσσωματώματος αργού. Οι δυνάμεις αλληλεπίδρασις είναι κυρίως ηλεκτροστατικής φύσεως.



1

Δεν είναι δυνατόν να παρουσιάσουμε όλα τα θέματα που καλύπτει σήμερα η Χημική Δυναμική σε ένα σύντομο εισαγωγικό μάθημα. Αυτό που επιχειρούμε εδώ είναι η ανάπτυξη των βασικών εννοιών και των κυριοτέρων θεωρητικών μεθόδων μελέτης της δυναμικής συστημάτων με λίγους σχετικά βαθμούς ελευθερίας, όπως τα μικρά μόρια. Η παρουσίαση ξεκινά από μία ακριβή, **ab initio** (από πρώτες αρχές) εικόνα του προβλήματος, και σταδιακά εισάγουμε τις προσεγγίσεις εκείνες που είναι απαραίτητες για την επίλυση των πολύπλοκων εξισώσεων της Μοριακής Φυσικής.

Κεφάλαιο 2

Μοριακές Δυναμικές Ενεργειακές Επιφάνειες

Η θεωρητική περιγραφή της δυναμικής ενός μορίου ή ενός συστήματος ατόμων και μορίων προϋποθέτει τη λύση της εξίσωσης του Schrodinger για το σύστημα των N πυρήνων και n ηλεκτρονίων. Παρόλη την αισιοδοξία των φυσικών[1] κατά τα πρώτα χρόνια της εμφάνισης της Κβαντομηχανικής, σήμερα αναγνωρίζεται ότι μια ακριβής λύση της μοριακής εξίσωσης του Schrodinger είναι πρακτικά αδύνατη.

Μια πρώτη προσέγγιση στη λύση αυτού του προβλήματος των πολλών σωμάτων είναι ο διαχωρισμός της ηλεκτρονικής από την πυρηνική κίνηση που υποδεικνύει η μεγάλη διαφορά μάζας μεταξύ πυρήνων και ηλεκτρονίων ($m_n/m_e = 1836$). Αυτή είναι η προσέγγιση Born-Oppenheimer [9, 10] (B-O), και σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια προσαρμόζουν τις θέσεις τους ακαριαία σε κάθε μετατόπιση των πυρήνων. Με άλλα λόγια, μπορούμε να υποθέσουμε ότι η κίνηση των πυρήνων καθορίζεται από το δυναμικό πεδίο που δημιουργούν τα ηλεκτρόνια. Η κίνηση αυτή καλείται **αδιαβατική**. Το ηλεκτρονικό πεδίο είναι συνάρτηση των **σχετικών αποστάσεων** των πυρήνων, και ονομάζεται **Αδιαβατική Δυναμική Ενεργειακή Επιφάνεια (ΔΕΕ)**. Ο Fritz London [11] ήταν ο πρώτος που τόνισε τη σημασία των αδιαβατικών ΔΕΕ στη μελέτη των χημικών αντιδράσεων.

Η έννοια της ΔΕΕ είναι θεμελιώδης για τη Χημεία. Το Σχήμα 2.1 τονίζει τη σημασία της ΔΕΕ και δείχνει τη σύνδεσή της με τη Φασματοσκοπία, τη Χημική Κινητική, καθώς επίσης και άλλους τομείς της Θεωρητικής Χημείας.

2.1 Μαθηματική θεμελίωση της ΔΕΕ

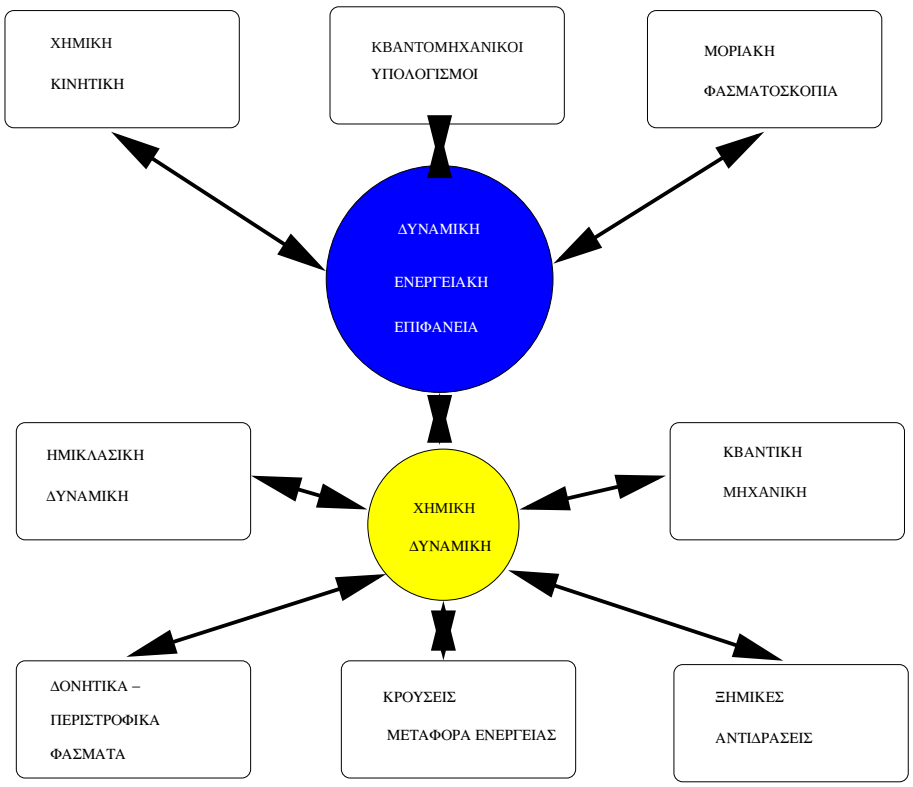
Για την καλύτερη κατανόηση της έννοιας της Δυναμικής Ενεργειακής Επιφάνειας, αλλά και των προσεγγίσεων που εισάγονται με τον ορισμό της, είναι απαραίτητο να παρουσιάσουμε τη μαθηματική περιγραφή της προσέγγισης Born-Oppenheimer.

[1] Ο Dirac αναφέρει στην εισαγωγή του βιβλίου του, ότι με την ανακάλυψη της Κβαντικής Μηχανικής, όλοι οι νόμοι της Φυσικής που απαιτούνται για την κατανόηση της Χημείας είναι πλέον γνωστοί.

Οι στάσιμες καταστάσεις ενός συστήματος n-ηλεκτρονίων με συντεταγμένες r_i, $i = 1, ..., n$, και N-πυρήνων με συντεταγμένες $R_a, \quad a = 1, ..., N$, υπολογίζονται από την χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schrodinger:

$$\mathcal{H}\Psi(\mathrm{r}, \mathrm{R}) = E\Psi(\mathrm{r}, \mathrm{R}). \tag{2.1}$$

Σχήμα 2.1: Σύνδεση της Δυναμικής Ενεργειακής Επιφάνειας με τομείς της Χημειοφυσικής.



$\mathcal{H}$ είναι ο μη-σχετικιστικός Χαμιλτονιανός τελεστής, και εκφράζεται ως το άθροισμα της πυρηνικής κινητικής ενέργειας, ($\mathcal{T}_{nuc}$), της ηλεκτρονικής κινητικής ενέργειας, ($\mathcal{T}_e$), και του δυναμικού Coulomb, ($\mathcal{C}$):

$$\mathcal{H} = \mathcal{T}_{nuc} + \mathcal{T}_e + \mathcal{C}. \tag{2.2}$$

Εάν θεωρήσουμε ότι οι πυρήνες είναι παγωμένοι κατά τη γρήγορη κίνηση των ηλεκτρονίων, ο τελεστής της πυρηνικής κινητικής ενέργειας, $\boldsymbol{T_{nuc}}$, είναι μηδέν. Αφαιρώντας τον τελεστή της πυρηνικής κινητικής ενέργειας από τον πλήρη Χαμιλτονιανό τελεστή παίρνουμε τον ηλεκτρονικό τελεστή $\boldsymbol{\mathcal{H}_e}$, του οποίου οι ιδιοσυναρτήσεις $\boldsymbol{\Phi_\nu}$ και ιδιοτιμές $\boldsymbol{U_\nu}$ εξαρτώνται **παραμετρικά** από τις συντεταγμένες των πυρήνων, και δίνονται από την εξίσωση:

$$\mathcal{H}_e\Phi_\nu(\mathbf{r};\mathbf{R}) = U_\nu(\mathbf{R})\Phi_\nu(\mathbf{r};\mathbf{R}). \tag{2.3}$$

Με τον όρο '*παραμετρικά*' εννοούμε ότι η Εξίσωση 2.3 επιλύεται εφ' όσον η θέση των πυρήνων, $\mathbf{R}$, έχει δοθεί. Οι συναρτήσεις $\boldsymbol{\Phi_\nu}$ σχηματίζουν ένα **ορθοκανονικό σύνολο**, και επομένως αποτελούν μια βάση στην οποία η πλήρης κυματική συνάρτηση αναπτύσσεται,

$$\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \sum_\nu \Phi_\nu(\mathbf{r};\mathbf{R})\chi_\nu(\mathbf{R}). \tag{2.4}$$

Αντικαθιστώντας την 2.4 στην Εξίσωση 2.1, και πολλαπλασιάζοντας τα δύο μέλη της σχέσης που προκύπτει με τις συναρτήσεις $\boldsymbol{\Phi^*_{\nu'}}$, (συζυγής μιγαδική συνάρτηση) και ολοκληρώνοντας ως προς τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων, καταλήγουμε σ' ένα σύνολο ολοκληροδιαφορικών εξισώσεων,

$$[\mathcal{T}_{nuc} + U_\nu(\mathbf{R}) - E]\chi_\nu(\mathbf{R}) = F(<\Phi_{\nu'}|\mathcal{T}_{nuc}|\Phi_\nu>, <\Phi_{\nu'}|\mathcal{T}^{1/2}_{nuc}|\Phi_\nu>), \tag{2.5}$$
$$\nu, \quad \nu' = 1, ..., \infty.$$

Το δεξιό μέλος της εξίσωσης συμβολίζει μια συνάρτηση των ολοκληρωμάτων,

$$<\Phi_{\nu'}|\mathcal{T}_{nuc}|\Phi_\nu>, \quad <\Phi_{\nu'}|\mathcal{T}^{1/2}_{nuc}|\Phi_\nu>).$$

Η προσέγγιση Β-Ο επιτυγχάνεται με το να υποθέσουμε ότι τα ολοκληρώματα αυτά είναι μηδέν. Με άλλα λόγια, η μεταβολή της ηλεκτρονικής κυματοσυνάρτησης $\boldsymbol{\Phi_\nu}$ είναι ασήμαντη με τις μετατοπίσεις των πυρήνων (αδιαβατική μεταβολή). Καταλήγουμε λοιπόν σ' ένα σύστημα μη συζευγμένων διαφορικών εξισώσεων:

$$[\mathcal{T}_{nuc} + U_\nu(\mathbf{R})]\chi_\nu = E\chi_\nu, \quad \nu = 1, ..., \infty. \tag{2.6}$$

Από τα παραπάνω γίνεται σαφές ότι στην προσέγγιση Β-Ο οι ηλεκτρονικές ιδιοενέργειες, $\boldsymbol{U_\nu(\mathbf{R})}$, παίζουν τον ρόλο της δυναμικής ενέργειας στην κίνηση των πυρήνων. Οι $\boldsymbol{U_\nu}$ είναι συναρτήσεις $\boldsymbol{3N-6}$ μεταβλητών ($\boldsymbol{3N-5}$ για γραμμικά μόρια), και ορίζουν μία υπερεπιφάνεια σ' ένα $\boldsymbol{3N-5}$ ($\boldsymbol{3N-4}$ για γραμμικά μόρια) διαστάσεων χώρο. Η $\boldsymbol{U_\nu}$ είναι η **Αδιαβατική Δυναμική Ενεργειακή Επιφάνεια** για την ηλεκτρονική κατάσταση $\boldsymbol{\nu}$.

Για διατομικά μόρια το δυναμικό $\boldsymbol{U_\nu}$ είναι συνάρτηση μιας μεταβλητής, της απόστασης μεταξύ των πυρήνων. Στα τριατομικά μόρια η ΔΕΕ είναι συνάρτηση τριών μεταβλητών, ενώ για τετρατομικά συστήματα ο χώρος των πυρηνικών θέσεων είναι εξαδιάστατος.

Αν και μπορούμε να ισχυρισθούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος της Χημείας μελετάται στα πλαίσια της αδιαβατικής ΔΕΕ, εντούτοις σε ορισμένες περιπτώσεις τα

ολοκληρώματα $< \Phi_{\nu'}|\mathcal{T}_{nuc}^{1/2}|\Phi_{\nu} >$ (τα ονομαζόμενα **μη-αδιαβατικά ολοκληρώματα**), που έχουμε αγνοήσει, δεν είναι αμελητέα και η προσέγγιση Β-Ο παύει να ισχύει. Αυτό συμβαίνει όταν δύο δονητικές καταστάσεις βρίσκονται ενεργειακά πλησίον η μία της άλλης αλλά ανήκουν σε διαφορετικές ηλεκτρονικές καταστάσεις. Τέτοια είναι τα φαινόμενα Renner-Teller σε γραμμικά μόρια, και Jahn-Teler σε μη-γραμμικά μόρια. Τα φαινόμενα αυτά καλούνται **μη-αδιαβατικά** και έχει βρεθεί ότι εντοπίζονται σε μια περιορισμένη περιοχή της δυναμικής επιφάνειας. Τότε, η προσέγγιση Β-Ο παρέχει το πρώτο βήμα στη λύση τέτοιων προβλημάτων.

2.2 Ab initio Δυναμικές Ενεργειακές Επιφάνειες

Ο υπολογισμός μιας ΔΕΕ με μεθόδους ab initio γίνεται με την επίλυση της ηλεκτρονικής εξίσωσης του Schrodinger, Εξίσωση 2.3. Αυτό είναι το έργο της Κβαντικής Χημείας [12, 13]. Ο συνήθης τρόπος επιλύσεως της εξίσωσης αυτής είναι με την ανάπτυξη των ιδιοσυναρτήσεων ως ένα άθροισμα γνωστών μαθηματικών συναρτήσεων (συναρτήσεις βάσης) αλλά με άγνωστους τους συντελεστές ανάπτυξης. Εφαρμόζοντας το **Θεώρημα των Μεταβολών** [12, 13] μετατρέπουμε τη διαφορική εξίσωση του Schrodinger σε ένα αλγεβρικό σύστημα γραμμικών εξισώσεων για την εύρεση των συντελεστών. Η μέθοδος περιλαμβάνει:

1. Τον ορισμό των βασικών συναρτήσεων (συνήθως συναρτήσεις Gaussian της θέσης ενός ηλεκτρονίου για ένα υπαρκτό ή μη-υπαρκτό άτομο).

2. Την εύρεση των Μοριακών Τροχιακών-συναρτήσεις που περιγράφουν τη συμπεριφορά ενός μόνο ηλεκτρονίου για όλο το μόριο. Τα μοριακά τροχιακά είναι γραμμικοί συνδυασμοί των συναρτήσεων βάσης.

3. Τον ορισμό των κυματοσυναρτήσεων για όλα τα ηλεκτρόνια του μορίου. Αυτές περιγράφονται με ορίζουσες Slater οι οποίες φτιάχνονται από τα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με έναν κανόνα κατάληψης των με ηλεκτρόνια.

4. Την κατασκευή ακριβών ηλεκτρονικών κυματοσυναρτήσεων με γραμμικούς συνδυασμούς οριζουσών Slater.

Ο σπουδαστής που δεν έχει εμπειρία με μοριακούς κβαντοχημικούς υπολογισμούς είναι δύσκολο να συλλάβει την έκταση αυτών των υπολογισμών. Εάν θέλουμε να υπολογίσουμε τις ΔΕΕ επιλύοντας την εξίσωση του Schrodinger ο όγκος των αριθμητικών υπολογισμών αυξάνει εκθετικά με τον αριθμό των ατόμων στο μόριο. Για παράδειγμα σ' ένα τριατομικό σύστημα η ΔΕΕ είναι συνάρτηση τριών μεταβλητών (π.χ. των τριών αποστάσεων μεταξύ των πυρήνων). Εάν η ηλεκτρονική ενέργεια υπολογίζεται για 100 σημεία σε κάθε μεταβλητή, τότε απαιτούνται $\mathbf{10^6}$ υπολογισμοί για να έχουμε μια μέτρια αριθμητική περιγραφή της ΔΕΕ. Με την παρούσα τεχνολογία των Η/Υ, υπολογισμοί αυτού του μεγέθους παραμένουν ένα φιλόδοξο πρόγραμμα, τουλάχιστον για τα περισσότερα μόρια με χημικό ενδιαφέρον. Από την άλλη μεριά, η μελέτη της δυναμικής (η μελέτη της κίνησης των πυρήνων) απαιτεί τον υπολογισμό του δυναμικού για ένα μεγάλο αριθμό πυρηνικών θέσεων. Το παρήγορο είναι ότι το λογισμικό για Η/Υ της Κβαντικής Χημείας

έχει αναπτυχθεί σε τέτοιο βαθμό που κάνει τους ηλεκτρονικούς υπολογισμούς προσιτούς και από τις πειραματικές ομάδες. Πάντως, χρειάζεται προσοχή όταν 'τρέχουμε' τέτοια προγράμματα γιατί εύκολα μια κακή βάση συναρτήσεων μπορεί να δώσει λανθασμένα αποτελέσματα.

Τα πακέτα προγραμμάτων GAUSSIAN [14], MOLPRO [15] και TURBOMOL διαθέτουν μια μεγάλη σειρά μεθόδων για τον υπολογισμό των μοριακών τροχιακών με ένα αρκετά μεγάλο φάσμα ακρίβειας, καθώς και προγράμματα για τον υπολογισμό παρατηρήσιμων ποσοτήτων.

Ακριβείς ab initio επιφάνειες έχουν επιτευχθεί μόνο για μερικά απλά μόρια, όπως $\boldsymbol{H_3}$, $\boldsymbol{H_2F}$, και $\boldsymbol{HF_2}$ [16]. Στις περισσότερες περιπτώσεις υπολογισμοί ab initio εκτελούνται μόνο για ένα μικρό αριθμό πυρηνικών διατάξεων, ενώ η συνολική μορφολογία της υπερεπιφάνειας συμπεραίνεται από πειραματικά αποτελέσματα.

2.3 Περιγραφή των ΔΕΕ με Αναλυτικές Συναρτήσεις

Όπως αναφέρθηκε στην Παράγραφο 2.2, προϋπόθεση για τη μελέτη της δυναμικής ενός μορίου είναι η γνώση της συνάρτησης του ηλεκτρονικού δυναμικού για μια συγκεκριμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Στην πράξη, τα δυναμικά αυτά κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας αναλυτικές συναρτήσεις οι οποίες αναπαράγουν τόσο αριθμητικούς υπολογισμούς ab initio όσο και εμπειρικά αποτελέσματα από την Φασματοσκοπία και Χημική Κινητική. Οι φασματοσκοπικές μετρήσεις παρέχουν πληροφορίες για τις σταθερές μορφές των μορίων, οι οποίες αντιστοιχούν στα ελάχιστα της ενεργειακής επιφάνειας. Μετρώντας τις ταχύτητες των αντιδράσεων συμπεραίνουμε την ύπαρξη ή μη ενεργειακών φραγμάτων, που αντιστοιχούν σε σαγματικά σημεία της επιφάνειας.

Είναι πράγματι χρήσιμο μιλώντας για δυναμικές επιφάνειες να έχουμε στο νου τη γεωμετρική εικόνα. Μία επιφάνεια στην οποία εμφανίζονται εξογκώματα, κοιλότητες, πεδιάδες καθώς και άλλα τοπογραφικά χαρακτηριστικά. Γνώση λοιπόν της ΔΕΕ σημαίνει τον εντοπισμό και περιγραφή όλων των ακροτάτων σημείων της συνάρτησης.

Μία αναλυτική συνάρτηση κατάλληλη για την αναπαράσταση μιας ΔΕΕ πρέπει να εκπληρεί τις παρακάτω συνθήκες.

1. Να προβλέπει τα σωστά ασυμπτωτικά όρια. Σαν ασυμπτωτικό όριο του δυναμικού ορίζεται το δυναμικό των προϊόντων της διάσπασης του μορίου, δηλ. η απομάκρυνση ενός ή περισσοτέρων ατόμων από το μόριο.

2. Να αναπαράγει τα θεωρητικά και πειραματικά δεδομένα.

3. Δεν πρέπει να παρουσιάζει ύποπτη μορφολογία στις πυρηνικές διατάξεις για τις οποίες δεν υπάρχουν δεδομένα. Για παράδειγμα, η ύπαρξη ενός ελαχίστου που δεν έχει προβλεφθεί θεωρητικά ή πειραματικά, θα έκανε τη ΔΕΕ αναξιόπιστη, τουλάχιστον στην περιοχή που εμφανίζεται αυτό το ελάχιστο.

4. Εάν στο μόριο υπάρχουν δύο ή περισσότερα όμοια άτομα η συνάρτηση πρέπει να έχει την ανάλογη μεταθετική συμμετρία. Στην ορολογία της θε-

ωρίας των ομάδων σημαίνει ότι η συνάρτηση δυναμικού δίνει μία **ολικά συμμετρική** αναπαράσταση της ομάδας συμμετρίας του μορίου.

Αναλυτικές συναρτήσεις για τις δυναμικές καμπύλες των διατομικών μορίων είναι γνωστές από πολλά χρόνια. Τέτοιες είναι:

1) Η συνάρτηση Morse.

$$U(R) = D_e\{\exp[-2\alpha(R - R_e)] - 2\exp[-\alpha(R - R_e)]\}. \tag{2.7}$$

D_e είναι η ενέργεια διάσπασης του μορίου, R_e το μήκος δεσμού στο σημείο ισορροπίας (το ελάχιστο του δυναμικού), και α μια παράμετρος η οποία σχετίζεται με τη σταθερά δυνάμεως, f (force field),

$$f = \left(\frac{d^2U(R)}{dR^2}\right)_{R=R_e} = 2D_e\alpha^2. \tag{2.8}$$

2) Η συνάρτηση Lennard-Jones.

$$U(R) = 4\epsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6]. \tag{2.9}$$

σ και ϵ είναι σταθερές που σχετίζονται με το μήκος ισορροπίας του δεσμού και την ενέργειά του.

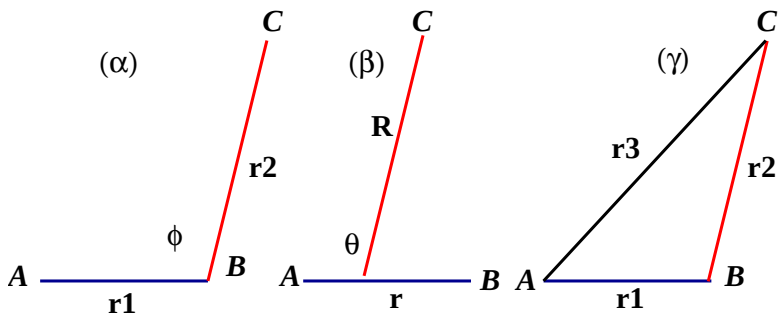
Για πολυατομικά μόρια χρησιμοποιούμε διάφορα συστήματα συντεταγμένων για να περιγράψουμε τις ΔΕΕ. Το Σχήμα 2.2 δείχνει τα συνηθέστερα συστήματα για τριατομικά μόρια. Μια τοπική αναλυτική αναπαράσταση της δυναμικής ενέργειας γύρω από τα σημεία ισορροπίας ενός πολυατομικού μορίου μπορεί να γίνει με ανάπτυξη σε σειρά Taylor.

$$U = \sum_{i,j}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R_i \partial R_j}\right)_0 \Delta R_i \Delta R_j + \sum_{i,j,k}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k}\right)_0 \Delta R_i \Delta R_j \Delta R_k + \ldots, \tag{2.10}$$

όπου $\Delta R_i = R_i - R_i^0$ και R_i^0 είναι τα μήκη δεσμών στο σημείο ισορροπίας. Οι παράγωγοι στην παραπάνω εξίσωση αποτελούν το **πεδίο δυνάμεων** που συνήθως εξάγεται από τη δονητική φασματοσκοπία του μορίου.

Η πρώτη συνάρτηση δυναμικού που περιγράφει όλο τον χώρο των πυρηνικών διατάξεων προτάθηκε από τον London [11] για τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του συστήματος H_3. Οι Eyring και Polanyi [17] χρησιμοποίησαν τον φορμαλισμό του London κατά ένα ημιεμπειρικό τρόπο για τη μελέτη του συστήματος $H + H_2$, και έδειξαν την ύπαρξη ενός σαγματικού σημείου. Πολύ αργότερα ο Sato [18, 19] παραμετρικοποίησε τη συνάρτηση LEP (London-Eyring-Polanyi) εισάγοντας μία παράμετρο η οποία αναπαρήγαγε την **ενέργεια ενεργοποιήσεως (activation energy)** της αντίδρασης. Η μέθοδος έχει τροποποιηθεί περαιτέρω, με την εισαγωγή περισσοτέρων παραμέτρων, και έχει χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή δυναμικών επιφανειών που παρουσιάζουν ενεργειακά φράγματα,

Σχήμα 2.2: Συστήματα συντεταγμένων για την αναπαράσταση των δυναμικών επιφανειών τριατομικών μορίων: συντεταγμένες α) σθένους, β) σκέδασης, και γ) αποστάσεων.



H_2F [20], HCl_2 [21]. Το κύριο μειονέκτημα των συναρτήσεων LEPS είναι ο μικρός αριθμός των παραμέτρων που εισαγάγει, πράγμα που κάνει τη συνάρτηση μη ικανή να αναπαράγει την πολύπλοκη μορφολογία της ΔΕΕ όπως αυτή εμφανίζεται στις χημικά ενδιαφέρουσες περιπτώσεις.

Η δυνατότητα επέκτασης της συνάρτησης Morse, που κατά κόρον έχει χρησιμοποιηθεί στα διατομικά μόρια, σε τριατομικά συστήματα, έχει κατά πρώτον διερευνηθεί από τους Wall και Porter [22]. Η προτεινόμενη συνάρτηση έχει χρησιμοποιηθεί επίσης σε συνδυασμό με τη μέθοδο spline για την προσαρμογή υπολογισμών ab initio. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει αρκετά μειονεκτήματα, όπως η δυσκολία να επεκταθεί σε πολλές διαστάσεις, καθώς και σε πολυατομικά μόρια: τα παραγόμενα δυναμικά έχουν ασυνέχειες.

Πάμπολλες συναρτήσεις έχουν προταθεί οι οποίες όμως δεν ικανοποιούν μία ή περισσότερες από τις συνθήκες 1-4.

Μία συστηματική μέθοδος για την κατασκευή πολυατομικών δυναμικών επιφανειών που πληρούν τις συνθήκες 1-4, είναι η μέθοδος της ανάπτυξης της ΔΕΕ σε μία σειρά **των πολλών σωμάτων (many-body expansion)** [23].

$$U_{ABC...N} = \sum_{A} U_A^{(1)} + \sum_{AB} U_{AB}^{(2)} + \sum_{ABC} U_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) + \\ ... + U_{ABC...N}^{(N)}(\mathrm{R}). \tag{2.11}$$

$U_A^{(1)}$ είναι η ενέργεια του ατόμου A στην ηλεκτρονική κατάσταση που παράγεται απομακρύνοντας το άτομο αδιαβατικά από το μόριο. Συνήθως ορίζουμε τη μηδενική ενέργεια όταν όλα τα άτομα είναι διαχωρισμένα και στη θεμελιώδη ηλεκτρονική τους κατάσταση, οπότε το άθροισμα των όρων του 1-σώματος είναι μηδέν για τη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση του μορίου. $U_{AB}^{(2)}$ είναι η δυναμική ενέργεια των 2-σωμάτων, η οποία είναι συνάρτηση της απόστασης των δύο ατόμων A και B. Η άθροιση εκτείνεται πάνω σ' όλους τους δυνατούς διατομικούς

συνδυασμούς. $U^{(3)}_{ABC}$ συμβολίζει την ενέργεια των 3-σωμάτων. Κάθε τέτοιος όρος πρέπει να μηδενίζεται όταν ένα από τα τρία άτομα απομακρύνεται στο άπειρο. Το άθροισμα εκτείνεται πάνω από όλους τους δυνατούς τριατομικούς συνδυασμούς. Για ένα μόριο με N άτομα, ο τελευταίος όρος, $U^{(N)}_{ABC\ldots N}$, μηδενίζεται με την απομάκρυνση ενός ή περισσοτέρων ατόμων.

Η Εξίσωση 2.11 αποκαλύπτει αμέσως ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου. Άπαξ και έχουμε βρει τα διατομικά δυναμικά, αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή τριατομικών δυναμικών. Το ίδιο ισχύει για τα δυναμικά των τριών σωμάτων που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή των τετρατομικών δυναμικών.

Η συναρτησιακή μορφή που επιλέχθηκε για την περιγραφή των όρων της Εξίσωσης 2.11 είναι η εξής:

$$U^{(k)} = P(\mathrm{R})T(\mathrm{R}). \tag{2.12}$$

P είναι ένα πολυώνυμο με έναν αριθμό όρων ικανό ούτως ώστε οι συντελεστές να αναπαράγουν τα διαθέσιμα δεδομένα για το διατομικό μόριο σε συγκεκριμένη ηλεκτρονική κατάσταση.

$$P(s_1, s_2, s_3) = c_0 + \sum_{i=1}^{3} c_i s_i + \sum_{j \geq i}^{3} c_{ij} s_i s_j + \ldots, \tag{2.13}$$

όπου,

$$s_i = R_i - R_i^0.$$

R_i^0 ορίζουν τη γεωμετρία αναφοράς ως προς την οποία μετρούνται οι μετατοπίσεις των πυρήνων. Σαν τέτοια γεωμετρία αναφοράς μπορούμε να ορίσουμε το σημείο ισορροπίας του μορίου.

T είναι μία συνάρτηση που δίνει στο δυναμικό τη σωστή ασυμπτωτική συμπεριφορά, δηλ. $T \longrightarrow 0$, εάν μία από τις μεταβλητές τείνει στο άπειρο.

Οι όροι των 2-σωμάτων έχουν τη μορφή:

$$U_{AB}(R_1) = -D_e(1 + c_1 r + c_2 r^2 + c_3 r^3)\exp(-c_1 r) \tag{2.14}$$

$$r = R_1 - R_e.$$

D_e είναι η ενέργεια διασπάσεως και R_e το μήκος δεσμού στο σημείο ισορροπίας του διατομικού μορίου. Είναι φανερό ότι εάν τα άτομα A και B απομακρυνθούν σε μεγάλες αποστάσεις, $R \longrightarrow \infty$, ο εκθετικός όρος τείνει στο μηδέν και επομένως $U^{(2)}_{AB} \longrightarrow 0$. Οι συντελεστές c_1, c_2, c_3 αναπαράγουν υπολογισμούς ab initio ή το πεδίο δυνάμεων του διατομικού μορίου.

Για τους όρους $U^{(3)}$, καθώς και ανώτερους όρους, έχει βρεθεί ότι η ασυμπτωτική συνάρτηση T εκφραζόμενη ως,

$$T = \prod_{i=1}^{N} \left(1 - \tanh \frac{\gamma_1 s_1}{2}\right), \tag{2.15}$$

επιβάλλει την επιθυμητή ασυμπτωτική συμπεριφορά. γ_i είναι οι παράμετροι που επιτρέπουν την εμφάνιση ενός ενεργειακού φράγματος στη ΔΕΕ. Η δυναμική του μορίου εξαρτάται σημαντικά από την ύπαρξη ενός τέτοιου χαρακτηριστικού της δυναμικής επιφάνειας.

Ας εξετάσουμε τώρα μερικά παραδείγματα μορίων στα οποία έχει εφαρμοσθεί η μέθοδος των πολλών σωμάτων.

2.3.1 $O_3(X^1A')$

Η διάσπαση του όζοντος στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση,

$$O_3(X^1A') \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P),$$

καθορίζει τα ασυμπτωτικά όρια της συνάρτησης δυναμικού. Επίσης για να ικανοποιήσουμε τη συμμετρία του μορίου (η μετάθεση των τριών ατόμων πρέπει να αφήνει αναλλοίωτη τη συνάρτηση, σημειακή ομάδα D_{3h}) εισάγουμε τις συμμετρικές μεταβλητές,

$$\begin{vmatrix} S_1(A_1) \\ S_2(E) \\ S_3(E) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/6} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} R_1 - R_1^0 \\ R_2 - R_2^0 \\ R_3 - R_3^0 \end{vmatrix}$$

Η συνάρτηση δυναμικού δίνεται στον Πίνακα 2.3.1.

Πίνακας 2.3.1 Συνάρτηση δυναμικού για την θεμελιώδη κατάσταση του όζοντος.

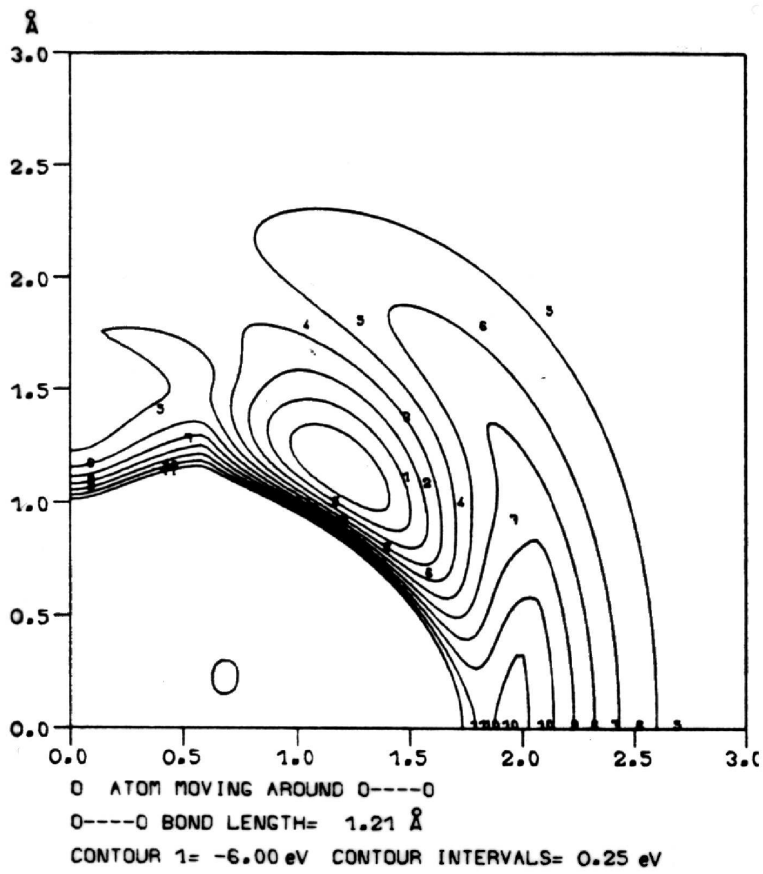
$U =$	$\sum_{i=1}^{3} U^{(2)}(r_i) + U^{(3)}$
$U^{(2)}(r_i) =$	$-5,213[1 + 3,7537r_i]\exp(-3,7537r_i), \quad r_i = R_i - 1,2074$
$U^{(3)} =$	$[P(S_i) + G(S_i)][1 - \tanh(4,6S_1/2)]$
$P(S_i) =$	$8,7066 + 6,5822S_1 + 13,9106S_1^2 - 17,1931(S_2^2 + S_3^2) -$
	$3,1421S_1(S_2^2 + S_3^2) + 2,6323S_3(S_3^2 - 3S_2^2) + 13,9659(S_2^2 + S_3^2)^2$
$G(S_i) =$	$-3,0\exp[-7,5(S_2^2 + S_3^2)], \quad R_i^0 = 1,5698$

Ο όρος των 2-σωμάτων, $U^{(2)}$, αναπαράγει το φασματοσκοπικό πεδίο δυνάμεων του O_2. Το δυναμικό $U^{(3)}$ υπολογίσθηκε με τα εξής δεδομένα:

1. Την πειραματική ενέργεια και γεωμετρία του μορίου στο σημείο ισορροπίας.
2. Το φασματοσκοπικό πεδίο δυνάμεων.
3. Θεωρητικούς υπολογισμούς ab initio για τη μετασταθή κατάσταση του όζοντος με συμμετρία D_{3h}, και
4. από πειράματα Χημικής Κινητικής αλλά και υπολογισμούς ab initio δεν έχει διαπιστωθεί σημαντικό ενεργειακό φράγμα κατά τη διάσπαση του μορίου, πληροφορία που αναπαράγεται από τη συνάρτηση για συμμετρίες C_s του μορίου.

Το Σχήμα 2.3 δείχνει τις ισοδυναμικές καμπύλες της υπερεπιφάνειας οι οποίες κατασκευάζονται από την κίνηση ενός ατόμου οξυγόνου γύρω από το μοριακό οξυγόνο. Λόγω της συμμετρίας του δυναμικού ως προς τον άξονα Y, η συνάρτηση υπολογίζεται μόνο στο ένα τεταρτημόριο του επιπέδου. Διακρίνουμε το απόλυτο ελάχιστο (συμμετρίας C_{2v}), και ένα δεύτερο ελάχιστο πάνω στον άξονα των Y που αντιστοιχεί στο μετασταθές όζον με συμμετρία D_{3h}. Παρατηρούμε ότι το παρόν δυναμικό δεν έχει ενεργειακό φράγμα καθώς απομακρύνουμε ένα άτομο οξυγόνου στο άπειρο και για συμμετρίες C_s. Αντιθέτως, υπάρχει ενεργειακό φράγμα όταν το άτομο απομακρύνεται κατά μήκος του άξονα C_{2v}.

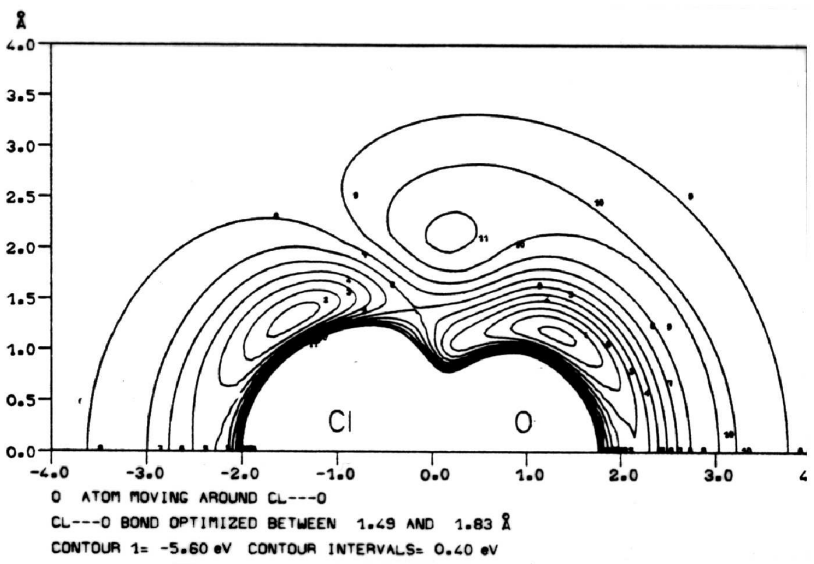
Σχήμα 2.3: Ισοδυναμικές καμπύλες της θεμελιώδους κατάστασης του όζοντος.



2.3.2 $ClO_2(^2B'')$

Ένα άλλο παράδειγμα κατασκευής ΔΕΕ με τη μέθοδο των πολλών σωμάτων είναι η θεμελιώδης κατάσταση του ClO_2 [24]. Η αρχική μελέτη έδειξε ότι το μόριο έχει συμμετρία C_{2v}. Όμως οι Benson και Buss συμπέραναν από τα πειράματά τους, ότι η ασύμμετρη μορφή ($ClOO$) είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη αλλά κινητικά ασταθής. Το Σχήμα 2.4 δείχνει τα κύρια χαρακτηριστικά του δυναμικού. Το μόριο ClO κείται κατά μήκος του άξονα x και το άτομο Cl κινείται στο επίπεδο. Τα ελάχιστα αντιστοιχούν στις δύο σταθερές δομές του ClO_2. Δεν προβλέπεται ενεργειακό φράγμα για τη διάσπαση του μορίου σε ClO και O.

Σχήμα 2.4: Ισοδυναμικές καμπύλες της θεμελιώδους κατάστασης του ClO_2.



2.3.3 ClO_3

Όπως αναφέραμε πιο πάνω, ένα από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου των πολλών σωμάτων είναι η χρησιμοποίηση των τριατομικών δυναμικών στην περιγραφή των ΔΕΕ τετρατομικών μορίων. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το ClO_3.

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική κατάσταση του τριοξειδίου του χλωρίου σχετίζεται

αδιαβατικά με τα παρακάτω προϊόντα διάσπασης:

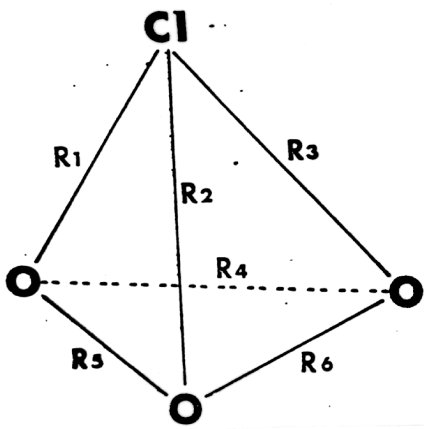
$$\begin{aligned} ClO_3 &\rightarrow Cl(^2P) + O_3(^1A') \\ &\rightarrow O(^3P) + ClO_2(^2A') \\ &\rightarrow ClO(^2\Pi) + O_2(^3\Sigma_g^-). \end{aligned} \tag{2.16}$$

Επομένως το δυναμικό γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned} U_{ClO_3} = & \sum_{i=1}^{3} U_{ClO}^{(2)}(R_i) + \sum_{i=4}^{6} U_{O_2}^{(2)} + \sum_{i,j,k=1,2,3} U_{ClO_2}^{(3)}(R_i, R_j, R_k) + \\ & U_{O_3}^{(3)}(R_4, R_5, R_6) + U_{ClO_3}^{(4)}(R_i, i = 1, ..., 6). \end{aligned} \tag{2.17}$$

Οι αποστάσεις R_i ορίζονται στο Σχήμα 2.5, ενώ το Σχήμα 2.6 παρουσιάζει ισοδυναμικές καμπύλες του δυναμικού του μορίου που έχει παραχθεί [25].

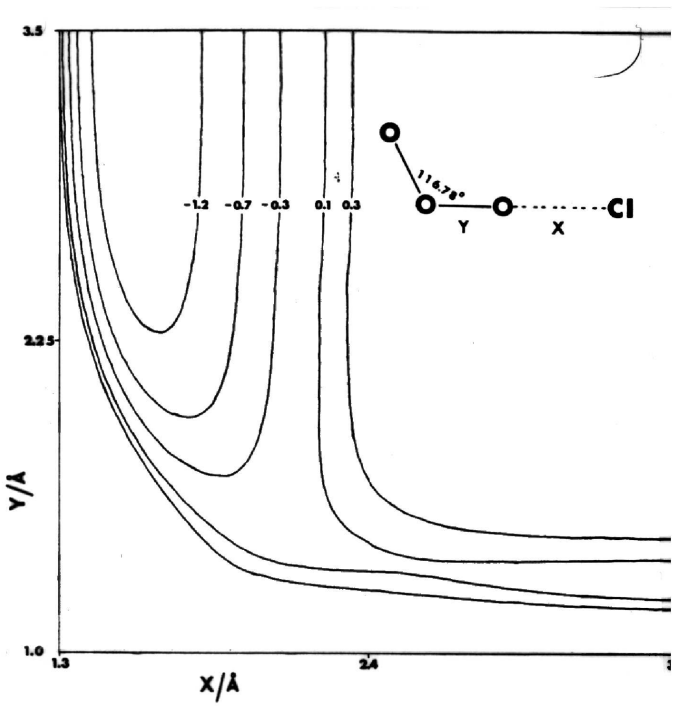
Σχήμα 2.5: Συντεταγμένες που χρησιμοποιούνται στο δυναμικό του ClO_3.



Τα δυναμικά των O_2, ClO, ClO_2, O_3, και ClO_3 έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της παγίδευσης του όζοντος από το ατομικό χλώριο (Εξισώσεις 1.3) [25].

Οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στην άνω ατμόσφαιρα είναι συνήθως αντιδράσεις ελευθέρων ριζών και επομένως αρκετά γρήγορες. Η πειραματική μέτρηση των ταχυτήτων τέτοιων αντιδράσεων είναι δύσκολη. Μία θεωρητική πρόβλεψη είναι λοιπόν αναγκαία και αυτό προϋποθέτει τη λύση της πυρηνικής εξίσωσης

Σχήμα 2.6: Ισοδυναμικές καμπύλες του ClO_3.



του Schrodinger (Εξίσωση 2.6). Αν και έχει γίνει τεράστια πρόοδος στην κβαντική μελέτη των χημικών αντιδράσεων [26], εν τούτοις μια ρεαλιστική μελέτη των χημικών αντιδράσεων γίνεται στα πλαίσια της κλασικής μηχανικής με τη μέθοδο των **κλασικών τροχιών**. Στο επόμενο κεφάλαιο περιγράφουμε την κλασική και ημικλασική προσέγγιση για τη μελέτη της Μοριακής Δυναμικής.

Κεφάλαιο 3

Ημικλασική Προσέγγιση της Χημικής Δυναμικής

Η Χημική Κινητική είναι ο τομέας που ασχολείται με τη μέτρηση των ταχυτήτων των χημικών αντιδράσεων σε μακροσκοπικό επίπεδο. Για παράδειγμα, η ταχύτητα της αντίδρασης

$$A + BCD \rightarrow AB + CD,$$

περιγράφεται από την εμπειρική εξίσωση:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k'[A][BCD]. \tag{3.1}$$

k' είναι η **σταθερά ταχύτητας**, και συνήθως εξαρτάται από την θερμοκρασία, ενώ τα $[A]$, και $[BCD]$ συμβολίζουν τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Προϋπόθεση για μια μικροσκοπική περιγραφή της αντίδρασης 3.1 είναι ο υπολογισμός της **ενεργούς διατομής (cross section)**, ποσότητας που δίνει την πιθανότητα κρούσεως των αντιδρώντων μορίων, A και BCD, για να δώσουν τα προϊόντα AB και CD. Επιπλέον, ενδιαφερόμαστε να υπολογίσουμε την ενεργό διατομή σαν συνάρτηση της αρχικής ενέργειας κρούσεως και των κβαντικών καταστάσεων των αντιδρώντων και προϊόντων μορίων.

Στην επόμενη παράγραφο περιγράφουμε τη μέθοδο των κλασικών τροχιών για την αντίδραση 3.1. Αν και πραγματευόμαστε ένα ειδικό παράδειγμα, η γενίκευση της μεθόδου σε άλλες στοιχειώδεις μοριακές διεργασίες μπορεί εύκολα να γίνει και θεωρητικά αλλά και υπολογιστικά.

3.1 Η μέθοδος των κλασικών τροχιών

Σε ένα σταθερό στον χώρο σύστημα συντεταγμένων, το τετρατομικό σύστημα ABCD περιγράφεται με 12 καρτεσιανές συντεταγμένες. Η χρονική εξέλιξη του συστήμα-

τος δίνεται από τις εξισώσεις Hamilton:

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H(\mathrm{q},\mathrm{p})}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H(\mathrm{q},\mathrm{p})}{\partial q_i} \\ & i = 1, ...12. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Τα q_i συμβολίζουν τις καρτεσιανές συντεταγμένες, και τα p_i τις αντίστοιχες συζυγείς ορμές. Η κλασική χαμιλτονιανή H,

$$H = \sum_{i=1}^{12} \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathrm{q}),$$

περιλαμβάνει την κινητική ενέργεια και το δυναμικό U που είναι συνάρτηση των αποστάσεων μεταξύ των ατόμων A, B, C και D. Τα m_i συμβολίζουν τις μάζες των ατόμων. Μπορεί κανείς να δείξει με Ημικλασική Μηχανική [16], ότι η ενεργός διατομή υπολογίζεται από το πολλαπλό ολοκλήρωμα,

$$\begin{aligned} \sigma(V_r) = \; & \pi b_{max}^2 \int_0^{b_{max}} \frac{2bdb}{b_{max}^2} \int_0^{\pi} \frac{\sin\eta d\eta}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\gamma}{2\pi} \int F_{E_{rot}}(J,m) dJ dm \times \\ & \int F_{v_1 v_2 v_3}(R_4, R_5, R_6) dv_1 dv_2 dv_3 \int_0^{\pi} \frac{\sin\theta d\theta}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\delta}{2\pi} \times \\ & \chi(b, \eta, \gamma, J, m, v_1, v_2, v_3, R_4, R_5, R_6, \theta, \phi, \delta, V_r, R_s). \end{aligned} \tag{3.3}$$

Οι μεταβλητές συμβολίζουν:

b	:	παράμετρος κρούσεως
η, γ	:	σφαιρικές πολικές συντεταγμένες που καθορίζουν τη διεύθυνση
	:	της στροφορμής του τριατομικού μορίου
E_{rot}	:	περιστροφική ενέργεια η οποία εξαρτάται από τον κβαντικό αριθμό
	:	της ολικής στροφορμής J, και την προβολή της στον άξονα z, m
v_1, v_2, v_3	:	δονητικοί κβαντικοί αριθμοί που περιγράφουν τις τρεις κανονικές
	:	δονήσεις ή τις τρεις τοπικές δονήσεις των δεσμών,
	:	R_4, R_5, R_6, του τριατομικού μορίου
θ, ϕ, δ	:	οι τρεις γωνίες Euler που καθορίζουν τον προσανατολισμό του
	:	μορίου στο σταθερό στον χώρο σύστημα συντεταγμένων
V_r	:	η σχετική ταχύτητα του ατόμου A ως προς το κέντρο μάζας του
	:	BCD
R_s	:	ο αρχικός διαχωρισμός του A από το BCD. Στην απόσταση αυτή
	:	το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι πρακτικά μηδέν
$F_{E_{rot}}$	:	συνάρτηση κατανομής των περιστροφικών καταστάσεων του μορίου
F_{v_1,v_2,v_3}	:	συνάρτηση κατανομής των δονητικών καταστάσεων του μορίου

Η **χαρακτηριστική συνάρτηση** χ παίρνει τιμές 1 ή 0. Εάν η κλασική τροχιά με αρχικές συνθήκες που υπολογίζονται από τις παραπάνω μεταβλητές οδηγεί στα

προϊόντα της αντίδρασης, και μάλιστα στις συγκεκριμένες καταστάσεις που μας ενδιαφέρουν, η τιμή της συνάρτησης χ είναι 1, αλλιώς θεωρείται μηδέν.

Εάν μας ενδιαφέρει να υπολογίσουμε τις ενεργές διατομές για καθορισμένες κβαντικές καταστάσεις των αντιδρώντων, τότε οι συναρτήσεις κατανομής των περιστροφικών και δονητικών καταστάσεων είναι:

$$F_{E_{rot}} = \delta(E_{rot} - E_{Jm}), \tag{3.4}$$

$$F_{v_1,v_2,v_3} = \delta(E_v - E_{v_1,v_2,v_3}). \tag{3.5}$$

Το ολοκλήρωμα 3.3 ανάγεται στο

$$\begin{aligned}\sigma(v_1, v_2, v_3, J, m, V_r) = \pi b_{max}^2 \int_0^{b_{max}} \frac{2bdb}{b_{max}^2} \int_0^{\pi} \frac{\sin\eta d\eta}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\gamma}{2\pi} \times \\ \int_0^{\pi} \frac{\sin\theta d\theta}{2} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\delta}{2\pi} \times \\ \chi(b, \eta, \gamma, J, m, v_1, v_2, v_3, R_4, R_5, R_6, \theta, \phi, \delta, V_r, R_s).\end{aligned} \tag{3.6}$$

Η μακροσκοπική ταχύτητα αντίδρασης βρίσκεται παίρνοντας τον μέσο όρο της ενεργούς διατομής ως προς τη σχετική ταχύτητα, των οποίων η κατανομή θεωρείται ότι είναι τύπου Boltzmann:

$$\begin{aligned}k(v_1, v_2, v_3, J, m, T) = \\ \left(\frac{2}{kT}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\pi\mu}\right)^{1/2} \int_0^{\infty} E_r \sigma(v_1, v_2, v_3, J, m, E_r) \times \\ \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) dE_r.\end{aligned} \tag{3.7}$$

Το μ συμβολίζει την ανηγμένη μάζα του A ως προς το BCD, και E_r τη μεταφορική ενέργεια.

$$E_r = \frac{1}{2}\mu V_r^2. \tag{3.8}$$

Εάν θέλουμε να υπολογίσουμε την ταχύτητα αντίδρασης ως μέσο όρο των δονητικών και περιστροφικών καταστάσεων των αντιδρώντων μορίων, υποθέτοντας μία κατανομή Boltzmann για τις καταστάσεις, υπολογίζουμε τα ολοκληρώματα,

$$\begin{aligned}k(T) = \frac{1}{N_{v_1} N_{v_2} N_{v_3}} \int_0^{\infty} k(v_1, v_2, v_3, J, m, T) \\ \exp\left(-\frac{E_{v_1,v_2,v_3}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{J,m}}{kT}\right) dv_1 dv_2 dv_3 dJ dm.\end{aligned} \tag{3.9}$$

N_{v_i} είναι οι **συναρτήσεις κατανομής (partition function)** των αντιδρώντων μορίων.

Το ολοκλήρωμα 3.6 υπολογίζεται με τη μέθοδο Monte Carlo [27]. Ορίζοντας τη συνάρτηση βάρους,

$$w(b,\eta,\gamma,\theta,\phi,\delta) = \frac{2b}{b_{max}^2}\frac{\sin\eta}{2}\frac{1}{2\pi}\frac{\sin\theta}{2}\frac{1}{2\pi}\frac{1}{2\pi}, \tag{3.10}$$

η Εξίσωση 3.6 παίρνει τη μορφή

$$\sigma(v_1,v_2,v_3,J,m,V_r) = \pi b_{max}^2 \int_0^{b_max} \int_{\eta=0}^{\pi} \int_{\gamma=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi}\int_{\phi=0}^{2\pi}\int_{\delta=0}^{2\pi} \chi w db d\eta d\gamma d\theta d\phi d\delta. \tag{3.11}$$

Για να εφαρμόσουμε την τεχνική Monte Carlo αναζητούμε ένα μετασχηματισμό

$$(b,\eta,\gamma,\theta,\phi,\delta) \rightarrow (\xi_1,\xi_2,\xi_3,\xi_4,\xi_5,\xi_6), \tag{3.12}$$

όπου οι ξ_i είναι ομοιόμορφοι ψευδοτυχαίοι αριθμοί, και η Jacobian του μετασχηματισμού ίση με w^{-1}. Το ολοκλήρωμα 3.11 τότε γίνεται:

$$\sigma(v_1,v_2,v_3,J,m,V_r) = \pi b_{max}^2 \int_0^1 ... \int_0^1 \chi(v_1,v_2,v_3,J,m,V_r,\xi_1,...,\xi_6) d\xi_1 ... d\xi_6. \tag{3.13}$$

Αριθμητικά το παραπάνω ολοκλήρωμα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\sigma(v_1,v_2,v_3,J,m,V_r) = \frac{\pi b_{max}^2}{N_T}\sum_{i=1}^{N_T}\chi(v_1,v_2,v_3,J,m,V_r,\xi_1^i,...,\xi_6^i) = \pi b_{max}^2 \overline{\chi} \approx \pi b_{max}^2 \frac{N_r}{N_T}, \tag{3.14}$$

όπου N_r ο αριθμός των τροχιών που οδηγούν σε αντίδραση, N_T ο ολικός αριθμός των τροχιών και $\overline{\chi} = N_r/N_T$. ξ_j^i είναι ψευδοτυχαίοι αριθμοί, που χρησιμοποιούνται για την επιλογή αρχικών συνθηκών της i-τής τροχιάς.

Ο μετασχηματισμός w, από τις δυναμικές μεταβλητές στους ψευδοτυχαίους αριθμούς, βρίσκεται από τη σχέση:

$$\xi_i(x) = \Lambda_i(x)^{-1}\int_{x_0}^{x}\lambda_i(y)dy, \tag{3.15}$$

όπου λ_i είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας της μεταβλητής y, και Λ_i ο συντελεστής κανονικοποίησης της ξ_i. Σαν παράδειγμα, ας υπολογίσουμε τον μετασχηματισμό για την παράμετρο κρούσεως, b:

$$\xi_1 = \int_0^b \frac{2b'}{b_{max}^2}db' = \frac{b^2}{b_{max}^2}$$

$$b = b_{max}\sqrt{\xi_1}. \tag{3.16}$$

Ομοίως βρίσκουμε:

$$\begin{aligned} \cos\eta &= 1 - 2\xi_2 \\ \gamma &= 2\pi\xi_3 \\ \cos\theta &= 1 - 2\xi_4 \\ \phi &= 2\pi\xi_5 \\ \delta &= 2\pi\xi_6. \end{aligned} \tag{3.17}$$

Τέσσερις ακόμη ψευδοτυχαίοι αριθμοί πρέπει να επιλεγούν για τον πλήρη ορισμό των αρχικών συνθηκών: ο ξ_7, ο οποίος σχετίζεται με τη σχετική απόσταση των αντιδρώντων μορίων R_s, και οι ξ_8, ξ_9, ξ_{10} που αντιστοιχούν στις φάσεις των ταλαντώσεων του τριατομικού μορίου. Αυτό θα το εξηγήσουμε καλύτερα στην επόμενη παράγραφο. Μία εκτίμηση του σφάλματος στην Monte Carlo ολοκλήρωση βρίσκεται από τη σχέση:

$$s^2 = \frac{\overline{\chi^2} - \overline{\chi}^2}{N_T}. \tag{3.18}$$

Επειδή $\chi^2 = \chi$, η παραπάνω εξίσωση πολλαπλασιάζοντάς την με $(\pi b_{max}^2)^2$ και λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση 3.14 γίνεται:

$$\begin{aligned} d\sigma^2 &= (\pi b_{max}^2)^2\overline{\chi}\left(\frac{1-\overline{\chi}}{N_T}\right) \\ &= (\pi b_{max}^2)^2\overline{\chi}\frac{N_r}{N_T}\left(\frac{1-\overline{\chi}}{N_r}\right) \\ &= (\pi b_{max}^2)^2\overline{\chi}^2\left(\frac{1-\overline{\chi}}{N_r}\right), \end{aligned} \tag{3.19}$$

δηλαδή

$$d\sigma = \sigma\left(\frac{N_T - N_r}{N_T N_r}\right)^{1/2}. \tag{3.20}$$

Συνοψίζοντας, η μέθοδος των κλασικών τροχιών περιλαμβάνει τα εξής τρία βήματα:

1. Επιλογή αρχικών συνθηκών για τις τροχιές, κατά τέτοιο τρόπο ώστε να γίνεται προσομοίωση των αρχικών κβαντικών καταστάσεων των αντιδρώντων. Στην επόμενη παράγραφο περιγράφουμε πώς επιτυγχάνεται αυτό με την ημικλασική κβάντωση των κατάλληλων τροχιών.

2. Ολοκλήρωση των τροχιών.

3. Ανάλυση των κλασικών τροχιών μετά το πέρας της ολοκλήρωσης για την εύρεση της τελικής κατάστασης των προϊόντων, αλλά και των αντιδρώντων μορίων εάν οι κρούσεις είναι μη-ελαστικές.

Σαν ένα παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου των κλασικών τροχιών στον Πίνακα 3.1 συγκρίνουμε τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης $Cl+O_3 \rightarrow ClO+O_2$, που υπολογίσθηκε με το δυναμικό της Παραγράφου 2.3, με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές [25].

Πίνακας 3.1 Σταθερές ταχύτητας της αντίδρασης $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$.

T/K	$k' \times 10^{11}$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$	Πειραματικές τιμές
200	1.00	1.00
220	1.07	1.10
300	1.34	1.36
600	2.11	2.58

3.2 Η Κβαντική συνθήκη των Einstein-Brellouin-Keller

Η αντιστοιχία κλασικών τροχιών και κβαντικών καταστάσεων επιτυγχάνεται στα πλαίσια της ημικλασικής προσέγγισης. Η ημικλασική συνθήκη κβάντωσης για συστήματα με ένα βαθμό ελευθερίας είναι η γνωστή σχέση των Bohr-Sommerfeld [28]:

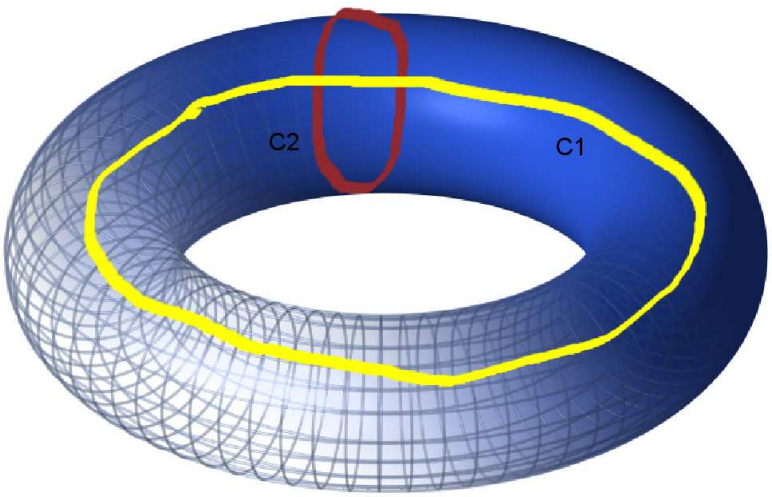
$$\frac{1}{2\pi} \oint pdq = (n + 1/2)\hbar. \tag{3.21}$$

Η γενίκευση αυτής της συνθήκης για μη-διαχωρίσιμα πολυδιάστατα συστήματα με N βαθμούς ελευθερίας δόθηκε από τους Einstein-Brillouin-Keller [29] και αναφέρεται ως συνθήκη-ΕΒΚ:

$$J_k = \frac{1}{2\pi} \oint_{C_k} \mathrm{pdq} = \frac{1}{2\pi} \oint_{C_k} \left(\sum_{i=1}^{N} p_i dq_i \right) = (n_k + \alpha_k/4)\hbar. \tag{3.22}$$

J_k, $k = 1, 2, ..., N$, είναι οι μεταβλητές δράσης, n_k κβαντικοί αριθμοί, και α_k οι δείκτες Maslov. Ένας μη αυστηρός ορισμός του δείκτη Maslov είναι ως ο αριθμός των σημείων καμπής της τροχιάς: για ταλαντώσεις $\alpha_k = 2$, και για περιστροφές $\alpha_k = 0$. Τα C_k συμβολίζουν τοπολογικά ανεξάρτητες καμπύλες ως προς τις οποίες ολοκληρώνουμε για την εύρεση των **μεταβλητών δράσης** J_k. Για συστήματα δύο βαθμών ελευθερίας οι καμπύλες αυτές δείχνονται στο Σχήμα 3.1. Σύμφωνα λοιπόν με τις Εξισώσεις 3.22, πρέπει να εντοπίσουμε εκείνες τις ημιπεριοδικές τροχιές, των οποίων οι μεταβλητές δράσης ικανοποιούν τη συνθήκη ημικλασικής κβάντωσης. Οι ενέργειες αυτών των τροχιών αντιστοιχούν στις ιδιοτιμές του συστήματος. Στην περίπτωση του αρμονικού ταλαντωτή οι μεταβλητές

Σχήμα 3.1: Η μορφή ενός διδιάστατου torus, όπου φαίνονται οι μη-αναγωγήσιμες καμπύλες C_1, και C_2.



δράσης-γωνίες, (J_k, ϕ_k), μπορούν να υπολογισθούν αναλυτικά. Γενικά, εάν αναπτύξουμε την ΔΕΕ σε μία σειρά Taylor και μέχρι τους όρους δευτέρου βαθμού, τότε υπάρχει μετασχηματισμός τέτοιος ώστε η Χαμιλτονιανή ενός τριατομικού μορίου για παράδειγμα, γράφεται στη μορφή:

$$H_{har} = \frac{1}{2}(P_1^2 + \omega_1^2 Q_1^2) + \frac{1}{2}(P_2^2 + \omega_2^2 Q_2^2) + \frac{1}{2}(P_3^2 + \omega_3^2 Q_3^2). \tag{3.23}$$

Q_i είναι οι κανονικές συντεταγμένες του μορίου, P_i οι αντίστοιχες συζυγείς ορμές, και ω_i οι θεμελιώδεις συχνότητες. Ο μετασχηματισμός στις μεταβλητές δράσης-γωνίες, (J, ϕ), δίνεται από τις εξισώσεις:

$$Q_i = \left(\frac{2J_i}{\omega_i}\right)^{1/2} \cos\phi_i \tag{3.24}$$

$$P_i = -(2J_i\omega_i)^{1/2} \sin\phi_i. \tag{3.25}$$

Η Χαμιλτονιανή τότε παίρνει τη μορφή:

$$H_{har} = J_1\omega_1 + J_2\omega_2 + J_3\omega_3. \tag{3.26}$$

Οι λύσεις των εξισώσεων Hamilton στις μεταβλητές δράσης-γωνίες είναι:

$$J_i = \text{σταθερά} \tag{3.27}$$

$$\phi_i = \omega_i t + \beta_0, \tag{3.28}$$

όπου β_0 η αρχική φάση. Οι Εξισώσεις 3.24 είναι αυτές ενός torus και οι τροχιές που καλύπτουν την επιφάνεια ενός torus ονομάζονται **ημιπεριοδικές ή κανονικές τροχιές**.

Ένα από τα πιο σημαντικά θεωρήματα της Κλασικής Μηχανικής είναι το θεώρημα των Kolmogorov-Arlnod-Moser [30], που αποδεικνύει ότι τα tori δεν καταστρέφονται όταν εισάγουμε στην Χαμιλτονιανή μικρούς μη-αρμονικούς όρους. Έτσι, αναμένουμε να έχουμε ημιπεριοδικές τροχιές και για μη-αρμονικά δυναμικά.

Για μη-αρμονικά μη-διαχωρίσιμα συστήματα ο υπολογισμός των μεταβλητών δράσης, και ακολούθως η κβάντωσή τους, γίνεται αριθμητικά. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές, η πιο πετυχημένη από τις οποίες είναι η ανάπτυξη των συντεταγμένων και των ορμών σε σειρές Fourier.

$$q(\phi, J) = \sum_l q_l(J) \exp(il\phi) \tag{3.29}$$

$$p(\phi, J) = \sum_l p_l(J) \exp(il\phi). \tag{3.30}$$

Το Σχήμα 3.2 δείχνει την ανάλυση Fourier μιας ημιπεριοδικής τροχιάς. Ο άξονας των X απεικονίζει τη συχνότητα και ο άξονας των Y το τετράγωνο των συντελεστών Fourier. Οι κορυφές αντιστοιχούν στις θεμελιώδεις συχνότητες και σε συνδυασμούς τους. Με τη μέθοδο των μεταβολών [29] μπορούμε να υπολογίσουμε και τις μεταβλητές δράσης που αντιστοιχούν στις συνθήκες κβάντωσης. Στην πράξη αυτό δεν είναι εύκολο, και γι' αυτό συχνά χρησιμοποιούμε την αρμονική προσέγγιση για την εύρεση αρχικών συνθηκών στη μέθοδο των κλασικών τροχιών.

3.3 Η Κβαντική συνθήκη του Gutzwiller

Ημικλασική Μηχανική σημαίνει τον ορισμό μιας αντιστοιχίας κλασικών αντικειμένων όπως τα tori με τις κβαντικές κυματοσυναρτήσεις. Tori όμως ή ισοδύναμα ημιπεριοδικές τροχιές υπάρχουν για χαμηλές διεγέρσεις των μορίων όπου η απόκλιση από την αρμονική προσέγγιση είναι μικρή. Στα διεγερμένα μόρια ο φασικός χώρος καταλαμβάνεται από **χαοτικές τροχιές** και αμέσως μπαίνει το ερώτημα ποιες τροχιές αντιστοιχούν στις κβαντικές κυματοσυναρτήσεις σε μια ημικλασική θεωρία.

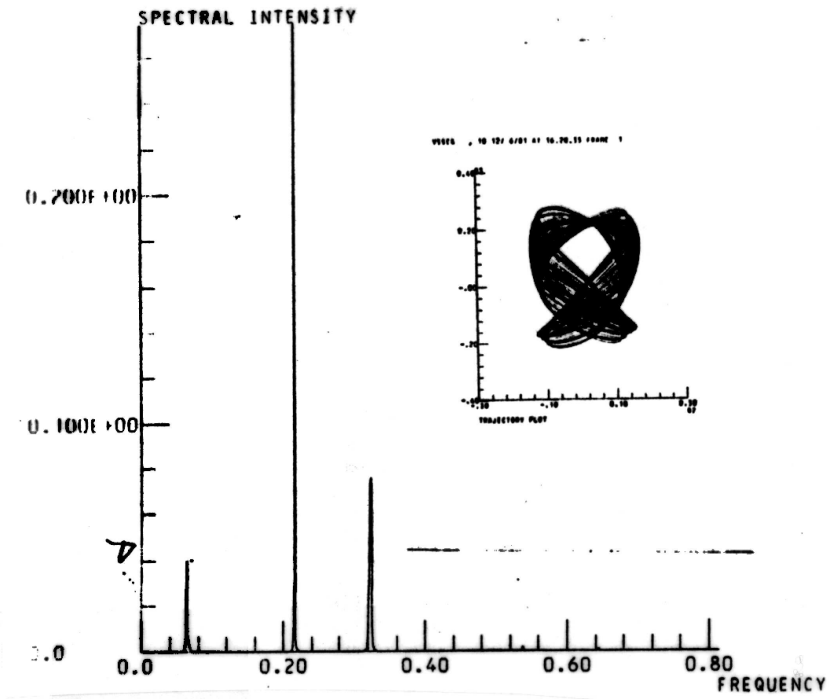
Μία απάντηση έδωσε ο Gutzwiller όταν προσπάθησε να υπολογίσει τη κβαντική πυκνότητα καταστάσεων στην ημικλασική προσέγγιση [31]. Η πυκνότητα καταστάσεων στην ενέργεια E, $D(E)$, ορίζεται:

$$D(E) = \sum_n \delta(E - E_n) = D_{av}(E) + N(E), \tag{3.31}$$

όπου $N(E)$ είναι οι μεταβολές της πυκνότητας από τη μέση τιμή $D_{av}(E)$.

$$N(E) = Re \sum_{po} \frac{T_{po}}{\pi\hbar} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp[ij(S_{po}/\hbar - \alpha_{po}\pi/2)]}{[det(M_{po}^j - 1)]^{1/2}}. \tag{3.32}$$

Σχήμα 3.2: Ένα τυπικό φάσμα ημιπεριοδικής τροχιάς.



Τα αθροίσματα στην παραπάνω εξίσωση είναι πάνω από όλες τις πιθανές **περιοδικές τροχιές** με περίοδο T_{po} και δράση S_{po}. M^j_{po} συμβολίζει τον πίνακα *ευστάθειας* ο οποίος περιγράφει τη συμπεριφορά των γειτονικών τροχιών της περιοδικής τροχιάς. Εάν δηλαδή παραμένουν κοντά στη περιοδική τροχιά με την πάροδο του χρόνου ή αποκλίνουν εκθετικά από αυτή. α_{po} είναι ο δείκτης Maslov.

Οι παραπάνω ποσότητες υπολογίζονται κάθε φορά που εντοπίζουμε τις περιοδικές λύσεις των εξισώσεων Hamilton. Όπως θα δούμε στο επόμενο κεφάλαιο οι περιοδικές τροχιές σε ένα σύστημα όχι μόνο επιτρέπουν την εισαγωγή ενός τρόπου ημικλασικής κβάντωσης σε καταστάσεις χαοτικής συμπεριφοράς αλλά και στον ορισμό μιας αντιστοιχίας με τις κυματοσυναρτήσεις. Σε συστήματα όπου αναμένεται η Ημικλασική Μηχανική να δίνει μια καλή προσέγγιση της συμπεριφοράς τους, βρίσκουμε τις ιδιοσυναρτήσεις να *χαράσσονται* από συγκεκριμένες περιοδικές τροχιές [32]. Η παρατήρηση αυτή μας έχει επιτρέψει να αναπτύξουμε τη *Μέθοδο των Περιοδικών Τροχιών* για τη διερεύνηση *εντοπισμένων δονητικών κυματοσυναρτήσεων* στα μόρια και επομένως την κατανόηση της φασματοσκοπίας

υψηλά διεγερμένων μορίων (δες παράγραφο 5.3). Η εύρεση περιοδικών λύσεων σε προβλήματα αρχικών τιμών που περιγράφονται με διαφορικές εξισώσεις, όπως αυτές των εξισώσεων Hamilton, απασχολεί τους ερευνητές από την εποχή του Poincaré. Το πρόβλημα γίνεται ακόμη πιο οξύ για τα μόρια εάν λάβουμε υπ' όψιν μας τις πολλές διαστάσεις αυτών των συστημάτων. Κατά τη γνώμη μας η μέθοδος των **Πολλαπλών Εκτοξεύσεων** [33] είναι η πλέον κατάλληλη για πολυδιάστατα συστήματα με αστάθεια και μεγάλες περιόδους. Ο συνδυασμός του εντοπισμού των θεμελιωδών οικογενειών των περιοδικών τροχιών με την κατασκευή **διαγραμμάτων συνέχειας/διακλαδώσεων** μας έχει επιτρέψει να μελετήσουμε τη δομή του φασικού χώρου πολλών μορίων [34].

Κεφάλαιο 4

Κβαντική Προσέγγιση της Χημικής Δυναμικής

Οι τεχνικές αριθμητικής επίλυσης της εξίσωσης του Schrodinger είναι πολλές, και φυσικά δεν μπορούν να αναπτυχθούν εδώ. Πέρα από τη βιβλιογραφία που δίνουμε σ' αυτό το κεφάλαιο, καταγράφουμε επίσης μερικές από τις βασικές εξισώσεις και Χαμιλτονιανές που χρησιμοποιούμε στη Μοριακή Κβαντική Μηχανική.

4.1 Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση Schrodinger

Στη Χημική Δυναμική εργαζόμαστε συνήθως με γενικευμένα συστήματα συντεταγμένων. Για παράδειγμα, τα τριατομικά μόρια έχουν τις παρακάτω Χαμιλτονιανές.

4.1.1 Συντεταγμένες Σθένους

Αγνοώντας την κίνηση του κέντρου μάζας και τις περιστροφές του μορίου, η Χαμιλτονιανή σε συντεταγμένες σθένους (τα δύο μήκη δεσμών r_1, r_2, και την μεταξύ τους γωνία α, Σχήμα 2.2) γράφεται:

$$\begin{aligned} H_{nuc} &= \frac{1}{2}\left(\frac{m_1+m_2}{m_1m_2}\right)p_1^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{m_2+m_3}{m_2m_3}\right)p_2^2 + \frac{p_1p_2\cos\alpha}{m_2} + \\ &\quad \frac{m_1(m_2+m_3)r_1^2 + m_3(m_1+m_2)r_2^2 - 2m_1m_3r_1r_2\cos\alpha}{2m_1m_2m_3r_1^2r_2^2}p_\alpha^2 - \\ &\quad \left(\frac{p_1}{r_2}+\frac{p_2}{r_1}\right)p_\alpha\frac{\sin\alpha}{m_2} + U(r_1,r_2,\alpha). \end{aligned} \tag{4.1}$$

p_1, p_2, p_α είναι οι συζυγείς ορμές των συντεταγμένων r_1, r_2, α.

4.1.2 Συντεταγμένες Σκέδασης

Σε προβλήματα σκέδασης ενός ατόμου από ένα διατομικό μόριο ή στη μελέτη των δονήσεων ενός εύκαμπτου τριατομικού μορίου, όπως τα συστήματα van der Waals, χρησιμοποιούμε τις συντεταγμένες σκέδασης (Σχήμα 2.2), και η Χαμιλτονιανή παίρνει τη μορφή:

$$H_{nuc} = \frac{p_R^2}{2\mu_1} + \frac{p_r^2}{2\mu_2} + \frac{l^2}{2\mu_1 R^2} + \frac{j^2}{2\mu_2 r^2} + U(r, R, \theta). \tag{4.2}$$

μ_1 και μ_2 είναι οι ανηγμένες μάζες:

$$\mu_1^{-1} = m_1^{-1} + (m_2 + m_3)^{-1}$$
$$\mu_2^{-1} = m_2^{-1} + m_3^{-1}.$$

l είναι η στροφορμή του ατόμου A ως προς το κέντρο μάζας του μορίου BC, και j η στροφορμή του διατομικού μορίου BC. p_r και p_R συμβολίζουν τις συζυγείς ορμές των συντεταγμένων r και R αντιστοίχως. Από την κλασική Χαμιλτονιανή περνούμε στην κβαντική Χαμιλτονιανή με τη γνωστή διαδικασία που περιγράφεται στο βιβλίο των Wilson-Decious-Cross [35]. Για παράδειγμα, η Χαμιλτονιανή 4.2 για ένα μη περιστρεφόμενο μόριο μετασχηματίζεται στον τελεστή:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{nuc} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_1 R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_2 r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) - \\ &\quad \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{1}{\mu_1 R^2} + \frac{1}{\mu_2 r^2}\right)\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right).\end{aligned} \tag{4.3}$$

Η εξίσωση του Schrodinger,

$$\mathcal{H}_{nuc}\chi_k = \epsilon_k\chi_k, \quad k = 0, 1, ..., \tag{4.4}$$

επιλύεται συνήθως με τη μέθοδο των **μεταβολών**, αφού πρώτα επιλέξουμε μία κατάλληλη βάση ανάπτυξης των κυματοσυναρτήσεων. Εφόσον βεβαιωθούμε για τη σύγκλιση των υπολογισμών μας, οι ιδιοτιμές είναι ανεξάρτητες των συντεταγμένων και της βάσης.

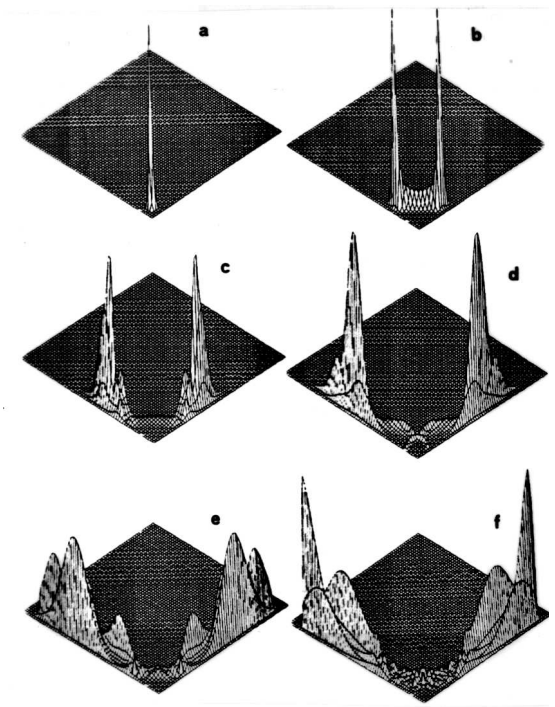
4.2 Η χρονοεξηρτημένη εξίσωση Schrodinger

Η χρονική εξέλιξη ενός μορίου μελετάται άμεσα λύνοντας την χρονική εξίσωση του Schrodinger [26]:

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\mathrm{q}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + U(\mathrm{q})\right]\psi(\mathrm{q}, t). \tag{4.5}$$

Τελευταία έχουν αναπτυχθεί αλγόριθμοι για την αριθμητική επίλυση της Εξίσωσης 4.5, και με τους σύγχρονους Η/Υ μπορούμε να βρούμε τις λύσεις αυτές για μεγάλα χρονικά διαστήματα [36].

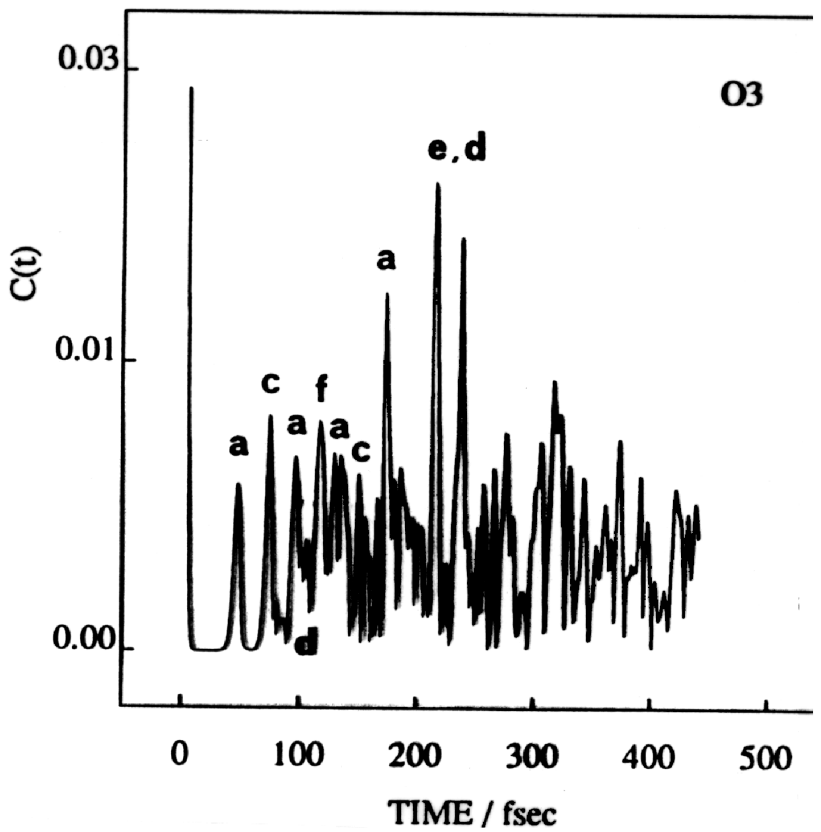
Σχήμα 4.1: Στιγμιότυπα από την χρονική εξέλιξη ενός κυματοπακέτου Gaussian.



Η Εξίσωση 4.5 είναι μία εξίσωση αρχικών τιμών. Συνήθως η αρχική κυματοσυνάρτηση είναι μια Gaussian ή μια συνάρτηση που περιγράφει την αρχική κατάσταση του μορίου. Το Σχήμα 4.1 παρουσιάζει τη χρονική εξέλιξη ενός κυματοπακέτου Gaussian.

Έχοντας τη χρονική λύση της εξίσωσης του Schrodinger μπορούμε να υπολογίσουμε την ενεργό διατομή σε προβλήματα κρούσεων, φάσματα, αλλά και κάθε άλλη δυναμική ποσότητα (Σχήμα 4.2).

Σχήμα 4.2: Συνάρτηση αυτοσυσχέτισης υπολογισμένη με την επίλυση της χρονο-εξηρτημένης εξίσωσης του Schrodinger.



Κεφάλαιο 5

Κλασικό και Κβαντικό Χάος σε Μόρια

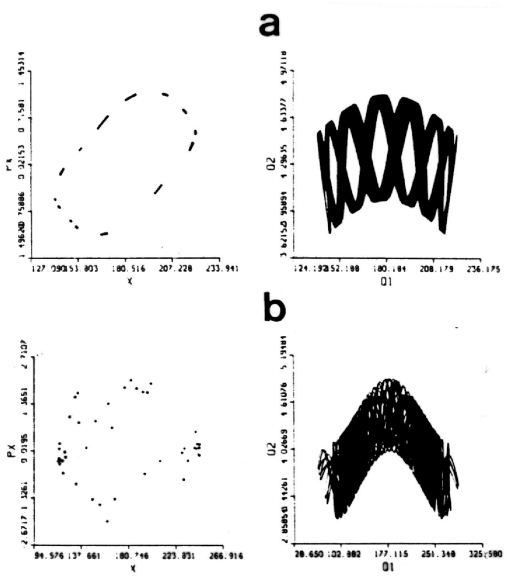
5.1 Κλασικό χάος

Αν εξετάσουμε το Σχήμα 2.3, θα συμφωνήσουμε, ότι η αρμονική προσέγγιση του δυναμικού ισχύει μόνο για μικρές μετατοπίσεις των πυρήνων από το σημείο ισορροπίας. Διεγείροντας δονητικά το μόριο, οι μετατοπίσεις αυξάνουν και σε μία ανάπτυξη του δυναμικού κατά Taylor πρέπει να συμπεριλάβουμε και όρους μεγαλύτερης τάξης, όπως τρίτου και τετάρτου βαθμού. Οι όροι αυτοί εισάγουν τη **μη-αρμονικότητα ή μη-γραμμικότητα** στην Χαμιλτονιανή, και σύμφωνα με τη θεωρία των Kolmogorov-Arnold-Moser [30] από μια τιμή ενέργειας και πάνω τα tori καταστρέφονται και ο φασικός χώρος καταλαμβάνεται από **χαοτικές** τροχιές. Για χαοτικές τροχιές οι μεταβλητές δράσης δεν είναι πλέον σταθερές της κίνησης (το σύστημα τότε λέμε ότι είναι μη-ολοκληρώσιμο). Για τον χαρακτηρισμό των τροχιών ως ημιπεριοδικές ή χαοτικές χρησιμοποιούμε τα εξής κριτήρια:

1. Αριθμητική ολοκλήρωση των τροχιών και σχεδίασή τους σε διάφορα επίπεδα των δυναμικών μεταβλητών. Η κανονικότητα του σχήματος αποκαλύπτει την ημιπεριοδικότητα της τροχιάς (Σχήμα 5.1), ενώ η πολυπλοκότητα μιας προβολής είναι ένδειξη της χαοτικής συμπεριφοράς (Σχήμα 5.1).

2. Διατομές Poincaré. Καταγράφουμε το ίχνος της τροχιάς κάθε φορά που η τροχιά τέμνει ένα προκαθορισμένο επίπεδο. Το κριτήριο αυτό είναι χρήσιμο για συστήματα δύο βαθμών ελευθερίας, μια και οι τομές Poincaré για ημιπεριοδικές τροχιές είναι καμπύλες, ενώ για χαοτικές τροχιές τα ίχνη της τροχιάς γεμίζουν μία επιφάνεια με τα σημεία τυχαίως κατανεμημένα (Σχήμα 5.1).

Σχήμα 5.1: Διατομές Poincaré και προβολές στο επίπεδο συντεταγμένων για δύο τυπικές τροχιές του $LiCN$: α) ημιπεριοδική, β) χαοτική.



3. Φάσματα δυναμικών μεταβλητών. Έχοντας ολοκληρώσει την τροχιά μπορούμε να πάρουμε τον μετασχηματισμό Fourier της χρονοσειράς μιας μεταβλητής. Εάν η τροχιά είναι ημιπεριοδική, τότε το φάσμα δείχνει έναν πεπερασμένο αριθμό φασματικών κορυφών (δες Σχήμα 3.2), ενώ οι χαοτικές τροχιές παρουσιάζουν έναν μεγάλο αριθμό κορυφών, ο οποίος αυξάνει με την επιμήκυνση της ολοκλήρωσης της τροχιάς (Σχήμα 5.2).

4. Ένα αυστηρό κριτήριο χαοτικής συμπεριφοράς είναι ο υπολογισμός των εκθετών Lyapunov [30]. Οι εκθέτες Lyapunov μετρούν την ταχύτητα απομάκρυνσης δύο αρχικώς γειτονικών τροχιών. Είναι μηδέν για ημιπεριοδικές τροχιές και θετικοί αριθμοί για χαοτικές τροχιές.

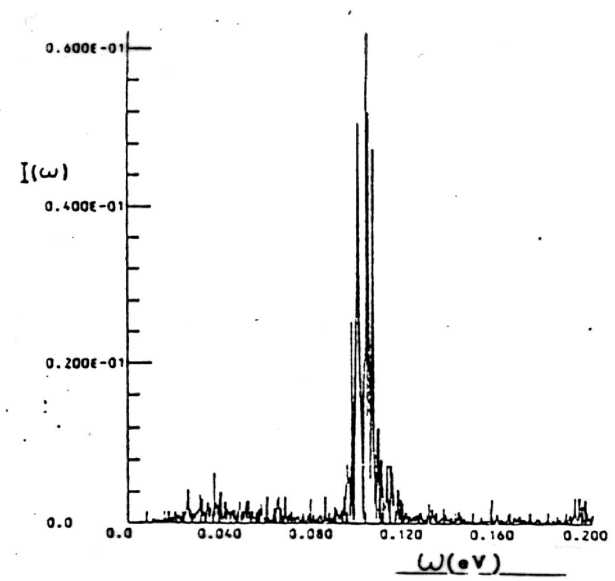
Η ύπαρξη θετικών εκθετών Lyapunov δηλώνει την τοπική αστάθεια της τροχιάς και οι εκθέτες αυτοί σχετίζονται με την εντροπία Kolmogorov [30]. Το αντίστροφο της δυναμικής εντροπίας Kolmogorov δίνει την κλίμακα χρόνου μέσα στην οποία το σύστημα ξεχνά τις αρχικές του συνθήκες. Θεωρούμε ότι για χρόνους μεγαλύτερους από αυτόν, οι χημικές διεργασίες μπορούν να περιγραφούν με τις μεθόδους της στατιστικής μηχανικής.

Βασικά ερωτήματα που συνδέονται άμεσα με τη Χημική Δυναμική και προσπαθούμε να τα απαντήσουμε με τη θεωρία της μη-Γραμμικής Μηχανικής είναι:

1. Σε ποια ενέργεια διέγερσης το μόριο περνά από την κανονικότητα στο χάος;
2. Ποιά δόνηση πρέπει να διεγείρουμε για να βρούμε εντοπισμένες καταστάσεις σε σχετικά υψηλές ενέργειες;

Τα ερωτήματα αυτά είναι σημαντικά για την **Χημεία των Επιλεγμένων Καταστάσεων** και την περιγραφή των στοιχειωδών χημικών διεργασιών με στατιστικές θεωρίες όπως αυτή της RRKM [37].

Σχήμα 5.2: Τυπικό χαοτικό φάσμα.



Οι μέχρι τώρα υπολογισμοί δείχνουν ότι κάθε χημική ένωση έχει τις ιδιομορφίες της, ανάλογα με τη μορφή της ΔΕΕ. Παρόλα αυτά, οι χημικοί συνηθίζουν να ταξινομούν τις παρατηρήσεις τους και να ομαδοποιούν τα μόρια σύμφωνα με ορισμένες ιδιότητες. Έτσι, από τη γνώση που έχουμε αποκτήσει στο δικό μας εργαστήριο, καταλήγουμε στα εξής γενικά συμπεράσματα.

1. Για συστήματα με ισχυρούς χημικούς δεσμούς η διέγερση των δονήσεων κάμψεως οδηγεί σε χαοτική συμπεριφορά σε χαμηλότερες ενέργειες, απ' ό,τι η διέγερση των δονήσεων τάσεως.
2. Τα μόρια van der Waals παρουσιάζουν έντονη χαοτική συμπεριφορά ακόμη και σε ελάχιστες διεγέρσεις (σε σύγκριση με την ενέργεια μηδενικού

σημείου). Αυτό οφείλεται στο σκληρό απωστικό δυναμικό μεταξύ των δύο αλληλεπιδρώντων ατόμων ή μορίων.

3. Ακόμα και σε ενέργειες πάνω από φράγματα δυναμικού ή την ενέργεια διασπάσεως του μορίου, μπορούν να βρεθούν περιοχές στον φασικό χώρο με κανονικές κινήσεις, οι οποίες αντιστοιχούν σε κβαντικές καταστάσεις εντοπισμένες στις περιοχές αυτές (συντονισμοί).

Ανακεφαλαιώνοντας, μπορούμε να πούμε ότι ο φασικός χώρος ενός μορίου αποτελείται από κανονικές και χαοτικές περιοχές (τα μόρια είναι **Κ-συστήματα)**, που συνυπάρχουν στις υψηλές ενέργειες.

5.2 Μοριακό κβαντικό χάος

Η χαοτική συμπεριφορά είναι ιδιότητα των συστημάτων που παρουσιάζουν τοπική αστάθεια (Κ-συστήματα). Υπάρχει κβαντικό ανάλογο του κλασικού χάους και πώς ορίζεται; Αυτό είναι ένα εύλογο ερώτημα στο οποίο μέχρι τώρα δεν έχει δοθεί ικανοποιητική απάντηση. Οι διαφορές μεταξύ κλασικής και κβαντικής δυναμικής δεν επιτρέπουν μια άμεση μεταφορά των κλασικών εννοιών, όπως η τοπική αστάθεια στο φασικό χώρο και η εντροπία Kolmogorov, στην Κβαντομηχανική. Αντιστοιχία μεταξύ Κλασικής και Κβαντικής Μηχανικής έχουμε μόνο για τις κανονικές τροχιές, όπου τα tori, των οποίων οι δράσης μεταβλητές μπορούν να κβαντωθούν σύμφωνα με την αρχή ΕΒΚ, αντιστοιχούν στις κβαντικές καταστάσεις.

Για ενέργειες μικρότερες της ενέργειας διάσπασης του μορίου το ενεργειακό φάσμα είναι διακριτό. Εάν κανείς μπορούσε να υπολογίσει όλα τα ενεργειακά επίπεδα για πολύπλοκα συστήματα όπως τα μόρια, ίσως θα λέγαμε ότι δεν μας ενδιαφέρει εάν μια κατάσταση ονομασθεί κανονική ή χαοτική. Το πρόβλημα όμως υπολογισμού των μοριακών ενεργειακών επιπέδων (ακόμα και για τριατομικά μόρια) είναι τόσο πολύπλοκο, ώστε επί του παρόντος ο υπολογισμός των πρώτων 1000 ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου όπως το HCN θεωρείται επίτευγμα. Επίσης εάν σκεφτούμε ότι η πυκνότητα των καταστάσεων αυξάνει εκθετικά καθώς διεγείρουμε το μόριο σε υψηλές ενέργειες, είμαστε αναγκασμένοι να εγκαταλείψουμε την ιδέα της εκτέλεσης τέτοιων υπολογισμών και να αρκεστούμε σε μια στατιστική περιγραφή της κατανομής των επιπέδων.

Το θέμα ουσίας που μπαίνει όμως, είναι εάν μπορούμε πράγματι να παρατηρήσουμε και να περιγράψουμε τις χαοτικές καταστάσεις. Περιμένουμε την ίδια ευαισθησία στις ιδιοτιμές ως προς μια μικρή διαταραχή του σύστημά μας όπως στην Κλασική Μηχανική, όπου μια μικρή διαταραχή οδηγεί σε εκθετική απόκλιση των τροχιών; Εφόσον αποδειχθεί η ύπαρξη κβαντικών Κ-συστημάτων περιμένουμε το ενεργειακό φάσμα να μεταβάλλεται με κάθε μικρή μεταβολή της Χαμιλτονιανής, και επομένως είναι λογικό να δώσουμε μια στατιστική περιγραφή του φάσματος. Υπάρχει μια εκτεταμένη βιβλιογραφία για το **Κβαντικό Χάος**, η οποία αν και δεν λύνει το πρόβλημα, παρόλα αυτά η πληθώρα των αποτελεσμάτων συγκλίνει στα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Σε συστήματα που στο κλασικό όριο παρουσιάζουν χαοτική συμπεριφορά, η κατανομή των ενεργειακών διαφορών των γειτονικών κβαντικών επιπέδων είναι η ίδια με τις διακυμάνσεις των ιδιοτιμών τυχαίων μητρών.

- Κβαντική χαοτική συμπεριφορά εμφανίζεται σε υψηλότερες ενέργειες διέγερσης, απ΄ ό,τι το κλασικό χάος.

Η **θεωρία των τυχαίων μητρών** πρωτοαναπτύχθηκε από τον Wigner και εξελίχθηκε από τους Dyson, Metha, Porter, και Brody [38], χρησιμοποιήθηκε δε για την ερμηνεία των πολύπλοκων φασμάτων των ατομικών πυρήνων. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, η Χαμιλτονιανή θεωρείται σαν μια $N \times N$ στοχαστική μήτρα (τα μητροστοιχεία είναι τυχαίες μεταβλητές). Το σύνολο όλων των τυχαίων μητρών καθορίζεται από την πυκνότητα πιθανότητας ($P(\mathcal{H})d\mathcal{H}$), και υπολογίζουμε τις διακυμάνσεις των ιδιοτιμών αυτών των μητρών στο όριο όπου το N είναι αρκετά μεγάλο. Εάν η Χαμιλτονιανή είναι αντιστρεπτή ως προς το χρόνο και ισοτροπική στον χώρο, οι Χαμιλτονιανές μήτρες είναι πραγματικές και συμμετρικές. Τότε η στατιστική των διακυμάνσεων των ιδιοτιμών αναφέρεται ως **GOE (Gaussian Orthogonal Ensemble)**. Παρουσία μαγνητικών πεδίων, η Χαμιλτονιανή χάνει τη συμμετρία ως προς τον χρόνο και η στατιστική αναφέρεται ως **GUE (Gaussian Unitary Ensemble)**. Από τα μέτρα που έχουν ορισθεί για την εκτίμηση του εύρους των διακυμάνσεων των ιδιοτιμών της Χαμιλτονιανής αναφέρουμε εδώ μόνο τη συνάρτηση κατανομής των ενεργειακών διαφορών των γειτονικών κβαντικών επιπέδων. Έχει βρεθεί ότι για GOE συστήματα η κατανομή αυτή είναι τύπου Wigner:

$$\rho(x) = \frac{\pi}{2} x \exp\left(-\frac{\pi}{4} x^2\right). \tag{5.1}$$

$x = \Delta E / \Delta \overline{E}$ είναι η κανονικοποιημένη απόσταση των γειτονικών επιπέδων. Η κατανομή αυτή δείχνει ότι για $x = 0$, $\rho = 0$ και αυτό είναι ισοδύναμο με τον *κανόνα της μη διασταύρωσης των επιπέδων* που έχουν την ίδια συμμετρία [39]. Καταστάσεις που αντιστοιχούν σε κανονικές τροχιές στο όριο της Κλασικής Μηχανικής ακολουθούν την κατανομή Poisson,

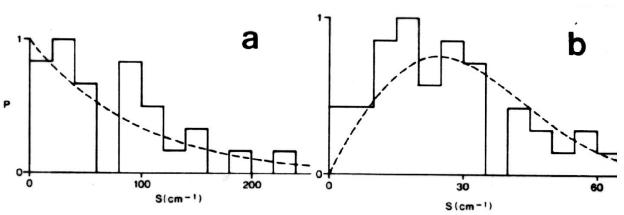
$$\rho(x) = e^{-x}. \tag{5.2}$$

Η συνήθης εικόνα του φασικού χώρου είναι εκείνη που παρουσιάζει κανονικές και χαοτικές περιοχές, και επομένως περιμένουμε η κατανομή των γειτονικών επιπέδων να είναι ένας συνδυασμός των δύο οριακών κατανομών. Πράγματι, οι Berry και Robnik [40] χρησιμοποιώντας Ημικλασική Μηχανική έδειξαν ότι σε Χαμιλτονιανά συστήματα η κατανομή των φασματικών διακυμάνσεων είναι η υπέρθεση της κανονικής κατανομής Poisson με ένα σχετικό βάρος μ, που είναι το ποσοστό του φασικού χώρου που καταλαμβάνουν οι κανονικές τροχιές, και της GOE κατανομής με ένα σχετικό βάρος $\overline{\mu}$, που είναι το ποσοστό των χαοτικών

τροχιών ($\mu + \overline{\mu} = 1$). Η γενικευμένη κατανομή γράφεται:

$$\rho(x) = \mu^2 e^{-\mu x} erfc\left(\frac{\sqrt{\pi}}{2}\overline{\mu}x\right) + \left(2\mu\overline{\mu} + \pi\overline{\mu}^3\frac{x}{2}\right) \times \exp\left(-\mu x - \frac{\pi}{4}\overline{\mu}^2 x^2\right). \tag{5.3}$$

Σχήμα 5.3: Η κατανομή των ενεργειακών διαφορών γειτονικών επιπέδων στο μόριο του $LiCN$.

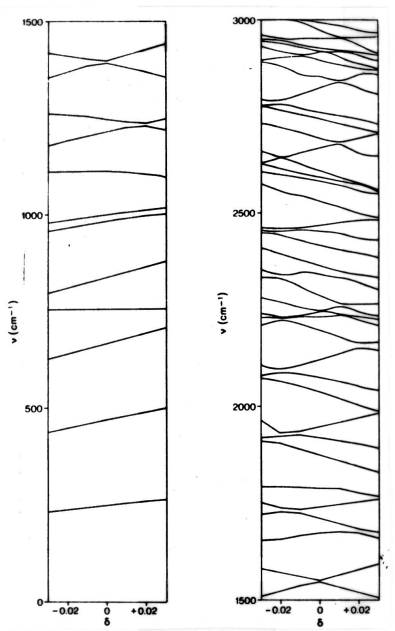


Αριθμητικοί υπολογισμοί σε απλά μοντέλα [41] επιβεβαιώνουν τα παραπάνω θεωρητικά αποτελέσματα. Υπολογισμοί σε πραγματικά συστήματα έχουν γίνει στο δικό μας εργαστήριο στα μόρια KCN, $LiCN$, και HCN [42]. Το KCN [43] δείχνει χαοτική συμπεριφορά σχεδόν για όλες τις ενέργειες, το $LiCN$ [44] δείχνει την τυπική εικόνα ενός μορίου: δηλ. σε χαμηλές ενέργειες οι καταστάσεις είναι κανονικές και η κατανομή των φασματικών διακυμάνσεων είναι τύπου Poisson, ενώ σε υψηλές ενέργειες η χαοτική κλασική συμπεριφορά αντιστοιχεί στην κατανομή Wigner των κβαντικών καταστάσεων. Στο HCN [45–47] ο φασικός χώρος καταλαμβάνεται σε μεγάλο ποσοστό από κανονικές τροχιές, παρόλο το υψηλό ποσοστό διέγερσης.

Το Σχήμα 5.3 δείχνει την κατανομή των ενεργειακών διαφορών για το $LiCN$. Το Σχήμα 5.4 δείχνει την ευαισθησία των ιδιοτιμών του $LiCN$ για μικρές διαταραχές της Χαμιλτονιανής, δ. Σύμφωνα με τον κανόνα της μη-διασταύρωσης των ενεργειακών επιπέδων, τα επίπεδα απωθούν το ένα το άλλο, και στις χαοτικές περιοχές (πάνω από 2500 cm^{-1}) παρατηρούμε πολλαπλές διακυμάνσεις των ενεργειακών επιπέδων με τη διαταραχή δ.

Προσπάθειες για την εύρεση της φασματικής κατανομής σε πειραματικά δονητικά φάσματα, όπως αυτό του $HCCH$ [48, 49] στη θεμελιώδη ηλεκτρονική

Σχήμα 5.4: Μεταβολές των δονητικών συχνοτήτων του $LiCN$ ως προς τη διαταραχή της Χαμιλτονιανής, δ.

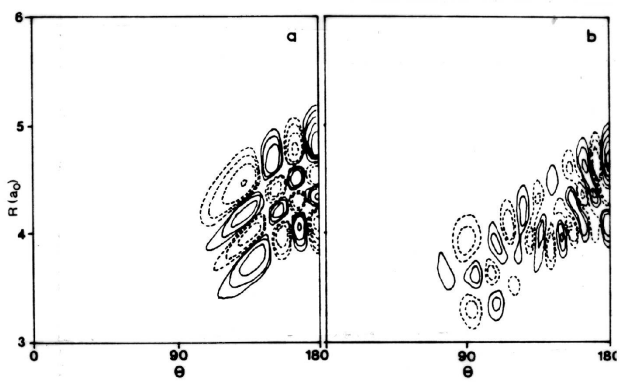


κατάσταση, έχουν δείξει ότι η κατανομή των ενεργειακών επιπέδων είναι τύπου Wigner. Η περιορισμένη όμως πειραματική φασματική διακριτικότητα δεν επιτρέπει την πλήρη ανάλυση των ενεργειακών επιπέδων. Από την άλλη μεριά, οι θεωρητικοί υπολογισμοί δίνουν ένα μικρό μόνο αριθμό των κβαντικών καταστάσεων, με αποτέλεσμα η στατιστική να έχει μικρή αξιοπιστία. Αυτές οι δυσκολίες εμποδίζουν προς το παρόν τον έλεγχο της θεωρίας της κατανομής με πειραματικά μοριακά φάσματα.

Τι συμβαίνει στις κυματοσυναρτήσεις καθώς το σύστημα περνά από την κανονική στη χαοτική συμπεριφορά; Η απεικόνιση της κυματοσυνάρτησης είναι εφικτή με τη μορφή ισοϋψών καμπυλών για συστήματα δύο βαθμών ελευθερίας, αλλά σίγουρα γίνεται πιο δύσκολη για πολυδιάστατα συστήματα, όπου πρέπει να 'παγώσουμε' μερικές μεταβλητές. Το Σχήμα 5.5 δείχνει δύο κυματοσυναρτήσεις του $LiCN$. Οι συνεχείς γραμμές αντιστοιχούν σε θετικές τιμές της κυματοσυνάρτησης, και οι διακεκομμένες σε αρνητικές. Άρα, μεταξύ μιας διακεκομμένης και μιας συνεχούς καμπύλης η κυματοσυνάρτηση μηδενίζεται, δηλ. έχει έναν κόμβο. Η κανονικότητα των κόμβων στο Σχήμα 5.5α και η πολυπλοκότητα στο Σχήμα 5.5β δικαιολογεί τον χαρακτηρισμό των κυματοσυναρτήσεων ως κανονική και χαοτική αντιστοίχως.

Μια γενική ιδιότητα των κανονικών κυματοσυναρτήσεων είναι ο εντοπισμός τους στο χώρο των συντεταγμένων. Οι κανονικές κυματοσυναρτήσεις δεν εξαπλώνονται σ' όλο τον ενεργειακά διαθέσιμο χώρο (όπως ακριβώς και οι ημιπεριοδικές τροχιές), ενώ οι χαοτικές καταστάσεις τείνουν να καταλάβουν τον μεγαλύτερο επιτρεπτό χώρο.

Σχήμα 5.5: Η δομή των κόμβων δύο κυματοσυναρτήσεων του $LiCN$. (α) κανονική, (β) χαοτική.



5.3 Περιοδικές τροχιές και κυματοσυναρτήσεις

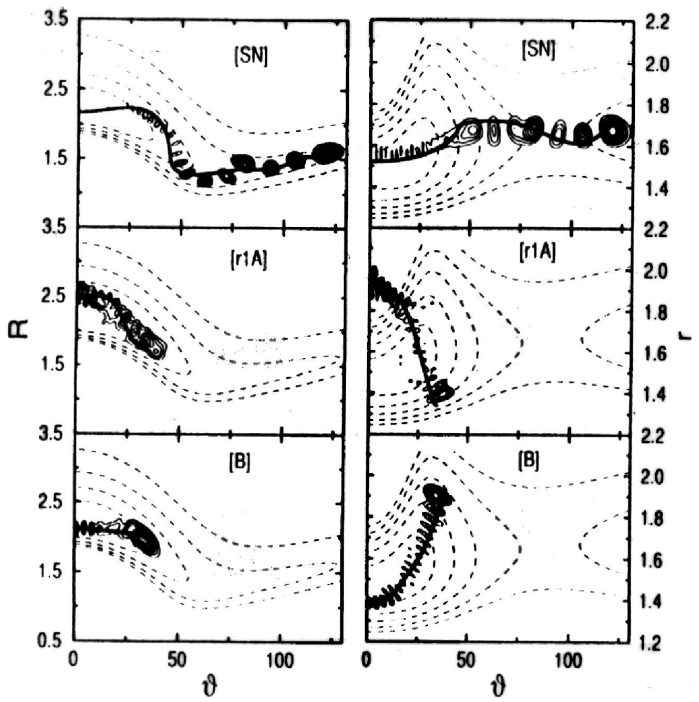
Το θέμα του εντοπισμού των κυματοσυναρτήσεων στο χώρο των θέσεων είναι ένα αρκετά ενδιαφέρον πρόβλημα για τη Φυσική και Χημεία. Η ανακάλυψη λοιπόν του εντοπισμού των κυματοσυναρτήσεων κατά μήκος περιοδικών τροχιών με σχετικά μικρή περίοδο σε υψηλές ενέργειες ήταν αφορμή για εκτεταμένες έρευνες θεωρητικές και υπολογιστικές [32]. Το εντυπωσιακό αποτέλεσμα είναι ότι στην Κβαντομηχανική παρατηρείται εντοπισμός ακόμα και σε περιοχές όπου έχουμε έντονο κλασικό χάος. Επομένως, σ' αυτές τις περιοχές οι περιοδικές τροχιές είναι ασταθείς.

Ο εντοπισμός των κυματοσυναρτήσεων γύρω από ασταθείς περιοδικές τροχιές έχει διαπιστωθεί πειραματικά σε φάσματα φωτοϊονισμού του ατόμου του υδρογόνου σε μαγνητικό πεδίο [50, 51]. Υπολογισμοί με μοντέλα δυναμικά δείχνουν ξεκάθαρα την αντιστοιχία περιοδικών τροχιών και κβαντικών καταστάσεων [52].

Η μελέτες αυτές μας έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας για

τον εντοπισμό και χαρακτηρισμό των υψηλά δονητικά διεγερμένων καταστάσεων με τη βοήθεια των περιοδικών τροχιών. Το Σχήμα 5.6 παρουσιάζει αποτελέσματα από υπολογισμούς για το μόριο HCP σε τρεις βαθμούς ελευθερίας [53, 54].

Σχήμα 5.6: Κβαντικές καταστάσεις σε αντιστοιχία με περιοδικές τροχιές για το μόριο HCP [53].



Κεφάλαιο 6

Επίλογος

Η μέχρι τώρα ερευνητική προσπάθεια δείχνει ότι πολλές από τις έννοιες που πρωτοαναπτύχθηκαν στη μη-Γραμμική Μηχανική και ιδιαίτερα στη θεωρία του χάους είναι απαραίτητες για τη μελέτη της δυναμικής υψηλά διεγερμένων μορίων. Έτσι, διακρίνουμε τα δονητικά φάσματα ενός μορίου σε κανονικά και χαοτικά ανάλογα με την κατανομή των διαφορών των γειτονικών ενεργειακών επιπέδων. Η ύπαρξη σταθερών και ασταθών περιοδικών τροχιών με σχετικά μικρή περίοδο και μικρή αστάθεια, σηματοδοτούν τον εντοπισμό των κβαντικών καταστάσεων στις ίδιες περιοχές του φασικού χώρου. Οι καταστάσεις αυτές είναι δύσκολο να προβλεφθούν, μια και οι γνωστές θεωρίες που χρησιμοποιούνται στη φασματοσκοπία (αρμονικοί ταλαντωτές) παύουν να ισχύουν σε υψηλές ενέργειες. Απαιτούνται νέες θεωρίες, και ασφαλώς οι τεχνικές της μη-Γραμμικής Μηχανικής παίζουν ένα σημαντικό ρόλο. Η έρευνα στις περιοδικές τροχιές στα μόρια έχει οδηγήσει στην ανακάλυψη κβαντικών καταστάσεων ανάλογων των περιοδικών τροχιών τύπου **σάγματος-κόμβου (saddle-node)** [34]. Αυτές οι καταστάσεις που φαίνονται να είναι αρκετά διαδεδομένες σε δονητικά διεγερμένα μόρια πρόσφατα οδήγησαν στην ερμηνεία ενός φάσματος του μόριο HCP [53, 54].

Πέρα από το καθαρά επιστημονικό ενδιαφέρον να μελετήσουμε τις υψηλά διεγερμένες καταστάσεις των μορίων (προβλήματα όπως το κβαντικό χάος απαιτούν τον υπολογισμό καταστάσεων σε υψηλές ενέργειες), το τεχνολογικό ενδιαφέρον είναι επίσης αυξημένο. Ο εντοπισμός των καταστάσεων σημαίνει, ότι το μόριο μπορεί να διεγερθεί με σχετική ευκολία, και επομένως υπάρχει η δυνατότητα να πραγματοποιήσουμε χημικές αντιδράσεις από συγκεκριμένες κβαντικές καταστάσεις, δηλ. Χημεία επιλεγμένων καταστάσεων. Αν οι **εξωτικές καταστάσεις** που αποκαλύπτονται στον Η/Υ [55, 56] θα συνοδευτούν και από καινούργια **εξωτική Χημεία**, αυτό θα φανεί στο μέλλον. Προς το παρόν η Χημική Δυναμική συγκεντρώνει το ενδιαφέρον ενός μεγάλου αριθμού ερευνητών της Χημειοφυσικής και αποτελεί από μόνη της έναν ανεξάρτητο κλάδο έρευνας.

Βιβλιογραφία

[1] Sune Svanberg. Springer-Verlag, 1992.

[2] R. D. Levine, and R. B. Bernstein. Oxford Universtity Press, New York, 1974.

[3] M. J. Berry. *J. Chem. Phys.*, 59:6229, 1973.

[4] J. C. Polanyi, and K. B. Woodall. *J. Chem. Phys.*, 57:1574, 1972.

[5] R. L. Miller, A. G. Suits, P. L. Houston, R. Toumi, J. A. Mack, and A. M. Wodtke. *Science*, 265:1831, 1994.

[6] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks, and K. D. Jordan. *Science*, 276:1768, 1997.

[7] G. S. Fanourgakis, and S. C. Farantos. *J. Phys. Chem.*, 100:3900, 1996.

[8] M. Velegrakis, and Ch. Luder. *Chem. Phys. Letters*, 223:139, 1994.

[9] M. Born, and J. R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.

[10] M. Born, and K. Huang. Oxford Press, Oxford, 1951.

[11] F. London. *Z. Electrochem.*, 35:553, 1929.

[12] J. N. Murrell, S. F. Kettle, and J. M. Tedder. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 1991.

[13] F. L. Pilar. *Elementary Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Int., 1990.

[14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. *GAUSSIAN 94, Revision D.3*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

[15] MOLPRO is a package of ab initio programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from J. Almlof, R. D. Amos, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, P. Pulay, M. Sholtz, H. Stoll, A. J. Stone, P. R. Taylor and T. Thorsteinsson. For the RCCSD(T) implementation in MOLPRO see P. J. Knowles, C. Hampel and H.-J. Werner. *J. Chem. Phys.*, 99:5219, 1993.

[16] H. F. Schaefer III. **4**, Plenum Press, 1977.

[17] H. Eyring, and M. Polanyi. *Naturwiss*, 18:914, 1930.

[18] S. Sato. *J. Chem. Phys.*, 23:592, 1955.

[19] S. Sato. *J. Chem. Phys.*, 23:2465, 1955.

[20] J. C. Polanyi, and J. L. Schreiber. *Faraday Discussion*, 62:267, 1977.

[21] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, and C.E. Young. *J. Chem. Phys.*, 44:1168, 1966.

[22] F. T. Wall, and R. N. Porter. *J. Chem. Phys.*, 36:3256, 1962.

[23] J. N. Murrell, S. Carter, S. C. Farantos, P. Xuxley, and A. J. C. Varandas. Wiley, Chichester, 1984.

[24] S. Farantos, E.C. Leisegang, J. N. Murrell, K. Sorbie, J.J.C. Texeira-Dias, and A.J.C. Varandas. *Mol. Phys.*, 34:947, 1977.

[25] S. C. Farantos, and J. N. Murrell . *Int. J. Quantum Chem.*, 14:659, 1978.

[26] G. C. Schatz and M. A. Ratner. *Quantum Mechanics in Chemistry*. Prentice-Hall Int., Inc., 1993.

[27] J. M. Hummersley and D. C. Handscomb. Methuen, 1964

[28] L. D. Landau, and E. M. Lifshitz. Pergamon Press, London, 1965.

[29] I. C. Percival. *Adv. Chem. Phys.* , 36:1, 1977.

[30] A. J. Lichtenberg, and M. A. Liberman. volume 38. Applied Math. Sciences, Springer - Verlag, 1983.

[31] M. C. Gutzwiller. *Chaos in Classical and Quantum Mechanics*, volume 1. Springer-Verlag, 1990.

[32] E. J. Heller. *Phys. Rev. Letters*, 53:1515, 1984.

[33] S. C. Farantos. *Chem. Phys. Letters*, 108:240, 1998.

[34] S. C. Farantos. *Int. Rev. Phys. Chem*, 15:345–374, 1996.

[35] E. B. Wilson, J. C. Decius and P. C. Cross. McGraw-Hill, New York, 1955.

[36] V. Mohan, and N. Sathyamurthy. *Computer Physics Reports* , 7:215, 1988.

[37] W. Frost. Academic Press, N. Y., 1973.

[38] M. L. Metha. Academic Press, N. Y., 1967.

[39] H. C. Longuet-Higgins,. *Proc. Roy. Soc. Lon.* , A344:147, 1975.

[40] M. V. Berry, and M. Robnik. *J. Phys.*, A17:2413, 1984.

[41] T. Matsushita, and T. Terasaka. *Chem. Phys. Letters*, 105:511, 1984.

[42] S. C. Farantos, and J. Tennyson . In R. Lefebvre and S. Mukamel, editors, *Stochasticity and Intramolecular Redistribution of Energy*, page 15. by D. Reidel, Dordrecht, 1987.

[43] J. Tennyson, and S. C. Farantos. *Chem. Phys. Letters*, 109:160, 1984.

[44] S. C. Farantos, and J. Tennyson. *J. Chem. Phys.*, 82:800, 1985.

[45] M. Founargiotakis, S. C. Farantos, and J. Tennyson. *J. Chem. Phys.*, 88:1598, 1988.

[46] S. C. Farantos, and M. Founargiotakis. *Chem. Phys.*, 142:345, 1990.

[47] S. C. Farantos, J. M. Gomez Llorente, O. Hahn, and H. S. Taylor. *J. Chem. Phys.*, 93:76, 1990.

[48] E. Abramson, R. W. Field, D. Imre, K. K. Innes, and J. L. Kinsey. *J. Chem. Phys.*, 83:453, 1985.

[49] J. P. Pique, Y. Chen, R.E. Field, and J. L. Kinsey. *Phys. Rev. Letters*, 58:4715, 1987.

[50] A. Holle, G. Wiebusch, J. Main, B. Hager, H. Rottke, and K. H. Welge. *Phys. Rev. Letters*, 56:2594, 1986.

[51] D. Wintgen and H. Friedrich . *Phys. Rev.*, A36:131, 1987.

[52] M. Founargiotakis, S. C. Farantos, G. Contopoulos, and C. Polymilis. *J. Chem. Phys.*, 91:1389, 1989.

[53] S. C. Farantos, Hans-Martin Keller, R. Schinke, K. Yamashita, and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, 104:10055, 1996.

[54] Ch. Beck, Hans-Martin Keller, S. Yu. Grebenshchikov, R. Schinke, S. C. Farantos, K. Yamashita and K. Morokuma. *J. Chem. Phys.*, 107:9818, 1997.

[55] S. C. Farantos. The importance of periodic orbits in analysing photodissociation resonances: the O_3 case. *Chem. Phys.*, 159:329, 1992.

[56] S. C. Farantos. Periodic Orbits as a Probe to Reveal Exotic States: The saddle-node states. *Laser Chemistry*, 13:87, 1993.

Ευρετήριο

Αδιαβατική Δυναμική Ενεργειακή Επιφάνεια (ΔΕΕ), 7
Ατμοσφαιρική Χημεία, 4
Χημεία καύσεως, 4
Χημειοφυσική, 1
Χημική Δυναμική, 1
ΔΕΕ, 9
Ιονοσφαιρική Χημεία, 4
Κ-σύστημα, 38
Κβαντική Χημεία, 10
Κβαντική Μηχανική, 1
Κλασική Μηχανική, 1
Μοριακή Δυναμική, 19
Μοριακό κβαντικό χάος, 38
Στατιστικής Μηχανικής, 1
αδιαβατική, 7
αναλυτικές συναρτήσεις, 11
βαθμοί ελευθερίας, 2
χαμιλτονιανή, 22
χαρακτηριστική συνάρτηση, 22
χημική κινητική, 7
χημικών laser, 3
διακλάδωση σάγματος-κόμβου, 45
δονητική ενέργεια, 2
εκλεκτικότητα, 2
ενέργεια ενεργοποιήσεως, 12
ενδόθερμη αντίδραση, 2
ενδοενεργειακή αντίδραση, 2
ενεργός διατομή, 21
εντοπισμός, 2
εξίσωση Schrodinger, 7, 10
εξώθερμη αντίδραση, 2
εξειδίκευση, 2
εξωενεργειακή αντίδραση, 2
ηλεκτρονική ενέργεια, 2
ημικλασική μηχανική, 22
κλασικό χάος, 35
κυματοπακέτο, 33
μέθοδος των κλασικών τροχιών, 21
μέθοδος των πολλών σωμάτων, 13
μεταβλητές δράσης-γωνίες, 26
μεταφορική ενέργεια, 2
μη-αδιαβατικά ολοκληρώματα, 10
μη-γραμμικά φαινόμενα, 2
μοριακό χάος, 2
ορίζουσες Slater, 10
ορθοκανονικό σύνολο, 9
φασματοσκοπία, 7
πεδίο δυνάμεων, 12, 15
περιοδικές τροχιές, 42
περιστροφική ενέργεια, 2
προσέγγιση Born-Oppenheimer, 7
πυκνότητα καταστάσεων, 28
σχετική κινητική ενέργεια, 3
συναρτήσεις κατανομής, 23
συντεταγμένες σκέδασης, 32
συντεταγμένες σθένους, 31
συσσωματώματα μορίων, 5
θεώρημα των μεταβολών, 10
θερμοδυναμική ισορροπία, 3
$ClOO$, 17
ClO_3, 17
O_3, 15
Bohr-Sommerfeld, 26
Boltzmann, 3, 23
Born-Oppenheimer, 8
Brody, 39
ClO, 17

Coulomb, 2, 8
Dyson-Metha-Porter, 39
Einstein-Brellouin-Keller, 26
Fourier, 28
Fritz London, 7
GAUSSIAN, 11
GOE, 39
GUE, 39
Gaussian Orthogonal Ensemble, 39
Gaussian Unitary Ensemble, 39
Gutzwiller, 28
Hamilton, 22
Jahn-Teler, 10
Kolmogorov-Arnold-Moser, 35
Kolmogorov, 38
LEPS, 12
Lennard-Jones, 12
London, 12
MOLPRO, 11
Maslov, 26
Morse, 12
Poincaré, 30
Polanyi, Herschbach, Lee, 5
Renner-Teller, 10
Schrodinger, 31, 32
TURBOMOL, 11
Taylor, 12
Wigner, 39
Wilson-Decious-Cross, 32
ab initio, 6, 10, 15
clusters, 5
cross section, 21
delta function, 40
force field, 12
laser, 1, 3
localization, 2
many-body expansion, 13
mode specific chemistry, 3
monte carlo, 25
saddle-node, 45
selectivity, 2
specificity, 2
spline, 13
state specific chemistry, 3
stimulated emission pumping, 1
torus, 26
van der Waals, 37
Nobel Χημείας, 5