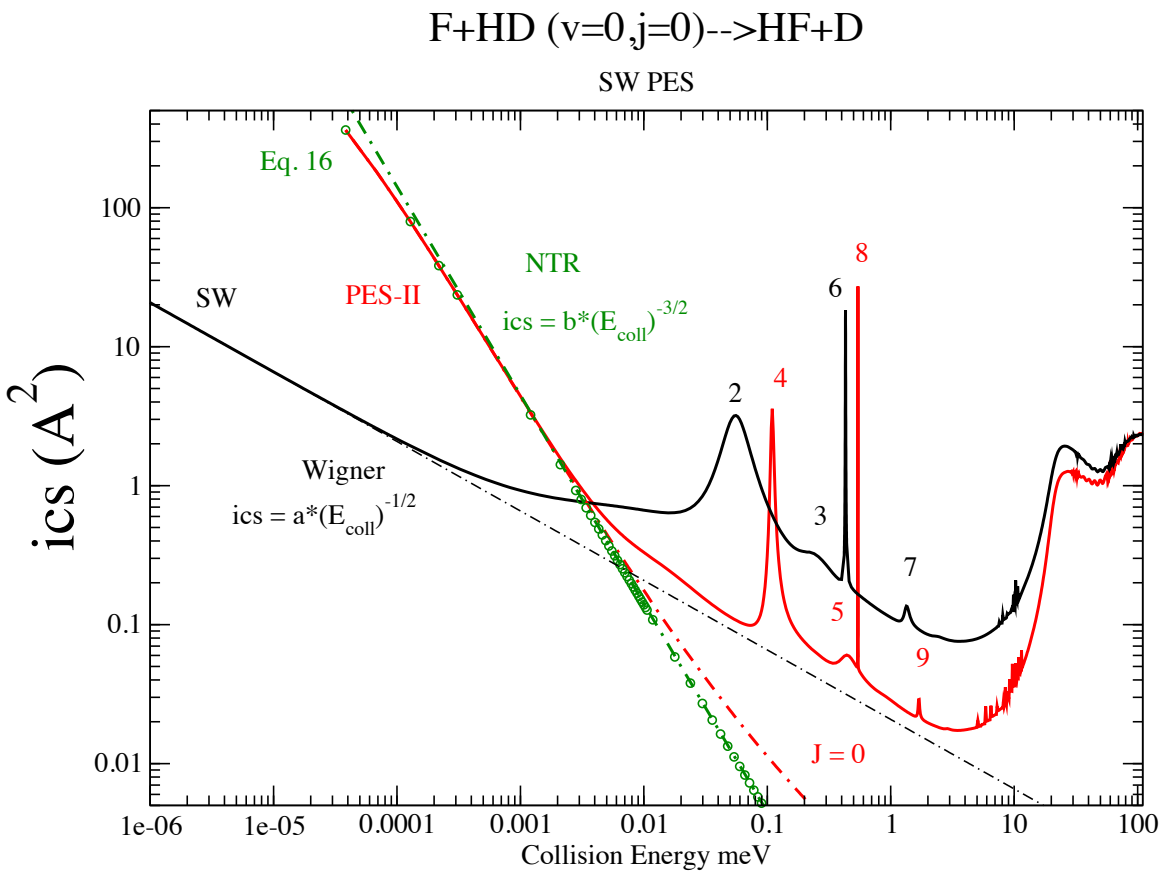
Quantum reactivity in cold and ultra-cold conditions



Figura

La ricerca da me svolta all'Università Autonoma di Madrid, ha riguardato lo studio comportamento della reattivita' fredda e ultra-fredda di alcune reazioni chimiche prototipo. In particolare sono stati effettuati calcoli quantistici accurati (close-coupling time independent) di sezioni d'urto e costanti di velocita' a nell'intervallo di energie di collisione dal micro Kelvin (circa 10^{-6} meV) a circa 10 meV. Particolarmente interessante e' risultato il comportamento del sistema F+HD per il quale alcuni esperimenti con fasci molecolari incrociati a temperature dell'ordine del Kelvin sono stati recentemente effettuati nel gruppo di X. Yang (Dalian-Cina). Le ics calcolate sono illustrate in Figura.
Come sopra illustrato alcune risonanze localizzate nellla buca di Van der Waals dei reagenti influeanzano marcatamente la dinamica e la cinetica in questo range di temperature. Simulazioni teoriche sono state fatte con differenti superfici di energia potenziale (SW e PESII) con differenti caratteristiche della buca di Van der Waals producendo differenti strutture di risonanza nella regione investigate dagli esperimenti (intorno a 10 K).
Tali risonanze di Feshbach risultano localizzate su singole onde parziali riportate sul plot. Semplici modelli monodimensionali dimostrano che tali picchi sono associate al passaggio al continuo di due stati legati supportati dalla buca di van der Waals dei regenti che risultano sempre meno legati al crescere del potenziale centrifugo.
Particolarmente interessante e' risultato l'andamento nel regime freddo e ultra-freddo caratterizzato prevalentemente dall'andamento dell'onda S a Momento Angolare Totale nullo. In questo caso la presenza di poli nella matrice di Scattering (dovuto a stati legati o virtuali) ad energie vicine alla soglia reattiva porta ad un nuovo regime reattivo dove la sezione d'urto reattiva va come $E^{-3/2}$ e le costanti sono inversamente proporzionali alla temperatura. Tale

regime noto come Near Threshold Resonance (NTR) e' stato recentemente caratterizzato teoricamente in letteratura (Simbotim and Cote Chem. Phys. 462 79 2015) e precede il regime di Wigner dove la ics va come $E^{-1/2}$ e le costanti di velocita' sono indipendenti dalla temperature. Nel caso della PES II le ics calcolate fittano molto bene l'equazioni della referenza riportata (curva tratto e punto cerchi verdi in Figura). Il fitting permette una completa determinazione della scattering lengths e la completa caratterizzazione e localizzazione dei poli. Alcuni semplici modelli teorici sono stati sviluppati a conferma delle previsioni numeriche ottenute dai fittings. Una piu' complete descrizione dei risultati di questi studi sara' riportata in un articolo di prossima pubblicazione.

Per quanto riguarda il sistema HeH_2^+ prototipo della reattività ione-molecola, alcuni termini di ordine superiore dell'espansione multipolare sono stati inclusi nella parte a lungo raggio della Superficie di Energia Potenziale a causa della grande sensibilita' delle osservabili reattive a queste regioni della superficie. Calcoli di reattività nel range freddo e ultra-freddo sono attualmente in corso per investigare e comprendere gli scostamenti delle sezioni d'urto integrali dal modello di Langevin.