

22, 23 y 24 de Octubre de 2008. El Escorial (Madrid)

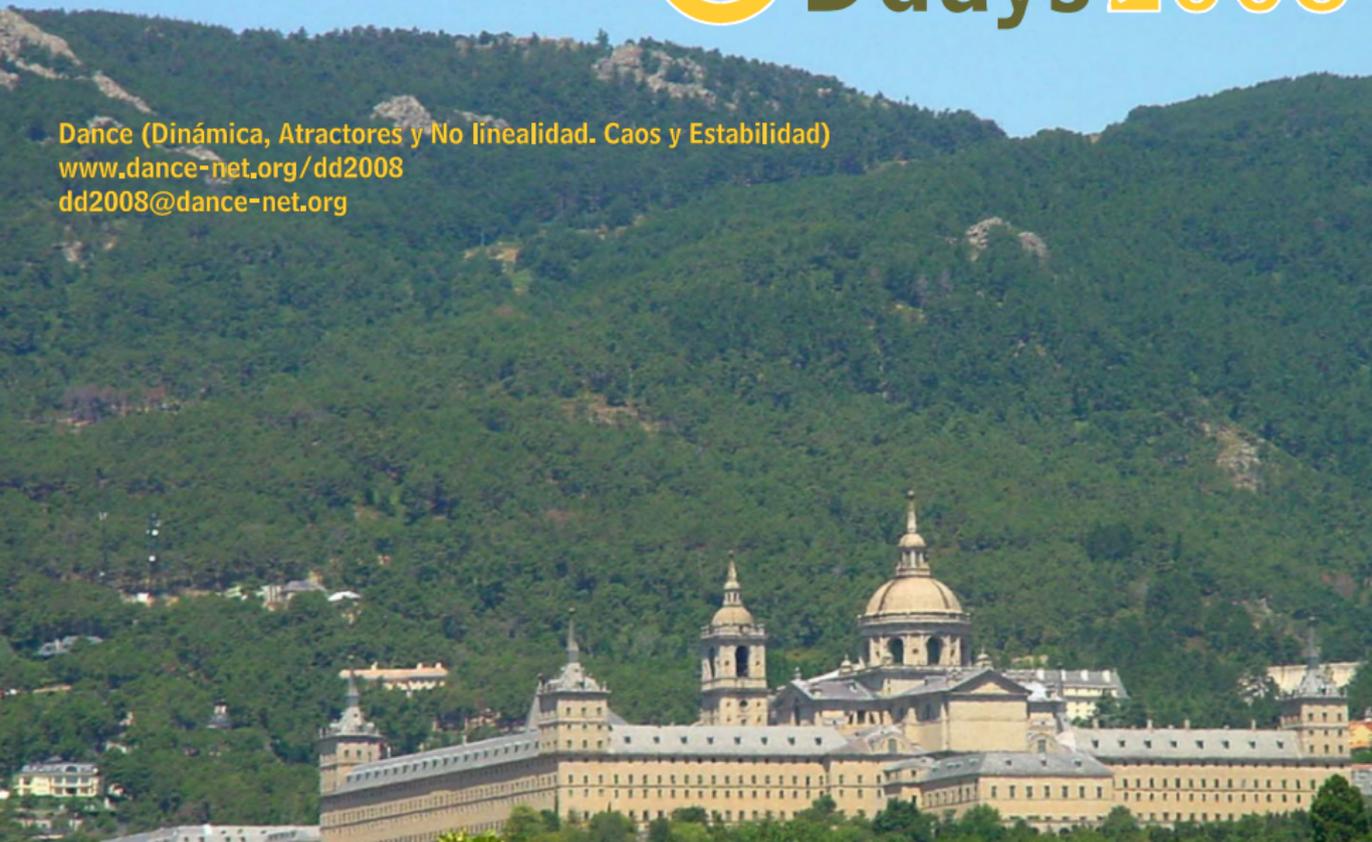
Cuarta reunión de la red temática Dance

 Ddays 2008

Dance (Dinámica, Atractores y No linealidad. Caos y Estabilidad)

www.dance-net.org/dd2008

dd2008@dance-net.org



CARACTERIZACIÓN DEL ESTADO DE TRANSICIÓN EN PROBLEMAS DE DINÁMICA MOLECULAR

Jesús F. Palacián

Departamento de Ingeniería Matemática e Informática
Universidad Pública de Navarra

Ddays 2008, El Escorial (Madrid)
23 de octubre de 2008

Índice

1 Motivación

2 Sillas de Rango Uno

- Un Poco de Teoría
- Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
- Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
- Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser

3 Sillas de Rango Mayor que Uno

- Nueva Versión del Estado de Transición
- Ejemplo 4: Átomo de Helio

Índice

1 Motivación

2 Sillas de Rango Uno

- Un Poco de Teoría
- Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
- Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
- Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser

3 Sillas de Rango Mayor que Uno

- Nueva Versión del Estado de Transición
- Ejemplo 4: Átomo de Helio

Índice

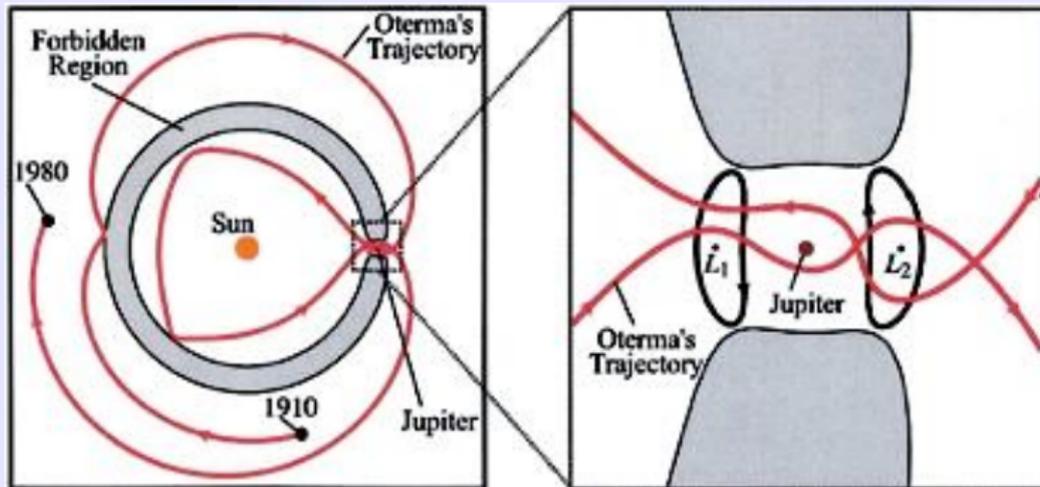
- 1 Motivación
- 2 Sillas de Rango Uno
 - Un Poco de Teoría
 - Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
 - Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
 - Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser
- 3 Sillas de Rango Mayor que Uno
 - Nueva Versión del Estado de Transición
 - Ejemplo 4: Átomo de Helio

Colaboradores

- Thomas Bartsch, University of Loughborough, Reino Unido
- Rosa Benito, Universidad Politécnica de Madrid
- Tino Borondo, Universidad Autónoma de Madrid
- Andy Burbanks, University of Portsmouth, Reino Unido
- David Farrelly, Utah State University, EE.UU.
- Manuel Iñarrea, Víctor Lanchares, Ana I. Pascual y J. Pablo Salas, Universidad de La Rioja
- George Haller, MIT, EE.UU.
- Charlie Jaffé, West Virginia University, EE.UU.
- Shinnosuke Kawai, University of Hokkaido, Japón
- Turgay Uzer, Georgia Institute of Technology, EE.UU.
- Stephen Wiggins, University of Bristol, Reino Unido
- Patricia Yanguas, Universidad Pública de Navarra

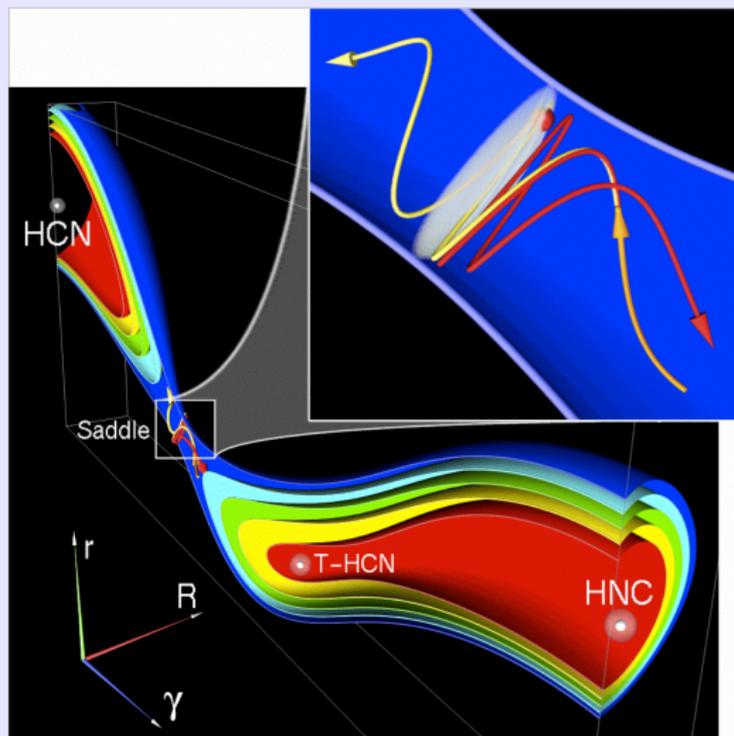
Captura en el Sistema Solar

- Problema restringido de los tres cuerpos: el Sol y Júpiter son los cuerpos primarios.
- Los asteroides o cometas se consideran partículas infinitesimales.



El movimiento de Oterma (W.S. Koon, M.W. Lo, J.E. Marsden & S.D. Ross, en *Chaos* 2000)

Reacción Dinámica: Isomerización del HCN



(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer & P. Yanguas en *Adv. Chem. Phys.* 2005) 

La Clave

Teoría (Clásica) del Estado de Transición (ET) es la teoría diseñada para estudiar la velocidad de reacción. Postula una partición del espacio fásico en regiones reactivas y productos, que se separan mediante una superficie divisoria que las trayectorias reactivas tienen que traspasar.

Algunas Consideraciones

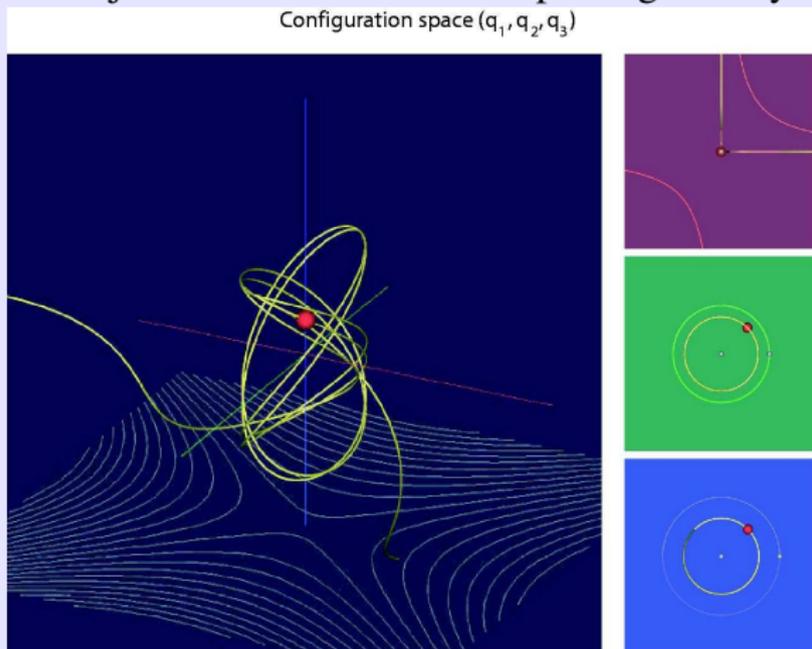
- Fue iniciada por E.P. Wigner hacia 1930.
- Es una teoría que se formula en el espacio fásico.
- Está diseñada para **sistema multidimensionales**.
- El estado de transición es (localmente) una hipersuperficie de **no retorno**.
- El estado de transición identifica **barreras impenetrables que dividen el espacio fásico** en hipervolumenes de condiciones iniciales que reaccionarán frente a los que no lo harán.

Necesidad de Algoritmos Simbólicos (y Numéricos)

- **Determinación muy precisa** de las estructuras geométricas que entran en juego.
- Cálculos de **velocidades de reacción** en relación al flujo a través del estado de transición.
- Planteamiento de **estrategias de visualización** de trayectorias, soluciones periódicas, toros invariantes, variedades centrales, etc.

Ionización de Electrones #1

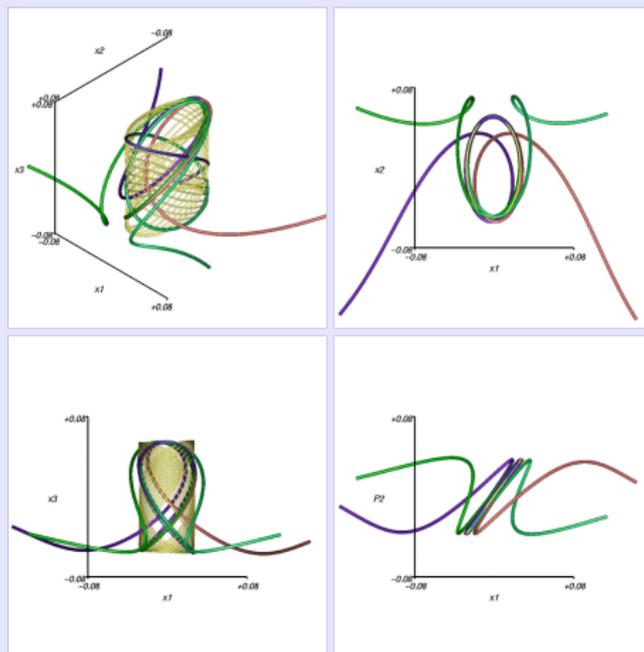
Electrón ionizando bajo la influencia de un campo magnético y otro eléctrico



(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer & P. Yanguas en
Adv. Chem. Phys. 2005)

Ionización de Electrones #2

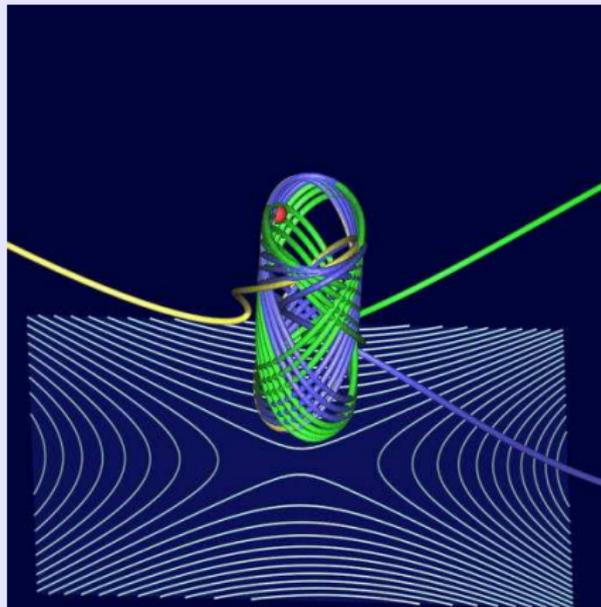
Condiciones iniciales tomadas en la VINH y en sus variedades estable e inestable



(T. Uzer, C. Jaffé, J. Palacián, P. Yanguas & S. Wiggins en *Nonlinearity* 2002)

Ionización de Electrones #3

Trayectorias de dos electrones muy cercanos entre sí en el espacio fásico que se aproximan a la silla donde va a tener lugar la ionización



(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer & P. Yanguas en
Adv. Chem. Phys. 2005)

Índice

1 Motivación

2 Sillas de Rango Uno

- Un Poco de Teoría
- Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
- Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
- Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser

3 Sillas de Rango Mayor que Uno

- Nueva Versión del Estado de Transición
- Ejemplo 4: Átomo de Helio

Teoría del Estado de Transición #1

Comenzamos con un sistema hamiltoniano del tipo:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + \lambda q_n p_n \\ &+ f_1(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}, \mathcal{I}) \\ &+ f_2(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1})\end{aligned}$$

donde

- $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ denotan coordenadas canónicas;
- $\mathcal{I} \equiv p_n q_n$;
- f_1, f_2 son funciones de orden al menos tres;
- $f_1(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}, 0) = 0$.

Teoría del Estado de Transición #2

El hamiltoniano \mathcal{H} tiene un punto de equilibrio en el origen:

- La **variedad central** del origen es de dimensión $2n - 2$ y viene dada por $p_n = q_n = 0$.
- La **variedad estable** del origen tiene dimensión 1 y es:

$$q_i = p_i = 0, \quad i = 1, \dots, n - 1, \quad q_n = 0.$$

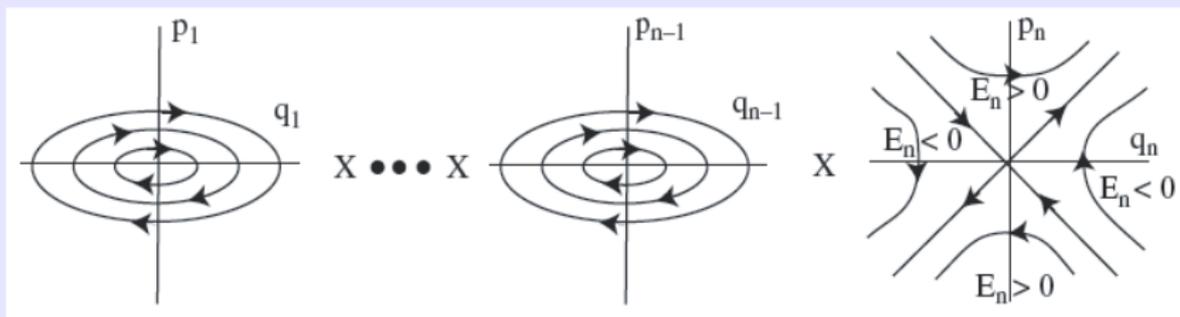
- La **variedad inestable** del origen es de dimensión 1:

$$q_i = p_i = 0, \quad i = 1, \dots, n - 1, \quad p_n = 0.$$

Dinámica de la parte lineal

(T. Uzer, C. Jaffé, J. Palacián, P. Yanguas & S. Wiggins en *Nonlinearity* 2002)

centro $\times \dots \times$ centro \times silla



Equilibrios inestables: **Sillas de rango uno**

Teoría del Estado de Transición #3

La superficie de energía es:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + \lambda q_n p_n \\ &+ f_1(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}, \mathcal{I}) \\ &+ f_2(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}) = h = C > 0.\end{aligned}$$

La **variedad invariante normalmente hiperbólica (VINH)** es la intersección de la variedad central del origen con la superficie de energía

Teoría del Estado de Transición #4

- La VINH asociada con \mathcal{H} viene dada por:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_h^{2n-3} &= \left\{ (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \mid q_n = p_n = 0, \right. \\ &\quad \left. \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + f_2(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}) \right. \\ &\quad \left. = h = C > 0 \right\}. \end{aligned}$$

Teoría del Estado de Transición #5

- 1 La VINH actúa como un punto silla multidimensional.
- 2 Su dimensión es $2n - 3$.
- 3 Se aproxima mediante formas normales de orden alto.

En la VINH las velocidades de contracción y expansión correspondientes a la dinámica (lineal) transversal a la esfera de dimensión $2n - 3$ dominan a las correspondientes a la dinámica (lineal) tangente a dicha esfera.

Teoría del Estado de Transición #7

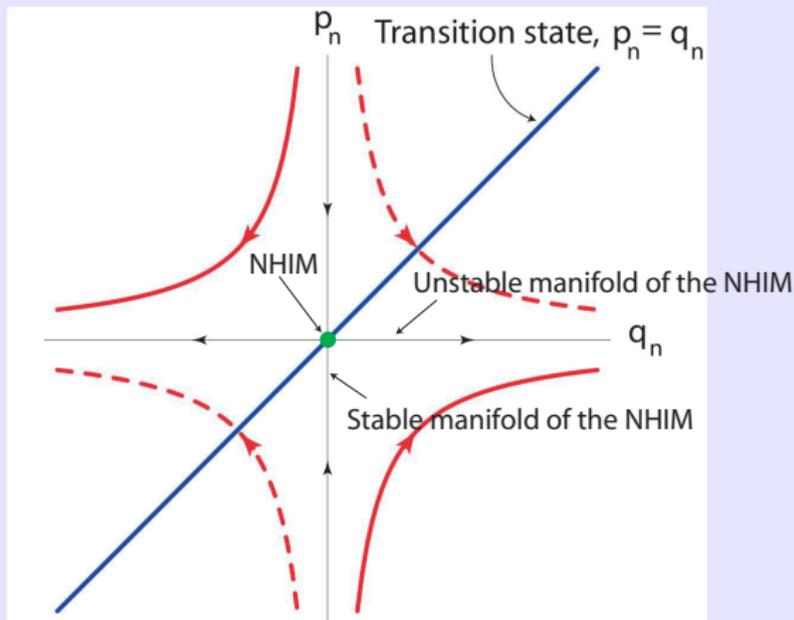
El estado de transición se obtiene tomando $q_n = p_n$:

$$\mathcal{T}S_h^{2n-2} = \left\{ (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \mid q_n = p_n, \right. \\ \left. \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + f_1(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}, p_n^2) \right. \\ \left. + f_2(q_1, \dots, q_{n-1}, p_1, \dots, p_{n-1}) = h = C > 0 \right\}.$$

- 1 Las trayectorias que **crucan** el estado de transición corresponden a **trayectorias reactivas**.
- 2 El estado de transición es “una superficie de no retorno” que existe en el hamiltoniano original.
- 3 El estado de transición es una esfera de dimensión $2n - 2$, es de codimensión uno en la superficie de energía.
- 4 **Todas las trayectorias** que reaccionan han de hacerlo a través del estado de transición.

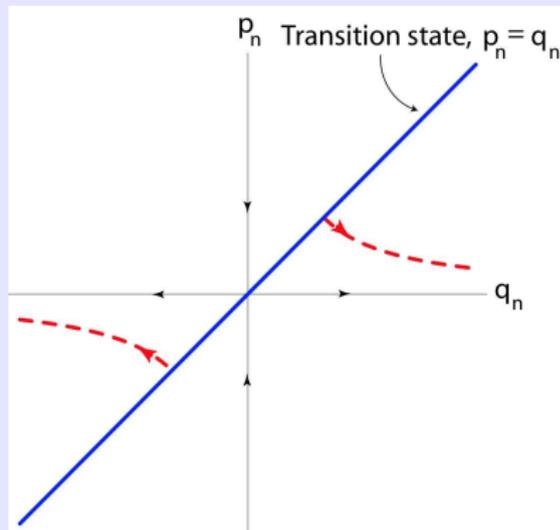
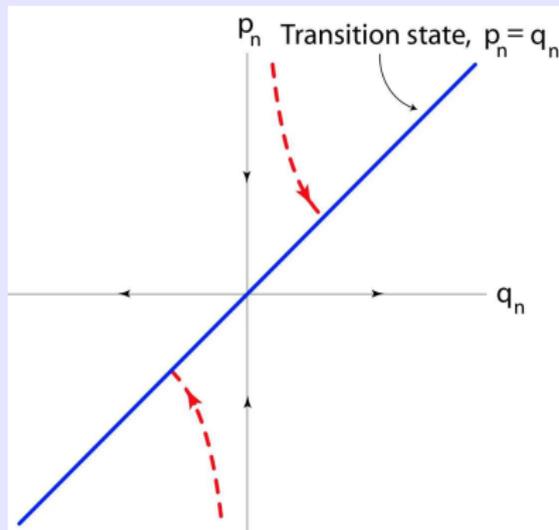
Teoría del Estado de Transición #8

Proyección de una partícula reactiva en el plano q_n-p_n



Teoría del Estado de Transición #9

Proyecciones de los segmentos **reactivos** (izquierda) y **productos** (derecha) de trayectorias progresivas y regresivas



(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer & P. Yanguas en *Adv. Chem. Phys.* 2005)

Formas Normales #1

Dado un sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; t),$$

donde la función $\mathbf{f} \in C^\infty$ se escribe como:

$$\begin{aligned} \mathbf{f} : D \subseteq \mathbb{R}^n \times \mathbb{R} &\longrightarrow \mathbb{R}^n \\ (\mathbf{x}, t) &\longmapsto \mathbf{f}(\mathbf{x}; t), \end{aligned}$$

el objetivo es **encontrar la mayor cantidad posible de información** de él: soluciones aproximadas, equilibrios, soluciones periódicas y otras estructuras invariantes, analizar la integrabilidad del sistema, clasificar las bifurcaciones paramétricas, estudiar propiedades físicas del problema,

En general

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}; \varepsilon, t) = \sum_{n \geq 0} \frac{\varepsilon^n}{n!} \mathbf{f}_n(\mathbf{x}; t), \quad |\mathbf{f}_0| \gg \varepsilon |\mathbf{f}_1| \gg \frac{\varepsilon^2}{2} |\mathbf{f}_2| \gg \frac{\varepsilon^3}{6} |\mathbf{f}_3| \gg \dots$$

Formas Normales #2

La función f corresponde a un **campo vectorial hamiltoniano** si n es par, $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ y existe un campo escalar

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \varepsilon, t) = \sum_{n \geq 0} \frac{\varepsilon^n}{n!} \mathcal{H}_n(\mathbf{q}, \mathbf{p}; t), \quad |\mathcal{H}_0| \gg \varepsilon |\mathcal{H}_1| \gg \varepsilon^2 |\mathcal{H}_2|/2 \gg \dots,$$

tal que:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{q}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} \\ \frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}}. \end{cases}$$

Si $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \mathbf{p}; \varepsilon, t)$ no depende explícitamente del tiempo el problema se dice **autónomo** y \mathcal{H} es una primera integral del campo vectorial, i.e. es constante sobre las soluciones.

Formas Normales #3

La transformación $\mathbf{x} = X(\mathbf{y}; \varepsilon)$ relaciona las coordenadas **antiguas** \mathbf{x} con las **nuevas**, \mathbf{y} , y es una *transformación cercana a la identidad*.

El **cambio directo** viene dado por:

$$\mathbf{x} = X(\mathbf{y}; \varepsilon) = \mathbf{y} + \sum_{n \geq 1} \frac{\varepsilon^n}{n!} \mathbf{y}_0^{(n)}$$

con $\mathbf{y}_0^{(0)} \equiv \mathbf{y}$, $\mathbf{y}_n^{(0)} \equiv 0$ si $n \geq 1$.

El **cambio inverso** es:

$$\mathbf{y} = Y(\mathbf{x}; \varepsilon) = \mathbf{x} + \sum_{n \geq 1} \frac{\varepsilon^n}{n!} \mathbf{x}_0^{(n)}$$

con $\mathbf{x}_0^{(0)} \equiv \mathbf{x}$, $\mathbf{x}_n^{(0)} \equiv 0$ si $n \geq 1$.

Formas Normales y la Teoría del Estado de Transición

Una vez que la normalización se ha efectuado se calculan **expresiones explícitas** de la VINH, sus variedades estable e inestable y el estado de transición en el sistema original, i.e., en las coordenadas

$$(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = (Q_1, \dots, Q_n, P_1, \dots, P_n)$$

en términos de las coordenadas “normalizadas”, i.e.,

$$(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n).$$

Primero se necesita calcular el cambio directo que relaciona (\mathbf{Q}, \mathbf{P}) con (\mathbf{q}, \mathbf{p}) .

- La VINH se obtiene haciendo $q_n = p_n = 0$.
- La variedad estable de la VINH se obtiene como $q_n = 0$.
- La variedad inestable de la VINH se calcula haciendo $p_n = 0$.
- El estado de transición se consigue haciendo $q_n = p_n$.

Índice

1 Motivación

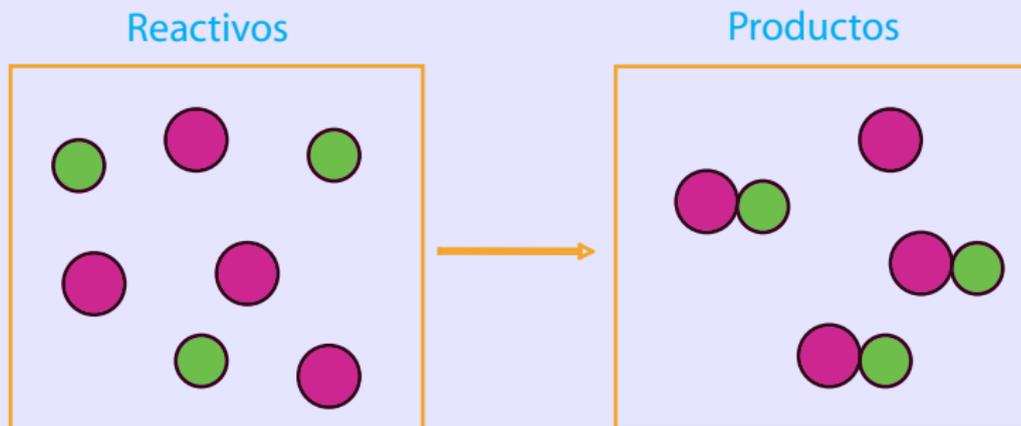
2 Sillas de Rango Uno

- Un Poco de Teoría
- **Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC**
- Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
- Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser

3 Sillas de Rango Mayor que Uno

- Nueva Versión del Estado de Transición
- Ejemplo 4: Átomo de Helio

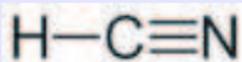
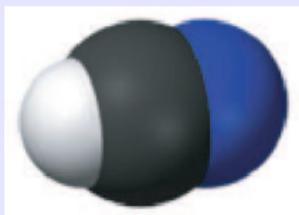
Una Reacción Química



Unas sustancias iniciales llamadas reactivos, se transforman en otras sustancias distintas llamadas productos

Cianido/Isocianido de Hidrógeno

Cianido de hidrógeno



Isocianido de hidrógeno

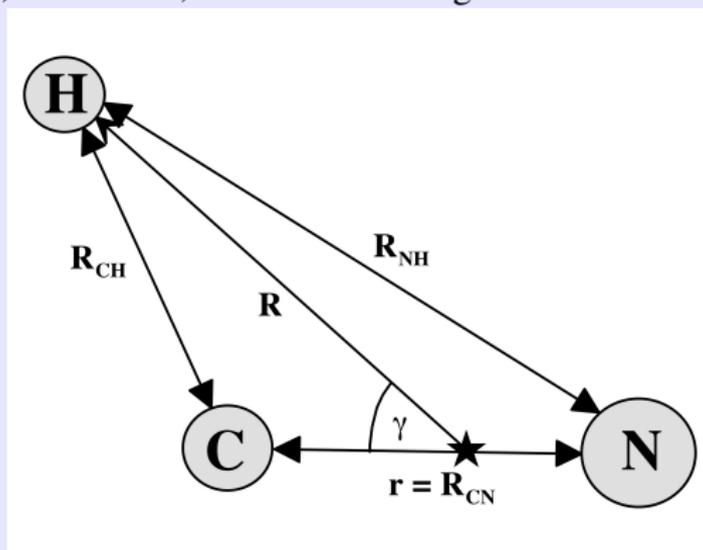


Proceso de **isomerización en una molécula triatómica:**

Los átomos de carbono y nitrógeno se “revuelven” entre sí

Hamiltoniano en Coordenadas de Jacobi #1

(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer & P. Yanguas en *Adv. Chem. Phys.* 2005)



- Utilizando las simetrías del problema molecular de tres cuerpos, podemos reducirlo a otro equivalente de **cuatro grados de libertad**.
- Eliminamos el cuarto grado de libertad que es la proyección del momento angular en un eje.

Hamiltoniano en Coordenadas de Jacobi #2

$$H = T(p_r, p_R, p_\gamma, r, R) + V(r, R, \gamma)$$

- $T(p_r, p_R, p_\gamma, r, R)$ es la **energía cinética**:

$$T(p_r, p_R, p_\gamma, r, R) = \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{1}{2m} p_R^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu r^2} + \frac{1}{m R^2} \right) p_\gamma^2 :$$

$$\textcircled{1} \quad \mu = \frac{m_C m_N}{m_C + m_N},$$

$$\textcircled{2} \quad m = \frac{m_H (m_C + m_N)}{m_H + m_C + m_N}.$$

Hamiltoniano en Coordenadas de Jacobi #3

- $V(r, R, \gamma) = V_{21} + V_{22} + V_{22} + V_{23} + V_3$ es la **energía potencial**:

$$V_{2i}(R_i) = -D_{e,i} e^{-a_{1,i}(R_i - R_{0,i})} \sum_{k=0}^n a_{k,i} (R_i - R_{0,i})^k,$$

con $D_{e,i}$, $a_{k,i}$, $R_{0,i}$ constantes

$$V_3(R_{CN}, R_{CH}, R_{NH}) = V_I^0 \mathcal{S}(\mathcal{R}) \mathcal{P}(\mathcal{R}) :$$

- 1 $\mathcal{S}(\mathcal{R}) = \prod_{CN, CH, NH} \left(1 - \tanh \frac{\Gamma_i(R_i - S_i)}{2} \right),$
- 2 $\mathcal{P}(\mathcal{R}) = 1 + \sum_i c_i s_i + \sum_{j \leq i} c_{ij} s_i s_j + \dots$ con

$$s_i = \sum_{j=CN, CH, NH} \varepsilon_i^j (R_j - S_j),$$

V_I^0 , Γ_i , S_i , c_i , c_{ij} y ε_i^j constantes.

Equilibrios

Los equilibrios de interés son los dos centros primeros (isómeros) y la silla que existe entre ellos

	λ_1	λ_2	λ_3
HCN	6.61679 <i>i</i>	4.07866 <i>i</i>	1.40293 <i>i</i>
HNC	7.27826 <i>i</i>	3.95081 <i>i</i>	0.94732 <i>i</i>
silla	5.99066 <i>i</i>	4.28245 <i>i</i>	2.1828
silla 2	6.95079 <i>i</i>	4.14571 <i>i</i>	0.881658
pozo 2	6.76476 <i>i</i>	4.32309 <i>i</i>	0.865383 <i>i</i>

Como no hay resonancias entre las frecuencias relacionadas con las direcciones centrales **la forma normal desacopla todos los grados de libertad**

Estimación del Error Global

Fijamos un entorno del punto silla, tomamos una malla de mil puntos

$$\|\mathbf{x}\| = \|(r, R, \gamma, p_r, p_R, p_\gamma)\| \leq 1/10$$

y **componemos** el hamiltoniano transformado con el cambio inverso:

$$|K(Y(\mathbf{x})) - H(\mathbf{x})| = E(\mathbf{x}) = E_{n+1}(\mathbf{x}) + \mathcal{O}(\|\mathbf{x}\|^{n+2}).$$

El error relativo, $E_{n+1}(\mathbf{x})/|H(\mathbf{x})|$, da

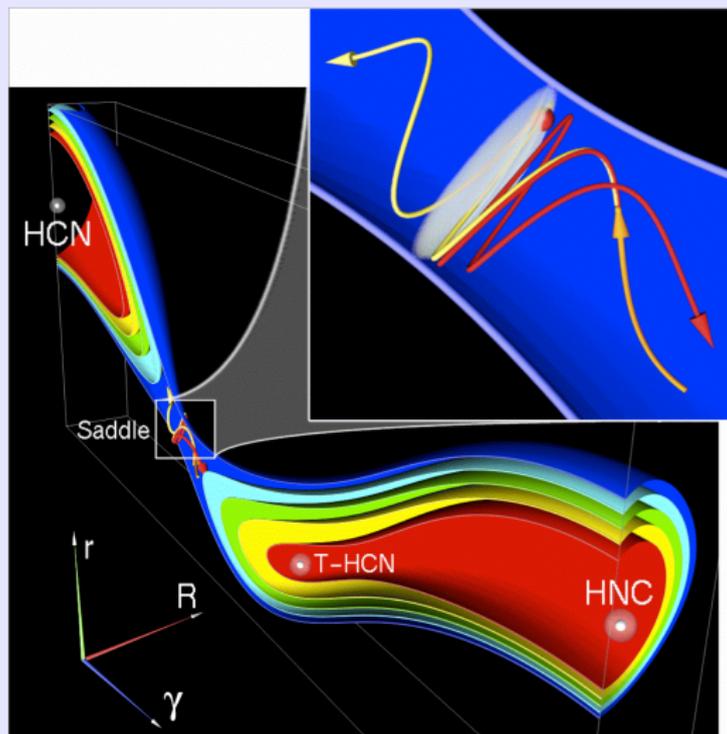
grado 6	$1.29213007443539... \times 10^{-6}$
grado 8	$6.11697267980442... \times 10^{-9}$
grado 10	$3.59895106669204... \times 10^{-11}$
grado 12	$2.40051197399321... \times 10^{-13}$
grado 14	$1.68453534935848... \times 10^{-15}$
grado 16	$1.15694797242359... \times 10^{-17}$

Cuantización de la Forma Normal

Como la normalización es total, se consiguen **tres integrales aproximadas del hamiltoniano original**: I_1 , I_2 e I_3

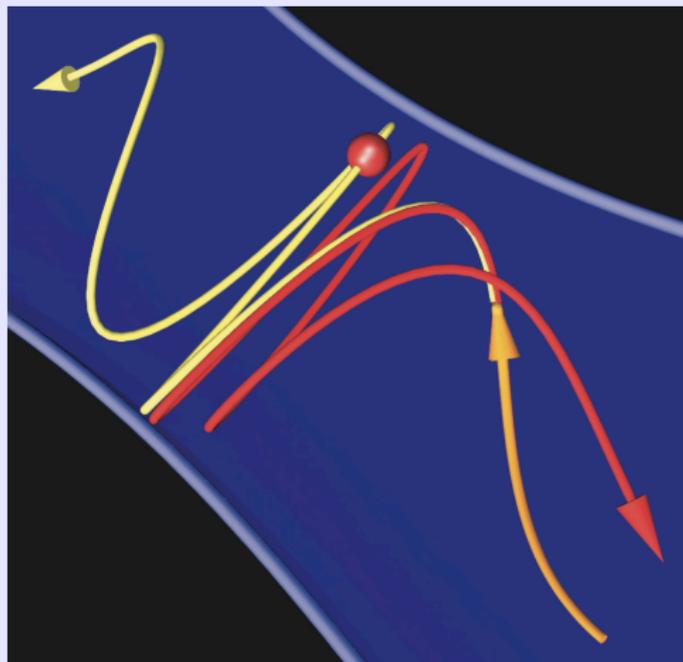
- I_1 corresponde al g.l. no reactivo relacionado con el movimiento vibratorio de H (distancia R).
 - I_2 corresponde al g.l. no reactivo relacionado con la extensión entre los átomos C y N (distancia r).
 - I_3 corresponde al g.l. que reacciona, relacionado con el movimiento angular a través de γ .
- 1 Los paréntesis de Poisson cumplen $\{I_j, H\} \approx 10^{-17}$ para puntos en una bola de radio $1/10$ centrada en la silla.
 - 2 Se **cuantizan los grados de libertad no reactivos** sin necesidad de recurrir a formas normales cuánticas.

Reacción Dinámica: Isomerización del HCN



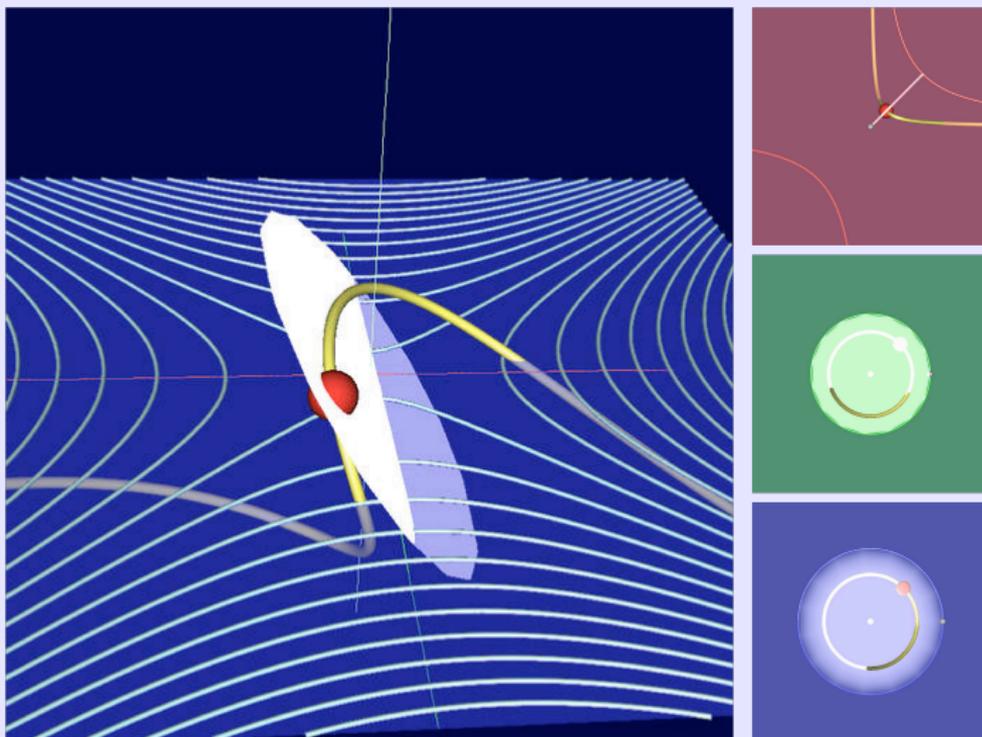
(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer y P. Yanguas en *Adv. Chem. Phys.* 2005)

Simulación: Dos Trayectorias en el Espacio Fásico



(C. Jaffé, S. Kawai, J. Palacián, T. Uzer & P. Yanguas en *Adv. Chem. Phys.* 2005) 

Simulación: Trayectoria Cruzando el ET



Proyección en el sistema de coordenadas $r - R - p_R$.

Índice

1 Motivación

2 Sillas de Rango Uno

- Un Poco de Teoría
- Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
- **Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica**
- Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser

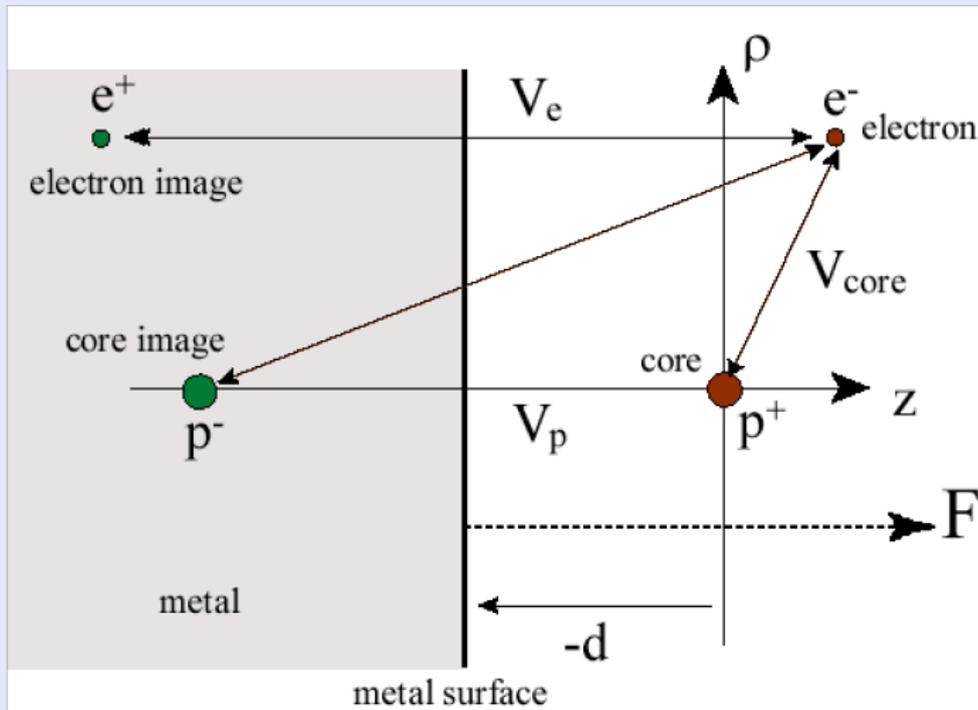
3 Sillas de Rango Mayor que Uno

- Nueva Versión del Estado de Transición
- Ejemplo 4: Átomo de Helio

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #1

- Se estudia la dinámica de un átomo de hidrógeno perturbado por una superficie metálica y un campo eléctrico uniforme de fuerza $f > 0$.
- El núcleo atómico se considera de masa infinita y lo colocamos en el origen de coordenadas.
- La superficie metálica está en el plano $z = -d$ y el campo eléctrico es perpendicular a esta superficie.
- Las interacciones con la placa metálica ocurren lejos de la superficie y el potencial originado por la interacción superficie-átomo tiene una forma simple.

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #2



Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #3

- A medida que el átomo se aproxima a la superficie su electrón más externo es capturado por la superficie y el átomo ioniza.
- Después, el ion positivo es atraído por la superficie, y neutralizado.

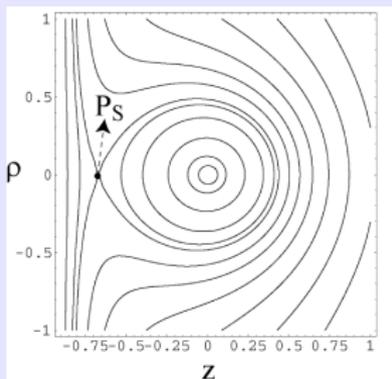
¿A qué distancia de la placa y cuándo tiene lugar la ionización?

- Se coloca un campo electrostático para contrarrestar el efecto de la atracción metálica.
- Así, experimentalmente se puede observar la **distancia y el instante** de la superficie en donde tiene lugar la ionización.

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #4

Sistema hamiltoniano:

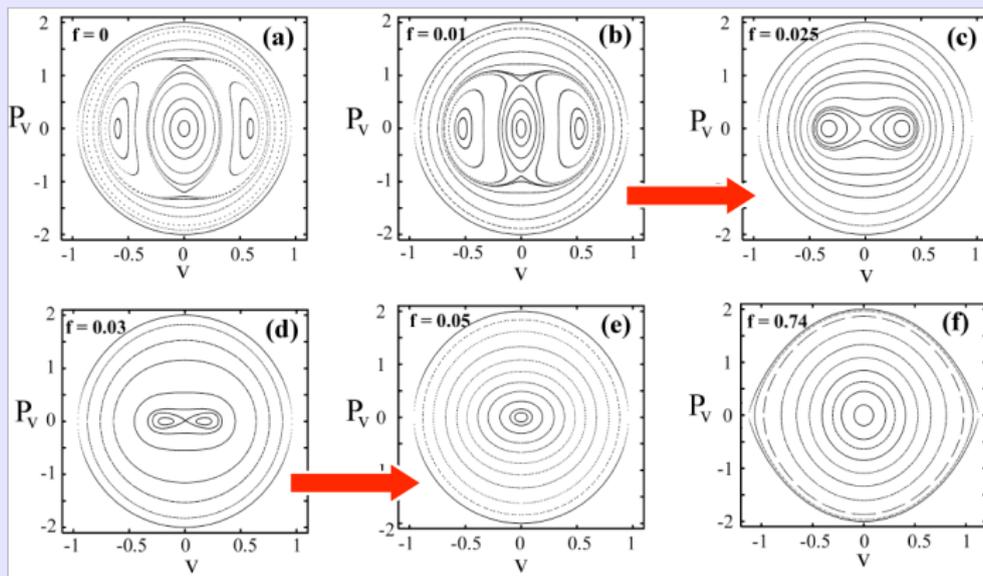
$$H = \frac{p_\rho^2 + p_z^2}{2} + \frac{p_\phi^2}{2\rho^2} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} + \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (2d + z)^2}} - \frac{1}{4(d + z)} + fz$$



El punto silla P_S es el canal de ionización a través del cual el electrón puede ser **capturado por la superficie**

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #5

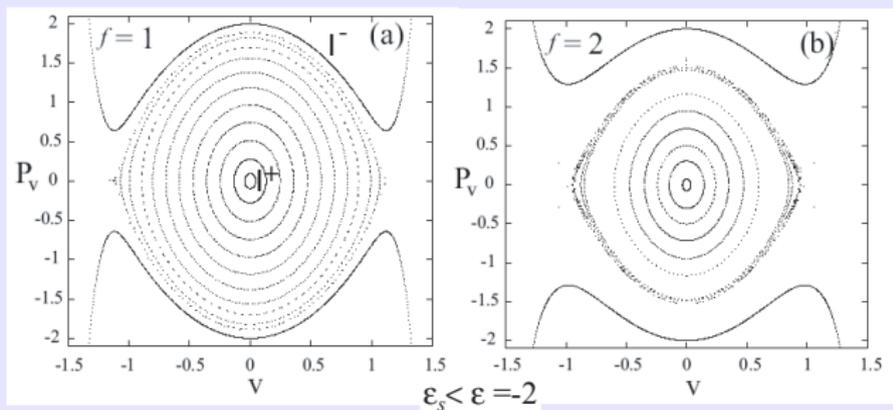
Bifurcaciones tenedor de soluciones periódicas



(M. Iñarrea, V. Lanchares, A.I. Pascual, J. Palacián, J.P. Salas & P. Yanguas
 en *Phys. Rev. A* 2007)

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #6

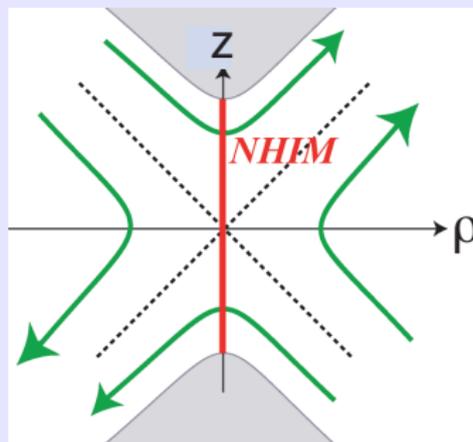
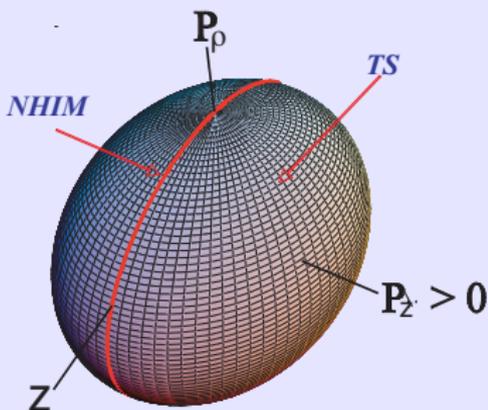
- Si $\varepsilon > \varepsilon_s$ (energía en la silla) el electrón puede ser capturado por la superficie metálica.
- I^- es la primera órbita que ioniza.
- Las órbitas dentro de la isla alrededor de I^+ sobreviven porque están aisladas del canal de ionización.
- A medida que f aumenta **la probabilidad de ionización crece**.



Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica

#7

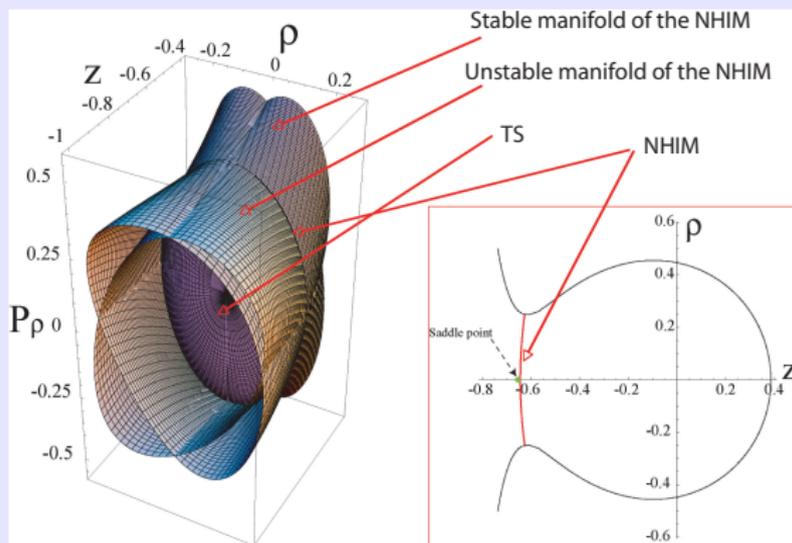
ET y VINH



Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica

#8

ET, VINH y sus variedades estable e inestable



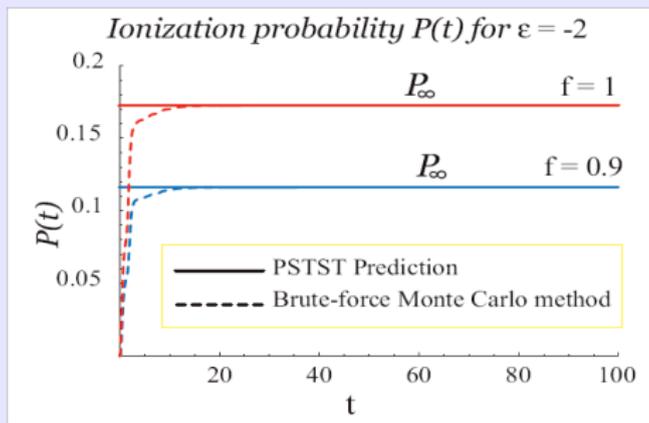
(M. Iñarrea, V. Lanchares, A.I. Pascual, J. Palacián, J.P. Salas & P. Yanguas
en *Phys. Rev. A* 2007)

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #9

Probabilidad de ionización (fijado un valor de ε): $P = \frac{V_e}{V_0}$

- V_e es el volumen del espacio fásico correspondiente a las trayectorias de escape.
- V_0 es el volumen total del espacio fásico en un **entorno del átomo**.
 - 1 Si V_{hcube} es el volumen de un hipercubo que contiene todo el átomo, n_t el número total de condiciones iniciales y n_{in} las condiciones iniciales dentro del átomo: $V_0 = \frac{n_{in}}{n_t} V_{hcube}$
 - 2 $V_e = \langle t \rangle \phi_{TS_e}$, siendo $\phi_{TS_e} = 2\pi J$ (J la acción correspondiente al g.l. que no reacciona) y $\langle t \rangle$ el tiempo promedio que les cuesta a las trayectorias alcanzar TS_e .

Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica #10



f	$\langle t \rangle$	ϕ_{TS_c}	V_e	V_o	$P = V_e/V_o$	P_∞
0.9	2.93	0.34	1	8.99	0.11	0.12
1	2.88	0.57	1.64	9.07	0.18	0.18

La eficiencia de tomar condiciones iniciales únicamente en TS_c frente a tomarlas en todo el espacio fásico es mayor que 1:1000

Índice

1 Motivación

2 Sillas de Rango Uno

- Un Poco de Teoría
- Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
- Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
- **Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser**

3 Sillas de Rango Mayor que Uno

- Nueva Versión del Estado de Transición
- Ejemplo 4: Átomo de Helio

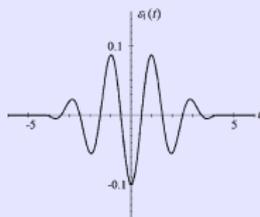
Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser #1

Hamiltoniano de Henón y Heiles con una perturbación producida por un láser

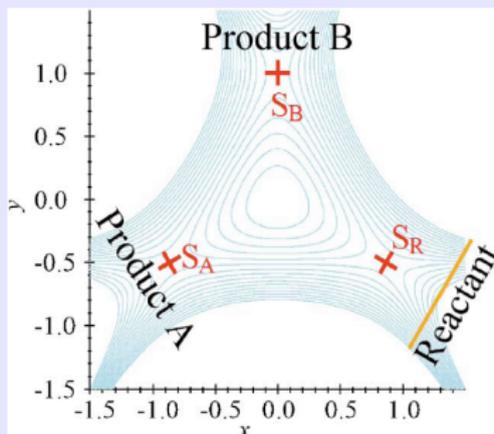
$$H = \frac{1}{2} (p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2} (x^2 + y^2) + x^2y - \frac{1}{3}y^3 + \mathcal{E}(t) \exp(-\alpha x^2 - \beta y^2).$$

$$\mathcal{E}(t) = -\frac{\partial}{\partial t} A(t),$$

$$A(t) = \begin{cases} -A_0 \cos^2\left(\frac{\omega t}{2N}\right) \sin(\omega t + \phi) & (\text{si } |t| < \frac{N\pi}{\omega}) \\ 0 & (\text{en otro caso}). \end{cases}$$



Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser #2



- Control de reacciones químicas a través de impulsos de láser.
- Es importante poder predecir el **devenir de una trayectoria** (si va a salir por un canal u otro) sin efectuar ninguna integración numérica.
- Con la tecnología actual se pueden dar impulsos en una escala temporal del orden de picosegundos.

Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser #3

Como se necesitan muchos modos de Fourier para un correcto tratamiento del problema, es inviable un procedimiento de formas normales dependientes del tiempo.

A partir de la transformada de Fourier de $f(t)$:

$$\hat{f}(\omega) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(-\text{Im} \omega t) dt,$$

$$f(t) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\omega) \exp(\text{Im} \omega t) d\omega,$$

se define el **funcional** $S[\mu, f](t)$:

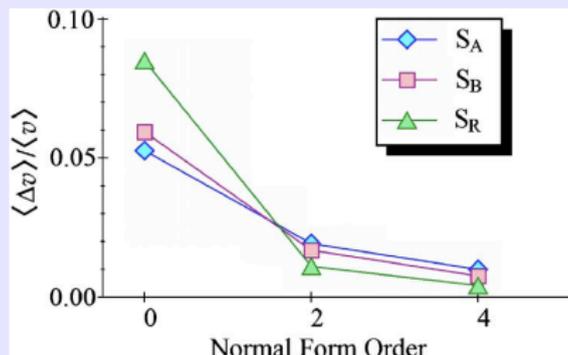
$$S[\mu, f](t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\hat{f}(\omega)}{-\mu + \text{Im} \omega} \exp(\text{Im} \omega t) d\omega.$$

Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser #4

- 1 Se hace un cambio de coordenadas lineal introduciendo $S[\mu, f](t)$.
- 2 En el transcurso de los cálculos no se sustituye $S[\mu, f](t)$ hasta el final.
- 3 Se efectúa una forma normal dependiente del tiempo que desacopla la parte hiperbólica de la central.
- 4 El procedimiento vale para sillas de rango uno y dimensión n y **cualquier dependencia temporal periódica**.
- 5 Se calculan las estructuras geométricas aumentando en uno la dimensión.

El procedimiento funciona bien para casos en los que no es necesario una forma normal a orden muy alto pero sí mucha precisión en la dependencia temporal originada por la fuerza externa.

Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser #5

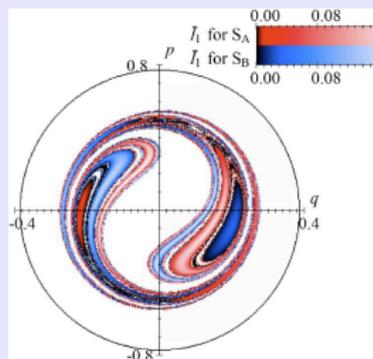


(S. Kawai, A.D. Bandrauk, C. Jaffé, T. Bartch, J. Palacián & T. Uzer en *J. Chem. Phys.* 2007)

Se utilizan 4096 términos armónicos (modos) del desarrollo de Fourier

Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser #6

Escape de trayectorias: el efecto del láser es romper la simetría entre los canales A y B .



(S. Kawai, A.D. Bandrauk, C. Jaffé, T. Bartch, J. Palacián & T. Uzer en *J. Chem. Phy.* 2007)

Una meta es el control de reacciones químicas mediante la manipulación de las variedades estables e inestables de la VINH mediante la aplicación conveniente de láseres.

Índice

- 1 Motivación
- 2 Sillas de Rango Uno
 - Un Poco de Teoría
 - Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
 - Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
 - Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser
- 3 Sillas de Rango Mayor que Uno
 - Nueva Versión del Estado de Transición
 - Ejemplo 4: Átomo de Helio

Nueva Versión del Estado de Transición #1

Es muy interesante aplicar las teorías anteriores a sillas de rango mayor que uno, es decir, equilibrios con linealización:

centro \times ... \times centro \times silla \times ... \times silla

- 1 El estado de transición formulado como antes no separa el espacio fásico convenientemente.
- 2 No se puede aplicar, por tanto, la teoría existente.
- 3 Existen ejemplos de interés en varios campos.

Generalización del Estado de Transición #2

Diversos problemas en los que aparece más de una silla

- En Mecánica Celeste:

- 1 Problemas de tres cuerpos donde uno de ellos es un giróstato.
- 2 Problema de tres cuerpos restringido y completo (uno de los primarios es una esfera y el otro un elipsoide triaxial).
- 3 Problema de tres cuerpos restringido caso elíptico espacial, alrededor de L_1 , L_2 y L_3 .

- En Dinámica Molecular y Física Atómica:

- 1 Potenciales de Lennard–Jones para modelizar reacciones moleculares con un número alto de átomos.
- 2 Un átomo de helio en un campo eléctrico.

Generalización del Estado de Transición #3

(Con S. Kawai)

Problema de tres cuerpos restringido caso elíptico espacial:

Después de linealizar alrededor de L_1 , L_2 y L_3 se usa Teoría de Floquet simpléctica para convertir la parte cuadrática (periódica) del hamiltoniano en otra autónoma; los multiplicadores característicos de las soluciones periódicas pueden ser:

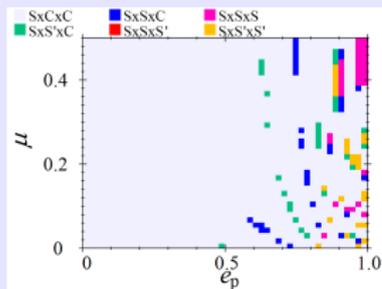
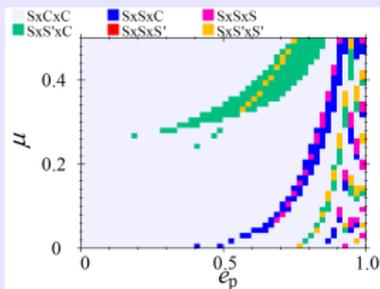
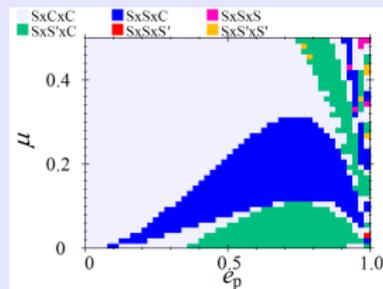
centro \times centro \times silla
centro \times silla \times silla
silla \times silla \times silla

Sorpresa, sorpresa

Aparece al considerar casos con la **excentricidad de los primarios moderadamente alta**: útil para exoplanetas, misiones espaciales alrededor de cometas, asteroides, etc.

Generalización del Estado de Transición #4

Para cada L_i se han calculado 1600 matrices de monodromía

 L_1

 L_2

 L_3


- 1 Estudio de las bifurcaciones de órbitas periódicas.
- 2 Evolución de la VINH según los parámetros e y μ .
- 3 ¿Cómo es el estado de transición y resto de estructuras si las sillas son de rango dos?

Generalización del Estado de Transición #5

(Con C. Jaffé, G. Haller, T. Uzer y P. Yanguas)

La parte cuadrática del hamiltoniano es:

$$H_2 = \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + \lambda_{n-1} q_{n-1} p_{n-1} + \lambda_n q_n p_n$$

y además

$$|\lambda_{n-1}| < |\lambda_n|$$

Generalización del Estado de Transición #6

En el caso lineal:

$$\mathcal{M}_h^{2n-3} = \left\{ (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \mid q_n = p_n = 0, \right. \\ \left. \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + \lambda_{n-1} q_{n-1} p_{n-1} = h = C > 0 \right\}.$$

$$\mathcal{TS}_h^{2n-2} = \left\{ (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) \mid q_n = p_n, \right. \\ \left. \sum_{i=1}^{n-2} \frac{\omega_i}{2} (p_i^2 + q_i^2) + \lambda_{n-1} q_{n-1} p_{n-1} = h = C > 0 \right\}.$$

Para el caso no lineal se utiliza el concepto de variedades pseudo-estables y pseudo-inestables

Generalización del Estado de Transición #6

- La VINH no es compacta porque tiene una dirección hiperbólica.
 - El resto de variedades se define de manera parecida al caso de rango uno.
 - Se pierde analiticidad y unicidad de las variedades.
 - Hemos generalizado el procedimiento al caso de m sillas con $m > 2$.
- 1 El estado de transición tiene dimensión $2n - 2$ y el resto de variedades, igual que en el caso de rango uno.
 - 2 Si la función original es de clase C^r , las variedades son de clase $C^{\bar{r}}$ con

$$\bar{r} = \text{máx}(\text{Int}(\lambda_n/\lambda_{n-1}), r)$$

Índice

- 1 Motivación
- 2 Sillas de Rango Uno
 - Un Poco de Teoría
 - Ejemplo 1: Isomerización HCN/HNC
 - Ejemplo 2: Átomo de Hidrógeno en una Superficie Metálica
 - Ejemplo 3: Reacciones Controladas por Láser
- 3 Sillas de Rango Mayor que Uno
 - Nueva Versión del Estado de Transición
 - Ejemplo 4: Átomo de Helio

Ejemplo 4: Átomo de Helio #1

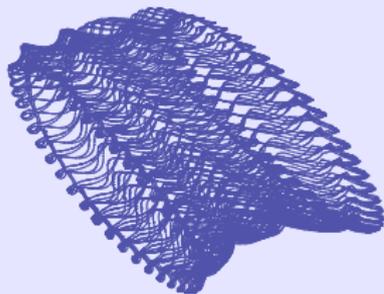
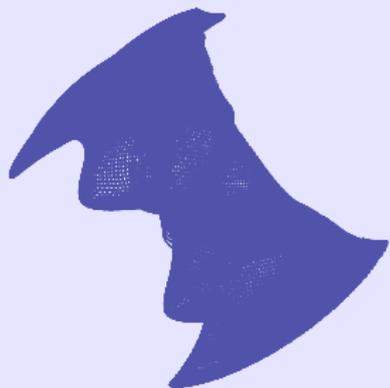
Ionización de un átomo de helio con un campo eléctrico
Hamiltoniano inicial:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \left(\frac{P_{\rho_1}^2}{2} + \frac{P_{\phi_1}^2}{\rho_1^2} + \frac{P_{z_1}^2}{2} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{P_{\rho_2}^2}{2} + \frac{P_{\phi_2}^2}{\rho_2^2} + \frac{P_{z_2}^2}{2} \right) - \mathcal{E}(t)(z_1 + z_2) \\
 & - \frac{1}{\sqrt{\rho_1^2 + z_1^2}} - \frac{1}{\sqrt{\rho_2^2 + z_2^2}} \\
 & + \frac{1}{\sqrt{\rho_1^2 + \rho_2^2 - 2\rho_1\rho_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) + (z_1 - z_2)^2}}.
 \end{aligned}$$

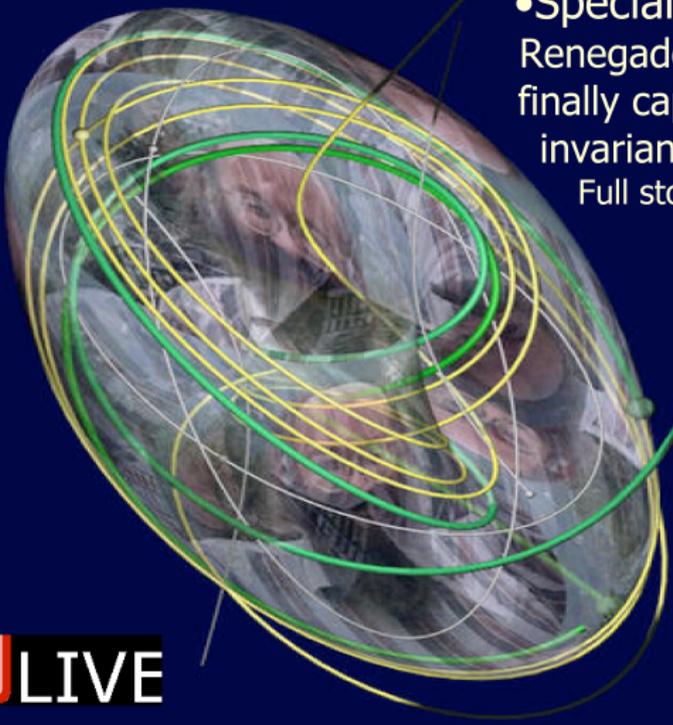
El problema es de cinco grados de libertad, y se hace autónomo eligiendo el campo eléctrico conservativo.

Ejemplo 4: Átomo de Helio #2

- 1 Hemos calculado las formas normales hasta grado doce. Los errores son del orden de 10^{-10} .
- 2 Hemos encontrado el ET, la VINH y el resto de variedades invariantes, e.g., soluciones periódicas y toros de distintas dimensiones (toros hiperbólicos).
- 3 Hemos calculado los grafos de las variedades implementando un método de Newton sobre las expresiones simbólicas.



- Special Report:
Renegade chemist
finally captured by
invariant 2-torus.
Full story at 8:00.



CNN LIVE

