

Ringraziamenti

Dato che questa sarà, molto probabilmente, l'unica parte di tutta la tesi che verrà letta, mi sembra doveroso dedicarle molta attenzione ed il giusto spazio.

Vorrei innanzi tutto ringraziare il Prof. Gian Franco Tantardini, per la possibilità che mi ha dato di svolgere questo lavoro e quindi di scrivere queste pagine di ringraziamenti e per la grande disponibilità dimostrata nei miei confronti. Un ringraziamento in particolare va al Dott. Rocco Martinazzo che, nonostante la mia scarsa comprensione di qualsiasi cosa che vada oltre la pasta per la pizza, col suo impegno è riuscito a farmi portare a termine un lavoro prima impensabile. Ringrazio infine la Dottoressa Giuliana Materzanini e la Dottoressa Ilaria "la Romana" Pino per aver reso meno insopportabili le lunghe giornate passate chiuso in laboratorio e per l'aiuto ed il sostegno datomi durante la stesura della tesi.

Un grandissimo ringraziamento va ad Agostina, senza il cui indispensabile aiuto non avrei potuto stampare la tesi e, soprattutto, i ringraziamenti.

Ringrazio il Dottor Marco Scavini, il Dottor Giorgio Lanzani, il Dottor Luca Bertini, il Dottor Matteo Daldosso, la Dottoressa Serena Cappelli, Giovanni e, in generale, tutto il gruppo dei caffè filosofici per il tocco socio-cultural-politico dato alle "intense" giornate di lavoro.

Un ringraziamento speciale va a Meme, Linda, Cozza, Ciccio, Bassi e Pedro, per avermi sopportato tutto questo tempo e per esser stati sempre al posto giusto al momento giusto, a Francesca (l'Ascolana), per il suo grande impegno nella mia causa sociale, a

tutto il gruppo Master di Bologna, per la piacevole compagnia di cui ho potuto godere, e a Davide e Paolo, indimenticabili compagni d'appartamento. In modo particolare devo ringraziare Eleonora e Pera per il loro impegno nel ruolo di correttori di bozze e per esser stati gli unici lettori di questo sudato lavoro.

Ringrazio Sara e Francesca (le tecnologhe delle produzioni animali) per i numerosissimi tentativi per pranzare insieme (prima o poi ci riusciremo!) e per essere persone assolutamente fuori dal comune.

Un ringraziamento di cuore a Claudio e Dario, compagni di studio e di divertimento con cui ho trascorso gran parte della mia vita universitaria, per tutti i momenti importanti (belli e brutti) passati insieme e per tutti quelli che, spero, potremo passare.

Una menzione speciale va a Luca, senza il cui aiuto non avrei mai superato il mio ultimo esame, a Matteo, Giorgio e Massimiliano, per l'indispensabile compagnia nelle lunghissime ore di treno, a Oppi, per le sue lucide nonchè brillanti osservazioni su come gira il mondo, e a Laura e Cristiana che non hanno voluto che dedicassi loro la tesi.

Ringrazio la mia famiglia, che non ha mai criticato le mie scelte e mi ha sempre (o quasi) reso la vita facile; in particolare ringrazio Cecilia, Michele e Camilla, perché mi danno sempre il sorriso, e Gianluca, per avermi sempre sostenuto e per aver mantenuto il silenzio sul mio lavoro di tesi.

Un ultimo ringraziamento va alla Professoressa Luisa Garanti, per avermi fatto capire che la chimica organica non è assolutamente il mio campo, e alla Professoressa Patrizia Mussini, che, con la sua grande disponibilità, mi ha evitato di perdere un anno di studio.

Infine, ringrazio tutte le persone che ho dimenticato di ringraziare e che per questo non me ne vorranno.

Indice

1	Introduzione	5
1.1	Processi di formazione	6
1.2	Processi di distruzione	8
1.3	Processi di riarrangiamento	9
1.4	Chimica del carbonio	10
2	Il Metodo di Studio	16
2.1	La matrice di scattering	16
2.2	Approccio Time-Dependent agli urti reattivi	20
2.2.1	Il metodo TDWP	21
2.2.2	La tecnica Split Operator (SO)	24
2.3	Applicazioni del metodo TDWP	27
2.3.1	Flusso e probabilità di reazione totale	29
2.3.2	Potenziali Assorbenti	31
3	Il Sistema $C^+ + H_2$	32
3.1	Sistemi di coordinate per le collisioni reattive	32
3.2	I potenziali utilizzati	35
4	Risultati	41
4.1	Stato $^2\Sigma^+$	44

<i>INDICE</i>	4
4.2 Stato $^2\Pi$	47
4.3 Calcoli Isotopici	51
4.3.1 Stato $^2\Sigma^+$	52
4.3.2 Stato $^2\Pi$	53
4.4 Risonanze	55
5 Conclusioni	58
A Il programma TIMDEP	62

Capitolo 1

Introduzione

Il Carbonio nel Mezzo Interstellare

Sin da quando si comprese che lo spazio interstellare non è vuoto, agli inizi del '900, lo studio chimico-fisico del gas interstellare ha avuto un ruolo di primo piano in astronomia. La maggior parte dei primi lavori si focalizzò sulle linee di assorbimento delle nubi diffuse o traslucide, così chiamate perché non oscurano completamente la luce emessa dalle stelle retrostanti. Le transizioni elettroniche di atomi e molecole potevano essere viste come sottili linee sovrapposte allo spettro stellare nel visibile e nell'ultravioletto. Dopo lo sviluppo dei radio-telescopi nei primi anni '70, la maggior parte dell'interesse si spostò verso le nubi dense e scure, nelle quali è possibile osservare una ricca chimica per mezzo delle linee di emissione rotazionali.

Le nubi interstellari, sia diffuse che scure, costituiscono un legame essenziale nel ciclo vitale dell'universo tra la morte e la nascita delle stelle. Una buona comprensione dei processi che vi hanno luogo è un requisito fondamentale per l'interpretazione delle osservazioni del mezzo interstellare. CH , CH^+ e CN furono le prime molecole identificate tra il 1937 e il 1941, ma indizi della presenza di molecole molto più complesse risalgono ad almeno 15 anni prima, quando Heger (Heger, 1922) notò bande allargate.

Ad oggi sono state osservate centinaia di specie chimiche (Millar et al., 1997; Lee et al., 1996) (tabella 1.1, (Ohishi, 1997)) e ipotizzate oltre 4000 reazioni fra di esse che coinvolgono, però, un numero limitato di meccanismi elementari descritti nei dettagli da Dalgarno e da van Dishoeck (Dalgarno, 1987; van Dishoeck, 1988).

Le molecole più complesse derivano da lunghe catene sintetiche che prevedono la formazione di nuovi legami chimici a partire da molecole più semplici (processi di "ricombinazione"). Ovviamente prima di poter affrontare questi sistemi è necessario uno studio di quelli più semplici ed una più completa comprensione delle dinamiche di reazione di base.

Idruri, ossidi, solfuri e alogenuri	$H_2, HCl, H_2O, CO, SiO, SO_2, SiH_4^*, C_2, CS, NaCl^*, AlF^*$
Nitrili e derivati di acetileni	$HCN, HC_3N, CH_3CN, CH_3C_5N, HNCO, HNCS, HNCCC$
Aldeidi, alcoli, eteri, chetoni, ammine e molecole correlate	$CH_3CHO, (CH_3)_2CO, HCOOCH_3, CH_3NH_2, CH_2NH, CH_2CCC$
Molecole cicliche	$C_3H_2, SiC_2, c - C_3H, CH_2OCH_2$
Ioni molecolari	$CH^+, HCS^+, H_2COH^+, HC_3NH^+, H_3O^+$
Radicali	$OH, CH, CH_2, C_2H, C_5H, C_8H, NaCN, MgCN, MgNC, SiN^*, CP^*$

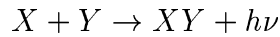
Tabella 1.1: Alcune delle molecole identificate nello spazio interstellare e nelle vicinanze delle stelle. Le molecole contrassegnate con * sono state osservate solo nelle vicinanze di stelle ricche di carbonio.

1.1 Processi di formazione

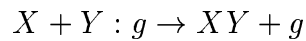
Alle basse densità del mezzo interstellare (ISM) ($1 - 10^6 \text{ atomi/cm}^3$) gli unici processi chimici di interesse sono gli urti bimolecolari in fase gassosa (Bates and Spitzer, 1951; Black and Dalgarno, 1973; Herbst and Klemperer, 1973) e le reazioni sulla superficie dei "grani di polvere" (Hollenbach and Salpeter, 1971; Tielens and Hagen, 1982).

Vediamo rapidamente i due processi fondamentali di *formazione dei legami*. Il primo

è l'associazione radiativa di atomi o molecole, in cui la nuova molecola formatasi viene stabilizzata con l'emissione di un fotone secondo l'equazione



Il secondo prevede l'adsorbimento dei reagenti (o di uno di essi) su grani di polvere e la loro successiva evoluzione nei prodotti di reazione secondo l'equazione



dove

g è il granello di polvere su cui avviene l'adsorbimento

$Y : g$ è il reagente Y adsorbito su g

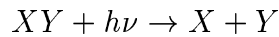
In questo caso l'energia di legame liberata viene assorbita e dissipata dalla superficie solida.

L'associazione radiativa è così lenta che è molto difficile misurarne accuratamente le costanti di velocità in laboratorio, dove sono dominanti i processi di ricombinazione a tre corpi (Gerlich and Horning, 1992). L'approccio teorico può dare risultati accurati per la formazione di diatomi, ma, con le potenze di calcolo di cui si dispone attualmente, i calcoli diventano insostenibili per molecole grosse, con molti gradi di libertà. Per le reazioni sulle superfici devono invece essere presi in considerazione molti contributi differenti ai coefficienti di velocità: la probabilità che gli atomi siano adsorbiti sul granello, la mobilità degli atomi sulla superficie, la probabilità che si formi il legame molecolare ed infine la probabilità che la molecola venga rilasciata nella fase gassosa (Tielens and Allamandola, 1987). Per questi motivi è difficile ottenere valori affidabili per le costanti di velocità, che spesso risentono di incertezze anche del medesimo ordine di grandezza delle costanti stesse.

1.2 Processi di distruzione

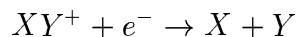
Le nubi diffuse sono traslucide e sono permeate di intense radiazioni ultraviolette che possono distruggere i legami molecolari attraverso processi di fotodissociazione. Attraverso diverse tecniche è stato valutato il campo di radiazione interstellare medio usando come riferimento il Sole (stella di classe B). Questo ha un picco di intensità tra 1200 e 1600 Å e un limite ben definito (limite di Lyman) a 912 Å (13.6 eV) (van Dishoeck, 1994).

I processi fotodissociativi



hanno un ruolo importante nelle dinamiche chimiche che avvengono nelle nubi interstellari. Infatti, per molecole come H_2 , CO e CN la fotodissociazione può avvenire solo a lunghezze d'onda molto corte, tra 912 e 1100 Å, ma per altre specie come CH e OH questa può avvenire con radiazioni fino a 3000 Å di lunghezza d'onda.

Secondariamente, la radiazione ultravioletta può anche ionizzare gli atomi e, di conseguenza, arricchisce le nubi in elettroni, i quali prendono parte ad altri meccanismi di distruzione e di riarrangiamento molecolare, come la ricombinazione dissociativa:

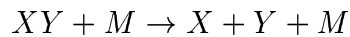


Dentro una nube, la radiazione ultravioletta è ridotta per effetto dell'assorbimento e della diffusione da parte dei grani di polvere (Roberge et al., 1991), di conseguenza a grandi profondità all'interno di una nube scura penetra solo una piccolissima parte della radiazione; tuttavia un debole campo ultravioletto è mantenuto per effetto delle emissioni indotte dai raggi cosmici: questi ionizzano H_2 e gli elettroni secondari possono eccitare altre molecole di H_2 , che a loro volta emettono nell'ultravioletto (Gredel et al., 1989).

Gli ioni molecolari sono distrutti in maniera efficace dal processo di ricombinazione dissociativa che è "molto veloce" a basse temperature: a 10-30 K nei gas si hanno

coefficienti di velocità dell'ordine di $10^{-7} - 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$ per le specie più abbondanti.

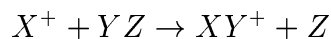
In zone molto calde e con densità alte diventa importante un ultimo processo distruttivo: la dissociazione collisionale. Gli ioni formati dalla radiazione cosmica (per esempio He^+) sono molto efficienti nella rottura dei legami ($He^+ + N_2 \rightarrow He^+ + N + N$).



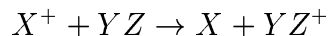
1.3 Processi di riarrangiamento

Una volta che si sono formati dei legami molecolari, questi possono riarrangiare attraverso reazioni chimiche che portano a specie più complesse. I processi di riarrangiamento più importanti sono i seguenti:

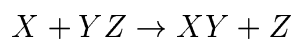
- Scambio ione-molecola



- Trasferimento di carica



- Scambio neutro neutro



Durante gli ultimi 20 anni le reazioni ione-molecola sono state oggetto di intensi studi, in primo luogo perché molto rapide fino a basse temperature (10 K) e quindi più facilmente osservabili. Secondo la teoria di Langevin, se le reazioni sono esotermiche, la loro velocità è indipendente dalla temperatura e dipende esclusivamente dalla polarizzabilità della molecola neutra e dalla massa ridotta del sistema. I coefficienti di velocità associati a tali reazioni si aggirano attorno a $10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ e, nel caso di reazioni tra ioni e dipoli permanenti, a causa dell'interazione a lungo raggio, le costanti di velocità a bassa temperatura sono 10 – 100 volte superiori.

Elemento	Abbondanza	Elemento	Abbondanza
H	1.00	Si	3.5^{-5}
He	0.10	S	1.6^{-5}
O	7.4^{-4}	P	2.8^{-7}
C	4.0^{-4}	Cl	1.1^{-7}
N	9.3^{-5}	K	1.3^{-7}
Na	2.1^{-6}	Ca	2.3^{-6}
Mg	3.8^{-5}	Fe	3.2^{-5}

Tabella 1.2: Abbondanza di alcuni atomi nell'ISM. I valori riportati sono relativi all'abbondanza dell'idrogeno.

Le reazioni di scambio neutro-neutro si pensava che fossero così lente da essere trascurabili e, fino a tempi recenti, non sono state studiate, ma prove di laboratorio hanno dimostrato che reazioni radicale-radicale (come $CN + O_2$) e radicale-molecola insatura (come $CN + C_2H_2$) hanno velocità solo cinque volte inferiori a quelle ione-molecola e si inizia ora a studiarle con maggior interesse. In ultimo si è scoperto che anche alcune reazioni radicale-molecola satura (come $CN + C_2H_6$) possono avvenire nelle nubi fredde, cosa che allarga ulteriormente gli orizzonti di questo tipo di indagine.

1.4 Chimica del carbonio

Dato che l'idrogeno è il più abbondante di tutti gli elementi nell'universo, le reazioni esotermiche con H e H_2 dominano tutte le catene di reazioni chimiche. La maggior parte delle reazioni tra atomi neutri o ioni pesanti con H e H_2 hanno energie di attivazione sostanziali e quindi non avvengono a basse temperature. Di conseguenza, nelle condizioni ambientali che si ritrovano nelle nubi interstellari assumono un ruolo importante le reazioni con specie piccole e cariche come C^+ (per le abbondanze vedi tabella 1.2, (van Dishoeck, 1998)).

Il potenziale di ionizzazione del carbonio (come quello di S, Na, Mg e Cl) è inferiore a

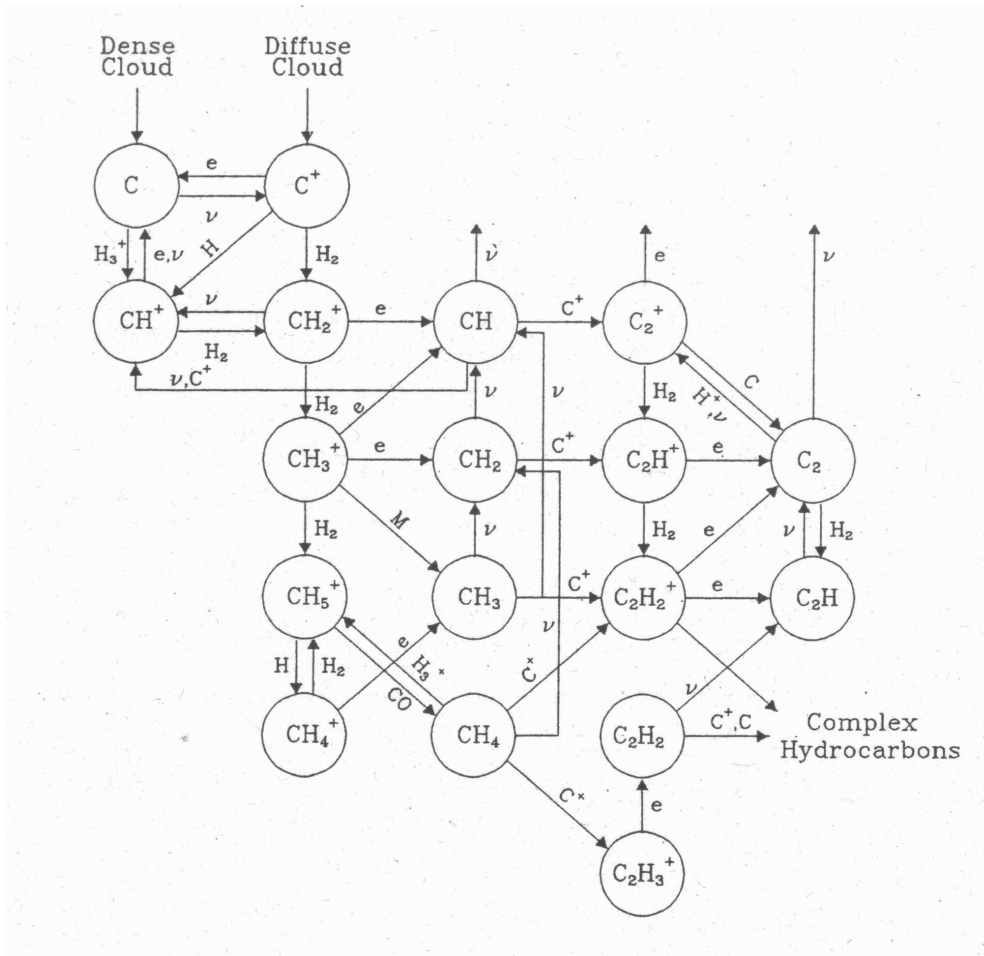


Figura 1.1: Schema delle reazioni iniziali della chimica del carbonio nelle nubi interstellari. Immagine tratta da *The Molecular Astrophysics of Star and Galaxies* (van Dishoeck, 1998).

quello dell'idrogeno e quindi questo è presente nelle nubi come ione C^+ , mentre atomi come O e N si trovano come specie neutre. Lo ione C^+ risulta particolarmente importante a causa della sua partecipazione attiva alla chimica ione-molecola che porta alla formazione di idrocarburi complessi.

Il carbonio prende parte a numerose reazioni (figura 1.1) ed in molte partecipa come ione CH^+ . La sua abbondanza ed ubiquità è tuttora inspiegata ed è oggetto di intenso dibattito nella comunità scientifica. Per questo motivo abbiamo preso in considerazione, nel presente lavoro, i suoi meccanismi di formazione.

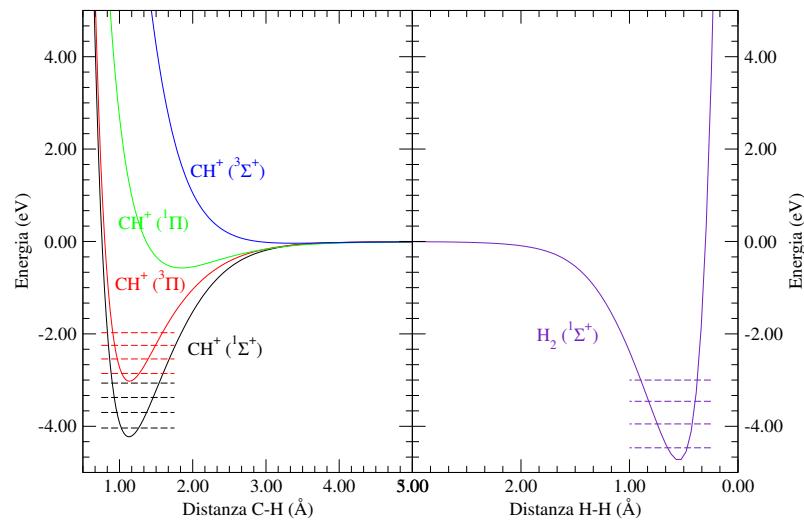
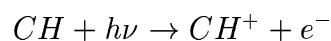
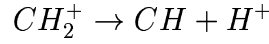
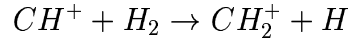


Figura 1.2: Potenziali di interazione $(C - H)^+$ e $H - H$. A sinistra sono stati riportati i potenziali per i quattro stati possibili di CH^+ : dal basso verso l'alto, nell'ordine, $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ e $^3\Sigma^+$. A destra è riportato il potenziale di H_2 . Per i potenziali attrattivi a energia inferiore sono stati riportati i primi quattro livelli vibrazionali.

In letteratura si trovano descritti diversi meccanismi per la formazione e la distruzione di CH e CH^+ nell'ISM: associazione radiativa di atomi di idrogeno con atomi e ioni di carbonio (Bates and Spitzer, 1951; Smith et al., 1973), evaporazione del mantello dei grani di polvere (Bates and Spitzer, 1951), reazioni tra atomi adsorbiti fisicamente sui grani (McNally, 1962; Watson and Salpeter, 1972a; Watson and Salpeter, 1972b), reazioni di scambio sui grani (Stecher and Williams, 1966), degradazione di molecole complesse in fase gassosa (Wickramasinghe, 1970), reazioni con H_2 vibrazionalmente eccitato (Stecher and Williams, 1972) e associazione radiativa di C^+ e H_2 (Black and Dalgarno, 1973). Alcune di queste reazioni producono solo CH o CH^+ , ma esistono delle vie di interconversione delle due molecole che sono la fotoionizzazione di CH

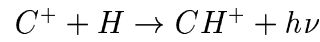


e la reazione di *re-cycling* che, in forma schematica, può essere scritta



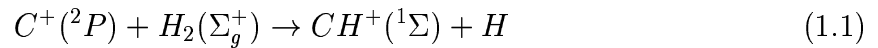
ma che in realtà avviene attraverso diversi meccanismi (Black and Dalgarno, 1973; Watson, 1974).

Analizziamo i meccanismi di formazione di CH^+ in fase gassosa: la formazione diretta di CH^+ attraverso l'associazione radiativa di C^+ e H



risulta da calcoli teorici (Stancil and Dalgarno, 1997a; Stancil and Dalgarno, 1997b) non contribuire in maniera significativa alla velocità di formazione complessiva dello ione.

Un secondo meccanismo possibile per la reazione diretta è lo scambio ione-molecola tra C^+ e H_2



ma questa è endotermica (vedi figura 1.2) e quindi energeticamente proibita. Black e Dalgarno (Black and Dalgarno, 1973) hanno allora proposto, per la formazione di CH^+ , uno schema in due passaggi: una prima reazione di associazione radiativa tra C^+ e H_2 a dare CH_2^+



e la sua fotodissociazione a dare il prodotto finale



Stime precedenti sembrano indicare questo come meccanismo preferenziale, ma non sono ancora state supportate da dettagliati calcoli quantomeccanici esatti. La motivazione principale è che la formazione di CH_2^+ secondo l'equazione 1.2 è un processo complesso che coinvolge i tre stati elettronici a più bassa energia dello ione molecolare e due transizioni non adiabatiche in aggiunta a quella radiativa.

La reazione diretta (equazione 1.1) non presenta tale inconveniente e, anche se endotermica, potrebbe avere un ruolo non secondario nel contributo all'abbondanza di CH^+ nell'ISM. Infatti, se i reagenti si trovano inizialmente in uno stato eccitato (H_2 in un livello vibrazionale con $\nu \geq 1$) anziché nel livello fondamentale, la reazione è esotermica e può quindi avvenire anche a basse temperature (vedi figura 1.2). H_2 vibrazionalmente eccitato può essere prodotto per ricombinazione sui grani di polvere, come recenti studi hanno dimostrato (Perry and Price, 2003). Una volta formato, H_2^* (H_2 in un qualsiasi stato vibrazionale eccitato) può rilassare solo per via collisionale, poiché la mancanza di dipolo ne impedisce il rilassamento radiativo; in letteratura è riportato un tempo di vita medio di H_2^* nell'ISM di 10^7 s (Stecher and Williams, 1974)

Durante il periodo di tesi ci siamo occupati principalmente della reazione diretta (equazione 1.1) in geometria collineare, ma i possibili sviluppi futuri prevedono l'implementazione degli strumenti necessari allo studio del meccanismo proposto da Black e Dalgarno. La scelta di questa geometria è stata dettata da due motivi: in primo luogo, i potenziali relativi alla geometria C_{2v} sono stati ottenuti solo in tempi molto recenti e, in secondo luogo, per lo studio del sistema è opportuno iniziare dalla situazione più semplice, che comunque risulta essere anche quella che più facilmente porta ai prodotti.

Nel presente lavoro di tesi abbiamo affrontato la dinamica di reazione $C^+ + H_2$ con uno studio di tipo quantistico. Questo è stato eseguito con la tecnica del pacchetto d'onda che verrà illustrata nel capitolo seguente. Nel capitolo 3 presentiamo le proprietà elettroniche

del sistema in analisi per mezzo delle due superfici potenziali di interesse; per ciascuna superficie abbiamo considerato i primi tre livelli vibrazionali del diatomo di partenza (H_2). Infine, nel capitolo 4 riportiamo i risultati ottenuti e nel capitolo 5 le conclusioni che ne abbiamo tratto.

Capitolo 2

Il Metodo di Studio

2.1 La matrice di scattering

In un esperimento di collisione di fasci molecolari si misura la probabilità di transizione da uno stato interno iniziale ad uno finale per ogni angolo di diffusione; tale probabilità è una funzione dell'energia collisionale. Dal punto di vista teorico, se è noto il potenziale di interazione, è possibile calcolare la probabilità per ogni stato interno. In meccanica classica, la probabilità è calcolata direttamente, mentre in meccanica quantistica si calcola dapprima l'ampiezza di scattering e, dal suo modulo quadro, si ottiene la probabilità.

Per lo scattering elastico le sezioni d'urto sono ottenute dall'ampiezza di scattering $f(\theta)$, ma nel caso anelastico c'è un'ampiezza di scattering per ogni stato interno iniziale e finale. Se abbiamo un'onda piana incidente con gli stati interni descritti dalle funzioni $\chi_i(\mathbf{s})$, la forma asintotica della funzione d'onda è

$$\lim_{R_\alpha \rightarrow \infty} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \sim \delta_{\alpha\alpha_0} \chi_i(\mathbf{s}) e^{ik_i z} + \sum_j f_{ji}(\Omega) \chi_j(\mathbf{s}) \frac{e^{ik_j r}}{r} \quad (2.1)$$

dove \mathbf{s} rappresenta tutte le coordinate interne ed \mathbf{r} rappresenta tutte le coordinate di scattering; α indica la configurazione che si sta considerando e α_0 la configurazione iniziale.

L'ampiezza di scattering può essere rappresentata da una matrice \mathbf{f} i cui elementi dipendono dall'angolo di diffusione Ω che, in assenza di simmetria cilindrica, è una funzione degli angoli sferici θ e ϕ . In analogia a quanto accade nella diffusione elastica, in cui l'ampiezza di scattering viene convenientemente rappresentata con un'espansione in onde parziali dove lo sfasamento (phase shift) δ_l compare come parametro indipendente dall'angolo, anche nella diffusione inelastica è possibile derivare l'ampiezza di scattering da parametri indipendenti dall'angolo. Questi parametri sono gli elementi di una matrice chiamata matrice di scattering \mathbf{S} ; da questa è possibile prevedere lo stato del sistema dopo l'urto conoscendo lo stato prima che l'urto avvenga.

Lo stato interno di un sistema è definito dalle funzioni d'onda $\chi_j(\mathbf{s})$ che sono autofunzioni dell'hamiltoniano interno, il quale, a sua volta, dipende dalle coordinate interne \mathbf{s} . Ovviamente, lo stato interno del sistema, prima o dopo l'urto, non è necessariamente descritto da una sola di queste funzioni, ma può essere descritto da una loro combinazione lineare

$$\chi(\mathbf{s}) = \sum_j a_j \chi_j(\mathbf{s}) \quad (2.2)$$

dove $|a_j|^2$ è la probabilità di trovare il sistema nell'autostato $\chi_j(\mathbf{s})$. Chiaramente, se tutti gli autostati sono specificati, il sistema è completamente definito da un vettore colonna i cui elementi sono i coefficienti a_j

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_j \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

A questo punto la matrice di scattering \mathbf{S} può essere definita formalmente dall'equazione

$$\mathbf{A}_f = \mathbf{S} \mathbf{A}_i \quad (2.4)$$

dove \mathbf{A}_i e \mathbf{A}_f sono, rispettivamente, gli stati del sistema prima e dopo l'avvento dell'urto nelle zone asintotiche del potenziale. L'equazione 2.4 descrive in modo completo i prodotti della collisione se lo stato iniziale del sistema è totalmente definito. La matrice \mathbf{S} è una funzione dell'energia totale e , se si ha diffusione in due o tre dimensioni, dipende del momento angolare totale.

La matrice di scattering deve conservare la probabilità. Dato che $|a_j|^2$ è la probabilità che il sistema si trovi nel j -esimo autostato, si ha

$$\sum_j |a_j|^2 = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{A} = 1 \quad (2.5)$$

dove \mathbf{A}^\dagger è la matrice aggiunta di \mathbf{A} . Dall'equazione 2.4 si ottiene

$$\mathbf{A}_f^\dagger \mathbf{A}_f = \mathbf{A}_i^\dagger \mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{A}_i = 1 \quad (2.6)$$

quindi

$$\mathbf{S}^\dagger \mathbf{S} = \mathbf{I} \quad (2.7)$$

o

$$\mathbf{S}^\dagger = \mathbf{S}^{-1} \quad (2.8)$$

Quindi la matrice di scattering è una matrice unitaria ed il modulo quadro dei suoi elementi $|S_{ij}|^2$ rappresenta la probabilità di transizione dallo stato iniziale i a quello finale j . Dalla reversibilità temporale si ottiene che tale probabilità deve essere uguale a quella della transizione inversa da j a i , di conseguenza, \mathbf{S} deve essere una matrice simmetrica. Le proprietà di unitarietà e simmetria della matrice di scattering sono spesso utilizzate come verifiche della bontà del metodo numerico utilizzato.

Nelle collisioni bi- o tri-dimensionali le osservabili sono le ampiezze di scattering $f_{ij}(\Omega)$ che compaiono nell'equazione 2.1. Queste si legano alla matrice \mathbf{S} attraverso una

espansione in onde parziali che ha la forma generica

$$f_{ij}(\Omega) = \frac{1}{2i(k_i k_j)^{1/2}} \sum_j g_{ji}^J D_{ji}^J(\Omega) (S_{ji}^J - \delta_{ji}) \quad (2.9)$$

dove

J è il momento angolare totale

g_{ji}^J sono coefficienti che dipendono dalla degenerazione e da altri fattori, ma che sono indipendenti da Ω e dall'energia

$D_{ji}^J(\Omega)$ sono i termini di accoppiamento del momento angolare, anch'essi indipendenti dall'energia

δ_{ji} sono i contributi alla sezione d'urto dell'onda piana non diffusa

La sezione d'urto è

$$\sigma_{ij}(\Omega) = \left(\frac{k_j}{k_i} \right) |f_{ij}|^2 \quad (2.10)$$

Il fattore $\left(\frac{k_j}{k_i} \right)$ è proporzionale al rapporto tra le velocità nel canale d'ingresso e di uscita.

Per semplificare l'equazione 2.9 generalmente si introduce una nuova matrice definita dall'equazione

$$\mathbf{S} = \mathbf{I} + i\mathbf{T} \quad (2.11)$$

che dà

$$f_{ij}(\Omega) = \frac{1}{2(k_i k_j)^{1/2}} \sum_j g_{ji}^J D_{ji}^J(\Omega) T_{ji}^J \quad (2.12)$$

Per scopi computazionali, è spesso utile lavorare con funzioni che siano onde reali stazionarie sia per gli stati iniziali che per quelli finali in modo tale che il limite asintotico ottenuto per integrazione delle equazioni multicanale¹ dia una matrice reale simmetrica

¹equazioni multicanale: espansioni delle equazioni di Schroedinger multi-dimensionali in una base che si estende sulle variabili interne \mathbf{s} .

\mathbf{R} legata a \mathbf{S} dalla relazione

$$\mathbf{S} = (\mathbf{I} - i\mathbf{R})^{-1}(\mathbf{I} + i\mathbf{R}) \quad (2.13)$$

Tutta la trattazione fatta sin qui si riferisce al caso generale di un urto in tre dimensioni. Da questa si possono ottenere i risultati per i casi a dimensionalità ridotta semplicemente imponendo delle condizioni, come per esempio la conservazione del momento angolare.

2.2 Approccio Time-Dependent agli urti reattivi

Uno dei problemi che si incontrano nella teoria degli urti reattivi consiste nella necessità di coordinate e funzioni di base differenti per i diversi canali di reazione (vedi capitolo 3, sezione 3.1); per esempio, per calcolare le matrici di scattering dobbiamo trasformare le soluzioni nelle regioni asintotiche nelle funzioni di base interne opportune per il particolare canale di reazione.

Un secondo problema da affrontare consiste invece nel fatto che spesso si deve tener conto di molti canali di reazione aperti. Generalmente, per superare la barriera di attivazione di una reazione, è necessaria un'energia iniziale abbastanza grande e ciò porta, soprattutto nel caso di reazioni esotermiche, alla produzione di molecole in un vasto numero di stati rotazionali e vibrazionali e quindi alla necessità di un largo numero di canali per ottenere la convergenza nelle matrici di scattering.

L'unica eccezione a quanto detto è la reazione



per la quale si ha una grande spaziatura tra i livelli sia vibrazionali che rotazionali dei reagenti e dei prodotti e quindi solo un piccolo numero di canali aperti per un'energia di collisione appena sufficiente a superare la barriera di attivazione (Diestler, 1971; Schatz and Kupperman, 1975; Schatz and Kupperman, 1976).

In passato, i metodi Time Independent, come il metodo variazionale di Kohn, hanno avuto un grande successo nello studio della dinamica, ma la loro applicazione a sistemi a più atomi presenta diversi problemi. Il principale di questi sta nell'enorme peso computazionale; essi infatti scalano come N^3 , dove N è il numero di funzioni di base (Szabo and Ostlund, 1996).

Recentemente, il metodo TDWP (Time Dependent Wave Packet) ha fornito un grosso aiuto per lo studio quanto-meccanico degli urti reattivi. Esso, rispetto ai metodi precedenti, consente una drastica riduzione dei costi computazionali ed inoltre permette una "semplice" valutazione di diverse grandezze d'interesse. Per esempio è possibile ottenere le probabilità di reazione e di non-reazione di un sistema calcolando il flusso del pacchetto d'onda (vedi oltre) attraverso una superficie posta nel canale dei prodotti ed una posta nel canale dei reagenti.

2.2.1 Il metodo TDWP

Il punto centrale di uno studio Time Dependent Wave Packet è la risoluzione dell'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (2.15)$$

dove

H è l'operatore Hamiltoniano completo non relativistico

i è l'unità immaginaria

\hbar è la costante di Planck diviso 2π

Ψ è la funzione d'onda.

per uno stato iniziale che "contiene" un gran numero di energie di collisione (il Pacchetto d'Onda). Tale approccio ha quindi il vantaggio di poter considerare un intervallo di energie per il sistema dato, anziché una singola energia alla volta come avviene nei più tradizionali metodi Time Independent.

Per un sistema triatomico, come quello considerato nel presente lavoro, l'Hamiltoniano può essere espresso in coordinate di Jacobi per la configurazione reagente $A + BC$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(r, R) + h(r) \quad (2.16)$$

dove

μ_R è la massa ridotta del sistema costituito da A e BC

μ_r è la massa ridotta di BC

\mathbf{J} è l'operatore momento angolare totale

\mathbf{j} è l'operatore momento angolare di BC

$V(r, R)$ è il potenziale di interazione

$h(r)$ è l'Hamiltoniano biatomico di riferimento, definito come

$$h(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_r(r) \quad (2.17)$$

Il sistema viene inizialmente descritto da un pacchetto d'onda di tipo Gaussiano che ha la forma

$$\psi(x, 0) = \left(\frac{1}{2\pi\delta^2}\right)^{1/4} e^{\left[-\frac{(x-x_0)^2}{4\delta^2}\right]} e^{ik_0 x} \quad (2.18)$$

dove

x è la posizione media del pacchetto

x_0 è la posizione iniziale del punto medio

k_0 è il momento lineare medio iniziale

δ è la larghezza a mezza altezza iniziale

che può essere scritto anche come sovrapposizione di onde piane nella maniera seguente

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(k) e^{ikx} dk \quad (2.19)$$

e la cui rappresentazione nello spazio dei momenti è data da

$$\phi(k) = \left(\frac{2\delta^2}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\delta^2(k-k_0)} e^{-i(k-k_0)x_0} \quad (2.20)$$

In assenza di un potenziale di interazione (particella libera) si può calcolare analiticamente l'evoluzione del pacchetto e si osserva che questo rimane Gaussiano, con il centro che si muove alla velocità iniziale $v_0 = \frac{\hbar k_0}{m}$ e con la larghezza a mezza altezza che varia proporzionalmente ad una funzione di *spreading* definita dalla legge

$$s(t) = 1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m^2 \delta^4} \quad (2.21)$$

$$|\psi(x, t)|^2 = \left| e^{-\frac{i}{\hbar} H_0 t} \psi(x, 0) \right|^2 = \left(\frac{1}{2\pi \delta^2 s(t)} \right)^{1/2} e^{-\frac{(x-x_0-v_0 t)^2}{2\delta^2 s(t)}} \quad (2.22)$$

dove H_0 è l'operatore Hamiltoniano per la particella libera ($H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$). In generale, questo non è più vero se il sistema è soggetto ad un potenziale; durante la propagazione il pacchetto si aprirà sempre più, ma non rimarrà più Gaussiano.

Nella rappresentazione del sistema data coll'equazione 2.18, questo viene descritto da uno stato coerente per il grado di libertà traslazionale, cioè da uno stato al minimo di indeterminazione

$$\Delta x * \Delta p = \frac{\hbar}{2} \quad (2.23)$$

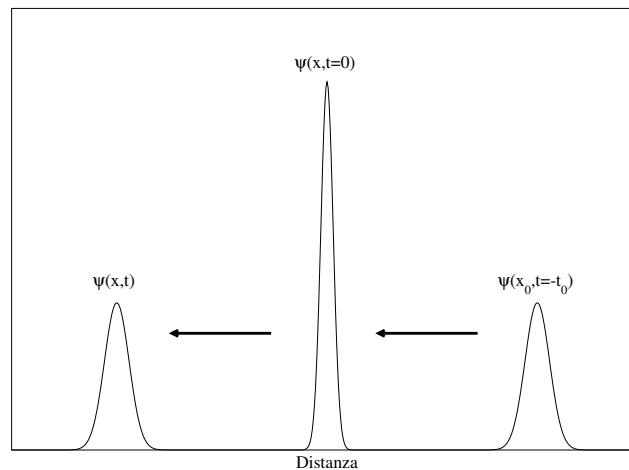


Figura 2.1: Evoluzione di un pacchetto allargato non soggetto ad un potenziale di interazione.

dove Δx e Δp sono, rispettivamente, l'incertezza sulla posizione e sul momento del sistema. Ciò consente di definire completamente un sistema con soli tre parametri: posizione media del pacchetto, momento lineare medio e allargamento nelle coordinate.

In figura 2.1 è riportato un esempio evoluzione di un pacchetto d'onda relativo ad un sistema monodimensionale, non soggetto a potenziale. Come si può notare, se il pacchetto iniziale non è al minimo di indeterminazione, come previsto dall'equazione 2.21, questo dapprima si restringe ed in seguito, raggiunto il minimo di indeterminazione (tempo $t = 0$), comincia ad allargarsi.

2.2.2 La tecnica Split Operator (SO)

Per la risoluzione numerica dell'equazione dinamica possono essere usati diversi metodi di propagazione (Metodo delle Differenze Finite, Metodo Polinomiale di Chebichev, Metodo Split Operator). Noi abbiamo utilizzato la tecnica Split Operator, largamente utilizzata in molte applicazioni pratiche, che consente una buona approssimazione per piccoli passi

temporali. Essa consiste nella sostituzione dell'operatore di evoluzione temporale esatto

$$U_\tau = e^{-i(V+T)\tau} \quad (2.24)$$

con un suo sviluppo troncato al primo ordine

$$U_{so} = e^{-iV\frac{\tau}{2}} * e^{-iT\tau} * e^{-iV\frac{\tau}{2}} = [O_3] * [O_2] * [O_1] \quad (2.25)$$

$$U_\tau = U_{so} + O(\tau^3) \quad (2.26)$$

dove V e T sono, rispettivamente, l'operatore potenziale e cinetico e τ è il passo temporale. L'errore di troncamento $O(\tau^3)$ è dovuto alla non commutatività di V e T .

Per passi temporali sufficientemente piccoli $O(\tau^3)$ è del tutto trascurabile, quindi U_{so} può essere utilizzato in luogo di U_τ . L'approssimazione è analoga a quella di Eulero, ma ha il vantaggio di essere manifestatamente unitaria, cosa che evita "l'esplosione" delle soluzioni per tempi lunghi come quelli necessari per seguire una dinamica.

Lo Split Operator viene applicato alla funzione del sistema in tre passi successivi: dapprima si applica il termine $[O_1]$ in rappresentazione coordinate, si esegue quindi la trasformata coordinate-momenti (trasformata di Fourier) ottenendo la rappresentazione nello spazio dei momenti; a questo punto si applica il termine $[O_2]$ e si esegue la trasformata inversa ritornando nello spazio delle coordinate. Applicando infine il termine $[O_3]$ alla funzione così ottenuta si ha la nuova funzione che descrive il sistema dopo un passo temporale τ .

$$\begin{aligned} \psi(x, \mathbf{t}) \rightarrow e^{-iV\frac{\tau}{2}}\psi(x, t) &\implies \phi(k, t) \rightarrow e^{-iT\tau}\phi(k, t) \\ &\implies \psi^{temp}(x, t) \rightarrow e^{-iV\frac{\tau}{2}}\psi^{temp}(x, t) = \psi(x, \mathbf{t} + \tau) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Le frecce \implies rappresentano le trasformate coordinate-momenti. La funzione ψ^{temp} non ha un significato fisico, ne acquisisce uno solo dopo l'applicazione dell'ultimo termine

dell'operatore di evoluzione temporale.

Il vantaggio di tale metodo sta nel fatto che gli operatori potenziali ($[O_1]$ e $[O_3]$) e cinetico ($[O_2]$) sono diagonali negli spazi in cui vengono utilizzati (rispettivamente nello spazio delle coordinate e nello spazio dei momenti) e possono essere valutati, di conseguenza, in modo semplice. E' proprio la diagonalità dell'operatore cinetico che ci consente di operare come descritto poco sopra; infatti, nello spazio dei momenti si ha

$$\langle p | e^{-iT\tau} | \psi \rangle = e^{-i\frac{p^2}{2m}\tau} \psi(p) \quad (2.28)$$

che ci consente di trattare l'operatore come un semplice vettore anziché come una matrice, riducendo i calcoli da eseguire e velocizzando, di conseguenza, il processo di propagazione.

Un ultimo punto da sottolineare, per quanto riguarda la tecnica dello Split Operator, è la necessità del passaggio dallo spazio delle coordinate a quello dei momenti e vice versa. Come si può intuire facilmente, per poter effettuare una propagazione per tempi lunghi, è necessario ripetere il procedimento schematizzato nell'equazione 2.27 moltissime volte, il che implica l'esecuzione della trasformata di Fourier e della la sua inversa per un numero molto grande di volte. Lavorando con una griglia di punti, eseguire la trasformata di Fourier, significa eseguire, per ogni punto della griglia associata allo spazio di arrivo, una sommatoria su tutti i punti della griglia dello spazio di partenza (Discrete Fourier Transform, DFT)

$$F(p) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ipx} dx \leftrightarrow F(p_m) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n=1}^N f(x_n) e^{-ip_m x_n} \Delta x \quad (2.29)$$

con $m = 1, 2, 3, \dots, N$.

Ovviamente, questo significa che una DFT scala come N^2 . Per rendere la cosa più rapida e conveniente, la trasformazione viene generalmente effettuata con la tecnica FFT (Fast Fourier Transform). Questa tecnica sfrutta la proprietà di reciprocità degli spazi

coordinate-momenti e delle grandezze che definiscono le griglie ad essi associate e consente di eseguire la trasformata di una funzione molto velocemente e senza perdita di accuratezza se si lavora su un numero sufficientemente grande di punti: essa infatti ha migliori proprietà di *scaling* rispetto ad una trasformata tradizionale ($N \log_2(N)$ in luogo di N^2 , dove N è il numero di punti griglia su cui è definita la funzione).

$$\Delta p = \frac{2\pi}{L} \quad (2.30)$$

$$p_{max} = \frac{\pi}{\Delta x} \quad (2.31)$$

dove Δx e Δp sono il passo della griglia nelle coordinate e nei momenti, rispettivamente, e $L = x_{max} - x_{min}$.

A scopo esemplificativo di una propagazione col metodo del pacchetto d'onda, in figura 2.2 sono riportate quattro fotografie dell'evoluzione temporale di un pacchetto d'onda, su una superficie potenziale di interesse, in momenti diversi della propagazione.

2.3 Applicazioni del metodo TDWP

L'approccio Time Dependent è formalmente equivalente a quello Time Independent, ma si differenzia da quest'ultimo per importanti aspetti che lo rendono interessante dal punto di vista computazionale, soprattutto quando si lavora su problemi di diffusione su grandi scale. La prima e più importante differenza consiste nel fatto che, ad ogni calcolo, un metodo TD risolve una singola colonna della matrice \mathbf{S} , mentre un metodo TI risolve l'intera matrice. Il risultato è che un metodo TD scala meno rapidamente di N^2 mentre un metodo TI scala come N^3 , dove N è il numero di funzioni di base. Inoltre, come abbiamo già evidenziato, un metodo TD permette di ottenere informazioni su tutte le energie contenute inizialmente nel pacchetto d'onda contemporaneamente. Tutto ciò rende i metodi TD sempre più interessanti e diffusi per gli studi di dinamica chimica.

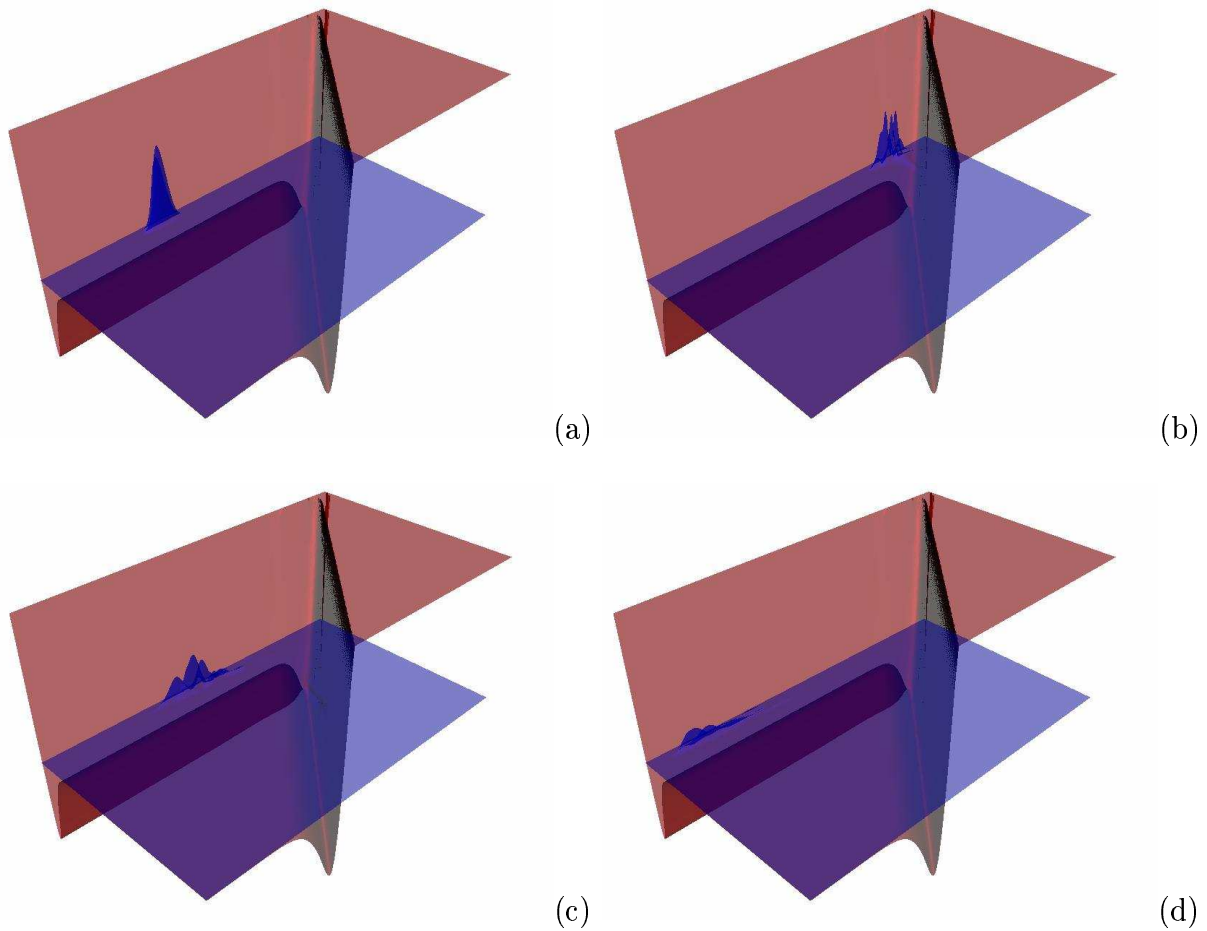


Figura 2.2: Esempio di evoluzione temporale del pacchetto d'onda sulla superficie ${}^1\Sigma^+$ di CH^+ . (a) $t = 0$ fs. (b) $t = 40$ fs. (c) $t = 60$ fs. (d) $t = 80$ fs.

Una delle applicazioni più interessanti dell'approccio TDWP alla dinamica, consiste nel poter simulare le reazioni partendo da stati interni selezionati e nel poter costruire nella zona asintotica il pacchetto iniziale in modo tale da avere nella zona di interazione quello a minima indeterminazione.

2.3.1 Flusso e probabilità di reazione totale

Seguendo la trattazione di Zhang (Zhang, 1999) si può scrivere la relazione di conservazione della probabilità per l'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo

$$H\Psi = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (2.32)$$

nella forma dell'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2.33)$$

dove ∇ è l'operatore divergenza definito su una superficie di dimensione $N-1$, ρ la densità di probabilità e \mathbf{J} è la corrente di probabilità (Cohen-Tannoudji et al., 1998).

Il flusso è quindi definito da

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = \frac{i}{\hbar} [\Psi^* H \Psi - (H \Psi)^* \Psi] \quad (2.34)$$

Per un'onda stazionaria, ρ è indipendente dal tempo e, di conseguenza, $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$. Ciò significa che il flusso è costante attraverso qualsiasi superficie data.

Se l'Hamiltoniano H può essere scritto come somma di un operatore cinetico per le coordinate X ed un Hamiltoniano ridotto per i rimanenti $N-1$ gradi di libertà H_X

$$H = \frac{p_X}{2m_X} + H_X \quad (2.35)$$

allora si può valutare il flusso attraverso una superficie posta in $X = X_0$ integrando l'equazione 2.34 sulle rimanenti coordinate. Si ottiene quindi l'equazione

$$J_X = \langle \psi | \mathbf{F} | \psi \rangle \quad (2.36)$$

dove l'operatore di flusso \mathbf{F} è dato da

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2} \left[\delta(X - X_0) \frac{p_X}{m_X} + \frac{p_X}{m_X} \delta(X - X_0) \right] = \text{Im} \left[\frac{\hbar}{m_X} \delta(X - X_0) \frac{\partial}{\partial X} \right] \quad (2.37)$$

$\delta(X - X_0)$ è la delta di Dirac.

Dato che il flusso J_X è costante e quindi indipendente dalla posizione della superficie, possiamo valutarne il valore attraverso una superficie posta nella regione asintotica dei reagenti. Utilizzando la funzione d'onda di scattering con le condizioni al contorno della matrice \mathbf{S} si ha, per R_β

$$\psi_{\alpha_i}^+ \rightarrow \sum_n \frac{e^{i(k_{\beta_n} R_{\beta_n} - L_{\beta_n} \frac{\pi}{2})}}{\sqrt{v_{\beta_n}}} \phi_{\beta_n} S_{\beta_n \alpha_i} \quad (2.38)$$

dove α_i rappresenta lo stato i dei reagenti, mentre β_n rappresenta lo stato n dei prodotti (Zhang, 1999).

Per $\alpha \neq \beta$ si può quindi calcolare il flusso attraverso una superficie con un valore fissato di $X = R_\beta$ ottenendo

$$J_X = \sum_n |S_{\beta_n \alpha_i}|^2 \quad (2.39)$$

Quindi il flusso nel canale dei prodotti dà la probabilità totale di reazione dallo stato α_i a tutti gli stati dei prodotti

$$P_{\alpha_i} = J_X = \langle \psi | \mathbf{F} | \psi \rangle \quad (2.40)$$

Per abbreviare i tempi di propagazione e ridurre quindi i calcoli da eseguire, quando possibile, è preferibile valutare il flusso a poca distanza dallo stato di transizione, poiché così facendo si riducono i tempi necessari per avere convergenza nel flusso.

2.3.2 Potenziali Assorbenti

Una delle difficoltà connesse all'approccio TD per i problemi di diffusione è la riflessione artificiale del pacchetto dai limiti della griglia numerica utilizzata. Questo è un effetto non fisico dovuto al fatto che la funzione d'onda di Schroedinger per qualsiasi problema di scattering non è limitata, mentre la griglia ha sempre dimensioni finite. La funzione d'onda è quindi forzata a tornare indietro quando raggiunge il contorno della griglia, come se vi fosse una barriera di potenziale infinita. Ovviamente ciò distorce la corretta dinamica del sistema e rovina i calcoli.

Inoltre, per poter imporre le corrette condizioni al contorno per le funzioni d'onda, sarebbe necessaria una griglia di punti infinita, tale da mappare interamente lo spazio, ma ciò è ovviamente impossibile.

Per ovviare ad entrambi i problemi, è possibile usare griglie di dimensioni maggiori, ma ciò comporta un maggior dispendio di tempo e di risorse richieste. Un altro metodo, funzionale ma artificioso, per ovviare e imporre le corrette condizioni al contorno consiste nel posizionare "potenziali assorbenti" (potenziali immaginari negativi) a fondo griglia.

I potenziali assorbenti distruggono il pacchetto nel momento in cui questo si trovi nella loro zona di definizione. Ciò porta alla diminuzione della norma residua sulla griglia, esattamente come se il pacchetto si spostasse al di fuori della griglia, e consente la corretta simulazione dell'evoluzione temporale della dinamica.

In questo lavoro abbiamo implementato, testato ed utilizzato i recenti potenziali assorbenti Transmission-Free di Manolopoulos (Manolopoulos, 2002; Gonzalez-Lezana et al., 2004). Per una trattazione più approfondita si veda quanto riportato in Appendice.

Capitolo 3

Il Sistema $C^+ + H_2$

Prima di analizzare il sistema sotto studio, osservando le caratteristiche delle superfici di potenziale, ci sembra opportuno fare luce su un ultimo problema che si deve affrontare in uno studio di dinamica degli urti reattivi: i sistemi di coordinate.

3.1 Sistemi di coordinate per le collisioni reattive

Una collisione reattiva può essere considerata come una forma di urto anelastico in cui gli stati interni del sistema non dipendono solo dall'energia rotazionale, vibrazionale e traslazionale, ma anche dal modo in cui gli atomi sono legati prima e dopo l'urto.

In una trattazione quanto-meccanica di un urto anelastico, un prerequisito essenziale per trovare delle buone funzioni di base per gli stati interni è che le coordinate siano separabili in un insieme di coordinate interne \mathbf{s} e in uno di coordinate di scattering \mathbf{r} . Quando l'urto è reattivo la separazione delle coordinate non è semplice: non solo le funzioni d'onda evolvono durante il processo, ma anche le coordinate su cui esse si basano cambiano. Per esempio, consideriamo la reazione



Le coordinate interne per i reagenti sono la distanza di legame $B-C$ e l'angolo sotteso dall'asse BC con la congiungente l'atomo A ed il centro di massa di BC . Per i prodotti, invece, le coordinate interne sono la distanza di legame $A-B$ e l'angolo dell'asse AB con la congiungente atomo C -centro di massa di AB .

Esistono due metodi per affrontare questo problema. Il primo consiste nell'utilizzare due set di coordinate differenti in diverse regioni dello spazio. Le funzioni di base che descrivono gli stati interni cambiano assieme alle coordinate e si deve imporre la continuità delle funzioni con le condizioni al contorno. Il secondo metodo consiste nell'usare coordinate che coprono tutto lo spazio, ma che non sono delle trasformazioni lineari delle coordinate dei reagenti o dei prodotti.

Per un sistema a tre atomi come quello descritto nell'equazione 3.1, se utilizziamo un sistema di coordinate cartesiane, ponendo come ascissa la distanza $A-B$ e come ordinata la distanza $B-C$, si ha la seguente espressione classica dell'energia cinetica

$$T = \frac{1}{2M} \left[m_A(m_B + m_C) \left(\frac{dR_{AB}}{dt} \right)^2 + \right. \\ \left. + m_C(m_A + m_B) \left(\frac{dR_{BC}}{dt} \right)^2 + 2m_A m_C \frac{dR_{AB}}{dt} \frac{dR_{BC}}{dt} \right] \quad (3.2)$$

dove

$$M = m_A + m_B + m_C \quad (3.3)$$

$$V = V_{AB}(R_{AB}) + V_{BC}(R_{BC}) \quad (3.4)$$

Come si osserva dalle equazioni 3.2 e 3.4, nonostante l'energia potenziale sia separabile in queste coordinate, non si ha separabilità delle componenti di reagenti e prodotti nell'energia cinetica, ma si ha un accoppiamento derivante dal termine misto.

Seguendo la trattazione di Murrell e Bosanac (Murrell and Bosanac, 1989), per eli-

minare il termine misto dall'espressione dell'energia cinetica si ricorre alle coordinate massa-scalate:

$$X = aR_{AB} + bR_{BC}\cos(\beta) \quad (3.5)$$

$$Y = bR_{BC}\sin(\beta) \quad (3.6)$$

dove

$$a = \left[\frac{m_A(m_B + m_C)}{M} \right]^{1/2} \quad (3.7)$$

$$b = \left[\frac{m_C(m_A + m_B)}{M} \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

$$\cos(\beta) = \left[\frac{m_C m_A}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

Quello che si ottiene è un nuovo sistema di coordinate ruotato rispetto all'originale di un angolo pari a $90^\circ - \beta$ in senso orario. In questo nuovo sistema l'asse di legame BC dei reagenti è parallelo all'asse delle ordinate originario, mentre l'asse di legame AB dei prodotti è parallelo al nuovo asse delle ascisse.

L'energia cinetica ora ha l'espressione

$$T = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{dX}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dY}{dt} \right)^2 \right) \quad (3.10)$$

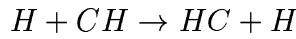
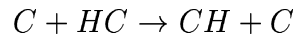
in cui si ha la separabilità dei termini ed il potenziale risulta piegato, con un angolo β (angolo di *skewing*) tra il canale dei reagenti e quello dei prodotti (vedi figure 3.1 3.2).

La diagonalizzazione dell'energia cinetica consente di trattare il sistema collisione esattamente come se fosse un singolo corpo in movimento all'interno di un potenziale di interazione.

E' da notare la dipendenza del nuovo sistema di coordinate non solo dalla massa ridotta del sistema, ma anche dal rapporto tra la massa dell'atomo scambiato e quella degli altri: se l'atomo scambiato (l'atomo B nell'equazione 3.1) è molto leggero rispetto

agli altri, l'angolo β è piccolo, e questo potrebbe far sì che il pacchetto entrante scavalchi la spalla del potenziale dando una molecola risultante con una grande quantità di energia vibrazionale. Per una trattazione più approfondita e dettagliata del problema si rimanda ad altri testi (e.g. si veda il testo di Murrell e Bosanac).

Per chiarire quanto appena detto, si considerino come esempio le due reazioni di scambio seguenti:



La prima reazione è del tipo Heavy-Light-Heavy, dove l'atomo scambiato è leggero rispetto agli altri. In questo caso l'angolo β è pari a

$$\beta = \arccos \left[\frac{12.0 \cdot 12.0}{(12.0 + 1.0078) \cdot (1.0078 + 12.0)} \right]^{1/2} \cong 22.70^\circ$$

La seconda reazione, invece, è del tipo Light-Heavy-Light, in cui l'atomo scambiato è pesante rispetto agli altri due. In questo caso si ottiene un angolo di *skewing* pari a

$$\beta = \arccos \left[\frac{1.0078 \cdot 1.0078}{(1.0078 + 12.0) \cdot (12.0 + 1.0078)} \right]^{1/2} \cong 85.57^\circ$$

3.2 I potenziali utilizzati

Nell'urto reattivo da noi studiato, a seconda della geometria di collisione, si hanno diversi stati elettronici possibili in funzione delle diverse orientazioni degli orbitali atomici interagenti, che, nel caso dei due atomi di idrogeno, sono orbitali di tipo s e, nel caso del carbonio, è un orbitale di tipo p.

Vediamo ora rapidamente quali casi si possono presentare. Se l'urto avviene in geometria C_s , se l'orbitale p del carbonio è parallelo al piano in cui giacciono i nuclei di idrogeno

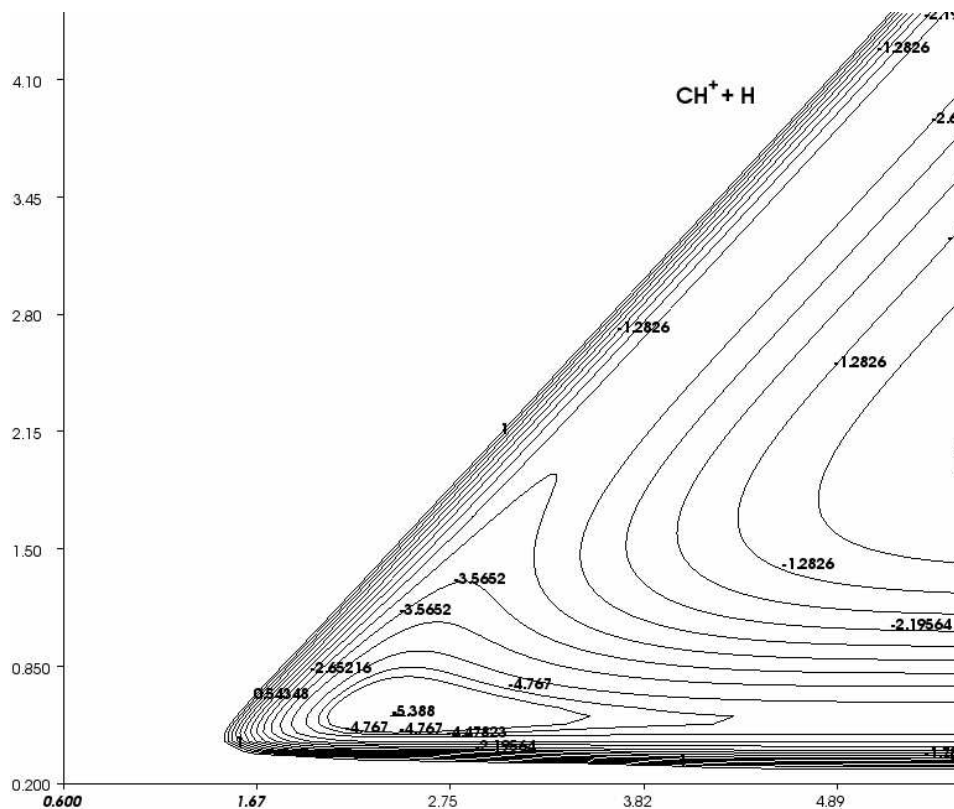


Figura 3.2: Superfici equipotenziali dello stato 2Π in coordinate massa-scalate. E' riportato un ingrandimento della zona di interazione.

degenerare.

E' necessario sottolineare che, per ottenere grandezze attendibili dalle simulazioni di dinamica, uno dei prerequisiti fondamentali è l'utilizzo di superfici di energia potenziale (PES) molto accurate; anche piccole distorsioni delle superfici possono portare ad errori considerevoli. Per questo, nel presente lavoro, ci siamo avvalsi di studi molto recenti: l'energetica del sistema $C^+ + H_2$ è stata ultimamente rivista con un metodo altamente correlato (Multi Reference Configuration Interaction, MRCI) ed i tre stati elettronici di più bassa energia ($2\Sigma^+$ e 2Π doppiamente degeneri) sono stati studiati nell'intero spazio configurazionale nucleare (Martinazzo and Tantardini, 2004).

Per ottenere le superfici di potenziale del sistema interagente CH_2^+ è stato eseguito un calcolo *Post-Hartree-Fock* nello spazio attivo completo (CASSCF, complete active

space self consistent field) considerando 5 elettroni in 10 orbitali (2s, 2p, 3s e 3p del carbonio e 1s dei due atomi di idrogeno) e con un *basis set* standard aug-cc-pVQZ per ottenere gli orbitali molecolari. Dopodiché, considerando le funzioni d'onda singolarmente e doppiamente eccitate è stato eseguito un calcolo MRCI-SD nel CAS 5 in 7 (non sono stati più considerati gli orbitali 3p del carbonio) per ottenere i potenziali.

Con questi risultati in mano, abbiamo potuto quindi simulare correttamente la dinamica del sistema e ottenere delle probabilità di reazione utili, considerando le suddette PES riportate nelle figure 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4.

Da qui in avanti ci riferiremo alla superficie potenziale relativa allo stato $^2\Sigma^+$ come superficie Σ e a quella relativa allo stato $^2\Pi$ come superficie Π . Osserviamo ora le superfici che abbiamo implementato e quindi usato, mettendone in evidenza le particolarità più interessanti.

Sulla superficie Σ , nel canale dei reagenti ($C^+ + H_2$ in figura 3.3, canale orizzontale in figura 3.1), partendo dalla zona asintotica di -4.71 eV si incontra una piccola sella di -4.67 eV seguita da un minimo di -4.73 eV e la sella corrispondente allo stato di transizione del sistema di -3.93 eV. Spostandosi poi nel canale dei prodotti si incontra un minimo di -4.26 eV seguito da una sella di -4.19 eV ed infine la zona asintotica ad un valore di -4.21 eV.

- Energia di attivazione:

$$\Delta E^\ddagger = 0.78 eV$$

- Differenza di energia tra prodotti e reagenti (ZPE¹ esclusa):

$$\Delta E_{reaz}^{el} = 0.50 eV$$

La superficie Π (figura 3.4) si presenta molto più semplice della precedente; in essa si

¹ZPE: Energia di punto zero.

osserva solo un minimo molto profondo di -5.38 eV e le due zone asintotiche nel canale dei reagenti e in quello dei prodotti, rispettivamente, di -4.71 eV e di -3.02 eV.

$$\Delta E_{reaz}^{el} = 1.69 eV$$

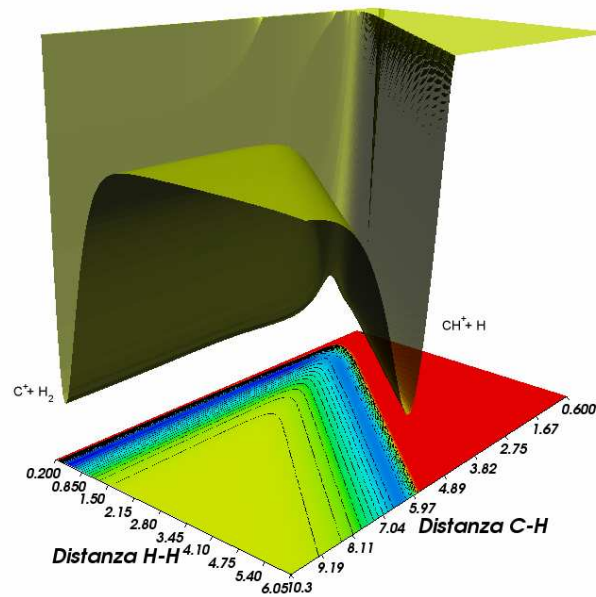


Figura 3.3: Superficie potenziale $^2\Sigma$ e curve di livello. La superficie è stata riportata in coordinate di Jacobi massa-scalate per la massa ridotta del sistema.

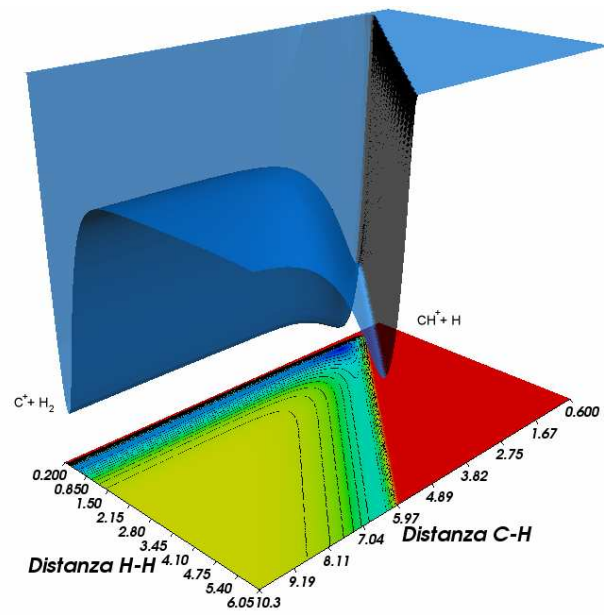


Figura 3.4: Superficie potenziale ${}^2\Pi$ e curve di livello. La superficie è stata riportata in coordinate di Jacobi massa-scalate per la massa ridotta del sistema.

Capitolo 4

Risultati

Abbiamo condotto le simulazioni utilizzando le due superfici di potenziale (figura 3.3 e figura 3.4) e, per ognuna di esse siamo partiti da tre diversi livelli vibrazionali di H_2 ($\nu_{H_2} = 0, 1, 2$). Per ciascuna superficie e per ogni stato iniziale, abbiamo utilizzato diversi pacchetti, costruiti in maniera opportuna da coprire tutto l'intervallo di energia dall'apertura del canale di reazione all'energia di dissociazione: sono stati usati pacchetti con energia cinetica media iniziale di 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00 e 3.50 eV; solo per lo stato $^2\Sigma$, che presenta l'apertura del canale di reazione già per energie di collisione molto basse, è stato utilizzato un ulteriore pacchetto con energia cinetica media iniziale di 0.10 eV.

Per tutti i pacchetti, la dinamica è stata seguita per un tempo di 8 ps , fino ad avere una norma residua inferiore a 10^{-5} , partendo da una distanza $C - H_2$ di 13.0 Å e con un passo temporale di 0.01 fs (800000 passi).

Per monitorare il corretto andamento dei calcoli, durante ogni simulazione abbiamo seguito l'andamento dell'energia del sistema e la norma del pacchetto ogni 50 passi. Come si può osservare dalla figura 4.1, fino a quando il pacchetto non entra nella zona di definizione del potenziale assorbente, la norma residua sulla griglia si conserva perfettamente, per poi cominciare a decrescere fino ad annullarsi, esattamente come se il pacchetto uscisse

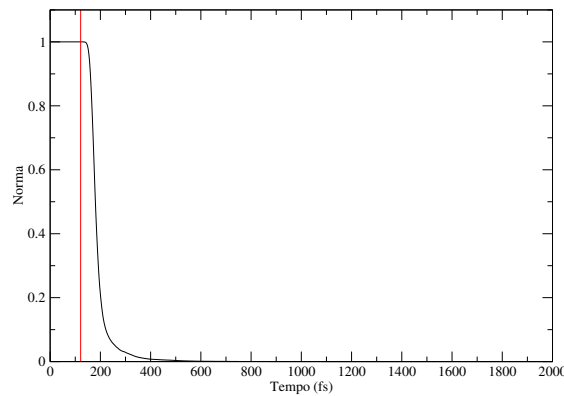


Figura 4.1: Andamento della norma del pacchetto nel tempo per una dinamica sulla superficie Σ , con energia traslazionale iniziale media di 1.00 eV, nel livello vibrazionale iniziale $\nu_{H_2} = 0$. La retta verticale indica il momento in cui il pacchetto inizia a passare sopra il potenziale assorbente a fondo griglia. E' stato riportato l'andamento della norma solo fino al tempo $t = 2000$ fs per evidenziarne la conservazione fino all'uscita del pacchetto dalla zona di interazione studiata.

se dalla griglia numerica. Si può inoltre osservare che da parte del potenziale assorbente non si notano effetti di riflessione del pacchetto, che porterebbero ad una oscillazione della norma.

In figura 4.2 è stato riportato l'andamento dell'energia media del pacchetto d'onda in funzione del tempo. Si può notare che, fino a quando il pacchetto non passa sopra al potenziale assorbente, si ha la perfetta conservazione dell'energia, dopodiché si osserva un'oscillazione seguita da una tendenziale diminuzione. Questo comportamento a prima vista anomalo, diventa comprensibile se si tiene conto del fatto che viene riportata l'energia media di un pacchetto che contiene componenti a diversa energia, queste escono in tempi diversi dalla griglia sia per la diversa velocità con cui si muovono, sia per le diverse lunghezze della griglia nelle due dimensioni. Questo fa sì che l'energia media vari dal valore iniziale in maniera non immediatamente comprensibile.

Infine, affinché le nostre simulazioni siano totalmente riproducibili, riportiamo nelle tabelle 4.1(a) e 4.1(b) tutti i parametri relativi alla griglia ed ai pacchetti utilizzati.

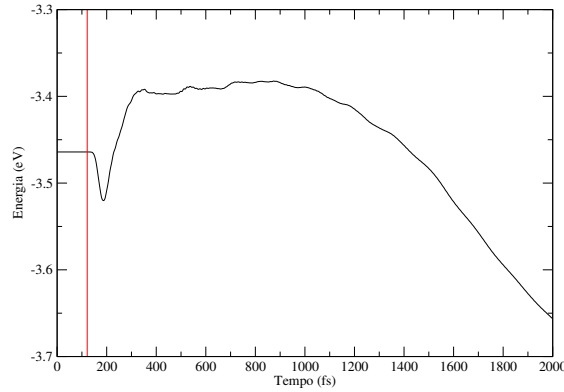


Figura 4.2: Andamento dell'energia media del pacchetto nel tempo per una dinamica sulla superficie Σ , con energia traslazionale iniziale media di 1.00 eV, nel livello vibrazionale iniziale $\nu_{H_2} = 0$. La retta verticale indica il momento in cui il pacchetto inizia a passare sopra il potenziale assorbente a fondo griglia. E' stato riportato l'andamento dell'energia solo fino al tempo $t = 2000$ fs per evidenziarne la conservazione fino all'uscita del pacchetto dalla zona di interazione studiata.

Parametri di Griglia	
Punti Griglia	512 x 256
Distanza Minima $C^+ - H_2$	0.6 Å
Distanza Massima $C^+ - H_2$	20.0 Å
Passo $D_{C^+ - H_2}$	0.0379 Å
Distanza Minima $CH^+ - H$	0.2 Å
Distanza Massima $CH^+ - H$	12.0 Å
Passo $D_{CH^+ - H}$	0.0461 Å

Parametri Pacchetti	
Stati Vibrazionali Iniziali (ν_{H_2})	0, 1, 2
Energie Traslazionali Iniziali (eV)	0.10*, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50
Posizione Media Iniziale (Å)	13.0
Larghezza a Mezza Altezza nelle Coordinate (Å)	0.300

Tabella 4.1: Parametri per le simulazioni condotte in laboratorio. I dati contrassegnati con * sono relativi solo ai calcoli sulla superficie Σ .

4.1 Stato $^2\Sigma^+$

Nelle figure 4.4, 4.3 e 4.5 sono riportati i risultati ottenuti per lo stato $^2\Sigma^+$ partendo dai primi tre livelli vibrazionali di H_2 . Per quanto riguarda la reazione sulla superficie Σ si può notare dai grafici di figura 4.4 la sua alta selettività: si vede come, partendo da un livello vibrazionale selezionato, si abbiano probabilità di reazione notevoli solo **dopo** l'apertura del canale del rispettivo livello vibrazionale dei prodotti.

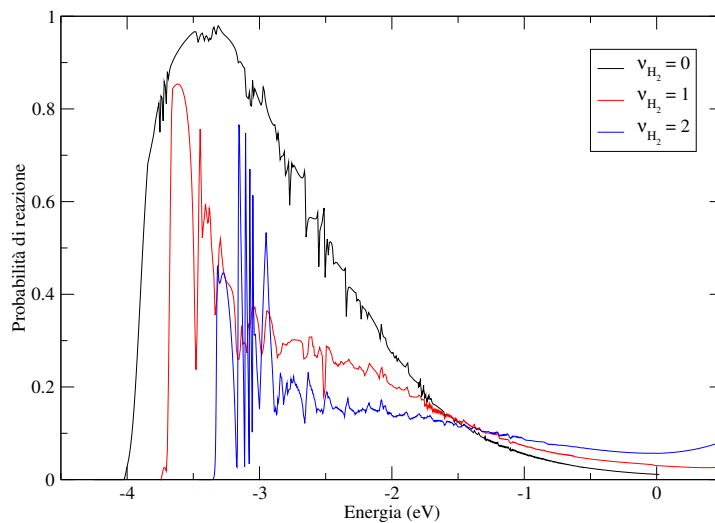


Figura 4.3: Probabilità totale di reazione in funzione dell'energia totale per i tre stati vibrazionali di partenza per $\nu_{H_2} = 0, 1, 2$, sulla superficie Σ .

Dall'analisi stato a stato, in cui si osservano le probabilità di reazione per i singoli livelli vibrazionali dei prodotti, si nota inoltre che i massimi di probabilità e i maggiori contributi alla probabilità totale sono esattamente in corrispondenza dei livelli vibrazionali dei prodotti omologhi di quelli iniziali dei reagenti. Tradotto in numeri: partendo da $\nu_{H_2} = 0$ si ha il massimo di probabilità di reazione, pari a circa 0.96, intorno all'energia totale di -3.5 eV (figura 4.3); alla stessa energia si ha $P(0 \rightarrow 0) \approx 0.79$. Ciò significa che sul totale dei prodotti circa l'82.2% si trova nello stato vibrazionale $\nu_{CH^+} = 0$. Ripetendo lo stesso ragionamento per gli altri due stati di partenza si ottiene che il 96.4% dei prodotti

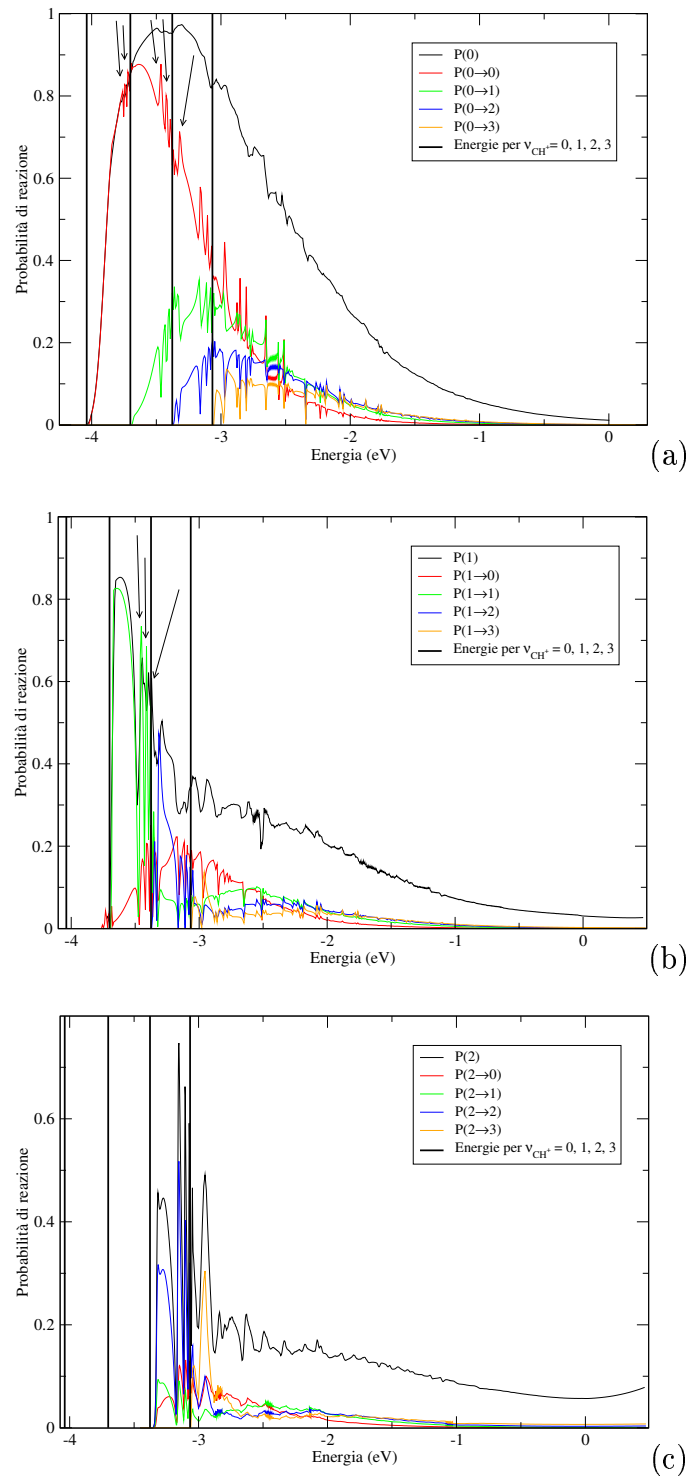


Figura 4.4: Probabilità di reazione stato a stato contro energia totale sulla superficie Σ per (a) $\nu_{H_2} = 0$, (b) $\nu_{H_2} = 1$ e (c) $\nu_{H_2} = 2$. Sono state riportate le curve di probabilità solo per i primi quattro livelli vibrazionali dei prodotti e le energie relative. Nelle didascalie, con $P(n)$ viene indicata la probabilità di reazione totale partendo dal livello vibrazionale n di H_2 mentre con $P(n \rightarrow m)$ si intende la probabilità stato a stato dal livello vibrazionale n di H_2 al livello vibrazionale m di CH^+ .

è nello stato vibrazionale $\nu_{CH^+} = 1$ se si parte da $\nu_{H_2} = 1$ ed il 71.0% nello stato $\nu_{CH^+} = 2$ se si parte da $\nu_{H_2} = 2$.

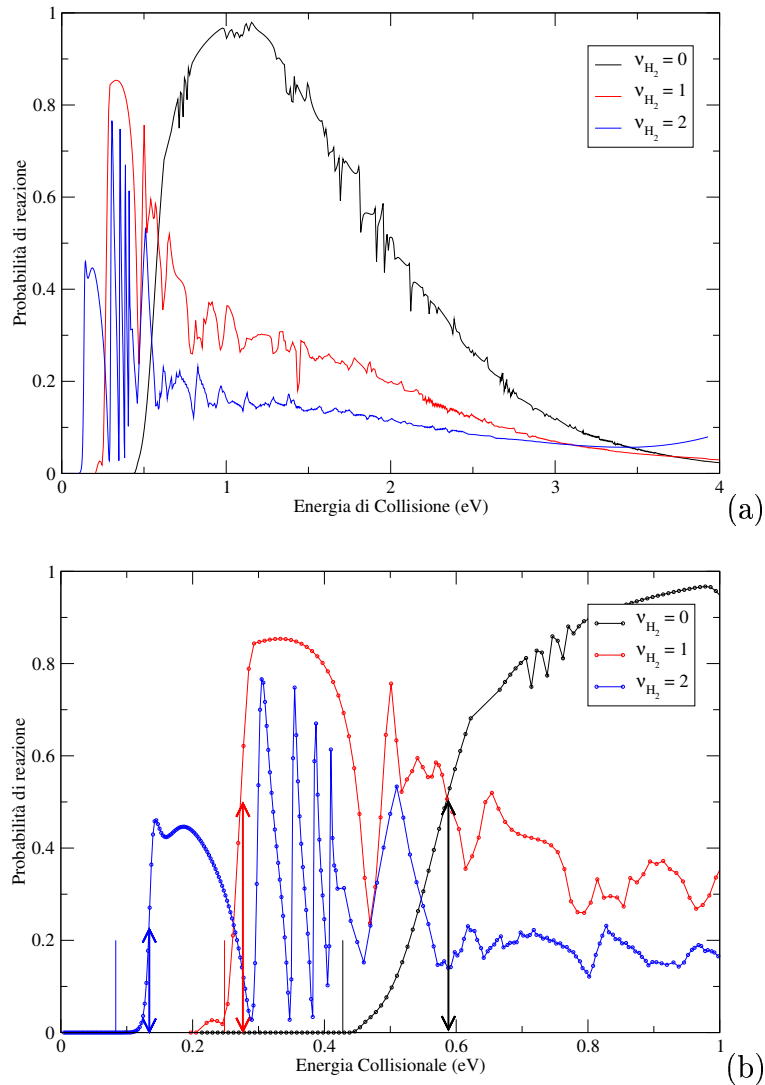


Figura 4.5: (a) Probabilità totale di reazione contro energia di collisione sulla superficie Σ per $\nu_{H_2} = 0, 1, 2$ e (b) particolare dell'intervallo 0-1 eV. Nel particolare sono state riportate le energie di apertura (linee verticali) ed il valore approssimativo della barriera di potenziale (freccie) dei singoli canali.

Questo permette di affermare che la dinamica sulla superficie Σ procede in modo *adiabatico* dai reagenti ai prodotti (i.e. dallo stato vibrazionale ν di H_2 si ottiene quasi esclusivamente CH^+ nello stato vibrazionale ν). In aggiunta è da osservare che (i) a parità di energia totale (figura 4.3), si ha il massimo di probabilità di reazione per il

livello vibrazionale iniziale più basso, cioè è principalmente l'energia traslazionale a guidare la reazione e (ii) non esiste la possibilità di conversione dell'energia traslazionale in energia vibrazionale e, all'aumentare della prima, diventa sempre più alta la probabilità che il sistema rimbalzi nel canale dei reagenti; ciò comporta che al crescere dell'energia collisionale, indipendentemente dallo stato vibrazionale iniziale, la probabilità di reazione diminuisca fino quasi ad annullarsi. A riprova di quanto detto, si osservi la figura 4.6 in cui sono riportate, per diverse energie traslazionali, le probabilità totali di reazione in funzione del livello vibrazionale iniziale.

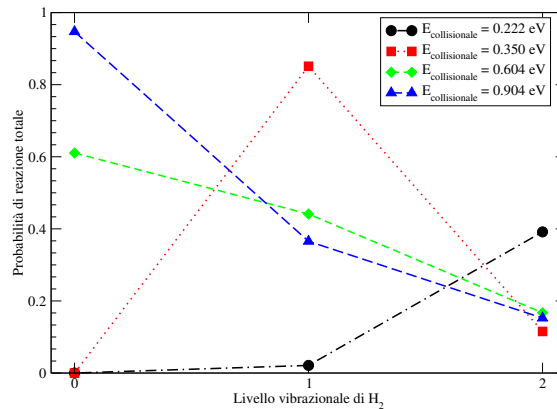


Figura 4.6: Probabilità totale di reazione contro stato vibrazionale iniziale, per diverse energie di collisione per lo stato $^2\Sigma^+$. Nell'osservare il grafico si tenga presente che, nel limite adiabatico, perché si apra il canale di reazione per $\nu_{H_2} = 0$ è necessaria un'energia collisionale di circa 0.43 eV, per $\nu_{H_2} = 1$ di circa 0.25 eV mentre per $\nu_{H_2} = 2$ di circa 0.08 eV.

4.2 Stato $^2\Pi$

Nel caso della reazione sulla superficie Π , in cui il ΔE_{reaz} è notevolmente più grande e supera di diverse volte la differenza di energia tra i livelli vibrazionali di H_2 (vedi figura 1.2), non si osserva più l'adiabaticità della reazione. Si può notare (figura 4.7) come, su questa superficie, la probabilità di reazione continui ad aumentare al crescere dell'energia di collisione, arrivando a circa 0.6 per $\nu_{H_2} = 2$. Questo diverso comportamento

è dovuto alla presenza della buca profonda sulla superficie Π che permette la conversione dell'energia traslazionale in energia vibrazionale e facilita l'uscita del sistema nel canale dei prodotti.

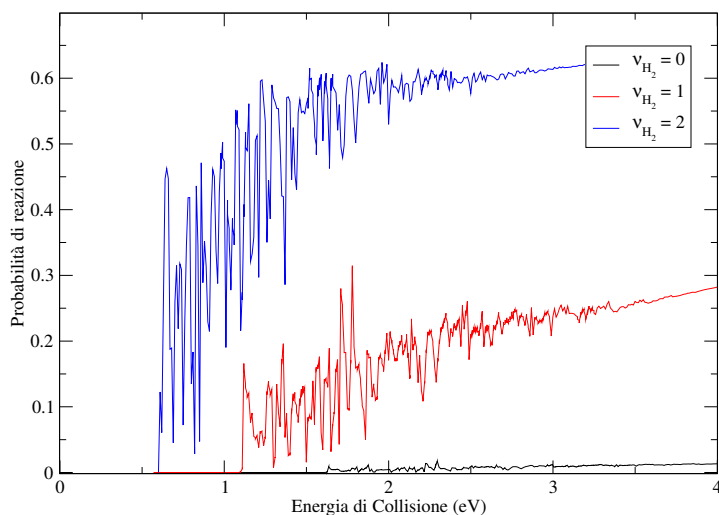


Figura 4.7: Probabilità totale di reazione contro energia di collisione sulla superficie Π per $\nu_{H_2} = 0, 1, 2$.

In questo caso non è quindi interessante un'analisi stato a stato. La reazione procede non adiabaticamente e i prodotti di reazione popolano i livelli vibrazionali più bassi secondo la distribuzione canonica (a scopo esemplificativo si osservi la figura 4.8). Ripetendo quanto fatto poco sopra per lo stato $^1\Sigma^+$, si può infatti osservare che su questa superficie, fino all'apertura dei canali più alti, la probabilità totale di reazione è dovuta essenzialmente allo stato $\nu_{CH^+} = 0$ ($\sim 99\%$ dei prodotti si trova in questo stato) anche se si è partiti da $\nu_{H_2} = 2$ e che all'apertura del secondo canale si ha una ripartizione equa della probabilità di reazione ($\sim 47\%$ dei prodotti $\nu_{CH^+} = 0$ e $\sim 49\%$ in $\nu_{CH^+} = 1$). Fin qui abbiamo considerato solo il caso $\nu_{H_2} = 2$ solo perché è quello con le più alte probabilità di reazione, ma il discorso si applica senza variazioni anche a $\nu_{H_2} = 0$ e 1.

Ricordiamo che, a parità di energia traslazionale, un sistema a bassa energia vibrazionale avrà minor energia totale rispetto ad uno in un livello vibrazionale superiore; quindi

il ΔE_{reaz}^{el} per la reazione sulla superficie Π , pari a 1.69 eV, dà ragione delle probabilità di reazione basse per i pacchetti coi più bassi livelli vibrazionali iniziali.

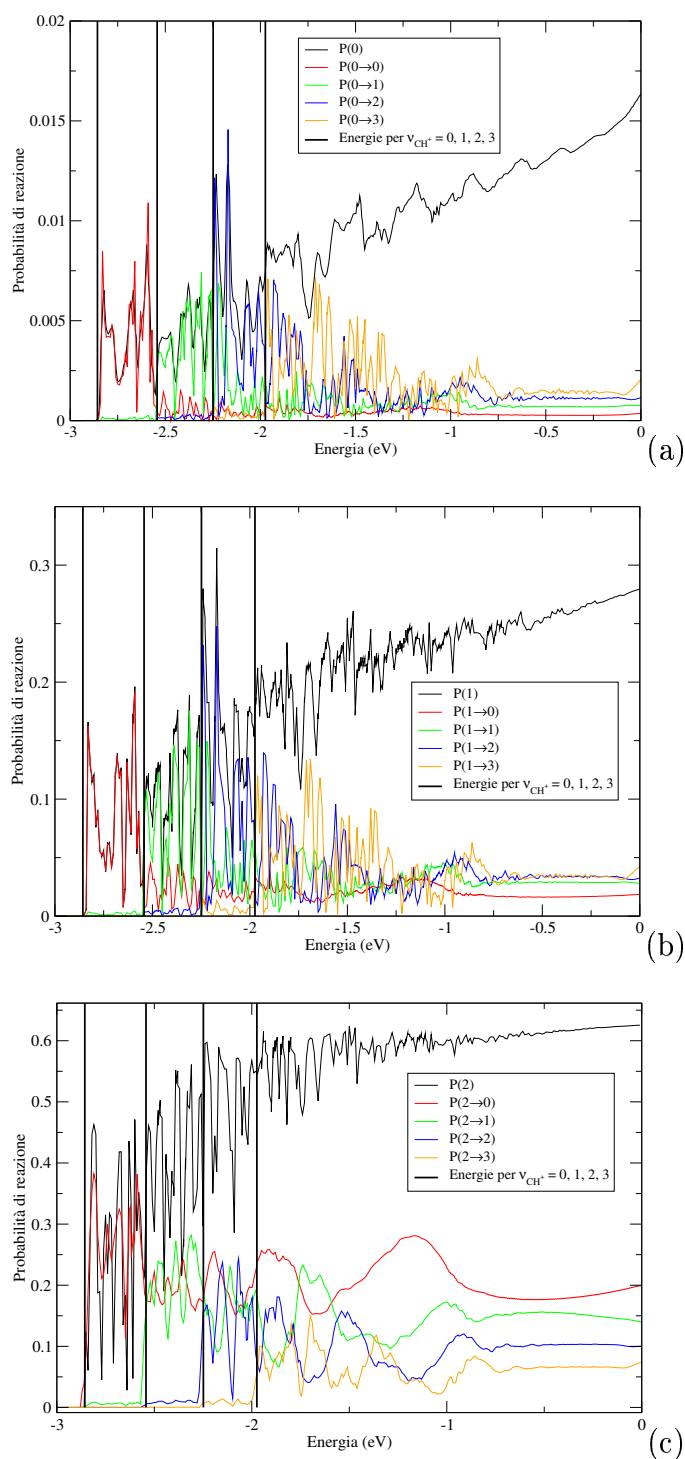
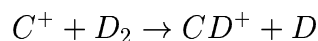


Figura 4.8: Probabilità di reazione stato a stato contro energia totale sulla superficie Π per (a) $\nu_{H_2} = 0$, (b) $\nu_{H_2} = 1$ e (c) $\nu_{H_2} = 2$. Sono state riportate le curve di probabilità solo per i primi quattro livelli vibrazionali dei prodotti e le energie relative. Nelle didascalie, con $P(n)$ viene indicata la probabilità di reazione totale partendo dal livello vibrazionale n di H_2 mentre con $P(n \rightarrow m)$ si intende la probabilità stato a stato dal livello vibrazionale n di H_2 al livello vibrazionale m di CH^+ .

4.3 Calcoli Isotopici

Sia per lo stato $^2\Sigma^+$ che per lo stato $^2\Pi$ sono stati eseguiti gli stessi calcoli riportati sopra per la reazione



con l'isotopo dell'idrogeno D (massa atomica $2.014101u.m.a.$, abbondanza 0.015%). Le superfici di potenziale rimangono invariate rispetto al caso precedente ad eccezione dell'angolo di skewing che, a causa della maggiore massa del sistema, risulta essere, in questo caso, di poco superiore (49.107° contro 47.206° , valori calcolati con l'equazione 3.9). Ricordiamo qui che, sostituendo l'idrogeno col deuterio, la nuova massa ridotta che si ottiene è pari a $0.9291u.m.a.$, contro quella del sistema originale di $0.4836u.m.a.$.

Il secondo effetto della accresciuta massa del sistema trattato consiste nell'addensamento dei livelli vibrazionali sia del diatomo di partenza che di quello prodotto (figura 4.9). Questo fa sì che sia più semplice l'interconversione tra energia traslazionale ed energia vibrazionale, cosa che si riflette nell'adiabaticità della reazione.

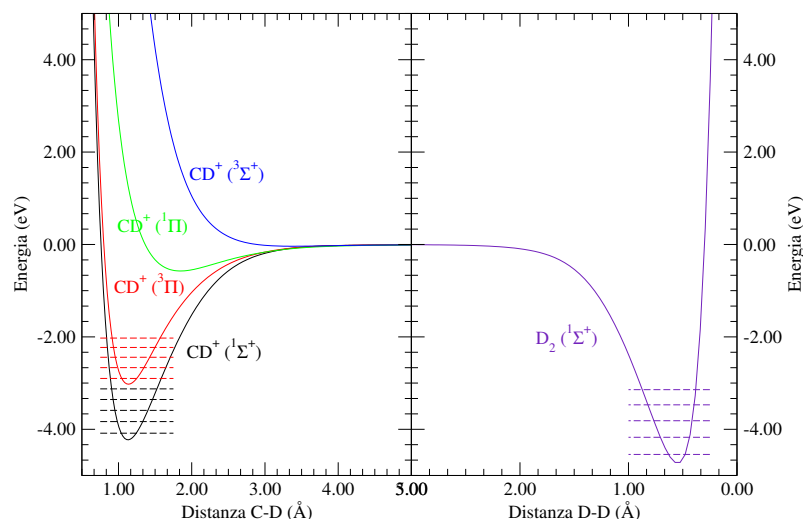


Figura 4.9: Potenziali di interazione $(C - D)^+$ e $D - D$. A sinistra sono stati riportati i potenziali per i quattro stati possibili di CD^+ : dal basso verso l'alto, nell'ordine, $^1\Sigma^+$, $^3\Pi$, $^1\Pi$ e $^3\Sigma^+$. A destra è riportato il potenziale di D_2 . Per i potenziali attrattivi sono stati riportati i primi cinque livelli vibrazionali.

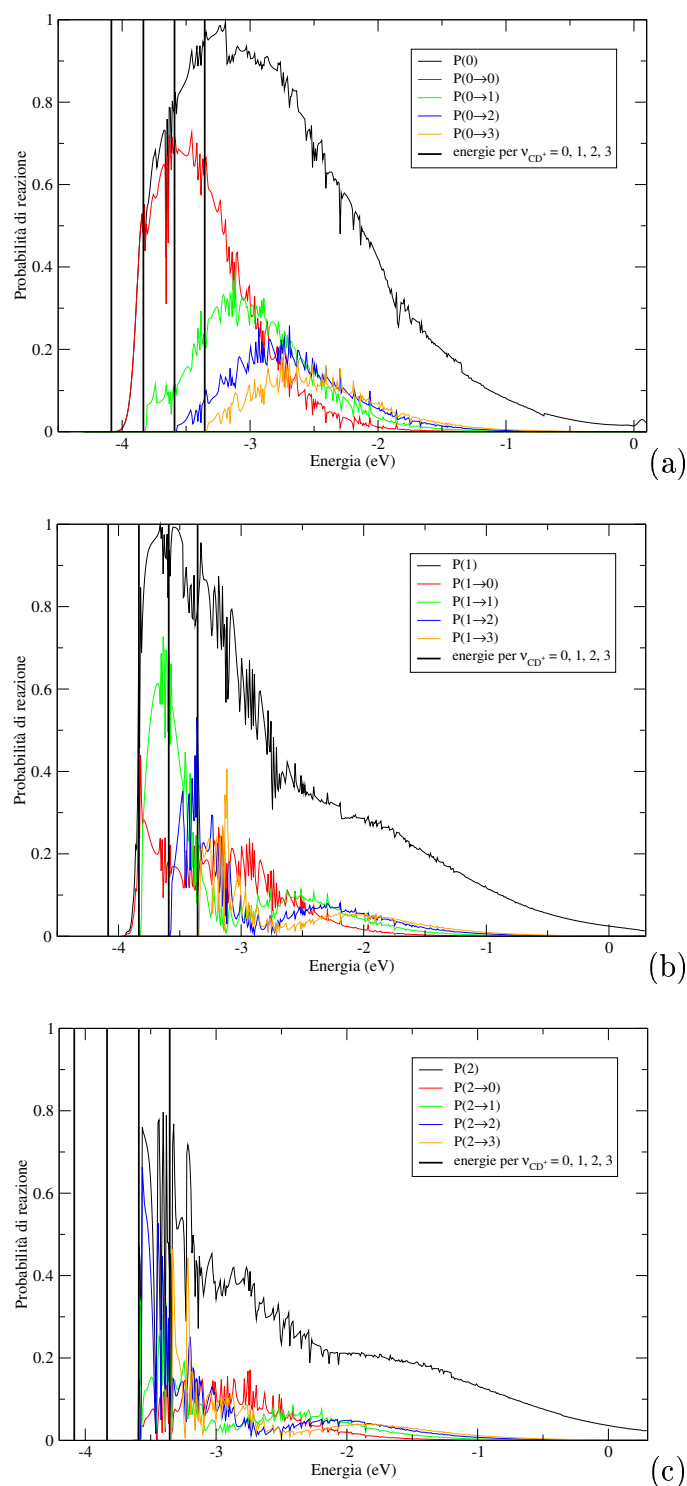
4.3.1 Stato $^2\Sigma^+$ 

Figura 4.10: Probabilità di reazione stato a stato contro energia totale sulla superficie Π per (a) $\nu_{D_2} = 0$, (b) $\nu_{D_2} = 1$ e (c) $\nu_{D_2} = 2$. Sono state riportate le curve di probabilità solo per i primi quattro livelli vibrazionali dei prodotti e le energie relative. Nelle didascalie, con $P(n)$ viene indicata la probabilità di reazione totale partendo dal livello vibrazionale n di D_2 mentre con $P(n \rightarrow m)$ si intende la probabilità stato a stato dal livello vibrazionale n di D_2 al livello vibrazionale m di CD^+ .

Nella figura 4.10, pannelli (a), (b) e (c), sono riportate le probabilità totali di reazioni per i tre stati di partenza considerati e le relative probabilità di reazione stato a stato per i primi livelli vibrazionali di CD^+ . In aggiunta a quanto osservato precedentemente per il caso analogo di CH^+ , si può notare che, in questo caso, si hanno probabilità di reazione mediamente più alte e che la reazione sembra perdere l'adiabaticità, almeno in parte. Si nota infatti che, in tutti e tre i casi analizzati, gli stati che vengono maggiormente popolati sono quelli con lo stesso numero quantico vibrazionale del diatomo iniziale (nei grafici, curve $P(0 \rightarrow 0)$, $P(1 \rightarrow 1)$ e $P(2 \rightarrow 2)$), ma, quando aperti, anche gli altri canali contribuiscono in maniera significativa alla probabilità di reazione.

Si può inoltre osservare che, a prescindere dallo stato vibrazionale iniziale, la probabilità stato a stato verso il livello $\nu_{CD^+} = 0$ è sempre sostanziale e spesso più alta di quella verso stati più alti. Questo comportamento è spiegabile solo ammettendo la possibilità di diseccitazione vibrazionale della molecola dovuta probabilmente alla maggior densità dei livelli vibrazionali del sistema: indipendentemente da quale stato viene popolato inizialmente, il sistema evolve verso il livello vibrazionale a minor energia, portando ad un incremento della relativa probabilità di reazione a discapito delle altre.

4.3.2 Stato $^2\Pi$

Nel caso dello stato $^2\Pi$, come si osserva dalla figura 4.11, le probabilità di reazione sono lievemente più alte di quelle ottenute dai calcoli con l'idrogeno.

Soprattutto alle energie più alte, si nota ancora l'effetto della massa superiore: come nel caso appena trattato, le probabilità di reazione stato a stato contribuiscono in misura simile tra loro alla probabilità totale ad indicare una redistribuzione nella popolazione dei diversi livelli vibrazionali. Data la non adiabaticità della reazione è tuttavia impossibile dare, in questo caso, un valore all'effetto della massa sulla dinamica del sistema. Non si notano altre differenze rilevanti rispetto al caso del CH^+ .

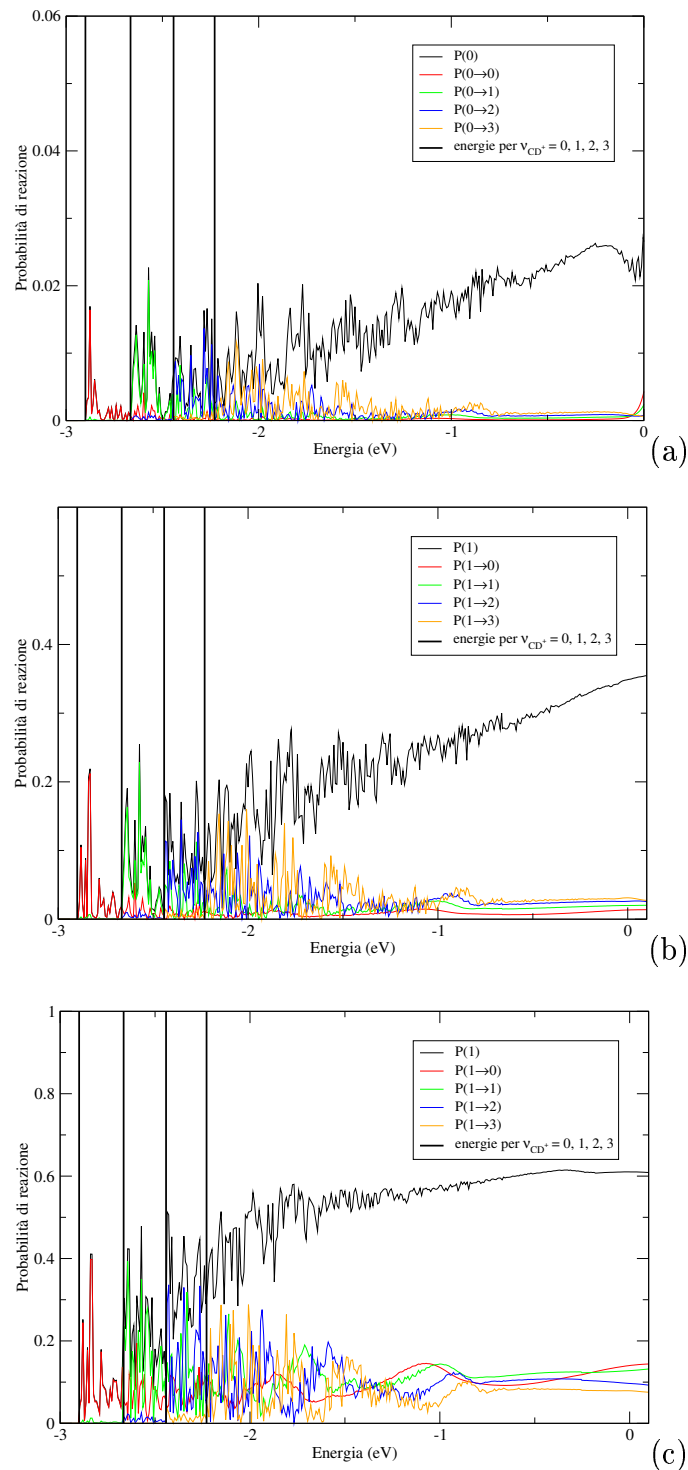


Figura 4.11: Probabilità di reazione stato a stato contro energia totale sulla superficie Π per (a) $\nu_{D_2} = 0$, (b) $\nu_{D_2} = 1$ e (c) $\nu_{D_2} = 2$. Sono state riportate le curve di probabilità solo per i primi quattro livelli vibrazionali dei prodotti e le energie relative. Nelle didascalie, con $P(n)$ viene indicata la probabilità di reazione totale partendo dal livello vibrazionale n di D_2 mentre con $P(n \rightarrow m)$ si intende la probabilità stato a stato dal livello vibrazionale n di D_2 al livello vibrazionale m di CD^+ .

4.4 Risonanze

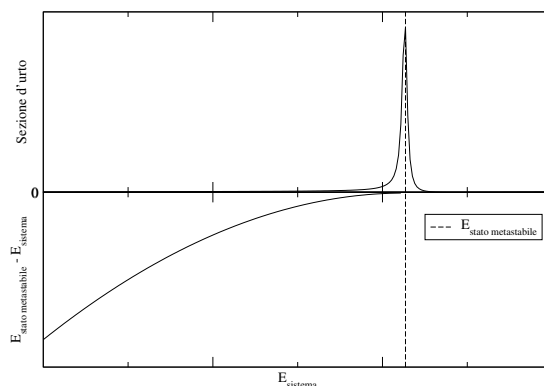


Figura 4.12: Nel riquadro superiore è riportato l'andamento della sezione d'urto di un sistema collidente in funzione dell'energia. Nel riquadro inferiore è riportata la differenza tra l'energia di uno stato metastabile e quella del sistema che collide. Il grafico è del tutto generico, ha solo uno scopo esemplificativo e non si riferisce a nessun sistema reale, perciò non sono indicate né unità di misura né altri dati.

Per entrambi gli stati di CH^+ si osservano risonanze, evidenziate con delle frecce per la superficie Σ in figura 4.4 (pannelli (a), (b) e (c)), in corrispondenza all'apertura di nuovi canali relativi a livelli vibrazionali eccitati. Queste risonanze sono legate alla formazione di stati metastabili e sono tuttora oggetto di studio.

Sulla superficie Σ , la buca di potenziale presente nel canale dei prodotti (figura 3.1) consente la formazione di alcuni stati vibrazionali in cui parte del pacchetto viene imbrigliato. Questi sopravvivono per un tempo limitato poiché, per effetto tunnel, il pacchetto può uscirne, da qui l'aggettivo "metastabile". Il tempo di vita di questi stati non è trascurabile rispetto ai tempi propri di una dinamica di reazione e spesso ne causano un sostanziale allungamento. Le forti oscillazioni nella probabilità di reazione, che si osservano nei grafici, sono dovute al fatto che la presenza di stati metastabili provoca degli improvvisi aumenti della sezione d'urto solo quando il sistema ha energie molto prossime a quelle degli stati. Per chiarire meglio quanto detto, si veda la figura 4.12 in cui viene riportato l'andamento generale della sezione d'urto in funzione della differenza tra l'energia

di un ipotetico stato metastabile e quella del sistema che si sta analizzando.

Quelle descritte sopra sono dette risonanze di forma; esiste un secondo tipo di risonanza detto risonanza di *Feshbach*. Questo tipo di risonanza è dovuto al salto del sistema su un livello vibrazionale eccitato a causa dell'energia dell'urto. Se non c'è interazione tra il livello raggiunto e quelli sottostanti, il sistema permane in questo stato a tempo indefinito, ma se c'è interazione, allora il sistema può diseccitare e proseguire nella dinamica verso i prodotti. Un processo di questo tipo dà appunto luogo alle risonanze.

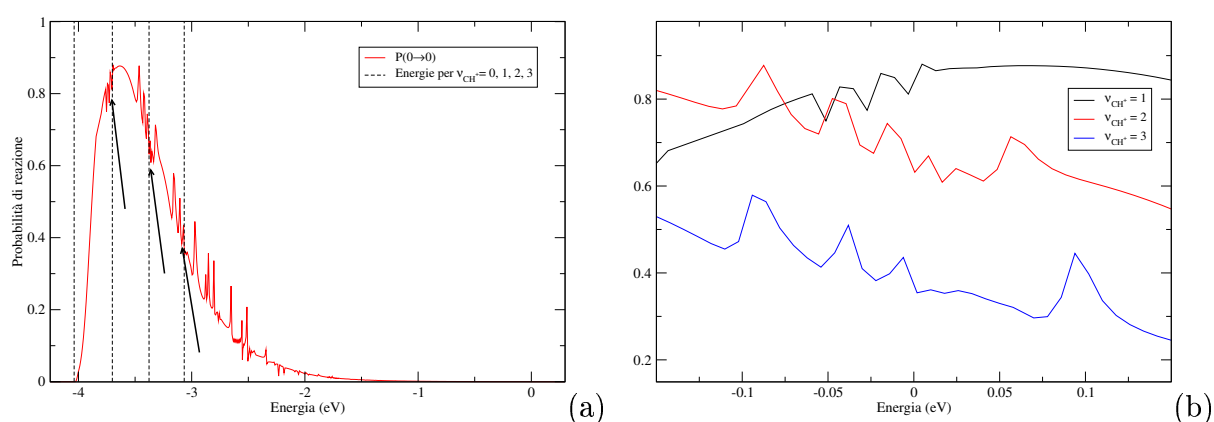


Figura 4.13: Esempi di risonanze nelle probabilità di reazione. Pannello (a): probabilità di reazione $P(0 \rightarrow 0)$ per lo stato ${}^2\Sigma^+$; sono riportati i livelli vibrazionali 0, 1, 2 e 3 di CH^+ . Pannello (b): ingrandimento della probabilità di reazione nell'intervallo $\Delta E = \pm 0.15$ eV intorno all'energia di ciascun livello vibrazionale evidenziato con una freccia nel pannello (a).

Nella figura 4.13, pannello (b) sono state riportate le risonanze relative ai primi tre livelli vibrazionali eccitati di CH^+ ; il grafico è stato costruito considerando un intervallo di energia $\Delta E = \pm 0.15$ eV intorno ai primi tre livelli vibrazionali eccitati e centrando questi sullo 0 delle ascisse, in modo tale da poter confrontare tra loro le posizioni relative e le intensità dei picchi di risonanza. Si può osservare che, livello vibrazionale più basso (curva nera in figura), le risonanze coprono pressappoco un intervallo di energia di 0.07 eV, cioè esattamente l'intervallo compreso tra il minimo e la sella che si incontrano nel canale dei prodotti, appena superato lo stato di transizione (si veda la figura 3.1).

Nel caso dello stato ${}^2\Pi$ le risonanze sono di tipo Feshbach e non sono definite come nel caso ${}^2\Sigma^+$. Non è possibile, quindi, ripetere quanto detto sopra. Ciò è dovuto a quanto già menzionato a proposito della non-adiabaticità della reazione sulla superficie Π ; in questo caso, all'apertura dei nuovi canali, si hanno contributi sostanziali alla probabilità di reazione da parte di tutti i livelli accessibili, ciò porta ad una sovrapposizione dei picchi e rende meno risolvibili le risonanze (vedi figura 4.14, pannello (b)). Si può tuttavia notare un andamento simile della curva in prossimità delle energie dei livelli vibrazionali di CH^+ , che lascia supporre che anche in questo caso sia valido quanto detto per lo stato ${}^2\Sigma^+$.

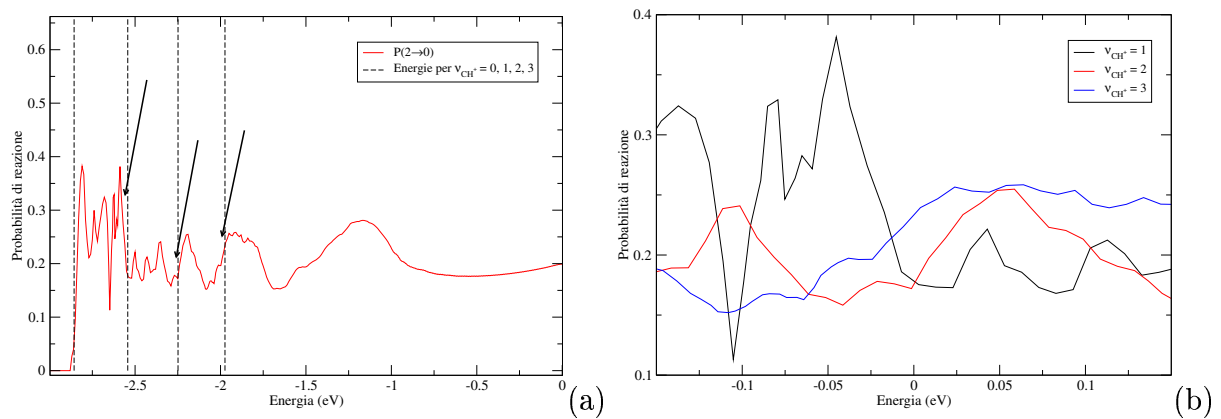
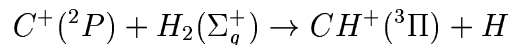
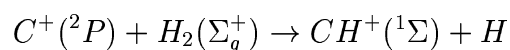


Figura 4.14: Esempi di risonanze nelle probabilità di reazione. Pannello (a): probabilità di reazione $P(2 \rightarrow 0)$ per lo stato ${}^2\Pi$; sono riportati i livelli vibrazionali 0, 1, 2 e 3 di CH^+ . Pannello (b): ingrandimento della probabilità di reazione nell'intervallo $\Delta E = \pm 0.15$ eV intorno all'energia di ciascun livello vibrazionale evidenziato con una freccia nel pannello (a).

Capitolo 5

Conclusioni

Durante il periodo di tesi ci siamo interessati alla dinamica della reazione



che, da osservazioni astronomiche, risulta essere uno dei passi iniziali per la formazione di molecole organiche e non, anche complesse, nello spazio interstellare.

In particolare, abbiamo affrontato la dinamica dell'urto reattivo in geometria collineare; questo per diversi motivi: in primo luogo, le superfici di potenziale necessarie allo studio di altre geometrie non erano disponibili durante il periodo di svolgimento del lavoro; in secondo luogo, per lo studio di una dinamica è opportuno procedere gradualmente, aumentando via via il numero di gradi di libertà e quindi la complessità del sistema.

Lo studio è stato eseguito secondo un approccio di tipo quantistico usando il metodo del pacchetto d'onda dipendente dal tempo (TDWP) e, nello specifico, avvalendoci della tecnica Split Operator. Le conclusioni sulla dinamica di reazione sono state tratte calcolando, per diversi pacchetti, per diversi stati iniziali, per diverse superfici di potenziale e per diversi isotopi le probabilità di reazione stato a stato e totali.

Gli stati elettronici del sistema interagente considerati per la reazione sono quelli a più bassa energia: ${}^2\Sigma^+$ e ${}^2\Pi$ (doppiamente degenere). Dei due stati, solo ${}^2\Sigma^+$ risulta particolarmente interessante, poiché la reazione sulla superficie Π comporta una variazione di energia tra reagenti e prodotti di 1.69 eV, circa tre volte superiore rispetto a quella richiesta per la reazione sulla superficie Σ . Tuttavia, per livelli vibrazionali iniziali alti, entrambi gli stati concorrono sostanzialmente alla dinamica di reazione.

La differenza più evidente per i due stati consta nella diversa dipendenza dall'energia cinetica. Per quanto riguarda lo stato ${}^2\Sigma^+$ si osserva che è la componente traslazionale dell'energia cinetica a guidare la reazione, ovvero, a parità di energia totale, si ha la maggior probabilità di reazione per lo stato vibrazionale più basso. Inoltre si nota che la probabilità di reazione diminuisce rapidamente, fino quasi ad annullarsi, quando ci si approssima ad un'energia collisionale di circa 2 eV.

Per quanto riguarda lo stato ${}^2\Pi$ è possibile, invece, notare che a guidare la reazione è l'energia cinetica totale, cioè la somma di energia vibrazionale e traslazionale; infatti, a parità di energia collisionale, si hanno probabilità di reazione progressivamente più alte per livelli vibrazionali via via più alti. Per questo stato, la probabilità di reazione risulta inoltre sempre crescente con dall'energia di apertura del canale di reazione fino al limite di dissociazione, indipendentemente da quale livello vibrazionale viene selezionato per il diatomo di partenza H_2 .

Tutto ciò è riconducibile alla diversa conformazione delle due superfici di potenziale relative ai due stati. La superficie ${}^2\Sigma^+$ presenta una sella posta sul "gomito" della curva preceduta e seguita da due buche di piccolissima entità (0.02 eV quella nel canale dei reagenti, 0.05 eV quella nel canale dei prodotti). Questa, può essere superata solo grazie al contributo traslazionale dell'energia cinetica, ma se il sistema possiede un'energia troppo elevata, solo una piccola parte di esso riesce a proseguire nel canale dei prodotti, mentre il resto rimbalza tornando indietro.

La superficie ${}^2\Pi$ non presenta la sella dello stato di transizione, ma ha, nella zona di

interazione, una buca profonda (0.67 eV rispetto alla zona asintotica dei reagenti) che consente l'interconversione tra energia traslazionale e vibrazionale e che sposta oltre il limite di dissociazione l'energia necessaria perché il pacchetto d'onda rimbalzi.

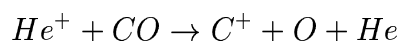
Una seconda differenza tra gli stati ${}^2\Pi$ e ${}^2\Sigma^+$ consiste nel fatto che la reazione in quest'ultimo procede adiabaticamente, ovvero si ottiene in maniera preponderante CH^+ nel medesimo stato vibrazionale selezionato per il diatomo reagente. La reazione sulla superficie ${}^2\Pi$ non può procedere in modo adiabatico a causa del grande ΔE_{reaz}^{el} .

$\Delta E_{reaz}^{0\rightarrow 0}$	0.4279 eV
$\Delta E_{reaz}^{1\rightarrow 1}$	0.2484 eV
$\Delta E_{reaz}^{2\rightarrow 2}$	0.0833 eV
$\Delta E_{reaz}^{3\rightarrow 3}$	-0.0658 eV

Tabella 5.1: Differenze di energia lungo i cammini adiabatici per i primi quattro livelli vibrazionali dello stato ${}^1\Sigma^+$.

A causa della sua adiabaticità, la reazione per lo stato ${}^2\Sigma^+$ rimane *effettivamente* endotermica fino al livello vibrazionale $\nu = 2$ (vedi tabella 5.1) e quindi sostanzialmente impedita. Tuttavia la diversa massa ridotta di reagenti e prodotti fa sì che il ΔE_{reaz} diminuisca progressivamente al crescere del numero quantico vibrazionale e con essa anche l'energia di attivazione; quindi, già per $\nu = 2$, la regione dei prodotti diventa accessibile al sistema a basse energie di collisione (figura 4.5).

Da osservazioni astronomiche sappiamo che all'interno delle nubi interstellari il C^+ viene prodotto dalla seguente reazione di dissociazione collisionale con trasferimento di carica



ed ha un'energia cinetica dell'ordine di 1 eV (van Dishoeck, 1998). Lo ione He^+ necessario deriva dalla fotoionizzazione indotta dai raggi cosmici. Questo ci porta a dire che non è

trascurabile il fatto che si abbiano alte probabilità di reazione ad energie di collisione che si aggirano attorno ad 1 eV, e che ha senso andare a studiare la reazione anche per energie alte per l'ISM.

Da ultimo, per verificare che la reazione a dare CH^+ in geometria collineare possa effettivamente avvenire, abbiamo eseguito una verifica sui potenziali: abbiamo ricalcolato entrambi i potenziali di interesse per diversi angoli di collisione nell'intervallo $0^\circ - 10^\circ$, utilizzando i parametri ottimizzati per la geometria collineare. I risultati ottenuti mostrano che, variando di poco l'angolo incidente, l'unico effetto apprezzabile sui potenziali consiste in un lieve abbassamento della buca nel canale dei reagenti per lo stato $^2\Sigma^+$ ed in un leggero allargamento della buca verso i reagenti per lo stato $^2\Pi$. Sottolineiamo che un test di questo tipo non è rigoroso, ma, per piccoli angoli, del tutto accettabile. Questo ci consente di affermare che la reazione in geometria collineare è effettivamente possibile e che i risultati ottenuti e fin qui discussi sono validi anche per geometrie che non si discostino di molto da quella lineare con le dovute precauzioni nel considerare i valori numerici riportati.

Tutto ciò suggerisce che la reattività del sistema considerato non è di secondaria importanza nelle condizioni ambientali dell'ISM, dove, ricordiamo, è alta la probabilità di trovare H_2 in uno stato eccitato, e sostiene l'ipotesi fatta sul contributo del meccanismo studiato all'abbondanza del CH^+ .

Infine, sottolineiamo che per avere informazioni più complete sarà necessario implementare gli strumenti occorrenti e condurre le simulazioni in tutto lo spazio configurazionale (3D).

Appendice A

Il programma TIMDEP

Uno dei maggiori problemi di un programma per la simulazione della dinamica con un approccio Time Dependent consiste nel dover lavorare con una griglia di punti finita. Durante la sua evoluzione, un pacchetto d'onda può arrivare, di conseguenza, a fondo griglia e uscirne per rientrare dalla parte opposta. Nel caso pratico di una simulazione con un potenziale con una barriera repulsiva, come quelli da noi utilizzati, il pacchetto rimbalzerebbe su di esso e tornerebbe indietro. Ovviamente, un evento di questo tipo porterebbe a risultati errati ed inutilizzabili (Loiudice et al., 2004).

Per superare, o meglio, per aggirare il problema, esistono fondamentalmente due vie. La prima consiste nell'utilizzare una *floating-grid*, cioè nel costruire un programma in cui la griglia "si sposta" quando il pacchetto arriva in prossimità dei suoi limiti in maniera opportuna da contenere ancora interamente il pacchetto e permetterne l'ulteriore evoluzione. Il secondo consiste invece nel porre lungo i margini della griglia un potenziale assorbente, ovvero un potenziale immaginario negativo che "distrugge" il pacchetto quando questo vi passi sopra (Osculati et al., 2004). Nel nostro lavoro, ci siamo avvalsi del secondo metodo indicato.

E' necessario notare, innanzi tutto, che le proprietà di un potenziale assorbente dipendono da diversi fattori (spessore, valore massimo e derivata nel punto di origine) e che,

come è ovvio, è possibile costruire potenziali assorbenti di qualsiasi tipo. In particolare sottolineiamo che dal valore massimo e dallo spessore del potenziale dipende la porzione di pacchetto che viene trasmessa, ovvero la porzione che riesce ad oltrepassarlo, mentre dal valore della derivata nel punto di origine dipende la porzione che viene riflessa.

Proprio a causa della grande varietà di potenziali assorbenti esistenti e delle diverse proprietà che essi presentano, durante il periodo di tesi ci siamo dedicati inizialmente al loro studio. A questo scopo abbiamo sviluppato il programma TIMDEP riportato nelle pagine seguenti; esso simula l'evoluzione temporale di un urto biatomico con il metodo TDWP e permette, tra le altre cose, la valutazione delle proprietà dei potenziali assorbenti.

Le simulazioni per la determinazione delle proprietà dei potenziali assorbenti utilizzano una griglia sufficientemente estesa da evitare che il pacchetto ne arrivi al bordo. Ponendo il potenziale assorbente al centro della griglia in modo tale che il pacchetto vi passi sopra, viene calcolata la norma residua nella zona antistante il potenziale e la norma del pacchetto d'onda trasmesso oltre il potenziale. Inoltre, viene calcolato anche il flusso del pacchetto attraverso due punti posti prima e dopo il potenziale.

Dopo la fase di sviluppo e di testing del programma, ci siamo quindi dedicati in particolare allo studio di potenziali monomiali ottimizzati (Riss and Meyer, 1996) e potenziali di Manolopoulos (Manolopoulos, 2002), e, dopo aver verificato la loro bontà, abbiamo optato per il potenziale di tipo Manolopoulos proposto da Gonzalez-Lezana ed altri (Gonzalez-Lezana et al., 2004) di equazione

$$y(x) = \frac{4}{(c-x)^2} + \frac{4}{(c+x)^2} - \frac{8}{c^2}$$

dove

$$c = \sqrt{2}K(1/\sqrt{2}) = 2.62206$$

$$x = c \frac{r - r_1}{r_2 - r_1}$$

$K(1/\sqrt{2})$ è un integrale ellittico (Abramowitz and Stegun, 1972) e r_1 e r_2 sono, rispettivamente, il punto in cui inizia ed il punto in cui finisce il potenziale assorbente. All'esterno dell'intervallo definito da r_1 e r_2 il potenziale è nullo.

Tutte le subroutine del programma TIMDEP sono state sviluppate personalmente, ad eccezione della routine per la Fast Fourier Transform DFOUR1. Questa è una versione modificata della routine FOUR1 tratta dalla libreria NUMERICAL RECIPES consultabile on-line (Press et al., 2004). Le modifiche da noi apportate sono consistite nella conversione da singola a doppia precisione della routine e sono state necessarie per l'inserimento di questa all'interno del programma TIMDEP.

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 1/25

program timdep
implicit none
include 'parlh'
integer in,ng,i,stepnumber,wrtopt,readopt,bs,spopt,l,stipe,abstest
integer index(2),num
double precision mass1,mass2,mass,E0,Delta,x0,xmin,xmax,xsp,Tau
double precision xlim,p0,pi,psp,De,Re,alfa,Erif,tmax,range,X11,En
double precision convertE,convertI,convertL,convertM,potlim,xminr
double precision convertP,xminc,xmaxc,pminc,pmaxc,pmin,pmax,DX
double precision Elim,ecmin,ecmax,xflux1,xflux2,deE,error
complex*16 iu
common /input/E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,Tau,xminr
common /abs_pot/X11,error,DX
common /spectra/De,Elim,stipe,spopt
common /constants/pi,iu
common /fluxes/ ecmin,ecmax,deE,index
namelist/ system/ mass1,mass2,E0,Delta,x0
namelist/ potential/De,Re,alfa,potlim,l,X11,DX,error,abstipe
namelist/ integ/ xmin,xsp,ng,Tau,stepnumber,range,xlim
namelist/ option/ wrtopt,readopt,soglia,Vtipe,ewrtopt,abstest
namelist/ spct/ spopt,Elim,stipe
namelist/ bound/ bs,En
namelist/ flux/ ecmin,ecmax,deE,xflux1,xflux2
pi=dacos(-1.0d0)
iu=dcmplx(0.0d0,1.0d0)
Tau=1.0d0
in=5
readopt=0
bs=0
Elim=0.0d0
spopt=0
l=0
ewrtopt=0
abstest=0
error=10.0d0**(-7)
read(in,system)
rewind(in)
read(in,potential)
rewind(in)
read(in,integ)
rewind(in)
read(in,option)
rewind(in)
read(in,spct)
rewind(in)
read(in,bound)
rewind(in)
read(in,flux)
rewind(in)
tmax=Tau*dbble(stepnumber)

-----
C
CONVERSIONE DI TUTTI I PARAMETRI IN UNITA' ATOMICHE
E0=convertE(-1,E0)
Delta=convertL(-1,Delta)
mass1=convertM(-1,mass1)
mass2=convertM(-1,mass2)
X0=convertL(-1,X0)
De=convertE(-1,De)
Re=convertL(-1,Re)
alfa=convertL(1,alfa)
potlim=convertE(-1,potlim)
xmin=convertL(-1,xmin)
xsp=convertL(-1,xsp)
tmax=convertT(-1,tmax)
Tau=convertT(-1,Tau)
range=convertT(-1,tmax)
xlim=convertL(-1,xlim)
X11=convertL(-1,X11)

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 2/25

DX=convertL(-1,DX)
En=convertE(-1,En)
Elim=convertE(-1,Elim)
ecmin=convertE(-1,ecmin)
ecmax=convertE(-1,ecmax)
deE=convertE(-1,deE)
xflux1=convertL(-1,xflux1)
xflux2=convertL(-1,xflux2)

-----
C
mass=(mass1*mass2)/(mass1+mass2)
xmax=xmin+dbble(ng)*xsp
psp=2.0d0*pi/(xmax-xmin)
p0=-dsqrt(E0*mass*2.0d0)
pmin=-(pi/xsp)
pmax=-pmin
xmaxc=x0+(Delta*dsqrt(6.0d0*dlog(10.0d0)))
xminc=x0-(Delta*dsqrt(6.0d0*dlog(10.0d0)))
if(xmax.le.xmaxc.or.xmin.ge.xminc)then
write(*,*)'WARNING: Spatial grid too small!'
write(*,*)'xmin=',convertL(1,xminc),'xmax=',convertL(1,xmaxc)
stop
endif
pmaxc=p0+(1/Delta*dsqrt(6.0d0*dlog(10.0d0)))
pminc=p0-(1/Delta*dsqrt(6.0d0*dlog(10.0d0)))
if(pmaxc.le.pmaxc.or.pminc.ge.pminc)then
write(*,*)'WARNING: Momentum grid too small!'
write(*,*)'pmin=',convertP(1,pminc),'pmax=',convertP(1,pmaxc)
stop
endif
if(xmin.lt.0.0d0)then
xminr=0.0d0
x0=x0-xmin
Re=Re-xmin
X11=X11-xmin
xflux1=xflux1-xmin
xflux2=xflux2-xmin
else
xminr=xmin
endif
call xgen(xsp,ng,xminr,xmin)
do i=1,ng
if(x(i).le.xflux1)index(1)=i
if(x(i).le.xflux2)index(2)=i
enddo
call potgen(ng,De,Re,alfa,potlim,l,mass,Elim)
num=(ecmax-ecmin)/deE
if(abstest.eq.1)then
call potentialtest(ng,stepnumber,De,num)
else
if(readopt.eq.1.and.bs.eq.1)then
call boundstate(ng,tmax,De,stepnumber,En,num)
else
call start(ng,tmax,De,stepnumber,wrtopt,readopt,spopt,num)
endif
endif
stop
end

subroutine xgen(xsp,ng,xminr,xmin)
implicit none
include 'parlh'
integer i,ng
double precision xmin,xminr,xsp,convertL
do i=1,ng
x(i)=xminr+(i*xsp)
xout(i)=convertL(1,(xmin+(i*xsp)))
enddo

```

1/1

65

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 3/25

return
end

subroutine potgen (ng, De, Re, alfa, potlim, l, mass, Elim)
implicit none
include 'parl.h'
integer ng, l, 1
double precision De, Re, alfa, e, convertE, convertL, potlim, C1, C2, mass
double precision Elim
if (ng.gt.nmax) then
write (*, *) 'WARNING: Too many grid points!'
stop
endif
open (unit=30, file='potential.dat')
if (Vtipe.eq.1) then
do i=1, ng
e=dexp(-(alfa*(x(i)-Re))
pot(i)=(De*(1.0d0-e)**2)-De+dble(l*(l+1))
+ /2.0d0/mass/x(i)**2
if (pot(i).gt.potlim) pot(i)=potlim
if (x(i).gt.Re) then
if (pot(i).gt.Elim) Elim=pot(i)
endif
endif
write (30, *) xout(i), convertE(1, pot(i))
enddo
elseif (Vtipe.eq.2) then
C1=De*Re**8
C2=2*C1*Re**(-4)
do i=1, ng
pot(i)=(C1/x(i)**8)-(C2/x(i)**4)
if (pot(i).gt.potlim) pot(i)=potlim
write (30, *) xout(i), convertE(1, pot(i))
enddo
endif
close (unit=30)
return
end

subroutine abspotgen (ng, X11, error, mass, E1, E2, DX)
implicit none
include 'parl.h'
integer ng, i, n
double precision V, V10, X11, X21, DX, c, coeff, pi, mass, convertE, error
double precision E1, E2, a, b, convertL, xsp, r
complex*16 iu
common /constants/pi, iu
open (unit=31, file='abs_potential.dat')
X21=X11+DX
xsp=x(2)-x(1)
if (abstipe.eq.0) then
do i=1, ng
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
write (31, *) xout(i), dcabs(abspot(i))
enddo
elseif (abstipe.eq.1) then
call select (X11, error, E1, E2, mass, power, V10, DX)
if ((X11+DX).gt.x(ng)) X11=x(ng)-DX
X21=X11+DX

write (*, *) '-----'
write (*, *) 'ABSORBING POTENTIAL PARAMETERS'
write (*, *) '-----'
write (*, *) 'QUANTITY          ATOMIC UNIT ----> HUMAN UNIT'
write (*, *) '-----'
write (*, 201) E1/E2
write (*, 202) power
write (*, 203) V10, convertE(1, V10)
write (*, 204) DX, convertL(1, DX)
write (*, 205) X11, convertL(1, X11)

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 4/25

write (*, *) '-----'
write (*, *) 'ENERGY RANGE=.....', f12.6)
201 format (' order=.....', 15)
202 format (' V10=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
203 format (' DX=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
204 format (' X11=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
205 format (' X11=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)

do i=1, ng
if (x(i).le.20) then
V=-0.04d0*((20-x(i))/20)**3
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, V)
elseif (x(i).ge.(x(ng)-20)) then
V=-0.04d0*((x(i)-x(ng)+20)/20)**3
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, V)
elseif (x(i).ge.X11.and.x(i).le.X21) then
V=-V10*((x(i)-X11)/DX)**power
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, V)
else
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
endif
endif
write (31, *) xout(i), convertE(1, dcabs(abspot(i)))
enddo
elseif (abstipe.eq.2) then
X21=X11+DX

write (*, *) '-----'
write (*, *) 'ABSORBING POTENTIAL PARAMETERS'
write (*, *) '-----'
write (*, *) 'Approximated Manolopoulos-Type Absorbing Potential'
write (*, 206) E1, convertE(1, E1)
write (*, 207) DX, convertL(1, DX)
write (*, 208) X11, convertL(1, X11)
write (*, 209) X21, convertL(1, X21)
write (*, *) '-----'
write (*, *) '
206 format (' E1=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
207 format (' DX=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
208 format (' X11=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
209 format (' X21=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)

c=2.62206d0
coeff=E1
do i=1, ng
if (x(i).ge.X11.and.x(i).le.X21) then
r=c*(x(i)-X11)/DX
V=-coeff*((4.0d0/(c-r)**2)+(4.0d0/(c+r)**2)-(8.0d0/c**2))
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, V)
else
abspot(i)=dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
endif
endif
write (31, *) xout(i), convertE(1, dcabs(abspot(i))),
+ dcabs(zexp(-iu*abspot(i)))
enddo
elseif (abstipe.eq.3) then
X21=X11+DX

write (*, *) '-----'
write (*, *) 'ABSORBING POTENTIAL PARAMETERS'
write (*, *) '-----'
write (*, *) 'Manolopoulos-Type Absorbing Potential'
write (*, 210) E1, convertE(1, E1)
write (*, 211) DX, convertL(1, DX)
write (*, 212) X11, convertL(1, X11)
write (*, 213) X21, convertL(1, X21)
write (*, *) '-----'
write (*, *) '
210 format (' E1=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)
211 format (' DX=.....', f12.6, ' ---->', f12.6)

```

1/1

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 5/25
212 format(' X11=.....', f12.6, ' ----> ', f12.6)
213 format(' X21=.....', f12.6, ' ----> ', f12.6)

      c=2.62206d0
      a=0.112449d0
      b=0.00828735d0
      coeff=E1
      do i=1,ng
        if(x(i).ge.X11.and.x(i).le.X21)then
          r=c*(x(i)-X11)/DX
          V=-coeff*((a*x)-(b*(r**3))+(4.0d0/(c-r)**2)
+         -(4.0d0/(c+r)**2))
          abspt(i)=dcmplx(0.0d0,V)
        else
          abspt(i)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
        endif
        write(31,*)xout(i),convertE(1,dcabs(abspt(i))),
+       dcabs(zexp(-iu*abspt(i)))
      enddo
    endif
  close(unit=31)
  return
end

subroutine select(X11,error,E1,E2,mass,power,V10,DX)
implicit none
integer power
double precision error,V10,E1,E2,Erangle,DX,convertE,convertL,mass
double precision X11,a,b
Erangle=E1/E2
if(Erangle.ge.0.3333d0)then
  if(error.le.(10.0d0**(-2)).and.error.gt.(10.0d0**(-3)))then
    a=1.69d0
    b=9.2d0
    power=2
  elseif(error.le.(10.0d0**(-3)).and.error.gt.(10.0d0**(-4)))then
    a=1.26d0
    b=11.7d0
    power=2
  elseif(error.le.(10.0d0**(-4)).and.error.gt.(10.0d0**(-5)))then
    a=1.33d0
    b=16.9d0
    power=2
  elseif(error.le.(10.0d0**(-5)).and.error.gt.(10.0d0**(-6)))then
    a=2.30d0
    b=23.4d0
    power=3
  elseif(error.le.(10.0d0**(-6)).and.error.gt.(10.0d0**(-7)))then
    a=2.23d0
    b=28.5d0
    power=3
  elseif(error.le.(10.0d0**(-7)).and.error.gt.(10.0d0**(-8)))then
    a=2.23d0
    b=34.2d0
    power=3
  elseif(error.le.(10.0d0**(-8)).and.error.gt.(10.0d0**(-9)))then
    a=2.02d0
    b=41.5d0
    power=3
  elseif(error.le.(10.0d0**(-9)).and.error.gt.(10.0d0**(-10)))then
    a=2.37d0
    b=50.7d0
    power=4
  elseif(error.le.(10.0d0**(-10)))then
    a=1.49d0
    b=52.0d0
    power=4
  endif
elseif(Erangle.lt.0.3333d0.and.Erangle.ge.0.1d0)then

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 6/25
      if(error.le.(10.0d0**(-2)).and.error.gt.(10.0d0**(-3)))then
        a=0.99d0
        b=19.4d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-3)).and.error.gt.(10.0d0**(-4)))then
        a=1.00d0
        b=29.0d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-4)).and.error.gt.(10.0d0**(-5)))then
        a=1.00d0
        b=38.4d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-5)).and.error.gt.(10.0d0**(-6)))then
        a=1.00d0
        b=48.3d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-6)).and.error.gt.(10.0d0**(-7)))then
        a=0.98d0
        b=59.1d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-7)).and.error.gt.(10.0d0**(-8)))then
        a=0.96d0
        b=70.3d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-8)).and.error.gt.(10.0d0**(-9)))then
        a=0.89d0
        b=86.1d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-9)).and.error.gt.(10.0d0**(-10)))then
        a=1.06d0
        b=102.3d0
        power=4
      elseif(error.le.(10.0d0**(-10)))then
        a=1.03d0
        b=117.0d0
        power=4
      endif
    elseif(Erangle.lt.0.1d0.and.Erangle.ge.0.03333d0)then
      if(error.le.(10.0d0**(-2)).and.error.gt.(10.0d0**(-3)))then
        a=0.61d0
        b=41.2d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-3)).and.error.gt.(10.0d0**(-4)))then
        a=0.49d0
        b=57.1d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-4)).and.error.gt.(10.0d0**(-5)))then
        a=0.49d0
        b=75.7d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-5)).and.error.gt.(10.0d0**(-6)))then
        a=0.49d0
        b=95.2d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-6)).and.error.gt.(10.0d0**(-7)))then
        a=0.48d0
        b=116.5d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-7)).and.error.gt.(10.0d0**(-8)))then
        a=0.47d0
        b=138.7d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-8)).and.error.gt.(10.0d0**(-9)))then
        a=0.44d0
        b=169.1d0
        power=3
      elseif(error.le.(10.0d0**(-9)).and.error.gt.(10.0d0**(-10)))then
        a=0.53d0
        b=196.4d0

```

1/1

67


```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 9/25

      if (kmin.eq.ng.and.dcabsq(psip(1)).gt.dcabsq(psip(kmin))) then
      if (dcabsq(psip(1)).lt.0.021d0*amp**2) kmin=1
      do i=2,kmax
      if (dcabsq(psip(i)).gt.dcabsq(psip(i-1)).and.
+      dcabsq(psip(i)).lt.0.021d0*amp**2) kmin=i
      enddo
      call energycontrol(kmin,kmax,ecmin,ecmax,deE,num,p,ng,dP)
      call abspotgen(ng,X11,error,mass,ecmin,ecmax,DX)
      do i=1,ng
      exabspot(i)=zexp(-iu*abspot(i)*Tau/2.0d0)
      enddo
      do i=1,num
      punto=p(kmin)+(dP*(i-1))
      psip2(i)=dsqrt(2.0d0*Delta**2/pi)*
+      dexpt(-2.0d0*((punto-p0)*Delta)**2)
      EM(i)=punto**2/(2.0d0*mass)
      enddo
      normconf=sqrt(sum*xsp)
      normconf1=normconf
      write(*,*)'IPSI(X0)=' ,normconf
10  continue
      if(starter.eq.3) then
      X11=x(ng)-DX
      call abspotgen(ng,X11,error,mass,ecmin,ecmax,DX)
      do i=1,ng
      psix(i)=psi0(i)
      exabspot(i)=zexp(-iu*abspot(i)*Tau/2.0d0)
      enddo
      call energy(ng,psix,p,0,0.0d0)

c  NOTA BENE: la trasformata nei momenti e' in realta' una trasformata invers
a e non e'
c  correttamente normalizzata, quindi, per poter essere utilizzata, deve esse
re moltiplicata
c  per lo spacing dello spazio delle coordinate (xsp) e divisa per la radice
di 2*(pi greco).
c  Per lo stesso motivo, la trasformata nelle coordinate deve essere divisa p
er il numero di
c  punti griglia (ng).

      do i=1,ng
      psix(i)=psix(i)*expot(i)*exabspot(i)
      enddo
      t=0.0d0
      do i=1,num
      psiE(i,1)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
      psiE(i,2)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
      dpsie(i,1)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
      dpsie(i,2)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
      enddo
      step=0
      passo=0
      do j=1,stepnumber
      t=t+Tau
      step=step+1
      sum=0.0d0
      call dfour1(psix,ng,-1)
      do i=1,ng
      psix(i)=psix(i)*exkin(i)
      enddo
      call dfour1(psix,ng,1)
      do i=1,ng
      psix(i)=psix(i)*expot(i)/dble(ng)*exabspot(i)
      psistore(i)=psix(i)
      psix(i)=psix(i)*expot(i)*exabspot(i)
      sum=sum+dcabsq(psistore(i))
      enddo

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 10/25

      write(32,*) convertT(1,t),dsqrt(sum*xsp)
      do i=1,num
      zesp=zexp(iu*EM(i)*t)
      psiE(i,1)=psiE(i,1)+zesp*psistore(index(1))
      psiE(i,2)=psiE(i,2)+zesp*psistore(index(2))
      dpsie(i,1)=dpsie(i,1)+zesp*deriv(ng,psistore,D,1)
      dpsie(i,2)=dpsie(i,2)+zesp*deriv(ng,psistore,D,2)
      enddo
      call energy(ng,psistore,p,1,t)
      if(starter.eq.0) then
      starter=3
      goto 10
      endif
      if(starter.eq.3) then
      c(j)=corr(ng,xsp,psi0,psistore)
      ci=dcabsq(c(j))
      t1=convertT(1,t)
      write(36,*)c(j)
      write(34,*)t1,c1
      endif
      if(starter.eq.3) then
      if(wrtopt.eq.1) then
      if(step.eq.60) then
      step=0
      write(75,403)
      do i=1,ng
      write(75,402) zero,xout(i),dcabsq(psistore(i))
      enddo
      write(75,*)' '
      do i=1,ng
      write(75,402) uno,xout(i),dcabsq(psistore(i))
      enddo
      write(75,*)' '
      format(3(6x,f15.10))
      format('###')
      do i=1,ng
      psitemp(i)=psistore(i)
      enddo
      call dfour1(psitemp,ng,-1)
      do i=1,ng
      psitemp(i)=psitemp(i)*coeff
      enddo
      pwr=pmin
      write(76,500)
      do i=(ng/2+2),ng
      pwr=pwr+psp
      write(76,501) zero,pwr,dcabsq(psitemp(i))
      enddo
      do i=1,(ng/2+1)
      pwr=pwr+psp
      write(76,501) zero,pwr,dcabsq(psitemp(i))
      enddo
      write(76,*)' '
      pwr=pmin
      do i=(ng/2+2),ng
      pwr=pwr+psp
      write(76,501) uno,pwr,dcabsq(psitemp(i))
      enddo
      do i=1,(ng/2+1)
      pwr=pwr+psp
      write(76,501) uno,pwr,dcabsq(psitemp(i))
      enddo
      write(76,*)' '
      format('###')
      format(3(6x,f15.10))
500
501
      endif
      endif
      enddo

```

1/1

69

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 11/25

if(j.ge.stepnumber.and.starter.ne.3)then
  write(*,*)'-----'
  write(*,*)'WAVE PACKET NOT OPTIMIZED!'
  write(*,*)'AUTO-CORRELATION FUNCTION IMPOSSIBLE TO COMPUTE!'
  write(*,*)'-----'
endif
open(unit=77,file='PET.dat')
do i=1,num
  punto=p(kmin)+(dP*(i-1))
  temp=iu*(dconj(psiE(i,1))*dpsiE(i,1))*Tau**2
  PET(i,1)=-dble(temp)*punto/(2.0d0*pi*mass**2*psip2(i))
  temp=iu*(dconj(psiE(i,2))*dpsiE(i,2))*Tau**2
  PET(i,2)=-dble(temp)*punto/(2.0d0*pi*mass**2*psip2(i))
  write(77,*)convertE(1,EM(i)),PET(i,1),PET(i,2)
enddo
close(unit=77)
open(unit=9,file='psi0.out')
ewrt=convertE(1,Erif)
do i=1,ng
  write(10,502)xout(i),dcabsq(psi0(i))+ewrt,
+   dcabsq(psi0(i))+ewrt
  if(starter.eq.3)write(9,*)psi0(i)
  if(starter.ne.3)write(9,*)psistore(i)
enddo
502 format(f10.3,2x,2(f20.15))
close(unit=9)
close(unit=76)
close(unit=75)
close(unit=32)
close(unit=34)
close(unit=15)
close(unit=10)
20 continue
if(starter.eq.3)then
  call spectrum(c,stepnumber,Tau)
endif
call check(ng,t,1)
return
end

subroutine check(ng,t,pm)
implicit none
include 'parl.h'
integer ng,i,pm
double precision mass,E0,Delta,x0,xmin,xmax,xsp,Tau,t
double precision p0,p,psp,pi,Re,sum,Erif,convertL,xminr
complex*16 psix(nmax),psixconf(nmax),iu,coeff,Gamma
common /input/E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,Tau,xminr
common /constants/pi,iu
c write(*,*)'CHECK'
open(unit=11,file='check.dat')
if(pm.eq.-1)p0=-p0
Gamma=Delta**2+iu*(t/(2*mass))
coeff=(Delta**2/(2.0d0*pi*Gamma**2))*0.25d0
do i=1,ng
  psixconf(i)=coeff*zexp(-(x(i)-x0-(p0*t/mass)**2)/(4*Gamma))
+   *zexp(iu*p0*x(i))*zexp(-iu*p0**2*t/2.0d0/mass)
  write(11,*)xout(i),dcabsq(psixconf(i))
enddo
if(pm.eq.-1)p0=-p0
close(unit=11)
return
end

subroutine pgen(psp,ng,p)
implicit none
integer i,ng

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 12/25

double precision pmin,pmax,psp,p(ng)
do i=1,(ng/2+1)
  p(i)=-dble(i-1)*psp
enddo
do i=1,(ng/2-1)
  p(ng+1-i)=-dble(i)*psp
enddo
return
end

subroutine Fp(ng,p)
implicit none
include 'parl.h'
integer ng,i,j
double precision mass,E0,Delta,x0,xmin,xmax,xsp,Tau,Erif,convertE
double precision p0,p1,p(ng),psp,pi,F,A,xminr
double precision E,index
complex*16 psip1,psip2,iu
common /input/E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,Tau,xminr
common /constants/pi,iu
open(unit=12,file='EDistr.dat')
do E=0.0001d0,0.7d0,0.001d0
  pl=-dsqrt(E*mass*2.0d0)
  psip1=(2.0d0*Delta**2/pi)**(0.25d0)*
+   dexp(-((pl-p0)*Delta**2))*zexp(iu*(pl-p0)*x0)
  psip2=(2.0d0*Delta**2/pi)**(0.25d0)*
+   dexp(-((-pl-p0)*Delta**2))*zexp(iu*(p0-pl)*x0)
  F=dcabsq(psip1)+dcabsq(psip2)
  A=F*mass/(-pl)
  write(12,*)convertE(1,E),A,F
enddo
close(unit=12)
return
end

subroutine initderiv(index,ng,xsp,D)
implicit none
integer i,j,p,ng,flag,index(2)
double precision D(ng,2),L,pi,cost,xsp
flag=(ng/2)*2
pi=dacos(-1.0d0)
L=dble(ng)*xsp
cost=pi/L
if(flag.eq.ng)then
  do i=1,2
    do j=1,ng
      p=index(i)-j
      if(index(i).eq.j)then
        D(j,i)=0.0d0
      else
        D(j,i)=cost*(-1.0d0)**p/(dtan((pi*dble(p))/dble(ng)))
      endif
    enddo
  enddo
else
  do i=1,2
    do j=1,ng
      p=index(i)-j
      if(index(i).eq.j)then
        D(j,i)=0.0d0
      else
        D(j,i)=cost*(-1.0d0)**p/(dsin((pi*dble(p))/dble(ng)))
      endif
    enddo
  enddo
endif
return
end

```

1/1

70

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 13/25

function nderiv (ng, func, index, xsp)
implicit none
integer i, j, p, ng, index
complex*16 func (ng), der, nderiv
double precision xsp
der=dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
nderiv=(func(index+1)-func(index))/xsp
return
end

function deriv (ng, func, D, i)
implicit none
integer i, j, p, ng
complex*16 func (ng), der, deriv
double precision D (ng, 2)
der=dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
do j=1, ng
der=der+D(j, i)*func(j)
enddo
deriv=der
return
end

subroutine fourierderiv (ng, psistore, psitemp, p, n)
implicit none
include 'par1.h'
integer ng, i, j, n
double precision mass, E0, Delta, x0, xmin, xmax, xsp, Tau, coeff, Erif
double precision p0, p (ng), psp, pi, pmin, xminr
complex*16 psistore (ng), psitemp (ng), iu, en
common /input/E0, Erif, Delta, mass, xmin, xmax, x0, xsp, p0, psp, Tau, xminr
common /constants/pi, iu
pmin=-pi/xsp
do i=1, ng
psitemp(i)=psistore(i)
enddo
call dfour1 (psitemp, ng, -1)
do i=1, ng
psitemp(i)=psitemp(i)*p(i)**(n)*zexp(iu*p(i)*xminr)
enddo
call dfour1 (psitemp, ng, 1)
do i=1, ng
psitemp(i)=iu*psitemp(i)/dble(ng)
enddo
return
end

function corr (ng, xsp, psi1, psi2)
implicit none
integer ng, i
double precision xsp
complex*16 psi1 (ng), psi2 (ng), dconj, corr
corr=dcmplx(0.0d0, 0.0d0)
do i=1, ng
corr=corr+(dconj(psi1(i))*psi2(i))
enddo
corr=corr*xsp
return
end

function convertE (flag, val)
implicit none
integer flag
double precision val, convertE
if (flag.eq.1) convertE=val*27.21142d0
if (flag.eq.-1) convertE=val/27.21142d0
return
end

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 14/25

function convertL (flag, val)
implicit none
integer flag
double precision val, convertL
if (flag.eq.1) convertL=val*0.52917725d0
if (flag.eq.-1) convertL=val/0.52917725d0
return
end

function convertT (flag, val)
implicit none
integer flag
double precision val, convertT
if (flag.eq.1) convertT=val*0.0214d0
if (flag.eq.-1) convertT=val/0.0214d0
return
end

function convertM (flag, val)
implicit none
integer flag
double precision val, convertM
if (flag.eq.1) convertM=val/1822.88791881534967989960
if (flag.eq.-1) convertM=val*1822.88791881534967989960
return
end

function convertP (flag, val)
implicit none
integer flag
double precision val, convertP
if (flag.eq.1) convertP=val*
+ dsqrt(27.21142d0/1822.88791881534967989960)
if (flag.eq.-1) convertP=val/
+ dsqrt(27.21142d0/1822.88791881534967989960)
return
end

function dcexp (val)
implicit none
double precision re, im, pi
complex*16 iu, val, dcexp
common /constants/pi, iu
re=-dble(val)
im=-dble(iu*val)
if (im.ge.0.0d0) dcexp=dexp(re)*(dcos(im)+iu*dsin(im))
if (im.lt.0.0d0) dcexp=dexp(re)*(dcos(im)-iu*dsin(im))
return
end

function dcabs (val)
implicit none
double precision re, im, dcabs, pi
complex*16 iu, val
common /constants/pi, iu
re=-dble(val)
im=-dble(iu*val)
dcabs=dsqrt(re**2+im**2)
return
end

function dcabsq (val)
implicit none
double precision re, im, dcabsq, pi
complex*16 iu, val
common /constants/pi, iu
re=-dble(val)
im=-dble(iu*val)

```

1/1

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 15/25

dcabsq=re**2+im**2
return
end

function dconj(val)
implicit none
double precision re, im, pi
complex*16 iu, val, dconj
common /constants/pi, iu
re=dble(val)
im=dble(iu*val)
dconj=dcmplx(re, im)
return
end

function dim(val)
implicit none
double precision dim, pi
complex*16 iu, val
common /constants/pi, iu
dim=-dble(iu*val)
return
end

subroutine energy(ng, psistore, p, flag, t)
implicit none
include 'parl.h'
integer ng, i, j, ind, flag
double precision mass, E0, Delta, x0, xmin, xmax, xsp, Tau, pwr, pmin, norm
double precision p0, p(ng), psp, energyx, energyy, sum, coeff, pi, uno, E
double precision EriF, t, convertT, convertE, convertL, test, xminr, zero
double precision diff, diff1, diff2
complex*16 psistore(ng), psitemp(ng), iu
common /input/E0, EriF, Delta, mass, xmin, xmax, x0, xsp, p0, psp, Tau, xminr
common /constants/pi, iu
pmin=-(pi/xsp)
coeff=xsp/dsqrt(2.0d0*pi)
energyx=0.0d0
norm=0.0d0
do i=1, ng
  psitemp(i)=psistore(i)
  energyx=(dcabsq(psistore(i))*pot(i))+energyx
  norm=dcabsq(psitemp(i))+norm
enddo
energyx=energyx*xsp
norm=sqrt(norm*xsp)
diff=8.0d0*10.0d0**(-soglia)
diff1=dabs(norm-normconf)
diff2=dabs(norm-normconf1)
if (starter.eq.2.and.diff1.gt.diff.and.diff2.gt.diff) starter=1
if (starter.eq.1.and.diff1.lt.diff.and.diff2.lt.diff) then
  starter=0
  call restart(ng, psistore, norm)
endif
if (ewrtopt.eq.1) write(*,*) 'STARTER=', starter,
+ ' DIFF=', norm-normconf
normconf1=normconf
normconf=norm
call dfour1(psitemp, ng, -1)
energyy=0.0d0
do i=1, ng
  psitemp(i)=psitemp(i)*coeff
  energyy=(p(i)**2)*dcabsq(psitemp(i))+energyy
enddo
energyy=(energyy/(2.0d0*mass))*psp
if (flag.eq.0) then
  EriF=energyx+energyy
  write(*,*) 'Datum-Energy=', convertE(1, EriF), ' eV'
endif

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 16/25

if (starter.eq.3.and.flag.eq.1) then
  write(15,*) convertT(1, t), convertE(1, energyy+energyx),
+ convertE(1, energyx), convertE(1, energyy)
endif
return
end

subroutine spectrum(func, dim, tsp)
implicit none
integer dim, i, spopt, stipe
double precision tsp, coeff, pi, fwr, tmax, t, E, De, spct1, fmin, fmax
double precision convertE, dcabsq, esp, cesp, al, Elim, T2
complex*16 func(dim), functemp(dim), iu, cl(dim)
common /spectra/De, Elim, stipe, spopt
common /constants/pi, iu
write(*,*) '-----'
write(*,*) 'COMPUTING POWER SPECTRUM'
write(*,*) '-----'
if (spopt.eq.1) then
  open(unit=36, file='corr.in')
  do i=1, dim
    read(36,*) func(i)
  enddo
  close(unit=36)
endif
open(unit=14, file='spectrum.dat')
open(unit=18, file='windowf.dat')
coeff=tsp/dsqrt(2.0d0*pi)
tmax=tsp*dim
if (stipe.eq.0) then
  write(*,*) 'No window-function'
  esp=2.0d0*pi/tmax
  fmin=-(pi/tsp)
  fmax=-fmin
  do i=1, dim
    t=tsp*dble(i)
    cl(i)=func(i)
  enddo
  call dfour1(cl, dim, 1)
  do i=1, dim
    cl(i)=cl(i)*coeff
  enddo
  fwr=fmin
  do i=(dim/2+2), dim
    fwr=fwr+esp
  if (fwr.ge.(-De)) write(14,*) convertE(1, fwr), (2.0d0*dble(cl(i)))
  enddo
  do i=1, (dim/2+1)
    fwr=fwr+esp
  if (fwr.le.Elim) write(14,*) convertE(1, fwr), (2.0d0*dble(cl(i)))
  enddo
elseif (stipe.eq.1) then
  write(*,*) 'Gaussian window-function'
  al=(6.0d0*log(10.0d0))/(tmax**2)
  esp=2.0d0*pi/tmax
  fmin=-(pi/tsp)
  fmax=-fmin
  do i=1, dim
    t=tsp*dble(i)
    cl(i)=func(i)*dexp(-al*t**2)
  enddo
  call dfour1(cl, dim, 1)
  do i=1, dim
    cl(i)=cl(i)*coeff
  enddo
  fwr=fmin
  do i=(dim/2+2), dim
    fwr=fwr+esp
  if (fwr.ge.(-De)) write(14,*) convertE(1, fwr), (2.0d0*dble(cl(i)))

```

1/1

72

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 17/25

    enddo
    do i=1, (dim/2+1)
        fwr=fwr+esp
        if (fwr.le.Elim) write (14,*) convertE(1, fwr), (2.0d0*dble(c1(i)))
    enddo
    do i=0, dim
        t=tsp*dble(i)
        write (18,*) t, dexp(-a1*t**2)
    enddo
    elseif (stipe.eq.2) then
        write(*,*) 'Lorentz-type window-function'
        a1=(6.0d0*log(10.0d0))/tmax
        esp=2.0d0*pi/tmax
        do E=-De, Elim, 0.00003675
            spct1=0.0d0
            do i=1, dim
                t=tsp*dble(i)
                cesp=zexp(iu*E*t)
                spct1=spct1+(cesp*dexp(-a1*t))*func(i)
            enddo
            spct1=spct1*coeff
            write (14,*) convertE(1, E), (2.0d0*dble(spct1))
        enddo
        do i=0, dim
            t=tsp*dble(i)
            write (18,*) t, dexp(-a1*t)
        enddo
    elseif (stipe.eq.3) then
        write(*,*) 'Hannon window-function'
        esp=2.0d0*pi/tmax
        fmin=-(pi/tsp)
        fmax=-fmin
        do i=1, dim
            t=tsp*dble(i)
            c1(i)=func(i)*((1.0d0-dcos(esp*t))/tmax)
        enddo
        call dfour1(c1, dim, 1)
        do i=1, dim
            c1(i)=c1(i)*coeff
        enddo
        fwr=fmin
        do i=(dim/2+2), dim
            fwr=fwr+esp
            if (fwr.ge.(-De)) write (14,*) convertE(1, fwr), dcabsq(c1(i))
        enddo
        do i=0, dim
            t=tsp*dble(i)
            write (18,*) t, ((1.0d0-dcos(esp*t))/tmax)
        enddo
    elseif (stipe.eq.4) then
        write(*,*) 'No-name window-function'
        T2=tmax**2
        esp=2.0d0*pi/tmax
        fmin=-(pi/tsp)
        fmax=-fmin
        do i=1, dim
            t=tsp*dble(i)
            c1(i)=func(i)*dexp(t**2/(T2-t**2))
        enddo
        call dfour1(c1, dim, 1)
        do i=1, dim
            c1(i)=c1(i)*coeff
        enddo
        fwr=fmin
        do i=(dim/2+2), dim

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 18/25

        fwr=fwr+esp
        if (fwr.ge.(-De)) write (14,*) convertE(1, fwr), dcabsq(c1(i))
    enddo
    do i=1, (dim/2+1)
        fwr=fwr+esp
        if (fwr.le.Elim) write (14,*) convertE(1, fwr), dcabsq(c1(i))
    enddo
    do i=1, dim
        t=tsp*dble(i)
        esp=dexp(t**2/(T2-t**2))
        write (18,*) t, esp
    enddo
    elseif (stipe.eq.5) then
        write(*,*) 'Lorentz-type window-function'
        write(*,*) 'with Fast Fourier Transform'
        a1=(6.0d0*log(10.0d0))/tmax
        esp=2.0d0*pi/tmax
        fmin=-(pi/tsp)
        fmax=-fmin
        do i=1, dim
            t=tsp*dble(i)
            c1(i)=func(i)*dexp(-a1*t)
        enddo
        call dfour1(c1, dim, 1)
        do i=1, dim
            c1(i)=c1(i)*coeff
        enddo
        fwr=fmin
        do i=(dim/2+2), dim
            fwr=fwr+esp
            if (fwr.ge.(-De)) write (14,*) convertE(1, fwr), (2.0d0*dble(c1(i)))
        enddo
        do i=1, (dim/2+1)
            fwr=fwr+esp
            if (fwr.le.Elim) write (14,*) convertE(1, fwr), (2.0d0*dble(c1(i)))
        enddo
    endif
    close (unit=18)
    close (unit=14)
    write(*,*) '-----'
    end

subroutine restart (ng, psitemp, norm)
implicit none
include 'parl.h'
integer i, ng
double precision norm
complex*16 psitemp(ng), psi0(nmax)
common /new/psi0
do i=1, ng
    psi0(i)=psitemp(i)/norm
enddo
return
end

subroutine boundstate (ng, tmax, De, stepnumber, En, num)
implicit none
include 'parl.h'
integer in, ng, i, step, stepnumber, j, kmin, kmax, num
double precision mass, E0, Delta, x0, xmin, xmax, xsp, Tau, Emax, t, Re, Im
double precision kin(nmax), xlim, p0, psp, pmin, pmax, pi, De, int(ng)
double precision p(ng), Econf, pwr, energyx, energyt, tstep, time, tmax
double precision convertE, convertT, convertL, convertM, Erif, sum
double precision convertP, range, xminr, ewrt, X11, DX, En, error
double precision coeff, E, amp, acmin, ecmax, deE, index, dP
complex*16 psix(ng), psip(ng), expot(ng), exkin(ng), exabspot(ng), iu
complex*16 psistore(ng), psitemp(ng), corr, c(stepnumber), psi0(nmax)

```

1/1

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 19/25

common /input/E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,Tau,xminr
common /new/psi0
common /abs_pot/X11,error,DX
common /constants/pi,iu
common /fluxes/ ecmin,ecmax,deE,indx
write(*,*)'-----'
write(*,*)'COMPUTING BOUND-STATE WAVE FUNCTION at E= ',
+ convertE(1,En)
write(*,*)'-----'
open(unit=31,file='correlation.dat')
open(unit=32,file='norm.dat')
open(unit=35,file='boundstate.dat')
pmin=-pi/xsp
pmax=-pmin
coeff=xsp/dsqrt(2.0d0*pi)
call pgen( psp, ng, p)
Emax=pmax**2/(2.0d0*mass)
Econf=E0+(3.0d0/(4.0d0*Delta)+(-p0))*(3.0d0/(2.0d0*Delta*mass))+De

write(*,*)
write(*,*)'-----'
write(*,*)'QUANTITY      ATOMIC UNIT ----> HUMAN UNIT'
write(*,*)'-----'
write(*,201)E0,convertE(1,E0)
write(*,202)Delta,convertL(1,Delta)
write(*,203)p0,-dsqrt(2.0d0*convertM(1,mass)*convertE(1,E0))
write(*,204)mass,convertM(1,mass)
write(*,205)xmin,convertL(1,xmin)
write(*,206)xmax,convertL(1,xmax)
write(*,207)xsp,convertL(1,xsp)
write(*,208)x0,convertL(1,x0)
write(*,209)tmax,convertT(1,tmax)
write(*,210)Tau,convertT(1,Tau)
write(*,211)Econf,convertE(1,Econf)
write(*,212)Emax,convertE(1,Emax)
write(*,213)pmin,convertP(1,pmin)
write(*,214)pmax,convertP(1,pmax)
write(*,215)psp,convertP(1,psp)
write(*,*)'-----'
201 format(' E0=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
202 format(' Delta=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
203 format(' p0=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
204 format(' mass=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
205 format(' xmin=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
206 format(' xmax=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
207 format(' xsp=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
208 format(' x0=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
209 format(' tmax=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
210 format(' Tau=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
211 format(' Emax=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
212 format(' Emax(allowed)=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
213 format(' pmin=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
214 format(' pmax=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
215 format(' psp=.....',f12.6,' ---->',f12.6)
if (Econf.gt.Emax) then
  write(*,*)'WARNING: Initial energy is too large!'
  stop
endif
sum=0.0d0
open(unit=9,file='psi0.in')
do i=1,ng
  read(9,*)psix(i)
  psi0(i)=psix(i)
enddo
close(unit=9)
X11=x(ng)-DX
amp=(2.0d0*Delta**2/pi)**0.25
do i=1,ng

```

Friday July 02, 2004

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 20/25

psistore(i)=psix(i)
psip(i)=amp*dexp(-((p(i)-p0)*Delta)**2)*zexp(iu*(p0-p(i))*x0)
if(i.gt.1) then
  if(dcabsg(psi0(i)).gt.dcabsg(psi0(i-1)).and.
+ dcabsg(psi0(i)).lt.0.0001d0*amp**2) kmin=i
  if(dcabsg(psi0(i)).lt.dcabsg(psi0(i-1)).and.
+ dcabsg(psi0(i)).gt.0.0001d0*amp**2) kmax=i
  endif
  expot(i)=zexp(-iu*pot(i)*Tau/2.0d0)
  kin(i)=(p(i)**2)/(2.0d0*mass)
  exkin(i)=zexp(-iu*kin(i)*Tau)
  psi0(i)=psix(i)
  sum=dcabsg(psi0(i))+sum
  int(i)=0.0d0
enddo
if(kmin.eq.ng.and.dcabsg(psi0(i)).gt.dcabsg(psi0(kmin))) then
  if(dcabsg(psi0(i)).lt.0.0001d0*amp**2) kmin=1
  do i=2,ng/2
    if(dcabsg(psi0(i)).gt.dcabsg(psi0(i-1)).and.
+ dcabsg(psi0(i)).lt.0.0001d0*amp**2) kmin=i
  enddo
  endif
  normconf=sqrt(sum*xsp)
  normconf1=normconf
  write(*,*)'PSI(X0)=' , normconf
  call energycontrol(kmin,kmax,ecmin,ecmax,deE,num,p,ng,dP)
  call absptolgen(ng,X11,error,mass,ecmin,ecmax,DX)
  do i=1,ng
    exabspot(i)=zexp(-iu*abspot(i)*Tau/2.0d0)
    psix(i)=psix(i)*expot(i)*exabspot(i)
    int(i)=int(i)+dble(psix(i))
  enddo
  t=0.0d0
  do j=1,stepnumber
    t=t+Tau
    call dfour1(psix,ng,-1)
    do i=1,ng
      psix(i)=psix(i)*exkin(i)
    enddo
    call dfour1(psix,ng,1)
    do i=1,ng
      psistore(i)=psix(i)*expot(i)/dble(ng)*exabspot(i)
      psix(i)=psistore(i)*expot(i)*exabspot(i)
      sum=sum+dcabsg(psistore(i))
      int(i)=int(i)+dble(zexp(iu*En*t)*psistore(i))
    enddo
    write(32,*)convertT(1,t),dsqrt(sum*xsp)
    c(j)=corr(ng,xsp,psi0,psistore)
    write(31,*)convertT(1,t),dcabsg(c(j))
  enddo
  sum=0.0d0
  do i=1,ng
    int(i)=int(i)*Tau
    sum=sum+dcabsg(int(i))
  enddo
  sum=dsqrt(sum*xsp)
  do i=1,ng
    int(i)=int(i)/sum
    write(35,*)xout(i),int(i)
  enddo
close(unit=35)
close(unit=32)
close(unit=31)
return
end

subroutine potentialtest(ng,stepnumber,De,num)
implicit none
include 'par1.h'

```

timdep_stampabile.f

1/1

74

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 21/25

integer in,ng,i,step,stepnumber,j,index(2),kmin,kmax,num
double precision mass,E0,Delta,x0,xmin,xmax,xsp,Tau,Emax,t,Re,Im
double precision kin(nmax),xlim,p0,psp,pmin,pmax,pi,De,int(ng)
double precision p(ng),Econf,pwr,energyx,energyp,tstep,time,tmax
double precision convertE,convertI,convertL,convertM,Erif,sum1,dP
double precision convertP,range,xminr,ewrt,X11,error,En,sum2,dim
double precision coeff,E,limite,ecmin,ecmax,psip2(ng),PET(num,2)
double precision D(ng,2),EM(ng),punto(num),amp,pp,deE,DX,ddx
double precision Eratio
complex*16 psix(ng),psip(ng),expot(ng),exkin(ng),exabspot(ng),iu
complex*16 psistore(ng),psitemp(ng),corr,c(stepnumber),psi0(nmax)
complex*16 deriv,zesp,psiE(num,2),dpsiE(num,2),temp,func(ng)
complex*16 prezesp,nderiv
common /input/E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,Tau,xminr
common /new/psi0
common /abs_pot/X11,error,DX
common /constants/pi,iu
common /fluxes/ ecmin,ecmax,deE,index
write(*,*)
write(*,*) 'COMPUTING ABSORBING POTENTIAL TEST'
write(*,*)
call inlderiv(index,ng,xsp,D)
open(unit=10,file='time-evolution.dat')
open(unit=38,file='norm_trans.dat')
open(unit=37,file='norm_cis.dat')
p0=-p0
pmin=-(pi/xsp)
pmax=-pmin
coeff=xsp/dsqrt(2.0d0*pi)
tmax=Tau*db1e(stepnumber)
call pgen(psp,ng,p)
Emax=Emax*(2.0d0*mass)
Econf=E0+(3.0d0/(4.0d0*Delta)+(p0))*(3.0d0/(2.0d0*Delta*mass))+De

write(*,*)
write(*,*)
write(*,*) 'QUANTITY          ATOMIC UNIT ----> HUMAN UNIT'
write(*,*)
write(*,201)E0,convertE(1,E0)
write(*,202)Delta,convertL(1,Delta)
write(*,203)p0,dsqrt(2.0d0*convertM(1,mass)*convertE(1,E0))
write(*,204)mass,convertM(1,mass)
write(*,205)xmin,convertL(1,xmin)
write(*,206)xmax,convertL(1,xmax)
write(*,207)xsp,convertL(1,xsp)
write(*,208)x0,convertL(1,x0)
write(*,209)tmax,convertT(1,tmax)
write(*,210)Tau,convertT(1,Tau)
write(*,211)Econf,convertE(1,Econf)
write(*,212)Emax,convertE(1,Emax)
write(*,213)pmin,convertP(1,pmin)
write(*,214)pmax,convertP(1,pmax)
write(*,215)psp,convertP(1,psp)
write(*,*)
write(*,*)
201 format(' E0=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
202 format(' Delta=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
203 format(' p0=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
204 format(' mass=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
205 format(' xmin=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
206 format(' xmax=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
207 format(' xsp=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
208 format(' x0=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
209 format(' tmax=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
210 format(' Tau=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
211 format(' Emax=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
212 format(' Emax(allowed)=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
213 format(' pmin=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
214 format(' pmax=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)

```

Friday July 02, 2004

timdep_stampabile.f

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 22/25

215 format(' psp=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
if(Econf.gt.Emax) then
write(*,*) 'WARNING: Initial energy is too large!'
stop
endif
sum1=0.0d0
sum2=0.0d0
limite=X11+DX+(10**(-15))
amp=(2.0d0*Delta**2/pi)**0.25
kmin=1
kmax=1
do i=1,ng
psix(i)=(2.0d0*pi*Delta**2)**(-0.25d0)*
+ dexp(-((x(i)-x0)/2.0d0/Delta)**2)*zexp(iu*p0*x(i))
psi0(i)=psix(i)
psip(i)=amp*dexp(-((p(i)-p0)*Delta)**2)*zexp(iu*(p0-p(i))*x0)
func(i)=psip(i)
if(i.gt.1) then
if(dcabsq(psip(i)).gt.dcabsq(psip(i-1)).and.
+ dcabsq(psip(i)).lt.0.001d0*amp**2) kmin=i
if(dcabsq(psip(i)).lt.dcabsq(psip(i-1)).and.
+ dcabsq(psip(i)).gt.0.001d0*amp**2) kmax=i
endif
psistore(i)=psix(i)
expot(i)=zexp(-iu*pot(i)*Tau/2.0d0)
kin(i)=(p(i)**2)/(2.0d0*mass)
exkin(i)=zexp(-iu*kin(i)*Tau)
psi0(i)=psix(i)
if(x(i).le.limite) sum1=dcabsq(psi0(i))+sum1
if(x(i).gt.limite) sum2=dcabsq(psi0(i))+sum2
enddo
if(kmin.eq.ng.and.dcabsq(psip(1)).gt.dcabsq(psip(kmin))) then
if(dcabsq(psip(1)).lt.0.001d0*amp**2) kmin=1
do i=2,kmax
if(dcabsq(psip(i)).gt.dcabsq(psip(i-1)).and.
+ dcabsq(psip(i)).lt.0.001d0*amp**2) kmin=i
enddo
endif
pwr=pmin
do i=(ng/2+2),ng
pwr=pwr+psp
write(92,*) convertP(1,pwr),dcabsq(psip(i)),i
enddo
do i=1,(ng/2+1)
pwr=pwr+psp
write(92,*) convertP(1,pwr),dcabsq(psip(i)),i
enddo
call energycontrol(kmin,kmax,ecmin,ecmax,deE,num,p,ng,dP)
call absptngen(ng,X11,error,mass,ecmin,ecmax,DX)
do i=1,ng
exabspot(i)=zexp(-iu*abspot(i)*Tau/2.0d0)
if(abstipe.eq.2) then
if(abs(x(i)-(X11+DX)).lt.10.0d-12) then
abspot(i)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
endif
endif
write(90,*) xout(i),exabspot(i),abspot(i)
enddo
do i=1,num
punto(i)=p(kmin)+(dP*(i-1))
psip2(i)=dsqrt(2.0d0*Delta**2/pi)*
+ dexp(-2.0d0*((punto(i)-p0)*Delta)**2))
EM(i)=punto(i)**2/(2.0d0*mass)
enddo
normconf=sqrt((sum1+sum2)*xsp)
normconf1=normconf
write(*,*) 'IPSI(X0)=' ,normconf
do i=1,ng
psix(i)=psix(i)*expot(i)*exabspot(i)

```

1/1

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 23/25
c      psix(i)=psix(i)*expot(i)
      enddo
      t=0.0d0
      do i=1,num
        psiE(i,1)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
        psiE(i,2)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
        dpsie(i,1)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
        dpsie(i,2)=dcmplx(0.0d0,0.0d0)
      enddo
      do j=1,stepnumber
        sum1=0.0d0
        sum2=0.0d0
        t=t+tau
        call dfour1(psix,ng,-1)
        do l=1,ng
          psix(l)=psix(i)*exkin(i)
        enddo
        call dfour1(psix,ng,1)
        do l=1,ng
          psistore(l)=psix(i)*expot(i)/dble(ng)*exabspot(i)
          if(x(l).le.limite) sum1=sum1+dcabsq(psistore(l))
          if(x(l).gt.limite) sum2=sum2+dcabsq(psistore(l))
          psix(l)=psistore(l)*expot(i)*exabspot(i)
        enddo
        write(37,*)convertT(1,t),dsqrt(sum1*xsp)
        write(38,*)convertT(1,t),dsqrt(sum2*xsp)
        write(98,701)convertT(1,t),dble(psistore(index(1))),
+         dble(psistore(index(2)))
701      format(3(f20.11,2x))
        do l=1,num
          zesp=zexp(iu*EM(i)*t)
          psiE(i,1)=psiE(i,1)+zesp*psistore(index(1))
          psiE(i,2)=psiE(i,2)+zesp*psistore(index(2))
          dpsie(i,1)=dpsie(i,1)+zesp*deriv(ng,psistore,D,1)
          dpsie(i,2)=dpsie(i,2)+zesp*deriv(ng,psistore,D,2)
        enddo
      enddo
      do i=1,ng
        write(10,502)xout(i),dcabsq(psistore(i)),
+         dcabsq(psi0(i))
502      enddo
      format(f10.3,2x,2(f20.15))
      write(*,*)'-----'
      write(*,*)'COMPUTING Pt(E)'
      write(*,*)'-----'
      open(unit=77,file='PET.dat')
      do i=1,num
        temp=iu*(dconj(psiE(i,1))*dpsie(i,1))*tau**2
        PET(i,1)=-dble(temp)*punto(i)/(2.0d0*pi*mass**2*psip2(i))
        temp=iu*(dconj(psiE(i,2))*dpsie(i,2))*tau**2
        PET(i,2)=-dble(temp)*punto(i)/(2.0d0*pi*mass**2*psip2(i))
        ddx=2.62206d0/(2.0d0*DX*p(kmin))
        Eratio=(punto(i)**2/(2.0d0*mass))/ecmin
        write(77,*)ddx,PET(i,1),PET(i,2),Eratio
      enddo
      close(unit=10)
      close(unit=77)
      close(unit=37)
      close(unit=38)
      return
      end

      subroutine energycontrol(kmin,kmax,emi,ema,dE,num,p,ng,dP)
      implicit none
      integer kmin,kmax,num,ng,i,step
      double precision emi,ema,dE,ec1,ec2,p1,p2,convertE,p(ng)
      double precision test1,test,xminr,dP,convertP
      double precision E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,tau
      common /input/E0,Erif,Delta,mass,xmin,xmax,x0,xsp,p0,psp,tau,xminr

```

Friday July 02, 2004

```

Jul 02, 04 16:42      timdep_stampabile.f      Page 24/25
      ec1=p(kmin)**2/(2.0d0*mass)
      ec2=p(kmax)**2/(2.0d0*mass)
      p1=dsqrt(2.0d0*mass*emi)
      p2=dsqrt(2.0d0*mass*ema)
      num=(ema-emi)/dE
      test1=dabs(p1-p(1))
      if(ec1.gt.emi)then
        write(*,*)'WARNING: minimum energy for flux analysis has been'
        write(*,*)'changed into:',convertE(1,ec1),' eV'
        emi=ec1
      else
        do i=1,ng
          test=dabs(p1-p(i))
          if(test.lt.test1)then
            test1=test
            kmin=i
          endif
        enddo
      endif
      test1=dabs(p2-p(1))
      if(ec2.lt.ema)then
        write(*,*)'WARNING: maximum energy for flux analysis has been'
        write(*,*)'changed into:',convertE(1,ec2),' eV'
        ema=ec2
      else
        do i=1,ng
          test=dabs(p2-p(i))
          if(test.lt.test1)then
            test1=test
            kmax=i
          endif
        enddo
      endif
      dE=(ema-emi)/dble(num)
      dP=(p(kmax)-p(kmin))/num
      write(*,*)'-----'
      write(*,*)'FLUX ANALYSIS PARAMETERS'
      write(*,*)'-----'
      write(*,*)'QUANTITY          ATOMIC UNIT ----> HUMAN UNIT'
      write(*,*)'-----'
      write(*,216)emi,convertE(1,emi)
      write(*,217)ema,convertE(1,ema)
      write(*,218)dE,convertE(1,dE)
      write(*,*)'kmin=',kmin,' kmax=',kmax,' dP=',convertP(1,dP)
      write(*,*)'p(kmin)=',convertP(1,p(kmin)),' p(kmax)='
+      convertP(1,p(kmax))
      write(*,*)'-----'
216      format(' Emin=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
217      format(' Emax=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
218      format(' dE=.....',f12.6,' ----> ',f12.6)
      return
      end

      subroutine vetgen(kmin,kmax,ng,dP,vet)
      implicit none
      integer i,j,kmin,kmax,ng,dP
      integer vet(ng)
      do i=1,ng
        vet(i)=0
      enddo
      do i=1,ng
        if(kmin.lt.kmax)then
          do j=kmin,kmax,dP
            if(i.eq.j)vet(i)=1
          enddo
        else
          do j=kmin,ng,dP

```

timdep_stampabile.f

1/1

```

Jul 02, 04 16:42          timdep_stampabile.f          Page 25/25

      if (i.eq.j)vet(i)=1
    enddo
      do j=kmax,1,-dP
        if (i.eq.j)vet(i)=1
      enddo
    endif
    write(95,*)vet(i)
  enddo
stop
return
end

SUBROUTINE dfour1(data,nn,isign)
INTEGER isign,nn
DOUBLE PRECISION data(2*nn)
INTEGER i,istep,j,m,mmax,n
DOUBLE PRECISION tempi,tempr
DOUBLE PRECISION theta,wi,wpi,wpr,wr,wtemp
n=2*nn
j=1
do i=1,n,2
  if(j.gt.i)then
    tempr=data(j)
    tempi=data(j+1)
    data(j)=data(i)
    data(j+1)=data(i+1)
    data(i)=tempr
    data(i+1)=tempi
  endif
  m=nn
1  if ((m.ge.2).and.(j.gt.m)) then
    j=j-m
    m=m/2
    goto 1
  endif
  j=j+m
enddo
mmax=2
2  if (n.gt.mmax) then
  istep=2*mmax
  theta=6.28318530717959d0/dble(isign*mmax)
  wpr=-2.d0*dsin(0.5d0*theta)**2
  wpi=dsin(theta)
  wr=1.d0
  wi=0.d0
  do m=1,mmax,2
    do i=m,n,istep
      j=i+mmax
      tempr=(wr)*data(j)-(wi)*data(j+1)
      tempi=(wr)*data(j+1)+(wi)*data(j)
      data(j)=data(i)-tempr
      data(j+1)=data(i+1)-tempi
      data(i)=data(i)+tempr
      data(i+1)=data(i+1)+tempi
    enddo
    wtemp=wr
    wr=wr*wpr-wi*wpi+wr
    wi=wi*wpr+wtemp*wpi+wi
  enddo
  mmax=istep
  goto 2
endif
return
END

```

Bibliografia

- Abramowitz, M. and Stegun, I. A.: 1972, *Handbook of Mathematical Functions*, seventh edition
- Bates, D. R. and Spitzer, L.: 1951, *Astrophys. J.* **113**, 441
- Black, J. H. and Dalgarno, A.: 1973, *Astrophys. Lett.* **15**, 79
- Cohen-Tannoudji, C., Diu, B., and Laloe, F.: 1998, *Quantum Mechanics*, Vol. two, Hermann
- Dalgarno, A.: 1987, *Physical Processes in Interstellar Clouds*, D. Reidel, Dordrecht
- Diestler, D. J.: 1971, *J. Chem. Phys.* **54**, 4547
- Gerlich, D. and Horning, S.: 1992, *Chem. Rev.* **92**, 1509
- Gonzalez-Lezana, T., Rackham, E. J., and Manolopoulos, D. E.: 2004, *J. Chem. Phys.* **120(5)**, 2247
- Gredel, R., Lepp, S., Dalgarno, A., and Herbst, E.: 1989, *Astrophys. J.* **347**, 289
- Heger, M. L.: 1922, *Lick. Obs. Bull.* **10**, 146
- Herbst, E. and Klemperer, W.: 1973, *Astrophys. J.* **185**, 505
- Hollenbach, D. J. and Salpeter, E. E.: 1971, *Astrophys. J.* **163**, 155
- Lee, H.-H., Bettens, R. P. A., and Herbst, E.: 1996, *Astronomy & Astrophysics Supplement* **119**, 111
- Loiudice, M., Bassi, M., and Carminati, M.: 2004, *On the Art of Cooking Kebab and the Felafel Theory*, Vol. First, ed. TIRONI - Politecnico di Milano, Milano, fifth edition, He will splint you

- Manolopoulos, D. E.: 2002, *J. Chem. Phys.* **117**(21), 9552
- Martinazzo, R. and Tantardini, G. F.: 2004, *to be published*
- McNally, D.: 1962, *Monthly Notices Royal Astronomical Society* **124**, 155
- Millar, T. J., Farquhar, P. R. A., and Willacy, K.: 1997, *Astronomy & Astrophysics Supplement* **121**, 139
- Murrell, J. N. and Bosanac, S. D.: 1989, *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions*, John Wiley & Sons
- Ohishi, M.: 1997, *Molecules in Astrophysics: Probes and Processes*, Kluwer, Dordrecht, IAU Symposium 178
- Osculati, A., Arnaboldi, R., and Pera, A.: 2004, *On the Mysterious Mystery of Shish and Doner Kebab*, Vol. First, Politecnico di Milano, Milano, seventh edition, I will write with my invisible typewriter
- Perry, J. S. A. and Price, S. D.: 2003, *Astrophys. Space Sci.* **285**, 769
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., and Vetterling, W. T.: 2004, *NUMERICAL RECIPES, The Art of Scientific Computing*, www.library.cornell.edu/nr/bookpdf.html
- Riss, U. V. and Meyer, H.-D.: 1996, *J. Chem. Phys.* **105**, 1409
- Roberge, W. G., Jones, D., Lepp, S., and Dalgarno, A.: 1991, *Astrophys. J. Supplement* **77**, 287
- Schatz, G. C. and Kupperman, A.: 1975, *J. Chem. Phys.* **62**, 2502
- Schatz, G. C. and Kupperman, A.: 1976, *J. Chem. Phys.* **65**, 4668
- Smith, W. H., Liszt, H. S., and Lutz, B. L.: 1973, *Astrophys. J.* **183**, 69
- Stancil, P. C. and Dalgarno, A.: 1997a, *Astrophys. J.* **479**, 543
- Stancil, P. C. and Dalgarno, A.: 1997b, *Astrophys. J.* **490**, 543
- Stecher, T. P. and Williams, D. A.: 1966, *Astrophys. J.* **146**, 88
- Stecher, T. P. and Williams, D. A.: 1972, *Astrophys. J.* **177**, 141
- Stecher, T. P. and Williams, D. A.: 1974, *Monthly Notices Royal Astronomical Society*

168, 51, Short Communication

- Szabo, A. and Ostlund, N. S.: 1996, *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications Inc., New York
- Tielens, A. G. G. M. and Allamandola, L. J.: 1987, *Interstellar Processes*, D. Reidel, Dordrecht
- Tielens, A. G. G. M. and Hagen, W.: 1982, *Astronomy & Astrophysics* **114**, 245
- van Dishoeck, E. F.: 1988, *Millimetre and Submillimetre Astronomy*, Kluwer, Dordrecht
- van Dishoeck, E. F.: 1994, *The First Symposium on the Infrared Cirrus and Diffuse Interstellar Clouds*, ASP, San Francisco, ASP Conference Series n. 58
- van Dishoeck, E. F.: 1998, in T. W. Hartquist and D. A. Williams (eds.), *The Molecular Astrophysics of Stars and Galaxies*, p. 53, Clarendon Press, Oxford
- Watson, W. D.: 1974, *Astrophys. J.* 189
- Watson, W. D. and Salpeter, E. E.: 1972a, *Astrophys. J.* **174**, 321
- Watson, W. D. and Salpeter, E. E.: 1972b, *Astrophys. J.* **175**, 659
- Wickramasinghe, N. C.: 1970, Paper presented at the IAU General Assembly, Brighton
- Zhang, J. Z. H.: 1999, *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific, New Jersey